



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

“ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE UN SISTEMA (GRAFENO CON 6 VACANCIAS)  $C_{50} - C_{30}$  EN INTERACCIÓN CON CONTAMINANTES  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  Y CON  $H_2O$  POR MEDIO DE 3 CATALIZADORES (LITIO, PLATINO Y TITANIO)”

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

FIS. NADXHIELI DELGADO JIMÉNEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS

INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

COMITÉ TUTOR

DRA. MARGARITA RIVERA HERNÁNDEZ

INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

DR. ARIEL ALBERTO VALLADARES CLEMENTE

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO, 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## AGRADECIMIENTOS

Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, por el apoyo otorgado a través del proyecto IN111817.

Al Programa Nacional de Posgrado de Calidad (PNPC) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) por los recursos de supercómputo proporcionados por medio del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-030.

*«...¡Ah qué grande es el mundo a la luz de las lámparas!*

*¡Y qué pequeño es a los ojos del recuerdo!...»*

*Charles Baudelaire*

*«...Porque tú siempre existes dondequiera*

*pero existes mejor donde te quiero...»*

*Mario Benedetti*

*«...Mi única estrella ha muerto, y mi laúd constelado lleva en sí el negro sol de la  
melancolía...»*

*Gérard de Nerval*

*«En ciencia uno intenta decir a la gente, en una manera en que todos lo puedan entender,  
algo que nunca nadie supo antes. La poesía es exactamente lo contrario.»*

*P. Dirac*

A Dios, porque nada es sino por Él.

A mis padres, por su inmenso amor, porque son un gran ejemplo de lucha, me inspiran y siempre los tengo presentes.

A mis hermanos Gaby y Enrique, porque siempre me han motivado a seguir y han sido pacientes conmigo, los amo.

A mi hermana Laura, por escucharme, por consolarme y siempre animarme, te amo.

A mi asesor Luis Fernando Magaña, porque no hay alguna cosa que pueda hacer en agradecimiento por toda su paciencia y apoyo, lo aprecio y admiro muchísimo por su enorme trabajo académico y su increíble calidad humana, gracias por tanto.

A Germán, por las pláticas profundas, por las simples, por todo el apoyo en todo momento, tu amistad tiene un inmenso valor para mí, te quiero tanto y no importa cuán lejos podamos estar, sé que me acompañas.

A Elenita, Katia, Abril, Alfredo González, Carlos Leonardo, Edlli, Hugo, Benjas porque cuando creí que no podía más, me ayudaron a levantarme, por preocuparse por mí y escucharme, muchas gracias por eso.

A Laura y Adrián Grepe por trabajar mano a mano conmigo y hacer más ligeras las tardes de estudio, algún día, de verdad, sonreiremos por eso.

A David Porta, por tu confianza y apoyo, por la oportunidad de aprender en un aula.

A Mónica Canales, por tu enorme ayuda, por motivarme y estar pendiente de mi avance académico y personal, no hay duda, eres un enorme ser humano.

A la Dra. Margarita Rivera, al Dr. Ariel Valladares y a los miembros de mi jurado porque sus aportes son edificantes, por su tiempo y disposición.

**ESTUDIO DE ADSORCIÓN EN UN SISTEMA**  
*(Grafeno con 6 vacancias)  $C_{50} - C_{30}$  EN INTERACCIÓN CON*  
**CONTAMINANTES  $CO$ ,  $CO_2$   $NO$ ,  $NO_2$  Y CON  $H_2O$  POR MEDIO**  
**DE 3 CATALIZADORES (LITIO, PLATINO Y TITANIO).**

# Índice

<b>1. Resumen y objetivo</b>	<b>7</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>8</b>
2.1. $H_2O$ y los contaminantes $NO_2$ , $NO$ , $CO$ , $CO_2$ . . . . .	8
2.2. Dopantes: Li (Litio), Pt (Platino) y Ti (Titanio) . . . . .	9
2.2.1. Litio . . . . .	9
2.2.2. Platino . . . . .	10
2.2.3. Titanio . . . . .	10
2.3. El Semifulereno $C_{30}$ . . . . .	11
<b>3. Teoría de Funcionales de la Densidad</b>	<b>13</b>
3.1. Hartree-Fock y Determinante de Slater . . . . .	14
3.2. Ondas Planas . . . . .	22
3.3. Aproximación de Densidad Local (LDA) . . . . .	24
3.4. Aproximación de los Gradientes Generalizados (GGA) . . . . .	26
<b>4. Teoría de Pseudopotenciales</b>	<b>28</b>
4.1. Dinámica Molecular . . . . .	31
<b>5. Metodología</b>	<b>33</b>
<b>6. Resultados y Discusión</b>	<b>34</b>
<b>7. Conclusiones</b>	<b>66</b>
<b>8. Apéndice A</b>	<b>68</b>
<b>9. Apéndice B</b>	<b>72</b>
<b>10. Apéndice C</b>	<b>74</b>



## 1. Resumen y objetivo

En los años recientes, el estudio sobre fulerenos ha tenido ímpetu en el ambiente computacional ya que estas herramientas computacionales permiten predecir interacciones interesantes de diferentes moléculas y superficies a bajo costo, además, son una herramienta importante porque es posible controlar las variables del sistema, así como sus condiciones periódicas. En el presente trabajo, por medio de la teoría de los funcionales de la densidad y usando pseudopotenciales en cálculos numéricos de primeros principios (*ab initio*), se estudia un semifulero (la mitad de un fulero  $C_{60}$ ) en su base hexagonal quimisorbido sobre una placa de grafeno con seis vacancias, en dichas vacancias se lleva a cabo la quimisorción de la base hexagonal del semifulero, con el sistema relajado, se procedió a colocar tres diferentes catalizadores: litio, titanio y platino.

Una vez relajados los sistemas con cada catalizador, se colocaron moléculas contaminantes, óxidos de nitrógeno y de carbono. Se realizaron además, los cálculos de dinámica molecular a 300 K. Los cálculos numéricos se realizaron mediante el código Quantum-ESPRESSO.

El objetivo de este trabajo es proponer el desarrollo de materiales nuevos y capaces de adsorber moléculas contaminantes del aire que permitan mejorar las condiciones ambientales.

## 2. Introducción

Desde los últimos años, el estudio de la adsorción de contaminantes es de gran importancia, ya que las técnicas para almacenar y capturar gases de efecto invernadero han tomado carácter prioritario pues las concentraciones de los contaminantes en la atmósfera han incrementado de manera preocupante.

### 2.1. $H_2O$ y los contaminantes $NO_2$ , $NO$ , $CO$ , $CO_2$

Cotidianamente una cantidad enorme de agua es transportada en la atmósfera y mediante superficies sólidas, es así que el estudio de la adsorción en la molécula de agua resulta importante ya que permite conocer el papel que juegan los contaminantes de manera superficial, es decir, se pueden identificar aquellos que presentan una mayor capacidad de almacenar y/o liberar contaminantes al medio.

El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro e insípido, es menos denso que el aire y es tóxico cuando se encuentra en concentraciones bajas (superiores a 35 partes por millón), su papel en la atmósfera es de gran importancia, ya que tanto el monóxido como el dióxido de carbono son precursores de la formación de ozono. Las fuentes de carbono con que se obtienen tanto el monóxido como el dióxido de carbono contienen carbón, coque y carboncillo. La formación del monóxido de carbono tiene lugar cuando la combustión de carbono está incompleta, es decir, cuando el suministro de aire es limitado, de esta forma, sólo la mitad del oxígeno se añade al carbono, en cambio, en presencia de aire abundante, el producto es principalmente dióxido de carbono ( $CO_2$ ) [14].

La formación del monóxido de carbono como un contaminante ocurre cuando los combustibles de hidrocarburos se queman (hidrocarburos tales como gas natural, gasolina, diesel). La toxicidad de este gas es elevada ya que es tóxico en concentraciones muy pequeñas, tales como 0,1 % (1000 partes por millón). Su toxicidad es debida a su capacidad para unirse a

metales de transición como el hierro en la sangre, en la que el CO es atraído con mayor fuerza que el oxígeno, de manera que la presencia de monóxido de carbono evita que parte de la hemoglobina que se encuentra en los glóbulos rojos lleve suficiente oxígeno.

El dióxido de nitrógeno y el óxido nítrico son nombrados óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), poseen una densidad de aproximadamente  $1.04 \frac{Kg}{m^3}$ , el dióxido de nitrógeno es un gas tóxico que a altas concentraciones causa inflamación de las vías respiratorias, su producción surge de la liberación de nitrógeno durante la combustión del combustible y este se combina con oxígeno. El óxido nítrico no es considerado tóxico en concentraciones ambientales típicas.

Los gases de  $NO_x$  reaccionan para formar el smog y la lluvia ácida, también son precursores de la formación de ozono. [14]

## 2.2. Dopantes: Li (Litio), Pt (Platino) y Ti (Titanio)

### 2.2.1. Litio

El litio es el elemento metálico (metal alcalino) más ligero en condiciones normales, posee un bajo punto de fusión junto con los metales alcalinos, en la naturaleza se encuentra como una mezcla de los isótopos  $^6Li$  y  $^7Li$ , ha servido como un sistema casi libre de electrones. El litio fue descubierto a partir de un mineral, mientras que otros metales alcalinos comunes se descubrieron a partir de material vegetal, es producido por la electrólisis de cloruro de litio fundido y cloruro de potasio.

El litio posee un alto calor específico ( $3582 \frac{J}{K \cdot kg}$ ) y un enorme intervalo de temperatura en estado líquido (hasta 1615 K), alta conductividad térmica, baja viscosidad y muy baja

densidad. El litio posee un radio atómico de  $1,82 \text{ \AA}$ , un radio covalente de  $1,30 \text{ \AA}$ , una afinidad electrónica de  $0,618 \text{ eV}$  y una electronegatividad de 0.98 en la escala de Pauling.

El estudio de este metal blando es atractivo ya que el litio metálico es insoluble en hidrocarburos, además, es el único metal alcalino que reacciona con nitrógeno a temperatura ambiente para producir nitruro negro, también reacciona fácilmente con el hidrógeno a casi  $500 \text{ C}$  para formar hidruro de litio. La reacción del litio metálico con el agua es exotérmica, se sabe también que el litio reacciona directamente con el carbono para producir la carburos y de la misma forma que el resto de los metales alcalinos, el litio reacciona fácilmente con agua y es abundante en la corteza terrestre (aproximadamente 65 partes por millón).

### 2.2.2. Platino

El uso más común del platino es como catalizador, ya que permite la oxidación completa del CO e hidrocarburos en condiciones de oxígeno abundante, también es utilizado como reductor para nitrógeno. El platino tiene una estructura de orbital d, lo cual propicia la formación de enlaces con otras moléculas.

El platino tiene un radio atómico de  $2,13 \text{ \AA}$ , un radio covalente de  $1,30 \text{ \AA}$ , una afinidad electrónica de  $2,125 \text{ eV}$  y una electronegatividad de 2.2 en la escala de Pauling.

### 2.2.3. Titanio

El Titanio es un metal de transición químicamente inerte que en estado puro no es soluble en agua pero es soluble en ácidos concentrados. Este metal forma un recubrimiento de óxido

cuando se expone a temperaturas elevadas en el aire, pero a temperatura ambiente presenta una resistencia alta a la corrosión.

El Titanio tiene un radio atómico de  $2,0 \text{ \AA}$ , un radio covalente de  $1,32 \text{ \AA}$ , una afinidad electrónica de  $0,084 \text{ eV}$  y una electronegatividad de 1.54 en la escala de Pauling.

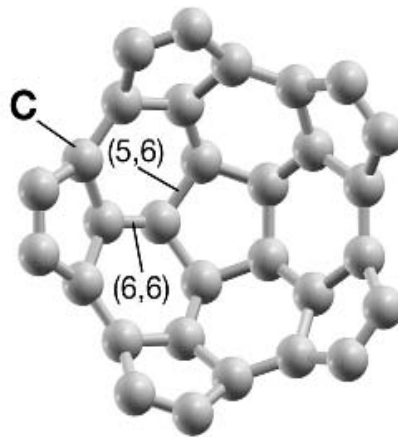
### 2.3. El Semifulereno $C_{30}$

Desde 1959 y en las décadas posteriores, surgió el interés por los fulerenos, esta nueva familia de alótropos de carbono representan una de las formas más estables del mismo.

A partir de 1985 se comenzó a estudiar la naturaleza y reactividad de distintos fulerenos, sin embargo, los fulerenos  $C_{60}$  y  $C_{70}$  han sido los más estudiados. En 1990 Kratschmer et al, comenzaron el estudio para la producción en cantidades macroscópicas del mismo. El  $C_{60}$  fue nombrado Buckminsterfulereno en honor a Buckminster Fuller, un arquitecto y constructor del domo geodésico [6].

El interés pronunciado sobre estas estructuras deriva de la posible interacción en su parte interna y externa, además, los fulerenos son poco reactivos debido a la estabilidad de sus enlaces y son muy poco solubles. [31]

Cada molécula de la familia de fulerenos  $C_n$  ( $n > 20$ ), consiste de 12 pentágonos y  $m$  número de hexágonos que sigue la relación dada por  $m = \frac{(n-20)}{2}$ , a esta relación se le conoce como Teorema de Euler, dicho teorema indica que el  $C_{60}$  está compuesto por 12 pentágonos y 20 hexágonos, los átomos de carbono se encuentran en los vértices de un icosaedro truncado y el radio del  $C_{60}$  es de  $4,98 \text{ \AA}$  aproximadamente. En cada uno de ellos hay dos vacancias tetrahedrales y una octaédrica por cada molécula de  $C_{60}$ , la distancia promedio entre dos átomos de carbono es de  $1,44 \text{ \AA}$ . El  $C_{60}$  presenta una simetría puntual  $D_{5h}$ , solamente tiene un tipo de átomos de carbono y dos tipos de enlace  $C - C$ , que son los sitios en el anillo, ubicados en las posiciones 6,6 y 5,6 (*ver Imagen 1*) [6].



[1]

*Imagen 1. Posiciones (5,6) y (6,6) dentro del anillo del fulereno.*

El fulereno  $C_{60}$  es estable ya que es el fulereno más pequeño que tiene 12 pentágonos aislados uno de otro, su forma cerrada y su alta simetría, permiten que sean estructuras con gran resistencia a presiones elevadas (aproximadamente 3000 atm), pueden deformarse pero al disminuir la presión, regresan a su estructura inicial [9].

### 3. Teoría de Funcionales de la Densidad

La energía para un conjunto de átomos, puede ser obtenida mediante la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo mediante la aproximación de Born Oppenheimer, es decir, una aproximación que permite representar un sistema en el que se consideran electrones y núcleos, por lo que se tiene:

$$\hat{H} \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = E \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (1)$$

En donde el hamiltoniano corresponde a la suma de la energía cinética, la interacción con el potencial externo ( $V_{ext}$ ) y la interacción electrón-electrón ( $V_{ee}$ ), es decir

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2)$$

donde  $r_i$  y  $r_j$  son las coordenadas para el electrón  $i$ ,  $j$  respectivamente.

Puede considerarse el potencial externo como

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (3)$$

En donde  $r_i$  es nuevamente la coordenada para el electrón  $i$ ,  $Z_{\alpha}$  es la carga en el núcleo  $R_{\alpha}$ .

O explícitamente, en un grupo de N electrones bajo el campo de M núcleos

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (4)$$

La solución a la ecuación (1) está dada para un conjunto de funciones  $\psi$  tales que  $\psi$  es antisimétrica, es decir, su signo se cambia en el caso en que las coordenadas se intercambien. El eigenvalor más bajo de la energía del estado base, así como la densidad de probabilidad de encontrar un electrón con algún conjunto de coordenadas  $\{r_i\}$  es  $|\psi_0|^2$ , [3,55].

Con lo anterior, se tiene que el promedio de la energía total para un estado de una función  $\psi$ , no es necesariamente un eigenvalor de la ecuación (1) pero sí es el valor esperado del hamiltoniano, es decir

$$E[\psi] = \int \psi^* \hat{H} \psi dr = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (5)$$

$$E[\psi] \geq E_0$$

siempre que  $\psi \neq \psi_0$ .

Dado que la ecuación de Schrödinger no puede resolverse de forma analítica para sistemas con más de un electrón, es necesario emplear diversas aproximaciones. Existen diferentes métodos de estructura electrónica que dependen del tipo de aproximaciones que se usen, estos son: métodos ab initio y métodos semiempíricos, [26,10].

### 3.1. Hartree-Fock y Determinante de Slater

El método de aproximación Hartree-Fock permite describir el movimiento de los electrones por una función de una sola partícula, es decir, por un orbital, entonces,  $\psi$  es considerada un producto antisimétrico de funciones  $\varphi_i$ , en donde el subíndice  $i$  depende de las coordenadas



de cada electrón. Para cumplir con la condición de antisimetría, se construye el determinante de Slater:

$$|(\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_N(r_N))\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & \dots & \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Ya que las funciones de onda de los electrones son completamente antisimétricas, es decir, bajo el intercambio de coordenadas de dos partículas y espín, la función de onda cambia de signo. Cuando se conserva el espín total, también pueden elegirse las eigenfunciones del hamiltoniano como las funciones propias del espín total.

Una consecuencia del determinante de Slater es que todos los electrones son indistinguibles pero cada electrón está asociado a cada orbital de espín, los orbitales de espín se construyen como el producto de un orbital espacial y una función de espín:

$$\varphi_1(x_i) = \psi_1(r_i)\alpha(s_i); \quad \varphi_2(x_i) = \psi_1(r_i)\beta(s_i); \quad \dots \quad (7)$$

Donde  $s_i$  es la coordenada de espín correspondiente a la partícula  $i$  –ésima y al vector  $x_i(r_i, s_i)$ , lo que indica que ambos electrones ocupan el mismo orbital espacial "i" pero uno tiene un espín  $\alpha$  y el otro espín  $\beta$ .

La expresión para la energía de Hartree-Fock está dada por

$$E_{HF} = \int \varphi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + V_{ext} \right) \varphi_i(r) dr + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \iint \frac{\varphi_i^*(r_1) \varphi_i(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_j(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \iint \frac{\varphi_i^*(r_1) \varphi_j(r_1) \varphi_i^*(r_2) \varphi_j^*(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (8)$$

En donde el segundo término corresponde a la energía Coulombiana en términos de los orbitales y el tercer término corresponde a la energía de intercambio, los orbitales para el estado base se pueden determinar aplicando el teorema variacional, en la ecuación (8). Se considera que los orbitales son ortonormales, de manera que las ecuaciones de Hartree Fock quedan:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \right] \varphi_i(r) + \int v_x(r, r') \varphi_i(r') dr' = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (9)$$

Donde  $v_x$  es el potencial de intercambio no local, es decir

$$v_x(r, r') \varphi_i(r') dr' = - \sum_j^N \int \frac{\varphi_j(r) \varphi_j^*(r')}{|r - r'|} \varphi_i(r') dr' \quad (10)$$

De esta forma, como se mencionó antes, las ecuaciones de Hartree-Fock permiten describir a los electrones bajo la influencia del potencial formado por el potencial Coulombiano y el potencial de intercambio no local [57].

Para obtener aproximaciones a la solución de  $\psi$  se usan métodos iterativos por medios computacionales, sin embargo, el costo computacional es muy elevado por la cantidad de electrones en los sistemas ya que se requieren conjuntos bases muy grandes, por esta razón, existe una preferencia a emplear DFT (Teoría del Funcional de la Densidad), con el objetivo de evitar la solución a la ecuación de Schrödinger 3N-dimensional. De manera alternativa, se puede encontrar la densidad de probabilidad (funciones que dependan explícitamente de 1,2,3, etc coordenadas de partículas); para dos partículas, la probabilidad de encontrar un electrón en  $r_1$  o un electrón en  $r_2$ , por lo que para encontrar dicha densidad, se considera una matriz de segundo orden llamada matriz de densidad, que está definida como

$$P(r_1, r_2, r'_1, r'_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \psi^*(r'_1, r'_2, \dots, r'_N) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_3 dr_4 \dots dr_N \quad (11)$$

En donde los elementos de la diagonal de dicha matriz de densidad es considerada la matriz de densidad de dos partículas ( $r_1$  y  $r_2$ ). Considérese ahora la matriz de densidad de primer orden, definida como:

$$P'(r'_1; r_1) = \frac{2}{N-1} \int P(r'_1, r'_2; r_1, r_2) dr_2 \quad (12)$$

Definir las ecuaciones 11 y 12 es necesario para determinar la energía total en términos de la densidad de probabilidad ya que los elementos de la diagonal de la matriz de densidad de primer y segundo orden corresponden a dicha energía.

$$\begin{aligned}
E = \text{tr} \left( \hat{H} \hat{P}_T \right) &= \int \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_1 - R_{\alpha}|} \right) P'(r'_1, r_1) \right]_{r_1=r'_1} dr_1 \\
&+ \int \frac{1}{|r_1 - r_2|} P(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \tag{13}
\end{aligned}$$

Sin embargo, en 1964 fue propuesta la Teoría del Funcional de la Densidad por Walter Khon y Pierre Hohenberg, quienes en 1965 hicieron la segunda publicación sobre esta teoría con Lu J. Sham. DFT sustituye la necesidad de los elementos diagonales de la matriz de densidad por emplear la densidad de carga en lugar de la función de onda [52,54].

Los teoremas de Hohenberg y Khon son los siguientes:

1- «El estado base de la energía para la Ecuación de Schrödinger en un sistema de muchos cuerpos es un único funcional de la densidad electrónica», es decir, la densidad electrónica determina unívocamente el potencial externo, y por lo tanto la energía y todas las propiedades del sistema.

El segundo teorema permite definir una propiedad importante del funcional

2- La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger, (es decir, el funcional de la densidad  $E_0[\rho]$  toma un valor mínimo  $E_0$  para  $\rho = \rho_0$ ).

Si se conoce la forma verdadera del funcional, entonces puede variarse la densidad electrónica hasta que se minimice la energía del funcional, lo que permite encontrar la densidad electrónica correcta, este principio, llamado “Principio variacional” usa formas aproximadas del funcional.

Para escribir el funcional del teorema de Hohenberg-Khon en términos de las funciones de onda de un sólo electrón, se define la densidad electrónica como  $\rho(r)$ .

De manera que si se define dicho funcional como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext} + V_{ee}[\rho] \quad (14)$$

Considerando que

$$V_{ext}[\rho] = \int \hat{V}_{ext}\rho(r)dr \quad (15)$$

Se obtiene, entonces:

$$E_0 = E_V[\rho_0] = \int \rho_0(r)V(r)dr + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (16)$$

En donde  $T[\rho]$  es la energía cinética de los electrones y  $V_{ee}[\rho]$  es el potencial Coulombiano, sin embargo, los funcionales de la energía cinética y la interacción electrón-electrón no son conocidos, por lo que Khon y Sham propusieron una aproximación para dichos funcionales introduciendo un sistema de N electrones no interactuantes para describirlos por medio del determinante de una sola función de N orbitales, esto permite conocer adecuadamente la energía cinética y la densidad electrónica, es importante enfatizar la palabra “adecuada” pues esta no es la verdadera energía cinética, como ya se mencionó, es la energía cinética de un sistema de electrones que no interactúan pero que reproducen la verdadera densidad del estado fundamental a partir de los orbitales y es esto lo que indica que puede ser construída la densidad electrónica a partir de una función de onda antisimétrica y por lo tanto, es válida.

La energía cinética es entonces

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (17)$$

Los electrones en el sistema no interactuante, experimentan un potencial externo  $V_s(r_i)$ , donde  $V_s(r_i)$  es tal que hace también que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental del sistema de referencia  $\rho_s(r)$  sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacto  $\rho_0(r)$  del sistema de interés [1].

En la ecuación (17) se considera

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i|^2 \quad (18)$$

En la interacción electrón-electrón, se considera el potencial Coulombiano o energía de Hartree, que puede escribirse como sigue

$$V_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (19)$$

De manera que puede reescribirse la ecuación (14) como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (20)$$

El último término corresponde al funcional de la energía de intercambio-correlación, que se define por medio de sus contribuciones, es decir, es una corrección que surge por usar una energía cinética de un sistema no interactuante. [18]

La energía cinética de correlación es la diferencia entre el valor medio de la energía cinética del sistema real y el de referencia, la energía de correlación coulombiana está asociada a que los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí instantáneamente. La energía de intercambio, está relacionada con los requerimientos de antisimetría para fermiones y es una corrección de auto interacción para corregir el término coulombiano en el que los electrones se describen como densidades continuas de carga negativa, con lo cual interactúan con ellos mismos.

Así, los orbitales que minimizan la energía deben cumplir con las siguientes ecuaciones:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dr' + v_{xc}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (21)$$

En donde

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (22)$$

Las ecuaciones (21) y (22) son conocidas como el conjunto de ecuaciones no lineales de Kohn-Sham. Computacionalmente resolver las ecuaciones de Kohn-Sham varía como  $N^3$  pues es necesario mantener la ortogonalidad de los  $N$  orbitales. Es posible usar orbitales locales, lo que permite emplear un tiempo de cómputo que varíe como  $N^1$ , dependiendo del interés en la energía (si es superficial o no), pueden emplearse aproximaciones para la energía de intercambio-correlación ( $E_{XC}$ ), para los cálculos comprendidos durante este trabajo, se emplea la aproximación GGA [56].

### 3.2. Ondas Planas

Conociendo la expresión aproximada para el funcional  $E_{XC}[\rho(r)]$ , con las consideraciones de la ecuación (20), es necesario elegir una base particular para expandir los orbitales  $\varphi_i(r)$  de Kohn-Sham para poder resolver las ecuaciones correspondientes. Dado que muchos de los sistemas en estado sólido están relacionados con las condiciones de periodicidad de la red atómica y de los correspondientes potenciales de interacción, estos sistemas requieren un tipo de funciones que permitan expresar esas periodicidades en una forma simple, así, la expansión en una base formada por ondas planas, es la más adecuada. Por tanto, la función de onda electrónica en un sistema periódico se puede expresar en términos de ondas planas moduladas por una función que contiene las condiciones de periodicidad, esta inferencia se fundamenta en el teorema de Bloch, en el que la función de onda electrónica para un sistema periódico se expresa de la forma:

$$\varphi_i(r) = e^{ik \cdot r} u_i(r) \quad (23)$$

Donde  $e^{ik \cdot r}$  representa una onda plana con vector de onda  $k$  y en donde  $u_i(r)$  es una función periódica que se repite de una celda unitaria a otra, y se expande en un conjunto discreto de ondas planas:

$$u_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G c_i G e^{iG \cdot r} \quad (24)$$

donde  $V$  es el volumen de la celda unitaria ( $V = a_1 \cdot a_2 \times a_3$ ),  $G$  son los vectores de la red recíproca ( $G = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$ ), con  $a_i$  y  $b_j$  los vectores primitivos de la red cristalina directa y recíproca, respectivamente, vectores que satisfacen la relación  $a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij}$ .



Sustituyendo la ecuación (24) en (23), se obtiene la función de onda electrónica de Kohn-Sham expandida en una base de ondas planas:

$$\varphi_i(r) = \varphi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G c_{n,k}(G) e^{i(k+G)\cdot r} \quad (25)$$

donde  $k$  es un vector perteneciente a la primera zona de Brillouin (celda unitaria en el espacio recíproco) y  $n$  es el índice de banda. Esta solución permite escribir la ecuación de Kohn-Sham como un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco, de la forma:

$$\sum_{G'} \left[ -\frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{G,G'} + U_{eff}(G, G') \right] c_{n,k}(G') = \epsilon_{n,k} c_{n,k}(G) \quad (26)$$

En la práctica, la dimensión del conjunto base de ondas planas en la expansión se restringe hasta un valor máximo de la energía cinética, es decir, la energía de corte ( $E_{cut}$ ), mediante la condición:

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (27)$$

Un estimado correcto de la base, es decir, el número de ondas planas empleadas en la expansión, se puede controlar y mejorar sistemáticamente aumentando el valor del parámetro de la Energía de corte  $E_{cut}$ , valor que debe ser optimizado para cada sistema.

Además de seleccionar una base adecuada para la expansión de las funciones de onda electrónica, la integración de puntos  $k$  en la zona de Brillouin (ZB), es un factor fundamental en la exactitud y el costo computacional de los cálculos. En sistemas cristalinos, para determinar cantidades como la densidad de carga, la energía total, la fuerza, etc., es necesario evaluar

integrales sobre los estados ocupados en la primera zona de Brillouin (ZB) o en la parte irreducible, siempre que se consideren las operaciones de simetría del cristal. Generalmente, esta integración se sustituye por una suma ponderada de puntos  $k$ , es decir:

$$\frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f(k) dk = \sum_k \omega_k f(k) \quad (28)$$

donde  $\Omega_{ZB}$  es el volumen de la zona de Brillouin y  $\omega_k$  es el peso ponderado de cada punto  $k$ . Actualmente existen métodos eficientes para la generación de puntos  $k$  y sus ponderaciones correspondientes [18].

### 3.3. Aproximación de Densidad Local (LDA)

La primera aproximación para el funcional de intercambio y correlación,  $E_{XC}[\rho(r)]$ , fue formulada en los trabajos iniciales de la DFT, en dicha aproximación se asume que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se puede considerar localmente, como la de un gas homogéneo de electrones; por esto, se conoce como Aproximación de Densidad Local (Local Density Approximation (LDA)), y cuya expresión para el funcional de intercambio y correlación es:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (29)$$

En donde  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas homogéneo de electrones de densidad uniforme  $\rho(r)$  [18]. El esquema LDA utilizado comúnmente contiene la expresión exacta para la energía de intercambio del gas de electrones deducida por Dirac, mientras que para la energía de correlación se utiliza la parametrización de Perdew y Zunger para el gas homogéneo. A pesar de ser una buena aproximación, considerando las gran-

des fluctuaciones locales de la densidad electrónica que existen en los sistemas moleculares y fases condensadas, en algunos cálculos, los resultados no concuerdan con los experimentos. Se ha encontrado que predice constantes de red que concuerdan con los experimentos para algunos metales, mientras que subvalúa el valor experimental en semiconductores y aislantes, para estos materiales, subvalúa la brecha de energía prohibida (GAP) y sobrevalúa la energía de cohesión, respecto a los valores experimentales [29].

### **Algunas características de la aproximación LDA son:**

- Funciona para sistemas homogéneos
- Proporciona información sobre sólidos y moléculas más ligadas
- Reproduce correctamente la geometría para enlaces iónicos, covalentes y metálicos
- La longitud de los enlaces, frecuencias vibracionales, ángulos son bien estimadas pero las propiedades dieléctricas se sobreestiman en un 10 %.
- La longitud de los enlaces es muy corta cuando el sistema se encuentra débilmente ligado.
- En sistemas finitos, el potencial de intercambio-correlación no decae como  $\frac{e^2}{r}$  en el vacío, afectando el límite de las energías de disociación y de ionización.
- Esta aproximación tiene un error al cancelar la interacción propia incluida en la energía de Hartree.

La falla más notable en LDA está en las uniones débiles (por ejemplo enlaces de Hidrógeno), debido a que en la región de enlace, la densidad es muy pequeña.

Para mejorar la descripción de la energía de intercambio y correlación en la aproximación LDA, es posible considerar que la contribución a esta energía no depende únicamente de la densidad en un punto, sino que considera la dependencia de la variación de la densidad alrededor de este punto. En este sentido, se trata de una aproximación semilocal, conocida como aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation (GGA)) [58,36].

### 3.4. Aproximación de los Gradientes Generalizados (GGA)

Esta aproximación mejora las no homogeneidades de la densidad que LDA, de manera particular no considera. GGA introduce una aproximación que consiste en expandir la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad y sus gradientes. Esta aproximación es oportuna en sistemas de muchos cuerpos ya que se asegura la condición de normalización por medio del funcional

Se expresa la energía de intercambio-correlación como:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}[\rho(r)]dr + \int F_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr \quad (30)$$

En donde la función  $F_{XC}$  es tal que satisface condiciones para el agujero de intercambio-correlación (el agujero de correlación de intercambio es una región del espacio alrededor de un electrón en el que la probabilidad de encontrar otro electrón es cercana a cero debido a la correlación de electrones), es decir, la regla de suma, los decaimientos de largo alcance, etc; condiciones que varían respecto al sistema en particular y que hacen la diferencia entre los funcionales [4].

Los cálculos ab initio se basan solamente en los principios de la mecánica cuántica para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica. Esto no significa que estos cálculos sean exactos puesto que se tiene que recurrir a diversas aproximaciones matemáticas para alcanzar una solución al sistema. Los distintos métodos ab initio están caracterizados por la manera en que se enfocan estas aproximaciones.

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. El principal argumento a favor del esquema GGA es la mejora en las energías de enlace calculadas para varios sólidos y moléculas [29]. Algunos de los funcionales  $F_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r))$  de mayor recurrencia son los propuestos por Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew y Wang (PW91) y Perdew- Burke- Ernzerhof (PBE) [33].

Se han obtenido resultados que coinciden con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y que predicen de buena manera los parámetros estructurales con los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, esta aproximación usualmente subvalúa la brecha de energía prohibida en semiconductores [5].

## 4. Teoría de Pseudopotenciales

La teoría de los pseudopotenciales sirve para sustituir el efecto de los electrones internos por un potencial efectivo de modo de que no se consideren explícitamente, esta teoría está basada en una solución aproximada que separa la función de onda total en una parte oscilatoria y una parte plana, a la cual se le llama pseudo función de onda. El verdadero potencial fuerte de los iones se reemplaza por un potencial más débil válido para los electrones de valencia. Los electrones en un átomo (o en un ión) pueden dividirse en electrones de valencia y electrones que están fuertemente unidos en las capas internas, aunque no tienen un papel primordial en la unión química de los átomos. Forman un núcleo inerte (aproximadamente), como se sabe, las propiedades que hacen posible las uniones se deben a los electrones de valencia, de modo que en algunos casos pueden ser ignorados los efectos de los electrones más internos. Así, conceptualmente, un pseudopotencial reemplaza la densidad de electrones de un conjunto de electrones centrales con una densidad suavizada elegida para hacer coincidir distintas propiedades físicas y matemáticas importantes del verdadero núcleo iónico [42].

Existen pseudopotenciales que requieren altas energías de corte, se les considera pseudopotenciales duros, hay también pseudopotenciales mucho más eficientes en el sentido computacional ya que requieren bajas energías de corte, estos pseudopotenciales reciben el nombre de pseudopotenciales suaves o ultra suaves, según la energía de corte requerida [53].

La mayoría de los pseudopotenciales se basan en los potenciales ab initio de conservación de norma, que son en gran medida el concepto del potencial de Fermi y Hellmann. Posteriormente fueron refinados por el grupo de Bachelet, quienes tabularon pseudopotenciales exactos para los elementos de la tabla periódica. El concepto de conservación de norma simplifica la aplicación de los pseudopotenciales, los hace precisos y transferibles, de manera que son construidos en un entorno (usualmente el átomo) que puede describir adecuadamente las propiedades de valencia en diferentes entornos (iones, moléculas, materia condensada, etc). Los pseudopotenciales que conservan la norma están normalizados y las pseudofunciones de valencia satisfacen las condiciones usuales de ortonormalidad [52].

En la práctica, es útil representar a los pseudopotenciales mediante una función suave y sin nodos para facilitar la resolución del problema electrónico por métodos numéricos

estándar. Como ya se mencionó, el considerar explícitamente sólo a los electrones de valencia y considerar a los electrones internos incorporados al núcleo para dar un pseudo-ión, es importante porque permite disminuir el número de funciones de base necesarias en la serie de Fourier que permiten expandir los estados electrónicos y mantienen la física detrás del comportamiento del material.

Definir adecuadamente potenciales que conservan la norma requiere construir pseudopotenciales ab initio con el requerimiento de que la carga de la pseudo-función de onda integrada hasta cierto radio (radio de corte del pseudopotencial) sea igual a la carga integrada para la función de onda asociada al potencial con todos los electrones, es decir, en estos pseudopotenciales destaca la característica de que la pseudofunción de onda y la función de onda de valencia (aquella que es verdadera) son idénticas en la región fuera del radio de corte. Dentro del radio de corte, la pseudofunción de onda difiere de la función de onda verdadera, pero se impone la condición de que sus normas sean iguales, además, es necesario que las derivadas logarítmicas así como la derivada de la primera energía de las derivadas logarítmicas para la función de onda de valencia y las pseudo-funciones de onda también coincidan en el radio de corte.

A pesar de los requerimientos mencionados, se puede construir un pseudopotencial bajo condiciones de precisión y transferibilidad, lo que lleva a elegir un radio de corte pequeño o bien, mediante pseudo-funciones suaves, que lleva a un radio de corte grande pero potenciales suaves, es decir, por medio de una base de funciones tan pequeña como sea posible, un ejemplo de este caso, es el uso de ondas planas.

Existen dos tipos de métodos bajo los cuales se construye un pseudopotencial, estos son:

- (EPM) Método de los pseudopotenciales empíricos, estos métodos se caracterizan por

ajustarse de acuerdo a resultados obtenidos experimentalmente y que coinciden en las propiedades y simetrías del sistema de estudio.

-Ab initio o de primeros principios, estos pseudopotenciales emplean únicamente información de los átomos que forman la estructura a estudiar [24].

Los pseudopotenciales deben ser transformados mediante Fourier para obtener los coeficientes que se reemplazan en la ecuación de OPW (Orthogonalized plane wave/Onda plana ortogonalizada) de Schrödinger, que a su vez se resuelve numéricamente.



## 4.1. Dinámica Molecular

Estudiar un sistema por dinámica molecular permite evaluar la temperatura de fusión de un material, la Dinámica Molecular (MD) es una técnica de simulación computacional en la que se evalúa en el tiempo el comportamiento de un conjunto de átomos y sus respectivas ecuaciones de movimiento, específicamente la segunda ley de Newton aplicada a cada átomo en el sistema, ésto es:

$$F_i = m_i a_i \quad (31)$$

En donde  $a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2}$  corresponde a la aceleración y  $m_i$  a la masa de cada átomo. Esta técnica permite conocer la distribución de las configuraciones de acuerdo a la estadística, de manera que se pueden obtener cantidades físicas a partir de los promedios sobre dichas configuraciones, esta parte estadística es la que relaciona el comportamiento microscópico con la termodinámica, si se considera un tiempo computacional prolongado, el espacio fase se muestra en su totalidad y de esta manera pueden determinarse las propiedades termodinámicas de las configuraciones de interés. Sin embargo, los tiempos de cómputo no son tan prolongados, ni pueden serlo, por lo que es importante determinar que el sistema se encuentre en equilibrio para poder determinar las propiedades termodinámicas [39].

## Energía de Adsorción

La adsorción es un proceso exotérmico (la mayoría de las veces) en el que ocurre una atracción entre las moléculas del adsorbato y una superficie adsorbente. Las moléculas se concentran cerca de la superficie (en posiciones preferentes) debido a que las fuerzas superficiales del sólido adsorbente son insaturadas, las fuerzas repulsivas y atractivas son las que permiten el equilibrio cuando ocurre la adsorción. Existen dos diferentes procesos de adsorción, cada uno caracterizado por el tipo de fuerza, es decir, la adsorción física o fisisorción está mediada por las fuerzas de Van der Waals, la quimisorción depende del tipo de fuerzas entre el adsorbato y el adsorbente [48,50].

La fisisorción permite conservar la individualidad del adsorbente respecto del adsorbato

mientras que en la quimisorción hay una transferencia electrónica que conduce a la ruptura del adsorbato y a la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente. La capacidad máxima de un adsorbente poroso está relacionada con el volumen de poro más que con el área superficial [27,51].

La energía de adsorción está dada por la diferencia de energías del sistema compuesto, es decir, la energía del sistema en su configuración final y las energías de los subsistemas o estructuras que lo componen, la ecuación correspondiente es:

$$\Delta E_{ads} = E_{1-2} - (E_1 + E_2) \quad (32)$$

En donde  $E_{1-2}$  representa la energía de la configuración final.

## 5. Metodología

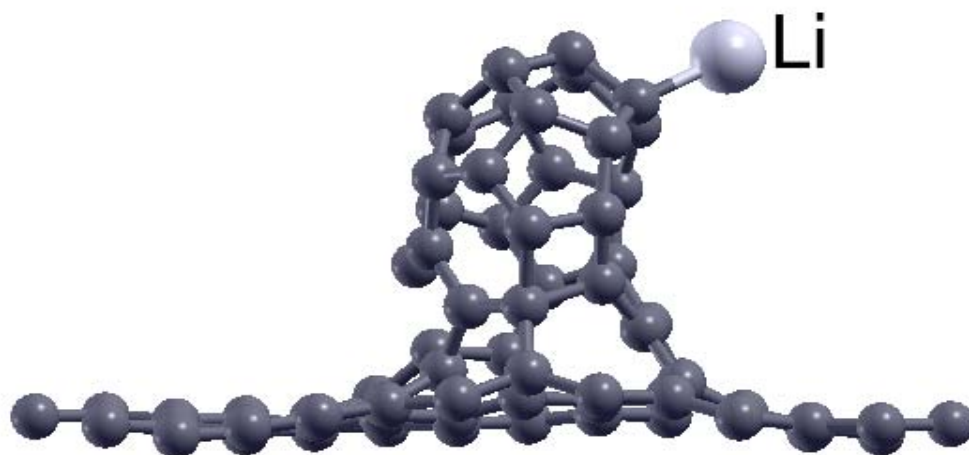
Con el sistema formado y relajado previamente por la placa de grafeno con seis vacancias y el semifulereo en su base hexagonal, como se muestra en la Imagen 3, se añadió el átomo de litio y con este nuevo sistema se colocó la molécula de agua, misma que después fue reemplazada por las distintas moléculas contaminantes  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$  y  $NO$  (Imagen 3-6). Para todos los sistemas presentados a continuación se emplearon métodos computacionales basados en la Teoría del Funcional de la Densidad y la teoría de pseudopotenciales, empleando una solución basada en métodos iterativos de cálculos numéricos de primeros principios. Los cálculos se realizaron utilizando el paquete de códigos Quantum-ESPRESSO, se consideró una base de ondas planas de 80 Ry que corresponde aproximadamente a 1100 eV y un umbral de convergencia para la energía de 0.1 eV, para la energía de intercambio y correlación se empleó la aproximación GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), utilizando un pseudopotencial de conservación de norma tipo Martins-Troullier, se tomaron también, 34 puntos K dentro del esquema de Monkhorst-Pack. Como la superficie estudiada está formada por átomos de Carbono principalmente, los estados electrónicos de valencia considerados para el carbono son  $2s^2 2p^2$ .

Para la formación de las tres diferentes estructuras de  $C_{50}-C_{30}$  (con litio, platino y titanio), se inició con una placa de grafeno a la que se le quitaron uno a uno, 6 átomos de carbono, es decir, después de quitar un átomo de carbono y habiendo relajado el sistema, se quitó uno más, de esta manera se lograron los necesarios seis espacios vacantes que permiten la interacción con el semifulereo con base hexagonal, considerando la estructura ya formada por la placa de grafeno (con vacancias) y el semifulereo, se colocaron los átomos de litio, titanio y platino a una distancia de  $2,5 \text{ \AA}$  a partir del plano del semifulereo en la parte cóncava, una vez obtenidas las tres diferentes estructuras, a una distancia de  $2,5 \text{ \AA}$ , se colocan las moléculas contaminantes y la molécula de agua para encontrar la configuración de mínima energía que corresponde a cada una.

## 6. Resultados y Discusión

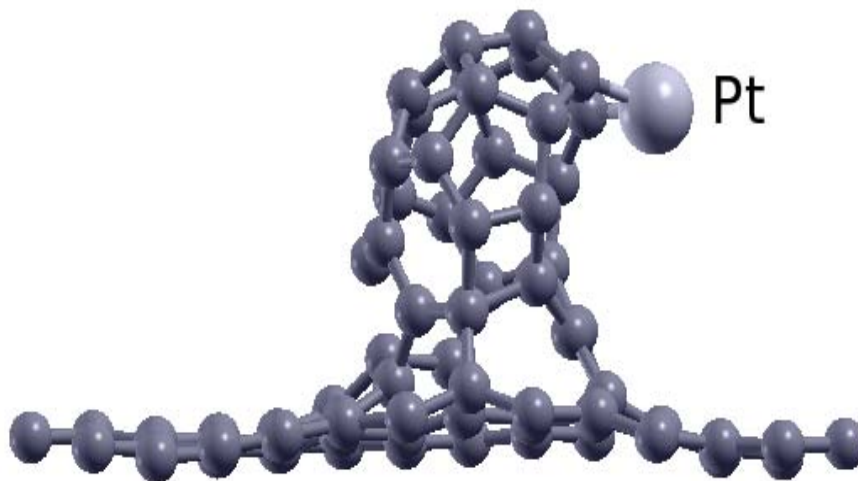
Como se mencionó en la sección anterior, por medio de la relajación de las diferentes estructuras formadas por los tres diferentes catalizadores, se obtuvieron las configuraciones de mínima energía que a continuación se presentan. Es importante mencionar que en cada uno de los cálculos se usó la placa de grafeno con el semifulereo hexagonal previamente relajado y en algunos casos se presentan las gráficas parciales ya que se obtuvieron más de un centenar de ciclos.

Para el litio, la estructura correspondiente es la mostrada en la imagen 3 en donde el litio se quimisorbe sobre la superficie de carbono.



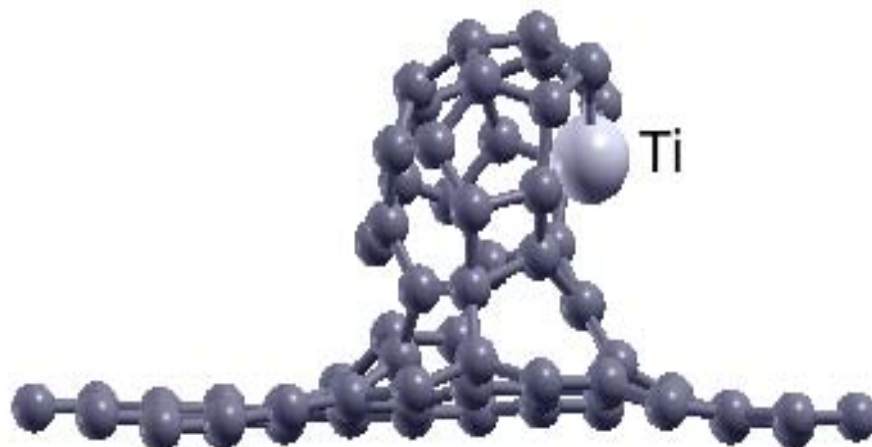
*Imagen 3. Configuración final de la estructura  $C_{50} - C_{30} - Li$*

Para el platino, la estructura correspondiente es la mostrada en la imagen 4, puede observarse que el platino se quimisorbe también, sobre la superficie de carbono.



*Imagen 4. Configuración final de la estructura C<sub>50</sub> - C<sub>30</sub> - Pt*

Finalmente, para el titanio, la estructura final, se muestra en la imagen 5, el átomo de titanio es quimisorbido por la superficie de carbono.



*Imagen 5. Configuración final de la estructura  $C_{50} - C_{30} - Ti$*

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por la interacción del sistema  $C_{50} - C_{30}$  con un átomo de litio en un cálculo de relajación geométrica, dicho resultado servirá para las posteriores interacciones con las moléculas de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ .

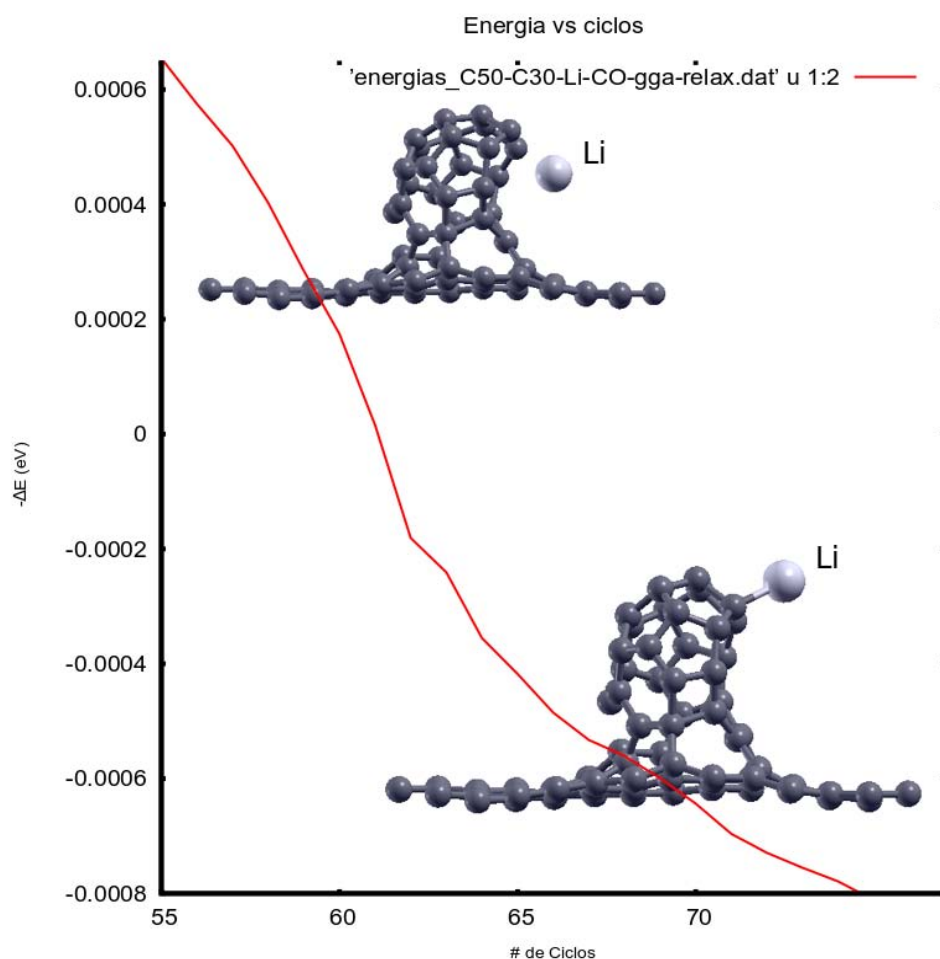


Imagen 6. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Li$

El litio forma un enlace con la superficie de carbono, la energía correspondiente a la formación de dicho enlace es de  $\Delta E = -2,68 eV$ , esto quiere decir que el átomo de litio es quimisorbido a un átomo de carbono. La formación de este enlace es lo que permite la interacción con las distintas moléculas contaminantes en las que se considera ahora, toda la estructura mostrada en la siguiente imagen como un solo sistema.

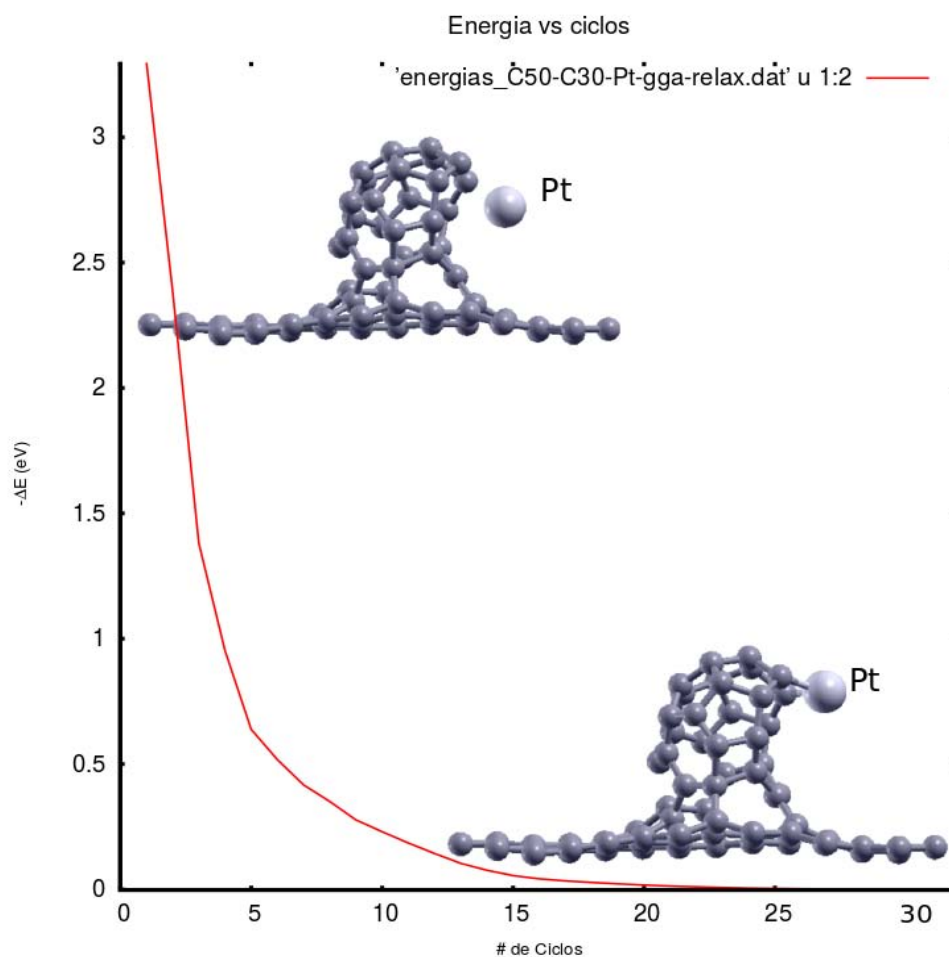


Imagen 7. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Pt$

En la gráfica anterior, es posible observar una quimisorción del átomo de platino al sistema formado por el grafeno (con 6 vacancias) y el semifulereno, la quimisorción corresponde a una energía de adsorción de  $\Delta E = -3,29 eV$ .



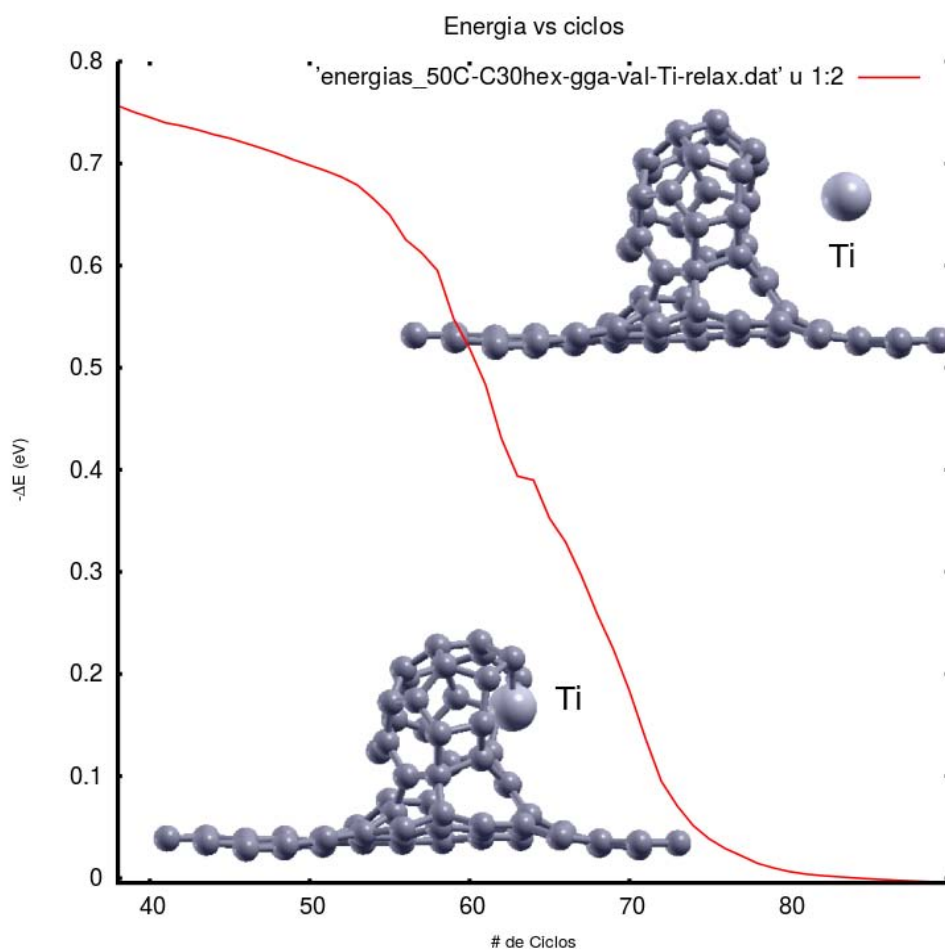


Imagen 8. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50}-C_{30}-Ti$

Se observa, en la Imagen 8, que por medio de la relajación energética, el átomo de titanio forma un enlace con la superficie de carbono, la energía correspondiente a la formación de dicho enlace es de  $\Delta E = -3,69 eV$ , por lo que presenta una clara quimisorción.

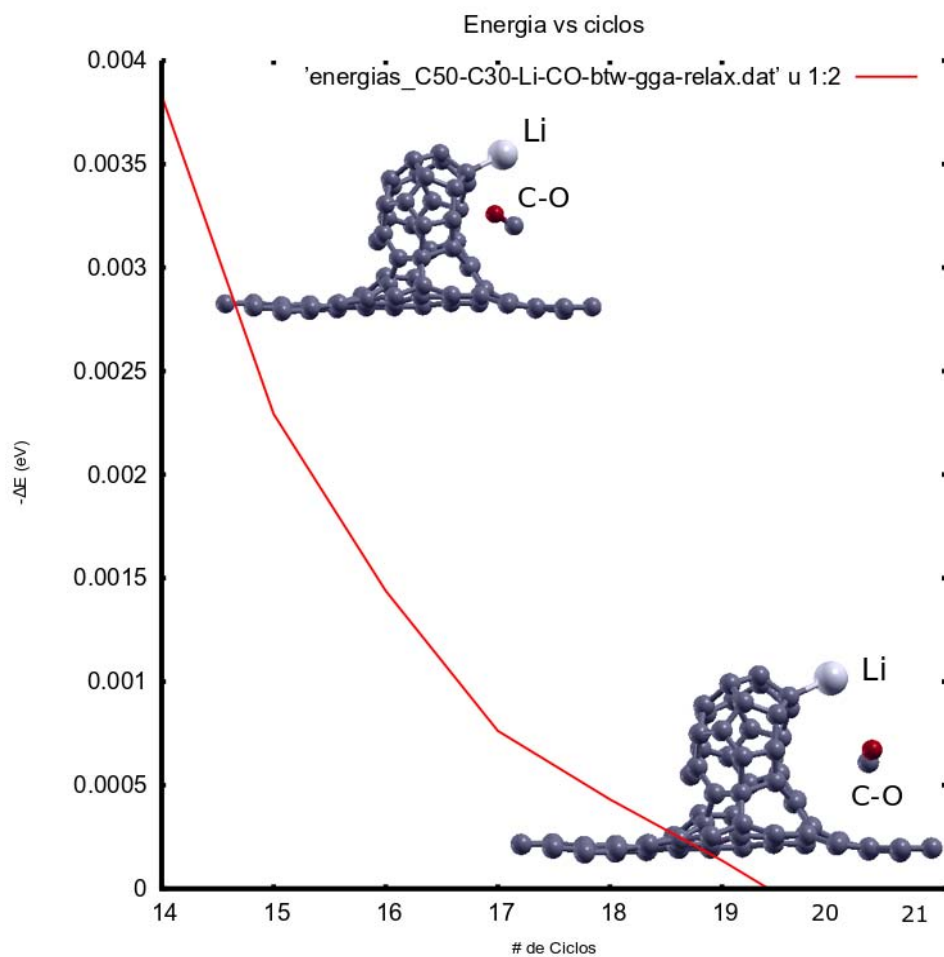


Imagen 9. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Li - CO$  en la posición media entre litio y la superficie de carbono.

Puede observarse que la molécula de CO no se fisorbe y se aleja de la superficie de carbono

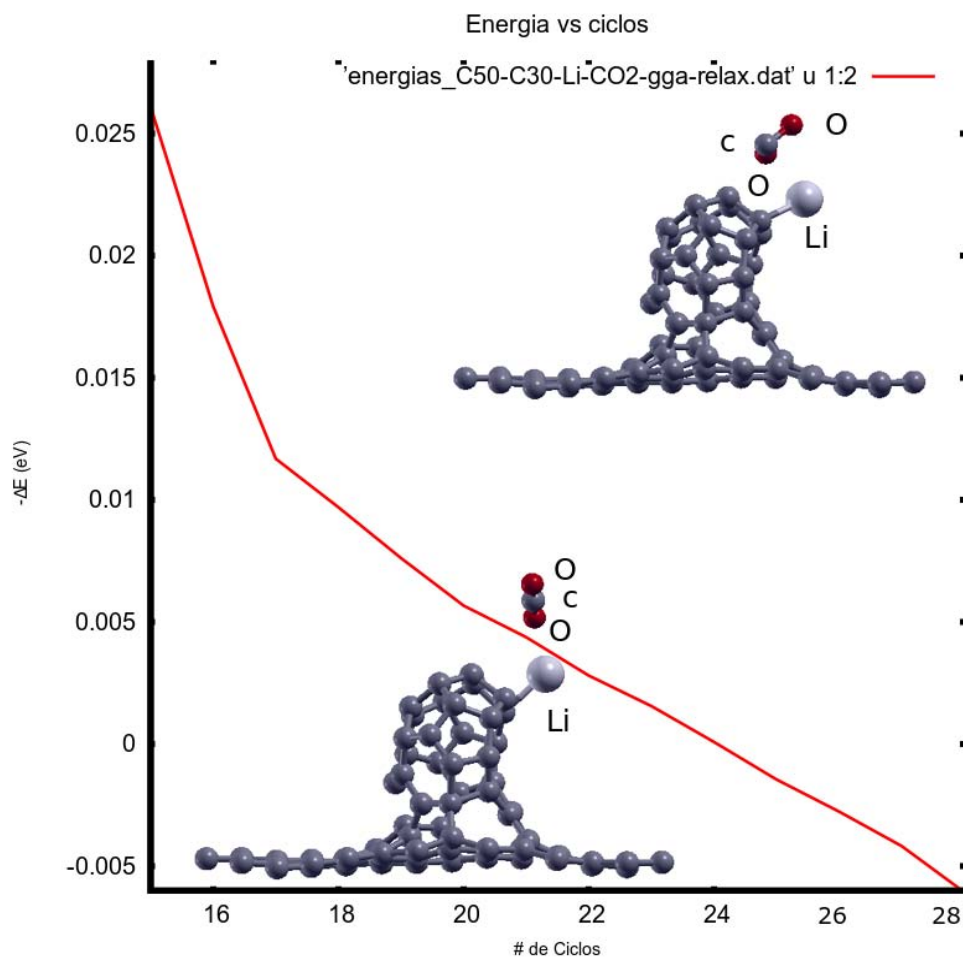


Imagen 10. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Li - CO_2$  en interacción en la parte superior de la superficie de carbono.

Se puede observar en la gráfica anterior que el resultado de la optimización geométrica muestra una interacción débil de la molécula de  $CO_2$ , la energía de adsorción es de  $\Delta E = -0,077 eV$ , por lo que la molécula queda fisisorbida a la superficie de carbono.

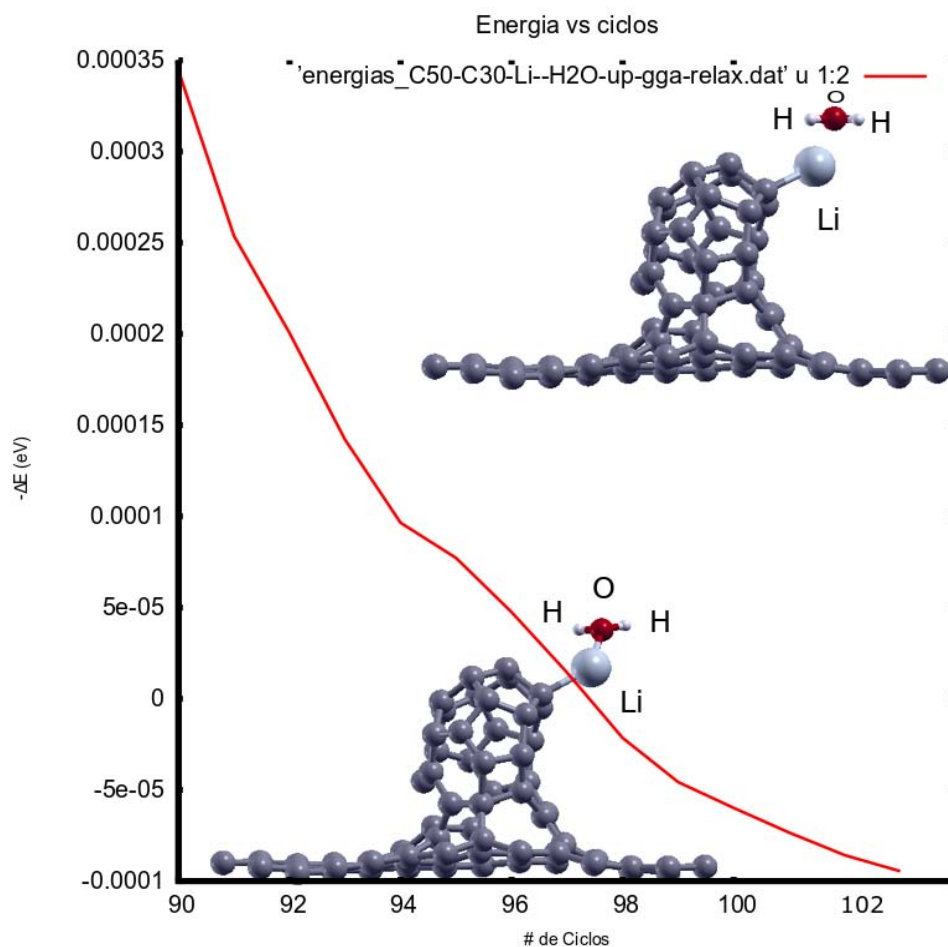


Imagen 11. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Li - H_2O$  en interacción en la parte superior de la superficie de carbono.

Se obtiene que por medio del litio como catalizador, mediante la relajación geométrica, la molécula de agua forma un enlace con la superficie de carbono. Se tiene una energía de adsorción de  $\Delta E = -0,07 eV$ , lo que indica que existe una fisorción de la molécula de agua.

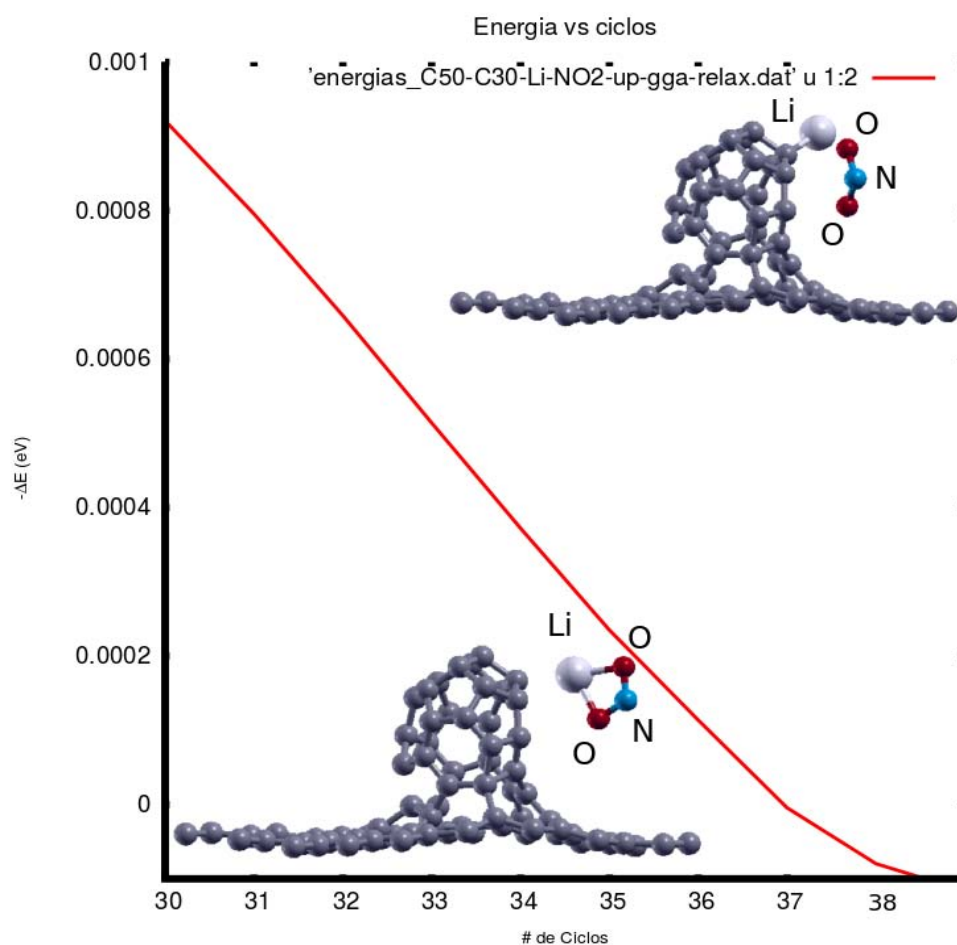


Imagen 12. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Li - NO_2$  .

A partir de la estructura anterior, se obtuvo un desprendimiento del átomo de litio que estaba fisorbido a la estructura de carbono, enlazándose luego, a la molécula de  $NO_2$  con una energía de adsorción de  $\Delta E = -0,163 eV$  correspondiente para el cálculo de relajación energética. El resultado anterior representa una fisorción del átomo de litio a la molécula de  $NO_2$ .

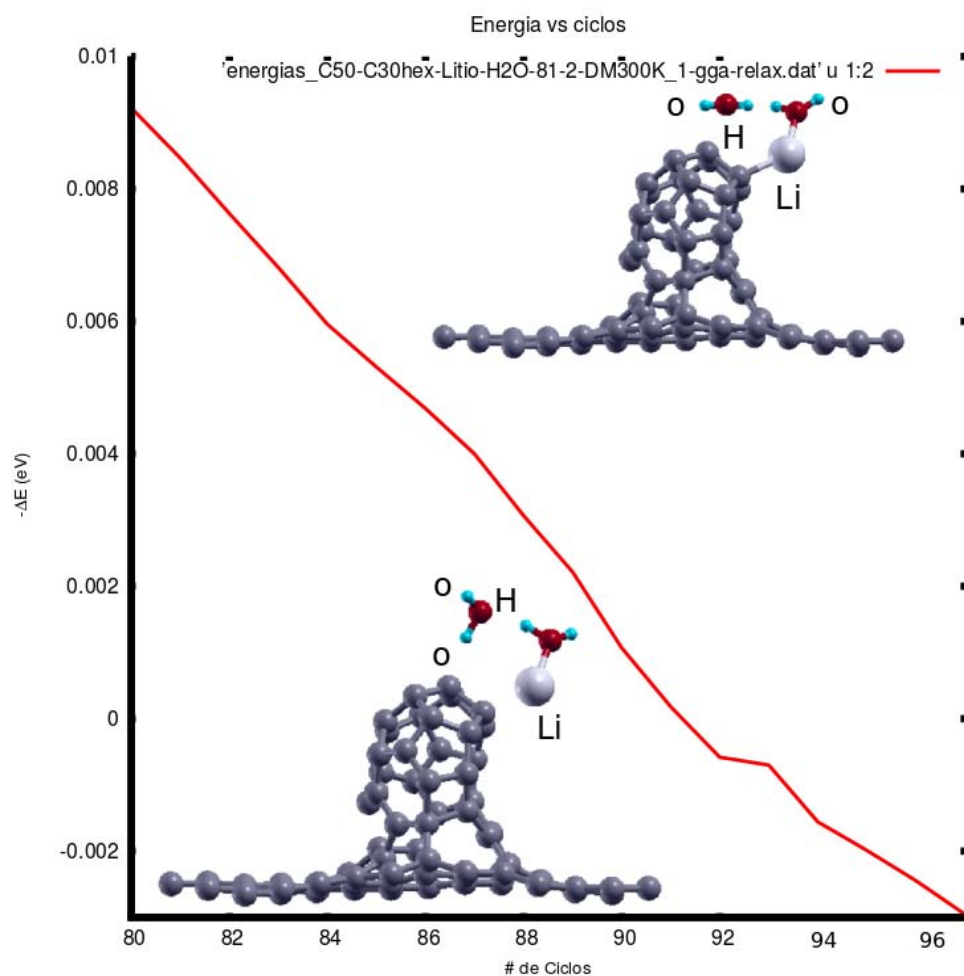


Imagen 13. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Li - H_2O$  con dos moléculas de agua presentes

Tomando como motivación el resultado de la Imagen 11, en el que se considera una sola molécula de agua, se añadió una segunda molécula de agua y se realizó el cálculo de relajación geométrica.

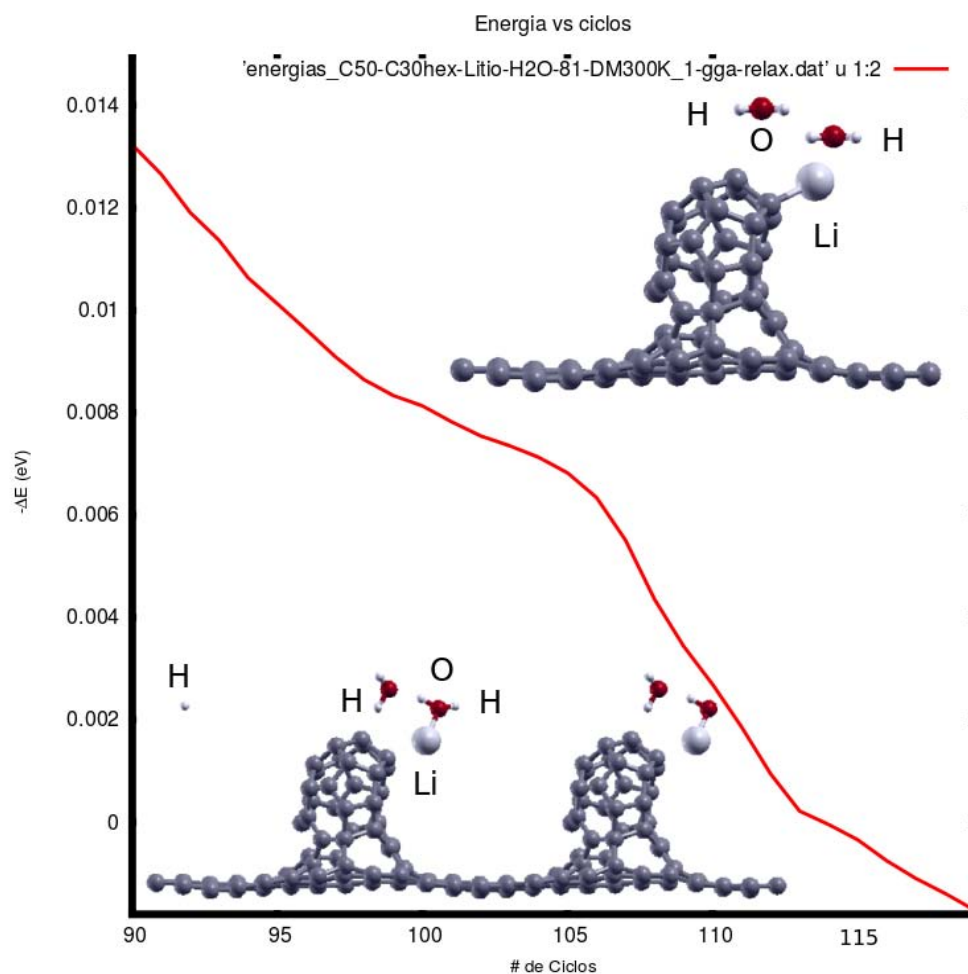


Imagen 14. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Li - H_2O$  considerando dos moléculas de agua.

El resultado muestra que la segunda molécula de agua interactúa con la primera molécula fisisorbida, y se rompe el enlace entre el átomo de carbono y el de litio, pero el átomo de litio permanece enlazado a la molécula de agua.

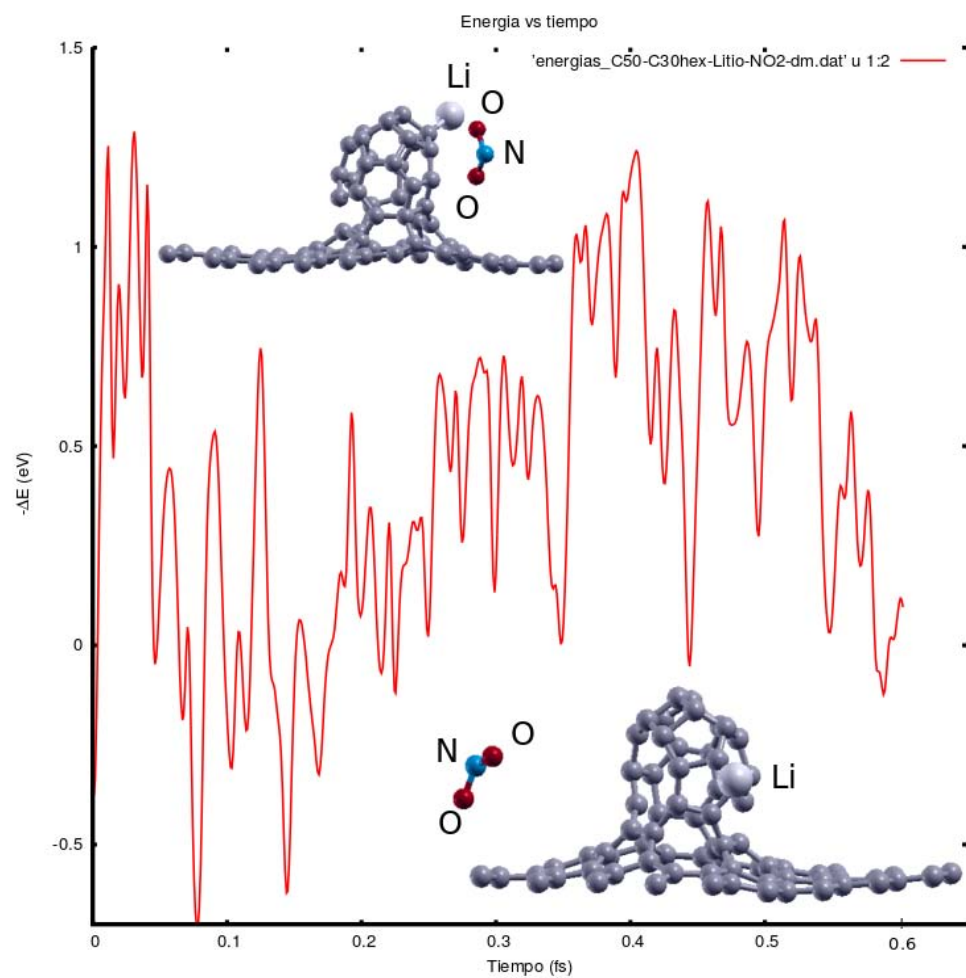


Imagen 15. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema  $C_{50} - C_{30}$  con litio y  $NO_2$ , 637 ciclos.



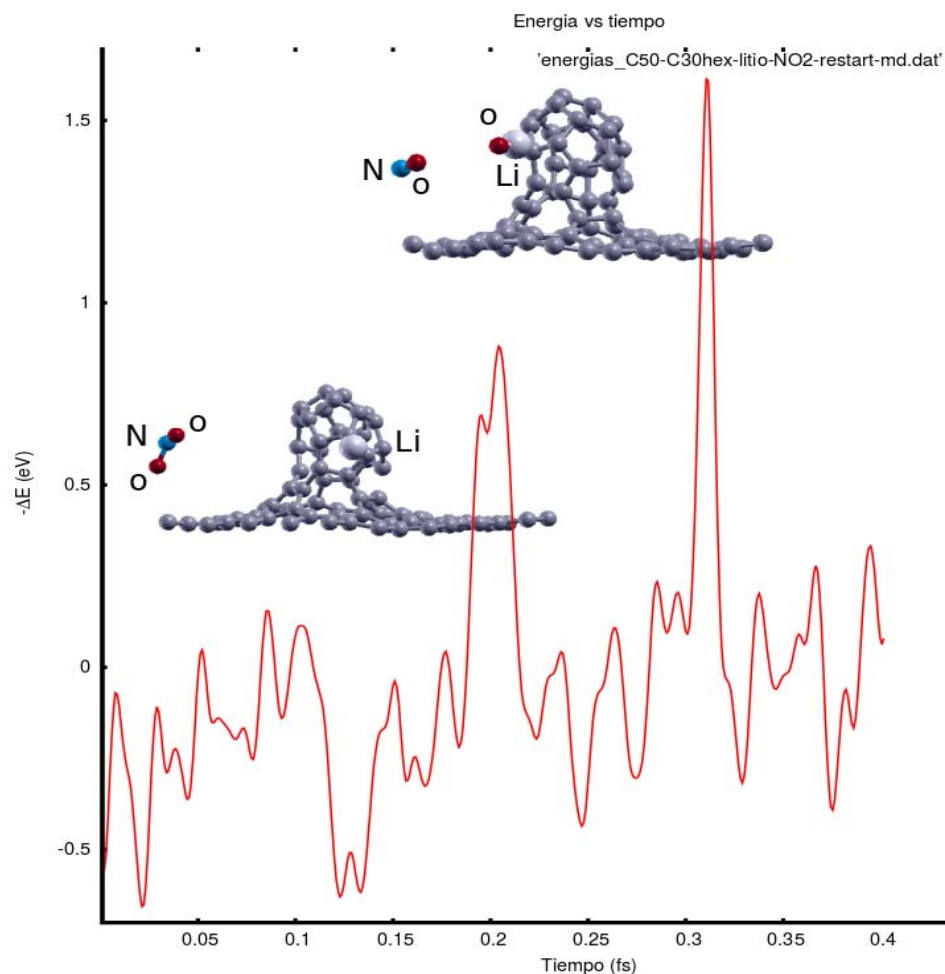


Imagen 16. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema  $C_{50} - C_{30}$  con litio y  $NO_2$ , 445 ciclos.

Se observa que por medio de dinámica molecular, la molécula de  $NO_2$  en interacción con la superficie formada por  $C_{50} - C_{30}$  en la configuración en la que el litio se encuentra presente, la molécula de  $NO_2$  se deforma y no se adsorbe. El  $NO_2$  se aleja del sistema pero el átomo de litio queda completamente desprendido de la superficie y un átomo de oxígeno forma un enlace con el átomo de litio, la energía correspondiente a la configuración final es de -0.70 eV, el total de ciclos en el cálculo es de 1082.

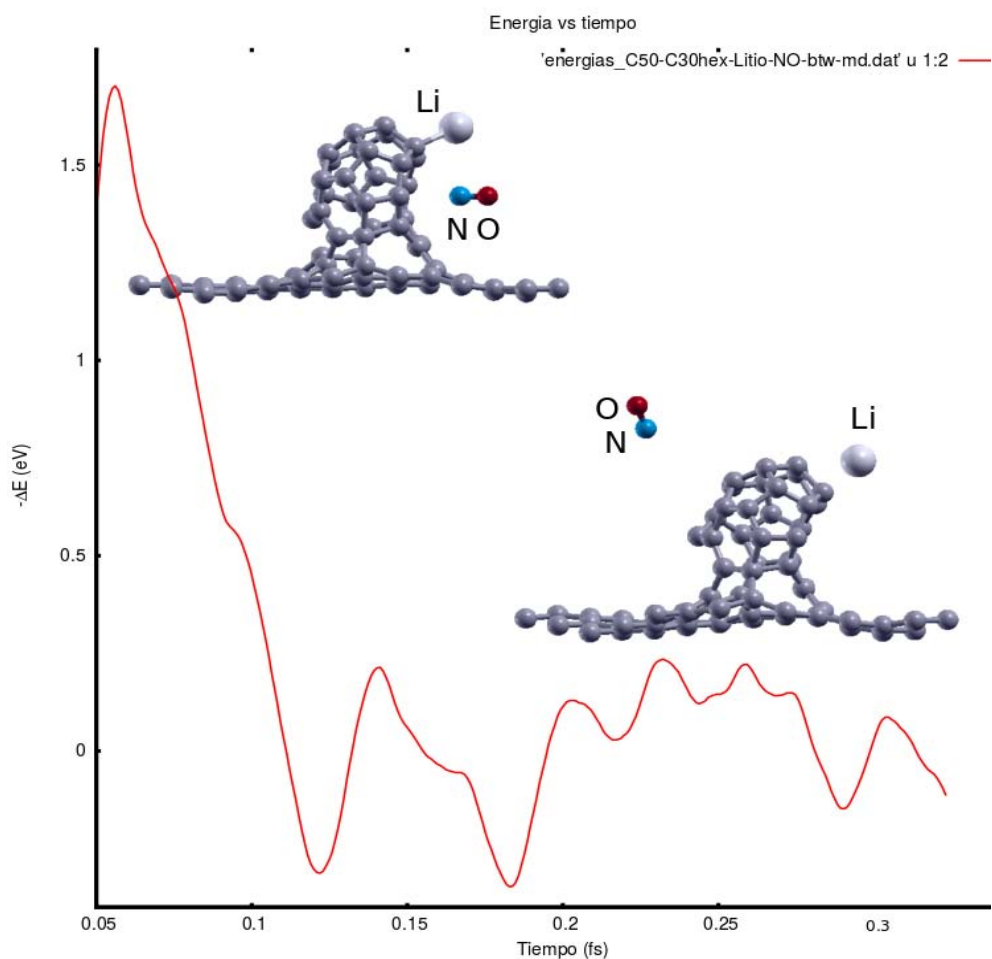


Imagen 17. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema C<sub>50</sub> – C<sub>30</sub> con litio y NO, 348 ciclos.

Mediante dinámica molecular, se observa que la molécula de NO se aleja de la superficie de carbono, es decir, no se fisisorbe pero el átomo de litio se desprende también de la superficie, por lo que el NO en esta estructura es óptimo para remover litio.

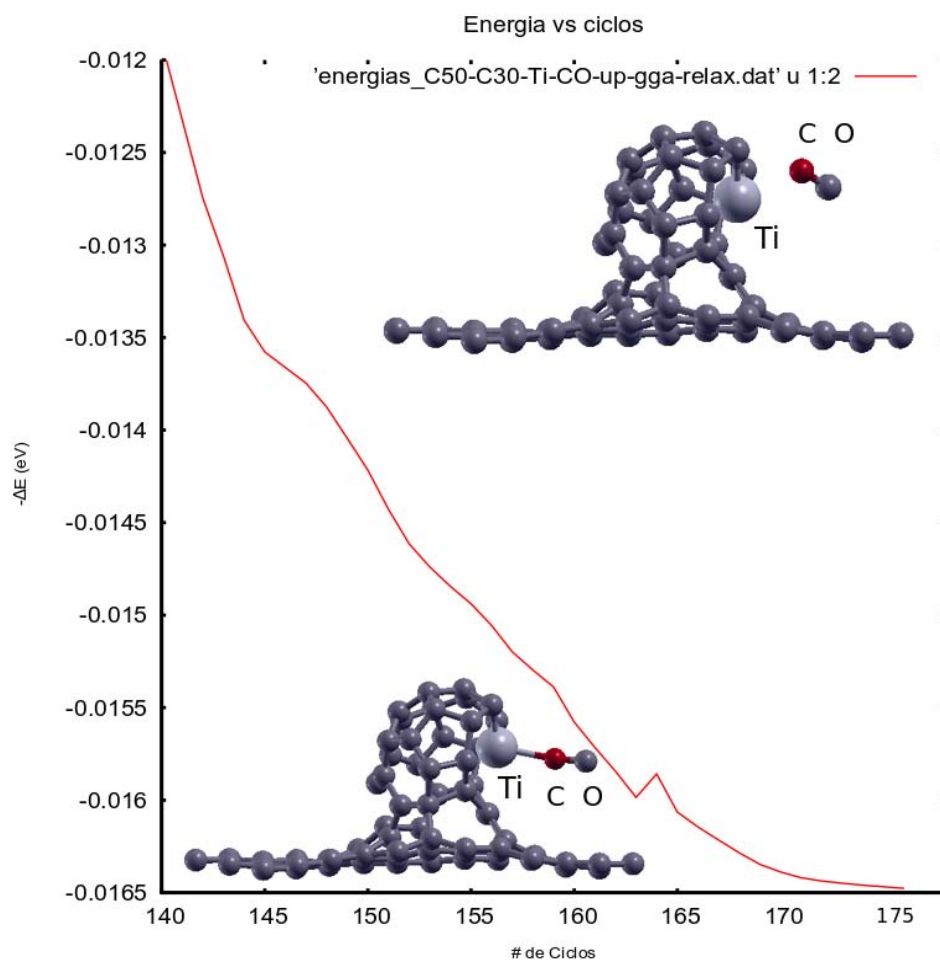


Imagen 18. Gráfica adsorción en el sistema C<sub>50</sub> - C<sub>30</sub> - Ti - CO .

Como se observa en la Imagen 18, por medio de relajación geométrica, se forma un enlace entre el átomo de titanio y la molécula de CO, dicho sistema tiene una energía de adsorción de  $\Delta E = -0,077 eV$ . La molécula de CO se fisorbe a la superficie formada por átomos de carbono y titanio.

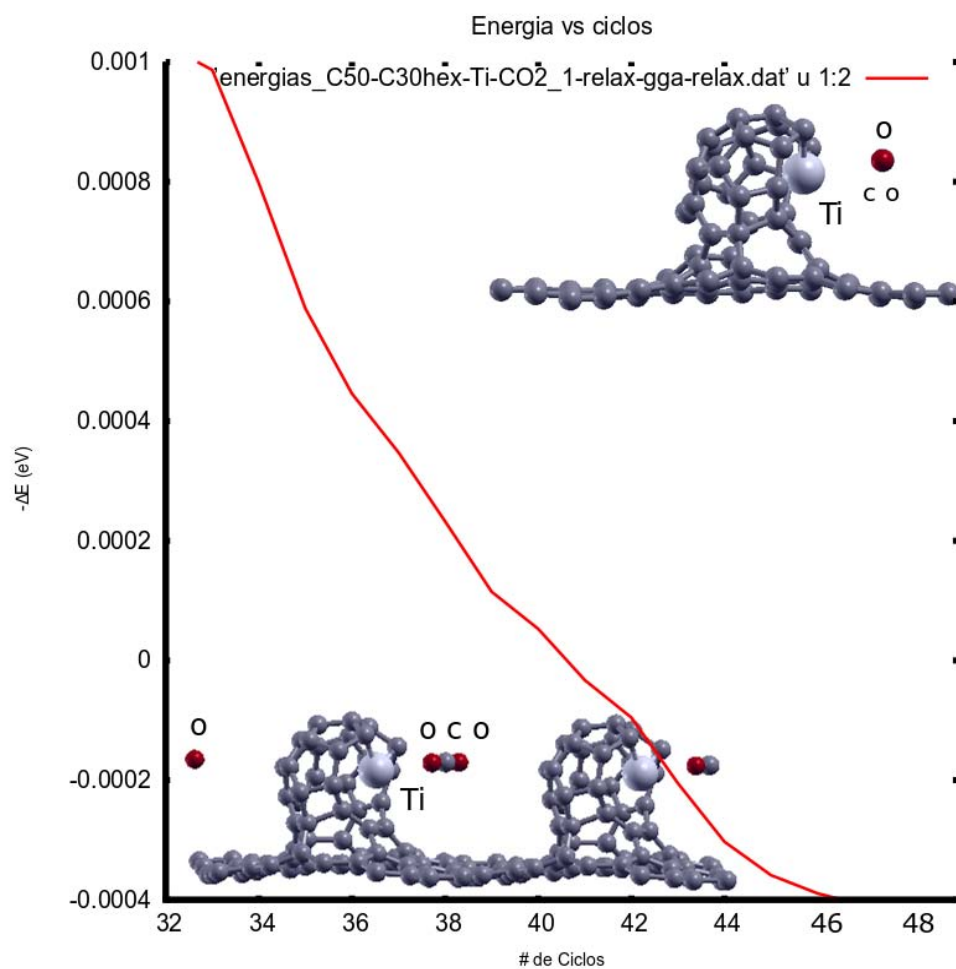


Imagen 19. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Ti - CO_2$  .

A partir de la optimización geométrica para la estructura mostrada en la imagen 19, se observa que la molécula de  $CO_2$  no se fisisorbe y se aleja de la superficie de carbono con titanio.

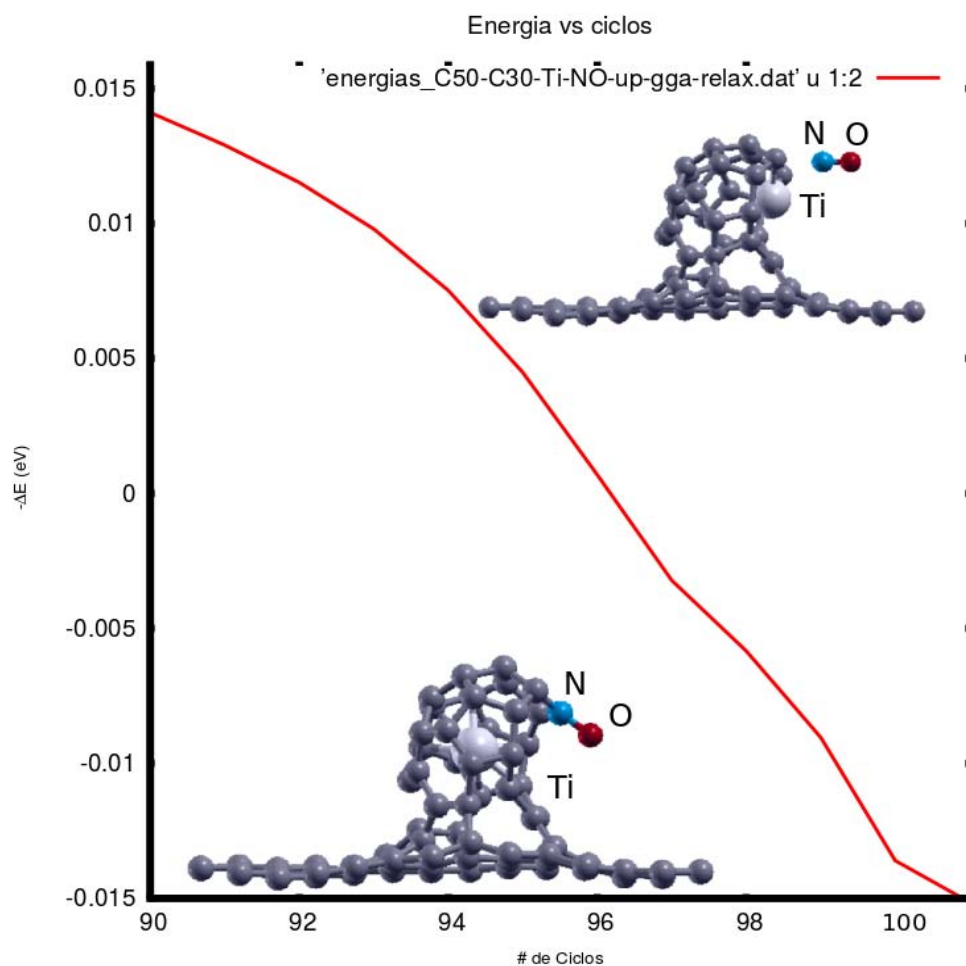


Imagen 20. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Ti - NO$ .

Mediante la estructura anterior, se tiene una configuración de una superficie de carbono con titanio como catalizador, al interactuar con la molécula de NO, el NO se fisisorbe y la energía de adsorción correspondiente es de  $\Delta E = -0,401 \text{ eV}$ . Se observa también en la estructura final para el titanio que dicho átomo se encuentra dentro de la concavidad del semifulereno.

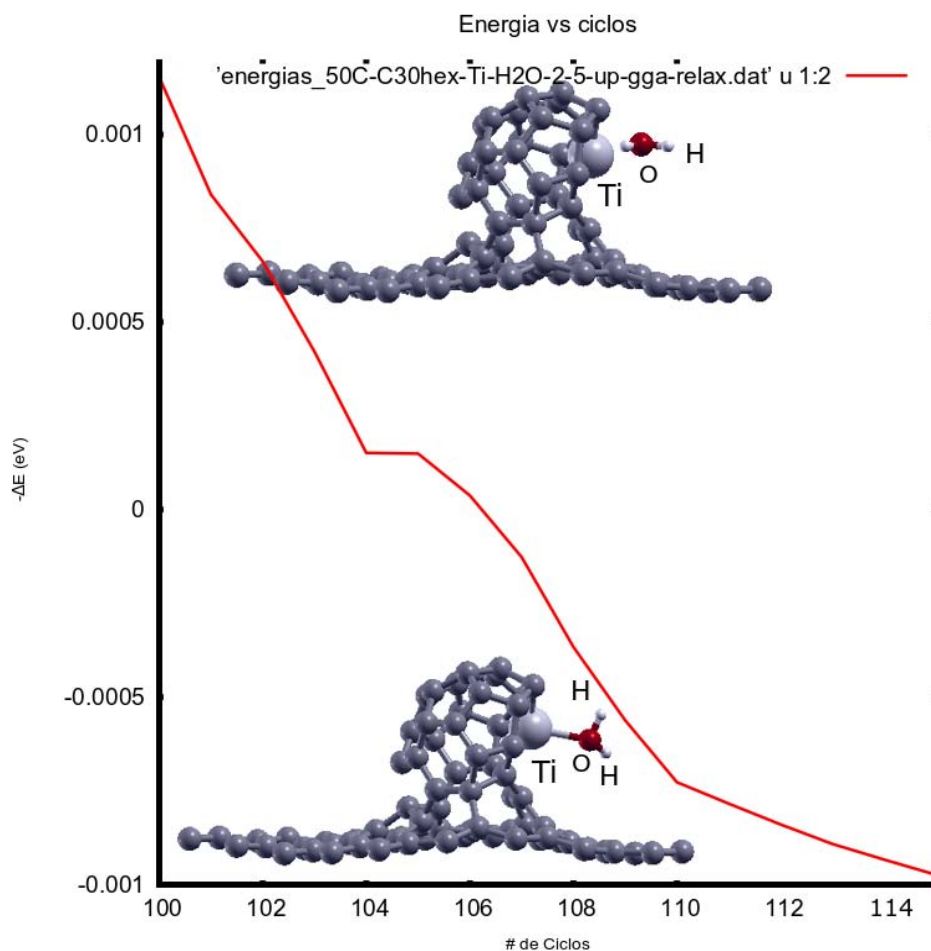


Imagen 21. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Ti - H_2O$  en interacción en la parte frontal de la superficie de carbono.

La molécula de agua queda quimisorbida a la superficie de carbono con titanio, gracias al átomo de titanio, la molécula de agua se quimisorbe con una energía de adsorción es de  $\Delta E = -2,89 \text{ eV}$ .

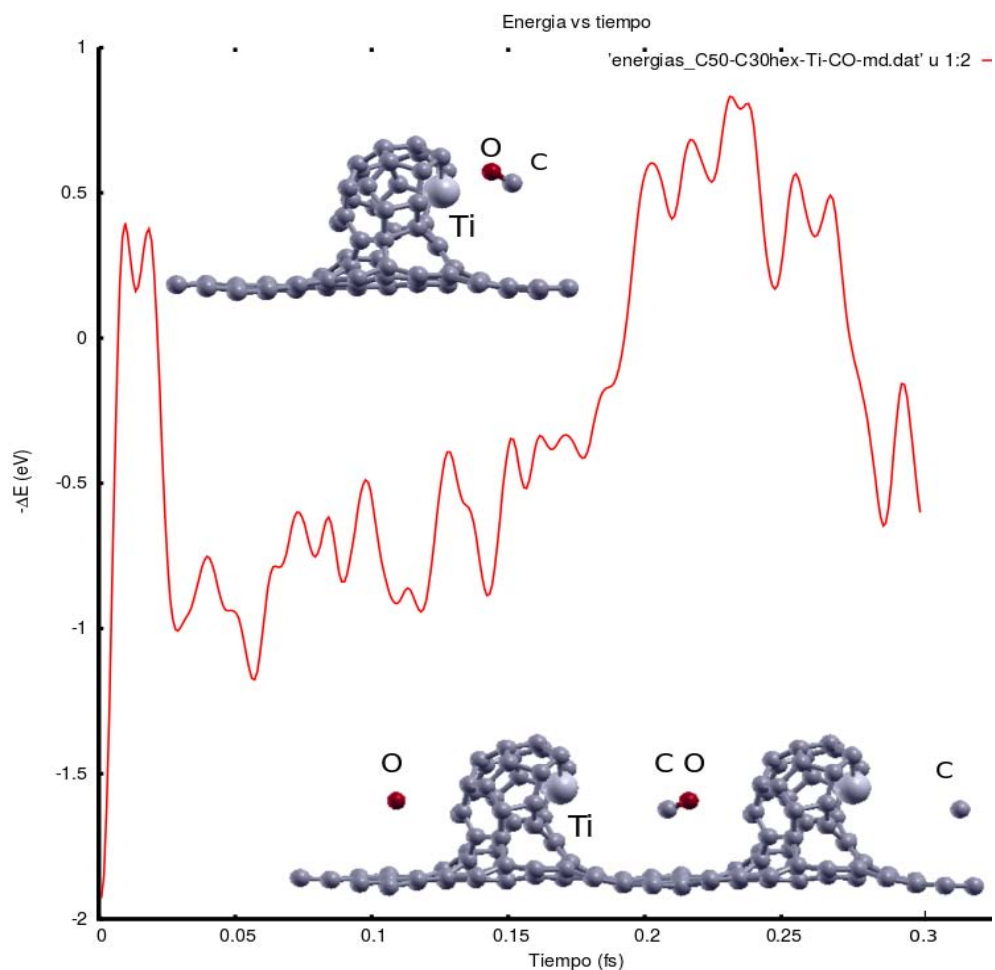


Imagen 22. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema  $C_{50} - C_{30}$  con Titanio y  $CO$ , 311 ciclos.

Como puede observarse en la parte inferior de la gráfica, por medio del cálculo de dinámica molecular, en la configuración final se muestra que la molécula de  $CO$  no se adsorbe y se aleja del sistema  $C_{50} - C_{30} - Ti$ .

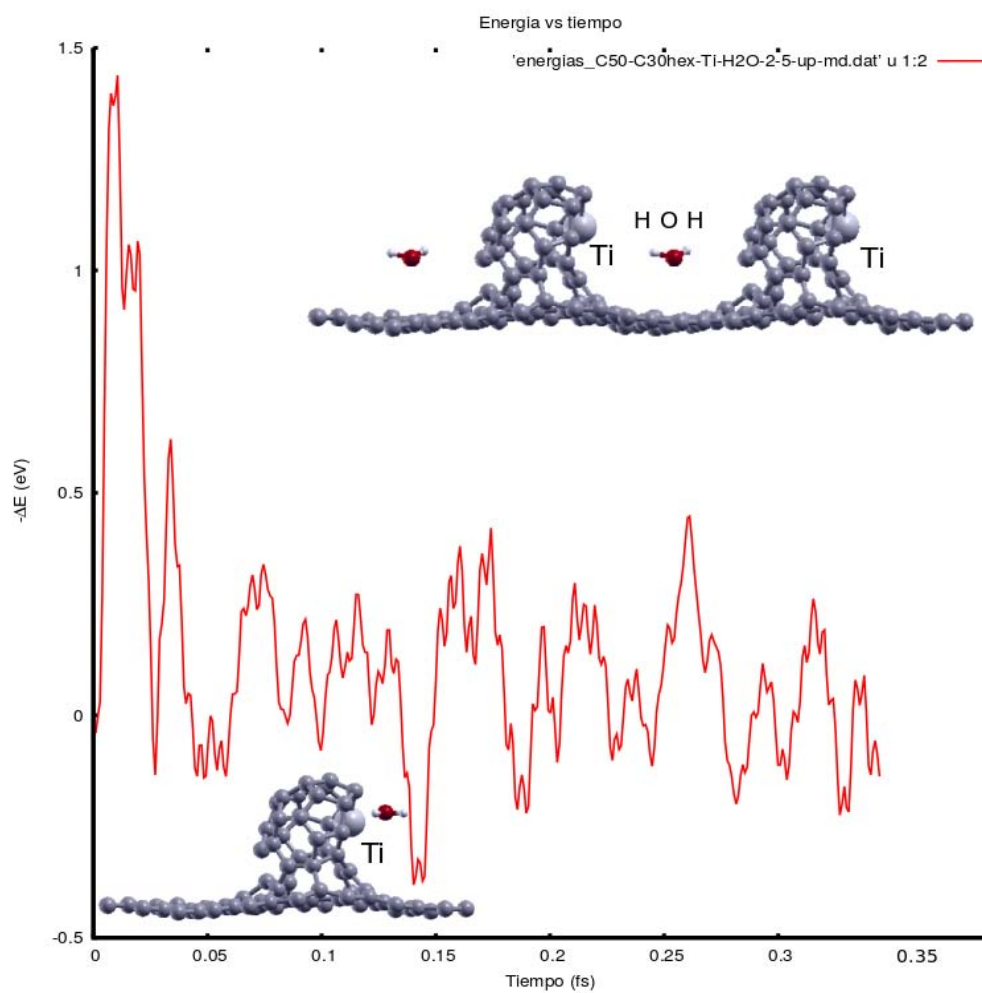


Imagen 23. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema  $C_{50} - C_{30}$  con Titanio y  $H_2O$ , 356 ciclos.

Como se muestra en la gráfica anterior, la molécula de agua se aleja del sistema formado con un átomo de titanio y la posición de dicho átomo no cambia, el agua no se adsorbe.



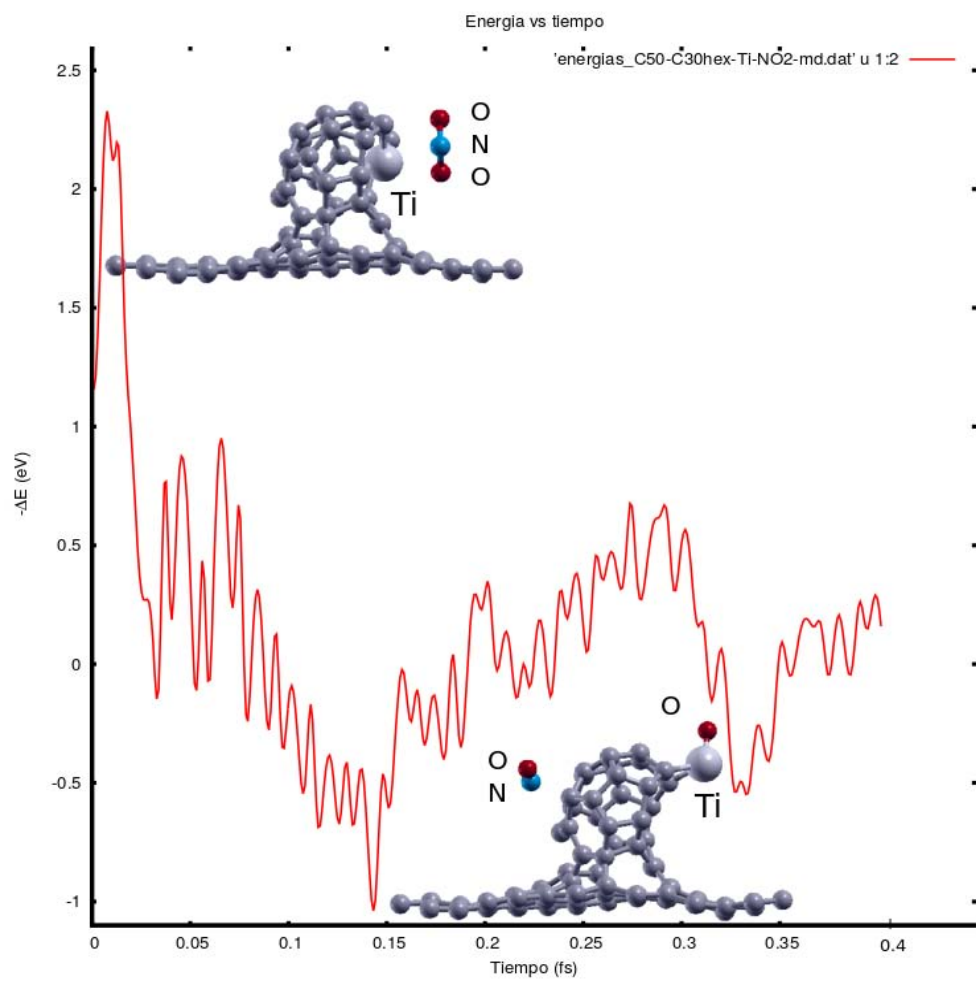


Imagen 24. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema  $C_{50} - C_{30}$  con Titanio y  $NO_2$ , 422 ciclos.

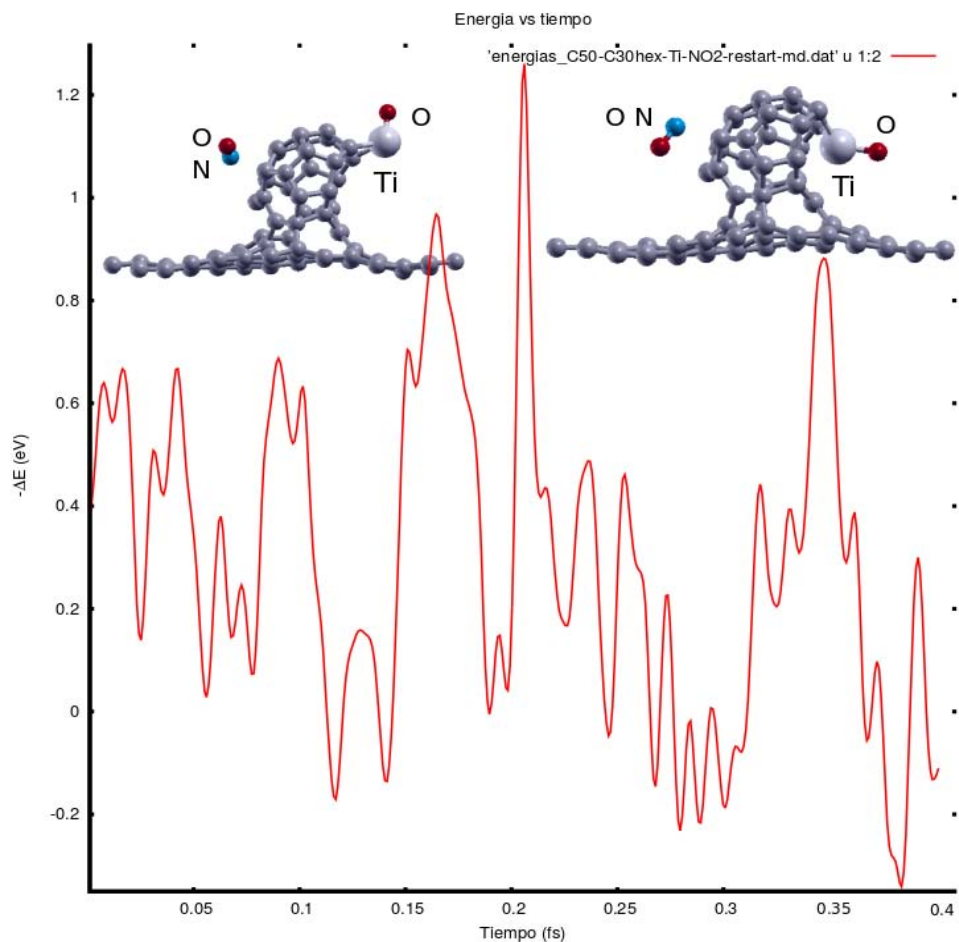


Imagen 25. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema  $C_{50} - C_{30}$  con Titanio y  $NO_2$ , 418 ciclos.

En la dinámica molecular del sistema que contiene un átomo de titanio, se tiene que la molécula de  $NO_2$  se separa en  $NO$  y  $O$ , de manera que queda adsorbido un átomo de oxígeno, la energía de adsorción correspondiente es de -1.03 eV. El átomo de oxígeno se quimisorbe, el átomo de titanio cambia de posición para formar el enlace debido a la quimisorción con el átomo de oxígeno mientras que la molécula de  $NO_2$  se aleja de la superficie.

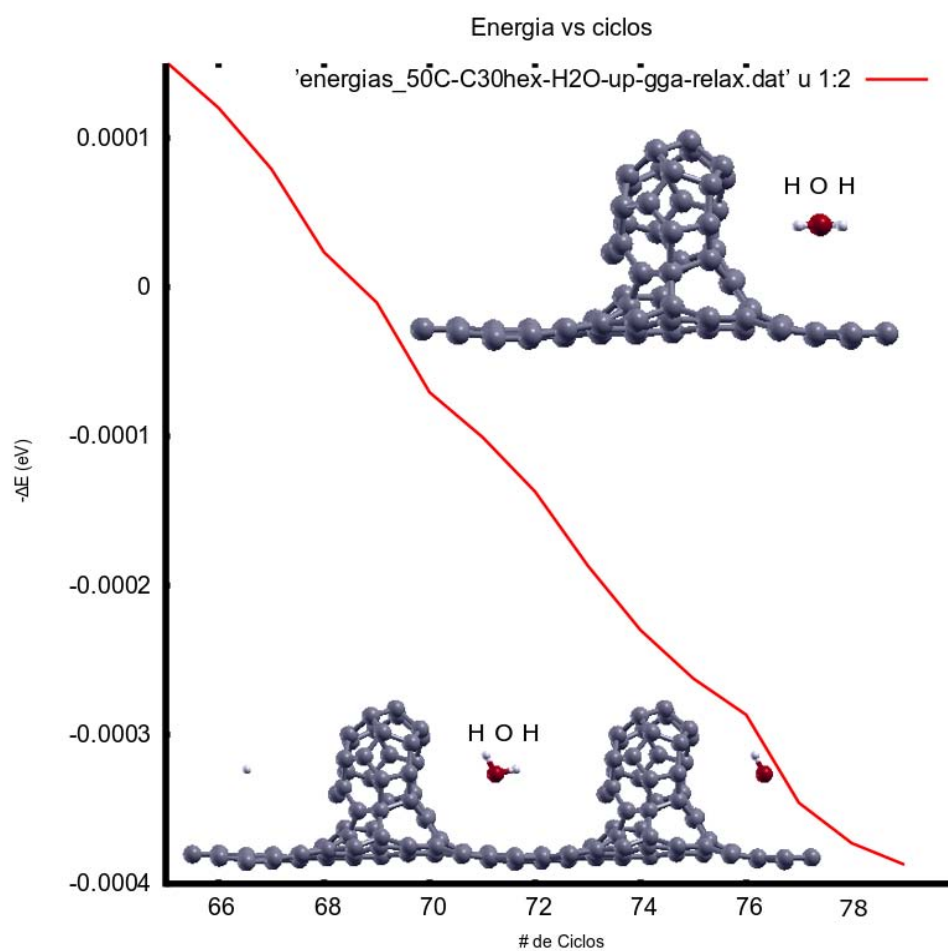


Imagen 26. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - H_2O$  en interacción en la parte frontal de la superficie de carbono.

La molécula de agua con la superficie de carbono alcanza por medio de la optimización geométrica una energía de adsorción de  $\Delta E = -0,054 eV$ , lo que indica que la interacción que tiene es débil.

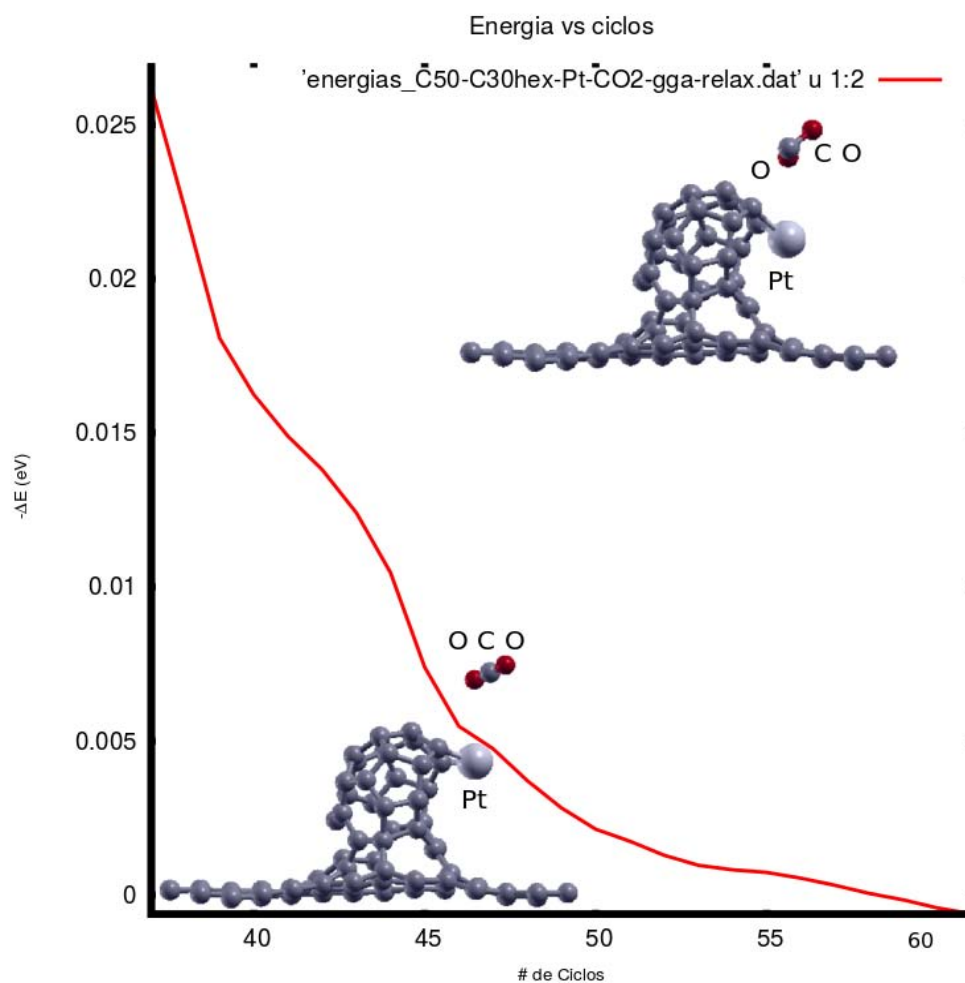


Imagen 27. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50}-C_{30}-Pt-CO_2$  en interacción en la parte superior de la superficie de carbono.

La molécula de  $CO_2$  se aleja hasta una distancia de  $3,77 \text{ \AA}$ , inicialmente se encontraba a una distancia de  $3,75 \text{ \AA}$  de la superficie formada por  $C_{50}-C_{30}-Pt$ . La configuración final de la molécula de  $CO_2$  por medio de este cálculo de optimización energética, es completamente distinta a la configuración inicial pues los enlaces cambian de  $1,34 \text{ \AA}$  a  $1,18 \text{ \AA}$  (en referencia a la distancia  $C-O$ ). El ángulo de la molécula pasa de  $179,8^\circ$  a  $71,60^\circ$  (medido a partir del átomo de carbono), aunque el átomo de titanio modifica su posición inicial, no se adsorbe.

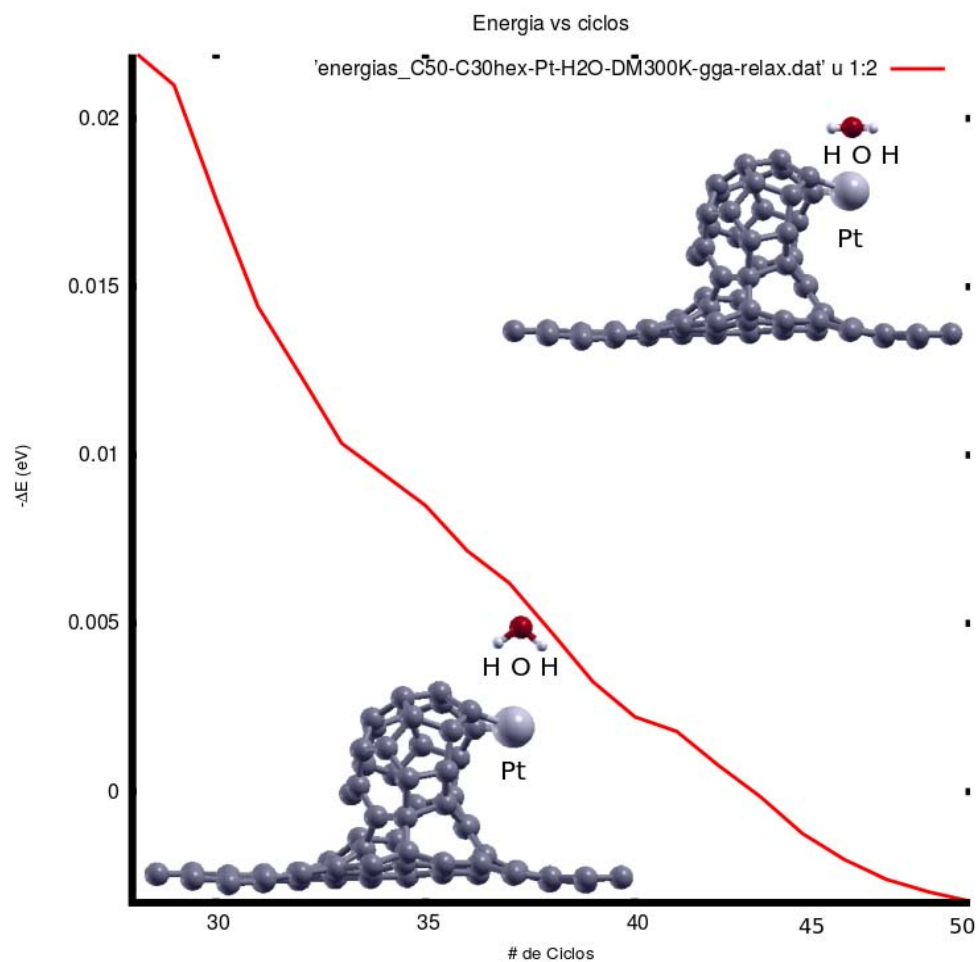


Imagen 28. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Pt - H_2O$  en dinámica molecular a 300K

Durante la interacción de la molécula de agua, por medio de la relajación geométrica, debido a la superficie formada por  $C_{50} - C_{30} - Pt$ , la molécula de agua no se fisisorbe y se aleja hasta una distancia de  $3,60 \text{ \AA}$  del átomo de platino, inicialmente se encontraba a  $2,5 \text{ \AA}$ .

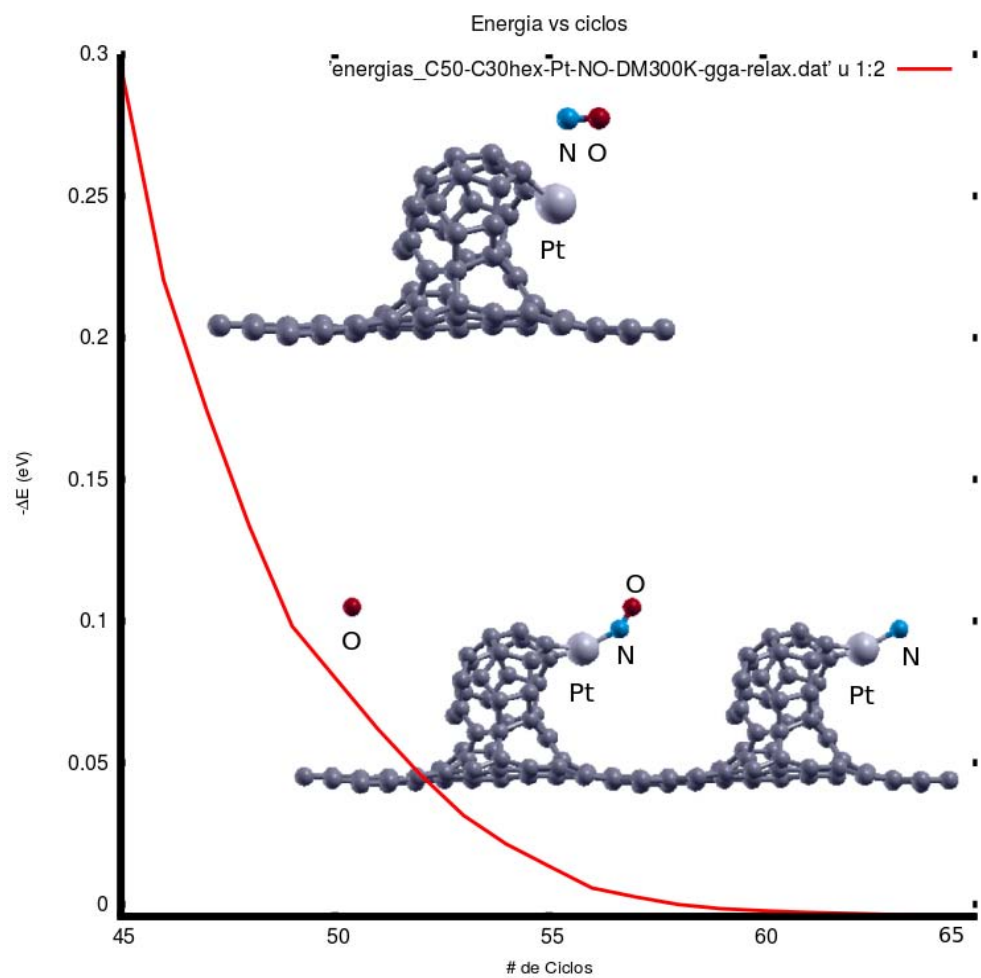


Imagen 29. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Pt - NO$  en interacción en la parte frontal de la superficie de carbono.

En la dinámica molecular, la molécula de NO se quimisorbe a la superficie de carbono, por medio del átomo de platino, la energía de adsorción resultante es  $\Delta E = -4,27 eV$ .

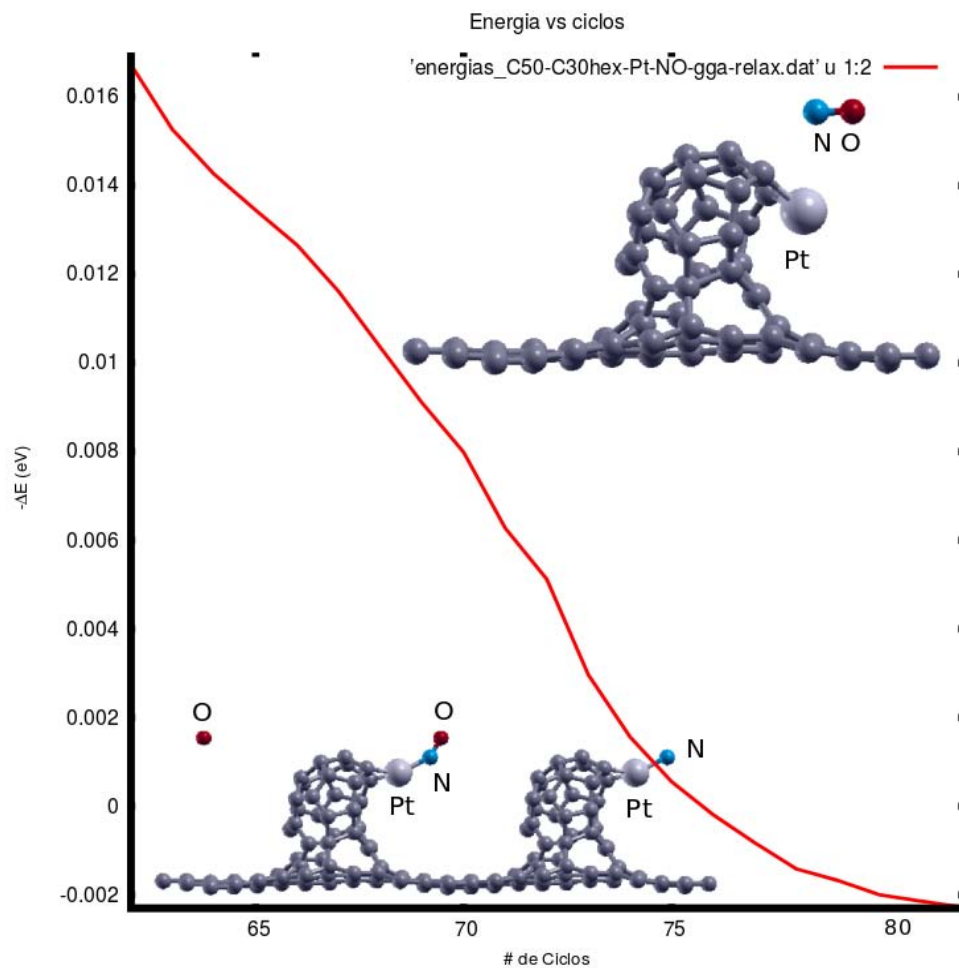


Imagen 30. Gráfica de adsorción en el sistema  $C_{50} - C_{30} - Pt - NO$ .

El resultado anterior, coincide con el primer resultado tomado por la relajación geométrica del sistema, en donde se muestra una energía de adsorción de  $\Delta E = -4,28 eV$

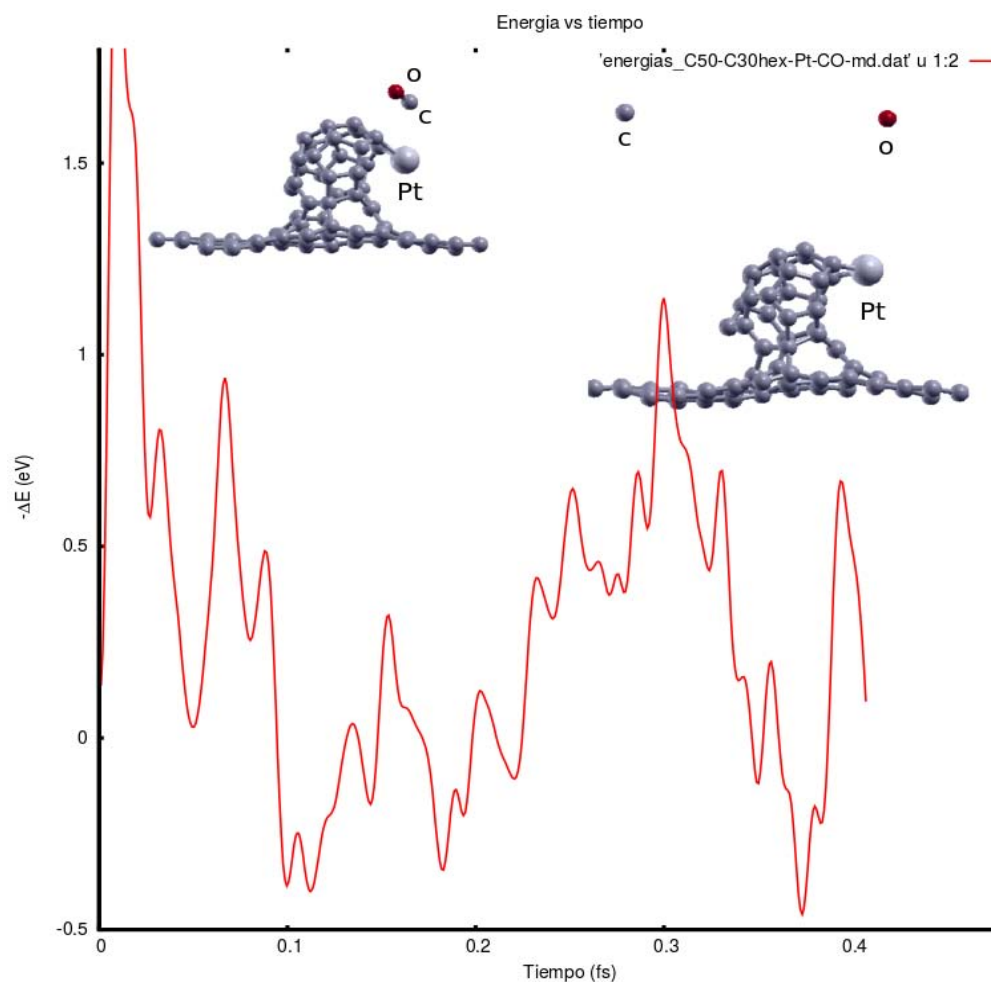


Imagen 31. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema  $C_{50} - C_{30}$  con platino y CO, 454 ciclos.

Se observa que bajo la dinámica molecular a 300 K, la molécula de CO se aleja del sistema y aunque el platino tiene una ligera atracción a ella, no es suficientemente fuerte y por lo tanto no se adsorbe.



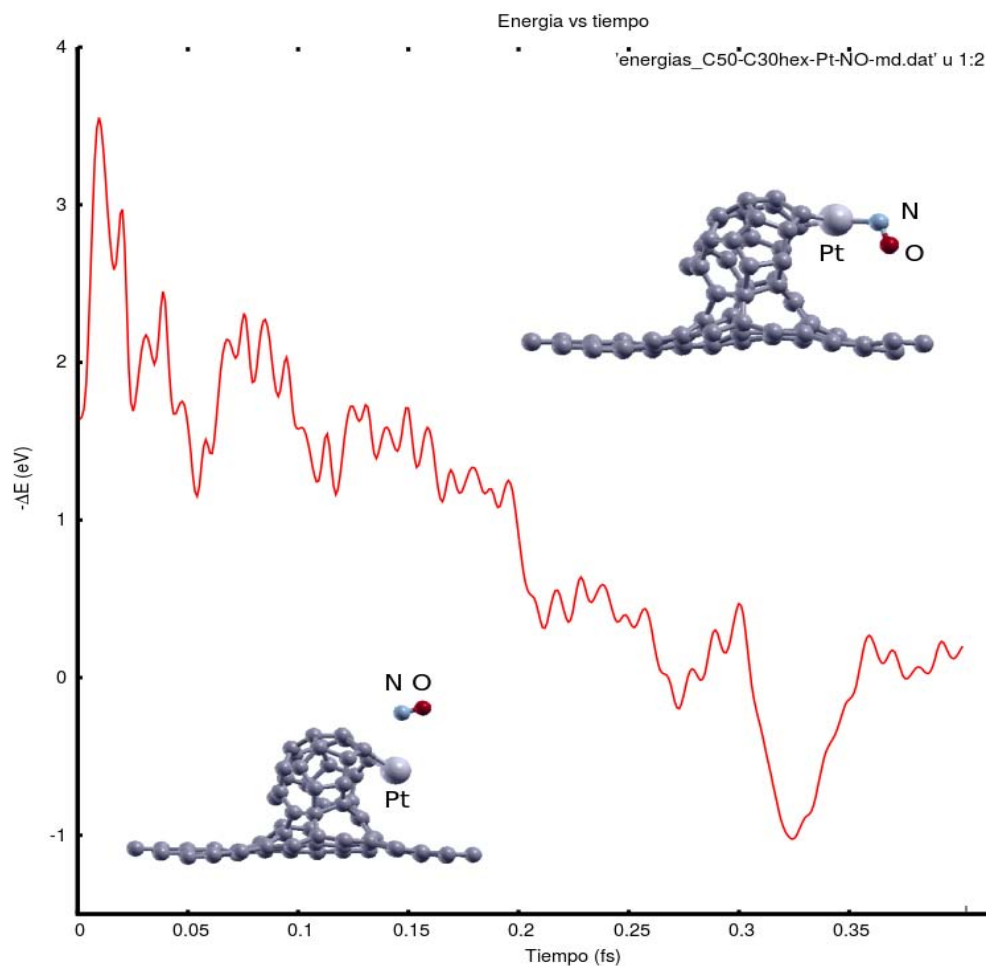


Imagen 32. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema  $C_{50} - C_{30}$  con platino y NO, 432 ciclos.

En la parte superior de la gráfica se puede observar la configuración final de la molécula de NO en interacción con la superficie  $C_{50}-C_{30}$  y platino, la dinámica molecular a 300 K muestra que la molécula de NO se adsorbe sobre el sistema. La energía de adsorción correspondiente es de -1.02 eV, por lo que se trata de una quimisorción del NO.

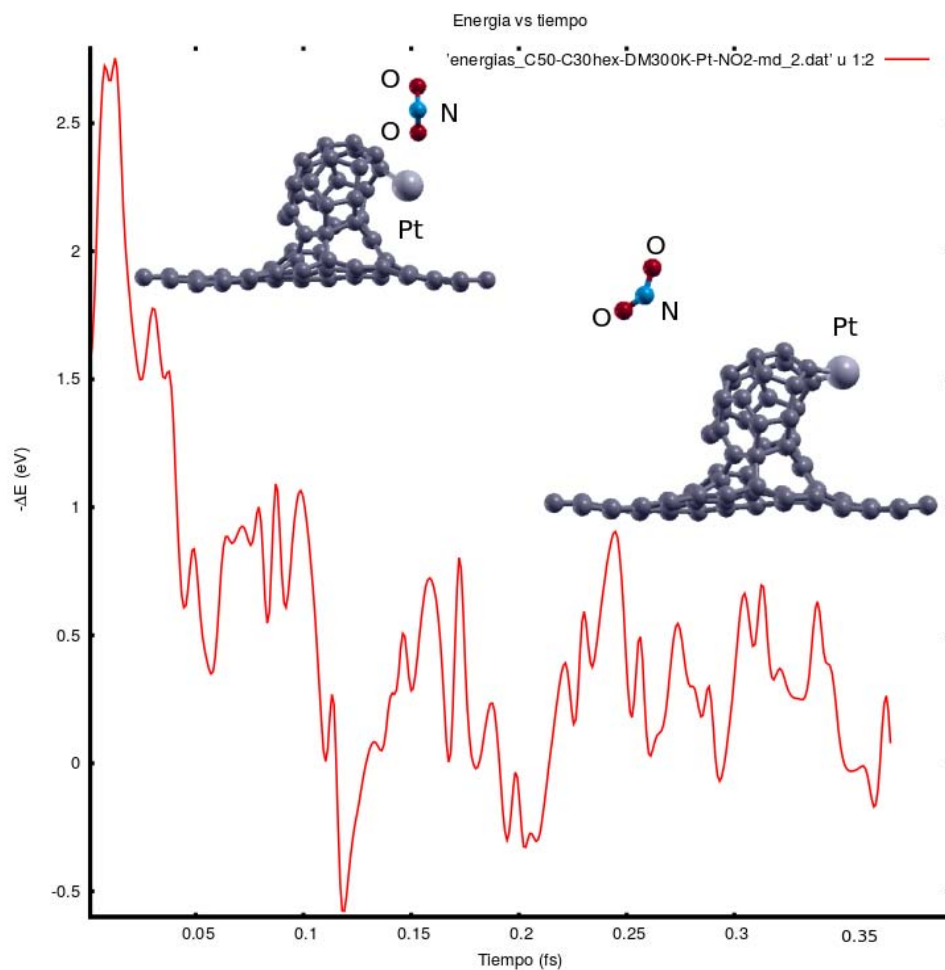


Imagen 33. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema  $\text{C}_{50} - \text{C}_{30}$  con platino y  $\text{NO}_2$ , 385 ciclos.

En la gráfica anterior puede observarse que durante la dinámica molecular, la molécula de dióxido de nitrógeno se aleja de la superficie de carbono y cambia su ángulo inicial, el átomo de platino cambia de posición para enlazarse con dos átomos de carbono en lugar de sólo uno, como inicialmente se tenía.

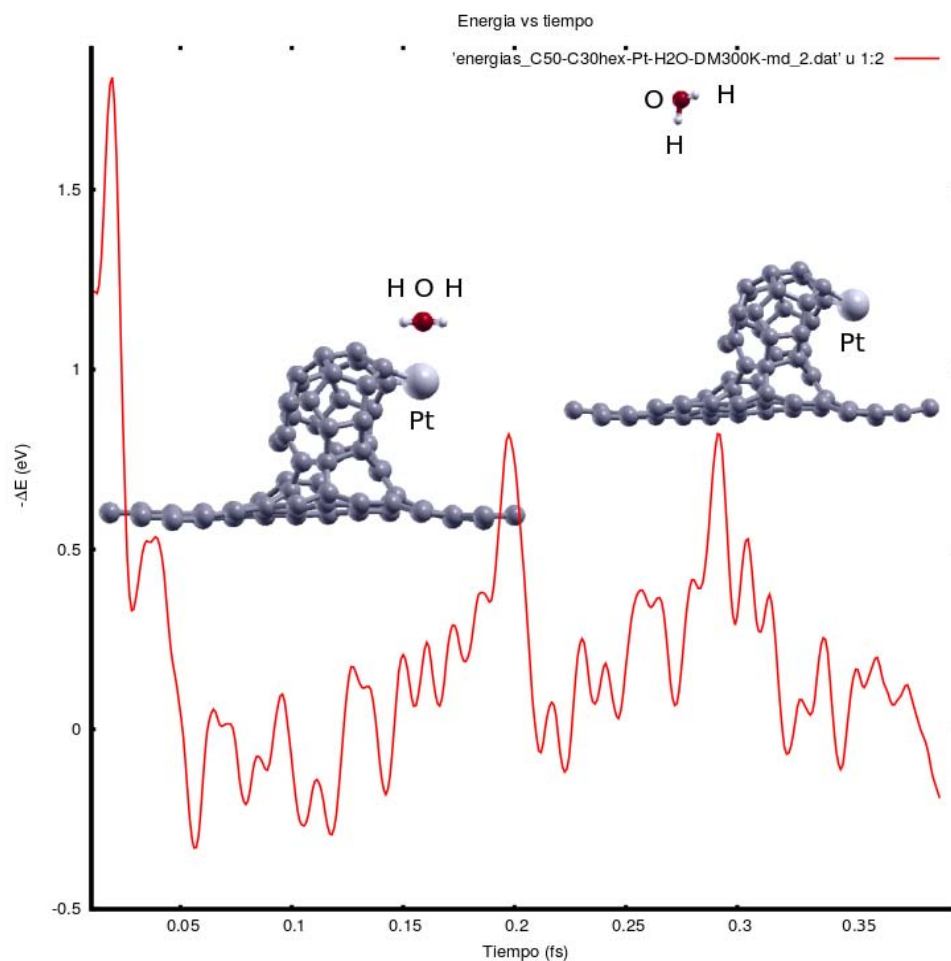


Imagen 34. Gráfica de adsorción, Dinámica Molecular en sistema  $C_{50} - C_{30}$  con platino y  $H_2O$ , 404 ciclos.

En la parte superior de la gráfica se observa que la molécula de agua por medio de la dinámica molecular, no interactúa con la superficie de carbono a modo de formar algún enlace, la molécula se aleja completamente y no se adsorbe.

## 7. Conclusiones

Por medio de la optimización energética, la molécula de agua se fisorbe a la superficie de carbono en el caso del litio con una energía de  $\Delta E = -0,07 \text{ eV}$ , mientras que en el caso del titanio, se quimisorbe (con una energía de adsorción  $\Delta E = -2,89 \text{ eV}$ ), por lo que el titanio es óptimo para adsorber agua. Sin embargo con cálculos de dinámica molecular a 300 K, solo se adsorbe en el caso del litio.

Con la superficie de carbono y el litio, por medio de la optimización geométrica y colocando dos moléculas de agua, el átomo de litio rompe su enlace con la estructura de carbono y se une a una de las moléculas de agua.

En la optimización geométrica, la molécula de CO se fisorbe sólo en el caso del titanio (con una energía de adsorción es de  $\Delta E = -0,077 \text{ eV}$ ). Mediante la dinámica molecular a 300 K, se predice que la molécula de CO se adsorbe únicamente en el caso del litio.

Por medio de la optimización energética, la molécula de  $CO_2$  se fisorbe sobre la superficie de carbono (con una energía de  $\Delta E = -0,77 \text{ eV}$ ).

En los cálculos de relajación molecular, la molécula de NO, se fisorbe en el caso del titanio (con una energía de  $\Delta E = -0,401 \text{ eV}$ ) y con el átomo de platino se quimisorbe (con una energía de adsorción  $\Delta E = -4,28 \text{ eV}$ ), por lo que, el platino es óptimo para atrapar NO. Mediante la dinámica molecular a 300 K, la molécula de NO sólo se adsorbe en el caso del platino (con una energía de adsorción de  $\Delta E = -1,02 \text{ eV}$ ).

Para la molécula de  $NO_2$ , mediante los cálculos de relajación geométrica se adsorbe únicamente en el caso del litio y actúa a su vez como removedor de litio ( la energía de adsorción es  $\Delta E = -0,163 eV$ ).

Por medio de los cálculos de dinámica molecular a 300 K, la molécula de  $NO_2$  se fisisorbe por medio de un átomo de oxígeno (la energía de adsorción es de  $\Delta E = -0,70 eV$ ). En el caso del titanio, la molécula de  $NO_2$  se quimisorbe (con una energía de  $\Delta E = -1,03 eV$ ).

## 8. Apéndice A

# Demostración de los Teoremas de Kohn-Sham

I- La densidad electrónica determina unívocamente el potencial externo, y por lo tanto la energía y todas las propiedades del sistema

Demostración:

Supongamos que dos potenciales distintos  $U(r)$  y  $U'(r)$  producen la misma densidad  $\rho_0$ .

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + U(r)$$

$$\implies H | \psi \rangle = E_0 | \psi \rangle$$

y

$$\hat{H}' = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + U'(r)$$

$$\implies H' | \psi' \rangle = E'_0 | \psi' \rangle$$

y

$$\int \dots \int | \psi |^2 dr_2 \dots dr_N = \int \dots \int | \psi' |^2 dr_2 \dots dr_N = \rho_0(r)$$

Por el principio variacional

$$E_0 \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (33)$$

Entonces

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle &= \langle \psi' | U(r) - U'(r) | \psi' \rangle \\ &= \int [U(r) - U'(r)] |\psi'|^2 dr \\ &= \int [U(r) - U'(r)] \rho_0(r) dr \end{aligned}$$

De la ecuación (33)

$$E_0 < E'_0 + \int [U(r) - U'(r)] \rho_0(r) dr \quad (34)$$

Análogamente

$$\begin{aligned} E'_0 \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle \\ \implies E'_0 < E_0 + \int [U'(r) - U(r)] \rho_0(r) dr \end{aligned} \quad (35)$$

Sumando (34) y (35)

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Por tanto, no puede haber dos potenciales externos que proporcionen la misma densidad

electrónica o, en otras palabras, la densidad electrónica del estado fundamental determina unívocamente el potencial externo.

$$\therefore \rho_0(r) \iff U_{ext}(r) \Rightarrow \rho_0(r) \iff E_0$$

## TEOREMA II

El funcional de la densidad  $E[\rho]$  toma un valor mínimo  $E$  para  $\rho = \rho_0$ .

Para una densidad  $\rho'(r)$  tal que,  $\rho'(r) > 0$  y  $\int \rho'(r)dr = N \implies E_0 \leq E[\rho'(r)]$

La densidad  $\rho'$  determina un potencial  $U$  y con esto, un hamiltoniano y una función de onda. Sea  $H$  el hamiltoniano de  $U(r)$  con energía  $E$ , como  $\psi$  no es una eigenfunción de  $H$ , se tiene:

$$\rho'(r) \iff H' \iff \psi'_0$$

Entonces

$$H' | \psi' \rangle = E'_0 | \psi' \rangle$$

Y

$$\rho(r) \iff H \iff \psi_0$$

Entonces

$$H | \psi \rangle = E_0 | \psi \rangle$$



Entonces, dada la condición inicial

$$E_0 = E[\rho] = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \langle \psi' | H | \psi' \rangle = E[\rho'] .$$

## 9. Apéndice B

# Quantum Espresso y NES

Quantum Espresso es un conjunto integrado de aplicaciones para el cálculo de la estructura electrónica y modelización de materiales en la nanoescala. Está basado en la teoría del funcional de la densidad, ondas planas y el uso de pseudopotenciales. Los códigos de estructura electrónica han sido desarrollados por algunos de los autores originales de los nuevos algoritmos de estructura electrónica y han sido aplicados en los últimos años por grupos líderes de modelado de materiales en todo el mundo.

La base de los códigos está escrita en Fortran-90, C y Fortran-77 con condiciones de frontera periódicas, lo que permite manejar sistemas cristalinos infinitos. Además, los sistemas finitos se pueden considerar usando superceldas. La innovación y la eficiencia son el principal objetivo, con especial referencia a las arquitecturas masivas en paralelo.

Quantum Espresso ha evolucionando hacia una distribución de códigos independientes e interoperables con la imagen de un proyecto de código abierto, que permite a los investigadores activos en el campo de los cálculos de estructura electrónica participar en el proyecto aportando sus propios códigos e implementando sus propias ideas en los códigos que ya existen.

Entre los cálculos básicos y simulaciones que pueden realizarse son:

- Cálculos de los orbitales de Kohn-Sham y las energías para sistemas aislados o extendidos periódicamente, así como las energías correspondientes al estado base.

- Optimización estructural completa de los grados de libertad microscópicos (coordenadas atómicas) y macroscópicos (celda unitaria) usando fuerzas de Hellmann-Feynman y estrés.

- Estados base para sistemas magnéticos o espín-polarizados, incluyendo espín-órbita acoplados y magnetismo no-colinear.

- Dinámica molecular (MD) ab initio, usando el Lagrangiano Car-Parrinello o las fuerzas de Hellman-Feynman calculadas sobre la superficie de Born-Oppenheimer (BO) en una diversidad de ensembles termodinámicos.

- Teoría de la perturbación de la densidad del funcional (DFPT) para calcular segundas y terceras derivadas de la energía total en cualquier logitud de onda arbitraria

## NES (MIZTLI)

El sistema HP Cluster Platform 3000SL Miztli es una supercomputadora con una capacidad de procesamiento de 118 TFlop/s (118 billones de operaciones aritméticas por segundo). Cuenta con 5312 núcleos de procesamiento Intel E5-2670, 16 tarjetas NVIDIA 2090, una memoria RAM total de 15000 Gbytes y un sistema de almacenamiento masivo de 750 Terabytes

## 10. Apéndice C

# Programa Ejemplo (Dinámica Molecular)

Se presenta a continuación, un ejemplo para un cálculo de dinámica molecular

En esta sección, se proporciona la información sobre el tipo de cálculo que se realiza, el nombre de la carpeta en la que se almacena y algunos criterios de convergencia.

```
&CONTROL  
calculation = 'md',  
prefix = 'C50-C30hex-Ti-CO-md',  
pseudo_dir = './',  
forc_conv_thr = 1.D-6,  
outdir = './tmp',  
tprnfor = .TRUE.,  
nstep = 2800,  
dt= 20.D0,  
wf_collect = .TRUE.,
```

En esta sección, se encuentra la información de la celda, el número de átomo, la cantidad de ondas planas y los tipos de átomos presentes.

```
/ &SYSTEM  
ibrav= 4,  
celldm(1)=23.5948,
```

```
celldm(3)=2.7269,  
nat=77,  
ntyp= 3,  
ecutwfc =80.0,  
nosym=.TRUE.,  
occupations='smearing',  
smearing='methfessel-paxton',  
degauss=0.06D0,
```

Esta sección corresponde al método y criterio de convergencia.

```
/ &ELECTRONS  
diagonalization='david',  
mixing_mode = 'plain',  
mixing_beta = 0.3,  
conv_thr = 1.0d-6,  
electron_maxstep= 2000,
```

En esta sección, se encuentran los detalles de la dinámica molecular que se calcula, es decir, de la temperatura.

```
/ &IONS  
pot_extrapolation = 'second_order',  
wfc_extrapolation = 'second_order',  
ion_temperature='rescaling',  
tempw=300,  
tolp = 20,
```

Se presentan enseguida los tipos de átomos con su correspondiente masa atómica y el pseudopotencial que le corresponde.

```
/ ATOMIC_SPECIES
C 12.00 C.pbe-hgh.UPF
Ti 47.87 Ti.pbe-sp-hgh.UPF
O 15.99 O.pbe-hgh.UPF
```

Se presentan las posiciones de los átomos, las columnas corresponden a las posiciones en el eje X, Y y Z, respectivamente y las posiciones se presentan en Angstroms.

```
ATOMIC_POSITIONS { angstrom }
C 0.104114 1.032231 1.240968
C 2.576768 0.996666 1.561835
C 1.339961 1.765507 1.429433
C 1.295798 3.251377 1.454969
C 3.824211 1.537945 2.057534
C -1.147404 3.189176 1.028708
C 0.060240 3.938097 1.187727
C -2.413198 5.356214 0.919473
C 0.02017 5.400688 1.217370
C -1.195032 6.106579 0.956814
C -1.202244 7.547425 0.988881
C 1.133014 6.182552 1.606379
C -3.672469 7.521131 1.115176
C 0.032545 8.279286 1.050294
```

C -2.442517 8.262051 1.050980  
C 5.099742 0.998300 1.683859  
C 7.591108 1.032187 1.293904  
C 6.396582 1.733349 1.692464  
C 6.595980 3.155561 1.995074  
C 8.857436 1.729641 1.149936  
C 7.691416 3.887392 1.425168  
C 3.729149 7.534763 1.630537  
C 6.562814 6.054501 1.926350  
C 1.245034 7.562873 1.292996  
C 5.066165 8.193427 1.548781  
C 2.523458 8.256934 1.279578  
C -4.924052 9.666762 1.254509  
C -3.674958 10.394732 1.276477  
C -2.424153 9.698053 1.187580  
C -1.171180 10.426664 1.249271  
C 0.065327 9.715168 1.102226  
C 1.324119 10.411036 1.151377  
C 2.567897 9.678802 1.147687  
C 3.839687 10.373171 1.179457  
C 5.076993 9.638263 1.308133  
C 6.323150 10.385037 1.277940  
C 6.349252 7.490352 1.611692  
C 7.560532 8.220382 1.292890  
C 7.671393 5.330618 1.380907  
C 8.844465 6.076882 1.046095  
C 8.880729 3.165954 1.101636

C 10.096656 3.907973 0.959318  
C 10.100246 1.002414 1.101441  
C 11.341541 1.740603 1.098633  
C 6.050924 3.259915 7.121843  
C 5.274208 2.238302 6.474129  
C 6.284705 6.003540 6.475595  
C 5.142469 5.570455 7.325795  
C 5.021719 4.184624 7.655411  
C 3.688987 3.567739 7.513251  
C 3.890154 2.308012 6.906494  
C 5.091860 2.076472 4.998151  
C 3.715975 1.649218 4.682971  
C 2.991706 2.160906 5.774603  
C 2.207722 3.370469 5.698653  
C 2.600920 4.239565 6.786356  
C 2.709773 5.617646 6.497513  
C 3.918847 6.287874 6.903663  
C 4.280877 7.194618 5.869455  
C 5.602538 6.720023 5.424922  
C 3.460608 6.378054 2.422360  
C 4.075213 6.624766 3.704476  
C 5.358618 6.250593 4.047949  
C 5.906558 3.887560 3.028164  
C 2.302135 4.055468 2.093396  
C 2.156234 5.545385 2.481787  
C 3.327742 7.143346 4.821548  
C 2.319233 6.161182 5.152623



```
C 1.832189 5.335158 4.107104
C 2.054515 3.953483 4.404708
C 2.690618 3.380393 3.286569
C 3.701996 2.354053 3.321643
C 5.066529 2.978603 3.875177
C 5.944191 5.347487 3.001860
Ti 6.070852 4.343740 5.535068
O 8.165866 4.415360 6.449161
C 9.017785 4.972916 5.923736
```

Finalmente, se presentan los puntos en el espacio K

```
K_POINTS { automatic }
```

```
4 4 4 0 0 0
```

## Referencias

- [1] David S. Sholl, Janice A. Steckel. Density Functional Theory (1st ed.). Hoboken, New Jersey: Jhon Wiley; 2009
- [2] A. Szabo and N.S. Ostlund Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory McMillan, New York; 1982
- [3] Ab initio and DFT investigations of intramolecular hydrogen bonding in 1,2-ethanediol, G. Csonka, N. Ahn, J. G. Ángyán and I. G. Csizmadia Chem. Phys. Lett. 245 129-135; 1995.
- [4] Andrea dal Corso, Alfredo Pasquarello, Alfonso Baldereschi. Generalized-gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids. Physical Review . 1996;53 (0163-1829).
- [5] Kieron Burke, John P Perdew, Mathias Ernzerhof. Why the Generalized Gradient Approximation Works and How to Go Beyond It. 1997; 61(287-293).
- [6] M.S. Dresselhaus, G Dresselhaus, P. C. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. (1st ed.). Estados Unidos de América; 1995 .
- [7] Kei kurotobi, Yasujiro murata. A single molecule of water encapsulated in fullerene  $C_{60}$ . Science 333,613 (101126); 2011.
- [8] Eduardo Rangel, Gregorio Ruiz-Chavarría, L. F. Magaña. Water molecule adsorption on a titanium-graphene system with high metal coverage. Carbon. 527-544; 47(101016);2008.
- [9] Roger Taylor, Jonathan P Hare, Ala'ak Abdul-Sada, Harold W Kroto. Isolation, separation and characterisation of the C60 and C70 The third form of Carbon. J Chem Soc. 1990;4720(101039/C39900001423): 1423-1425.

- [10] Martin Fuchs, Mathias Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electric structure calculations of poly-atomic systems using density functional theory. *Computer Physics Communications*. 1998;199(0010-4655): 67-98.
- [11] Norman Weik, Johannes Schindler, Soumya Bera, Gemma C Solomon, Frerdinand Evers. Graphene with vacancies: Supernumerary zero modes. *Physical Review*. 94: 1423-1425. 2016.
- [12] Peter Schwerdtfeger. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *ChemPhysChem*. 12: 3143-3155. 2011
- [13] Adriano Santana, Andrei M Popov, Elena Bichoutskaia. Stability and dynamics of vacancy in graphene flakes: Edge effects. *Chemical Physics Letters*. 2013;557(0009-2614): 80-87.
- [14] P. J. Crutzen. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quart J. R. Met. Soc.* 1970, 96 pp. 320-325.
- [15] Jennifer A. Logan. Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets. *Journal and Geophysical Research*. 88, 785-807.
- [16] Paulo Artaxo, Terje Berntsen, RIchard Betts. Changes in atmospheric constituents and radiative forcing. 137-153. 2007
- [17] Axel Grob. *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*. Springer, 2009.
- [18] Jeffrey C. Grossman, Lubos Mitas, and Krishnan Raghavachari. Structure and stability of molecular carbon: Importance of electron correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3870-3873, Nov 1995.
- [19] Sho ichi Iwamatsu, Christopher M. Stanisky, R. James Cross, Martin Saunders, Naomi Mizorogi, Shigeru Nagase, and Shizuaki Murata. Carbon Monoxide Inside an Open-Cage Fullerene. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(32):5337-5340, 2006.

- [20] Paul H. Matter, Ling Zhang, Umit S. Ozkan. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Catalysis*. 239:83-96. 2016.
- [21] Walter A Harrison. *Electronic structure and the properties of solids: The physics of the chemical bond*. Courier Dover Publications. 2012.
- [22] Koichi Komatsu, Michihisa Murata, and Yasujiro Murata. Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene  $C_{60}$  by organic synthesis. *Science*. 307(5707): 238–240, 2005.
- [23] Javad Beheshtian a, Mohammad Kamfiroozi b, Zargham Bagheri c, Ali Ahmadi d. Theoretical study of hydrogen adsorption on the  $B_{12}P_{12}$  fullerene-like nanocluster. *Computational Material Science*. 54:115–118. 2012.
- [24] James A. Elliott & Yasushi Shibuta. A semi-empirical molecular orbital study of freestanding and fullerene-encapsulated Mo nanoclusters. *Molecular Simulation*. 34:891-903. 2008.
- [25] Martin Pumera, Adriano Ambrosi and Elaine Lay Khim Chang. Impurities in graphenes and carbon nanotubes and their influence on the redox properties. *Chemical Science*-3:12:3333-3544. 2012.
- [26] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15–50, 1996.
- [27] M. Thommes. *Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials*. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(7):1059–1073, 2010.
- [28] Andrzej Sygula and Peter W. Rabideau. The First Non-Pyrolytic Synthesis of a Semibuckminsterfullerene. *Journal of the American Chemical Society*, 120(48):12666–12667, 1998.

- [29] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [30] Alexander I. Melker. Fullerenes and nanotubes: Molecular dynamics study. *Proc. SPIE*, 5400:54–64, 2004.
- [31] A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, and E. J. Bottani. Physical Adsorption of Ar and  $CO_2$  on  $C_{60}$  Fullerene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(1):135–139, 2001.
- [32] Sho-ichi Iwamatsu, Takashi Uozaki, Kaoru Kobayashi, Suyong Re, Shigeru Nagase, and Shizuaki Murata. A bowl-shaped fullerene encapsulates a water into the cage. *Journal of the American Chemical Society*, 126(9) :2668–2669, 2004. PMID: 14995161.
- [33] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum
- [34] F. Tournus and J. C. Charlie. Ab initio study of benzene adsorption on carbon nanotubes. *Physical Review B*. 71: 16542-1,16542-8. 2005
- [35] K. Tada, S. Furuya and K. Watanabe. Ab initio study of hydrogen adsorption to single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*. 63: 155405-1, 155405-4. 2001.
- [36] D. B. Cook and R. Mc Weeny. Approximation Methods for all-electron calculations. The Formaldehyde Molecule. *Chemical Physics Letter*. 1:588-590. 1968

- [37] J.C. Boettger. All electron full potential calculation of the electronic band structure, elastic constants, and equation of state for graphite. *Physical Review B*. 55:17:11203-11013. 1997
- [38] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Barone, M. Calandra, N. Caronni, M. Carnimeo, R. de Gennaro, G. Fratesi, S. Giustolisi, M. J. Van de Kerkhof, A. Liguori, M. Matrangola, S. M. Moos, A. Nestor, D. A. Papa, M. Pavanello, E. Perin, L. Ricciardulli, T. Rothbarth, S. Sestini, A. Terras, A. Trivelpiece, A. Vozzi, and M. Wu. Exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 26:1-25. 2014
- [39] Perla Balbuena, Jorge Seminario. *Molecular Dynamics from Classical to Quantum Methods*. Elsevier Science. April de 1999.
- [40] Bruce M. Prince. A DFT investigation of substituent effects on carbon dioxide fixation: by a low coordinate cobalt (I) complex. *Computational and Theoretical Chemistry*. 1122: 1-8. 2017
- [41] A. Reza Nekoi, Sanaz Haghgoo. Theoretical study on azafullerene structures with many N-N connections, having an opening cavity. *Computational and Theoretical Chemistry*. 1121: 35-43. 2017
- [42] Gamity K. F., Bennett J. W., Rabe K. M., Vanderbilt D. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Computational Materials Science*. 81:446-452. 2014
- [43] Ephraim M. Kiarri, Krishna K. Govender, Patrick G. Ndung'u, Penny P. Govender. A DFT study on the effect of supporting titania on silica graphene epoxy graphene and carbon nanotubes- Interfacial properties and optical response. *Computational Condensed Matter*. 13:6-15. 2017
- [44] Uwe Burghaus. Surface chemistry of  $CO_2$  Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum. *Progress in Surface Science*. 89: 161-217. 2014
- [45] Liu X., Han Y., Evans J. W., Engstfeld A. K., Behn R. J., Tringides M. C., Hupab M., Lin H.Q., Huang L., Ho., K. M., Appy D., Thiel P. A., Wang C. Z. Growth morphology and properties of metal on graphene. *Progress in Surface Science*. 90:397-443. 2015

- [46] Frank Abi'd-Pedersen, Jens K Norskov. Mechanism for catalytic carbon nanofiber growth studied by ab initio density functional theory calculations. *Physical Review B*. 73: 115419. 2006
- [47] Alejandro Lugo Solis, Igor Vasiliev. Ab initio study of K adsorption on graphene and carbon nanotubes Role of long-range ionic forces. *Physical Review B*. 76: 25431. 2007
- [48] Jie Ma, Angelus Michaelides, Dario Alfè, Laurids Schimka, Georg Kresse, Enge Wang. Adsorption and diffusion of water on graphene from first principles. *Physical Review B*. 84: 033402. 2011
- [49] Chuanhung Jin, Haiping Lan, Kazo Suinaga, Lianmao Peng, Sumiu Lijima. Metal atom catalyzed enlargement of fullerenes. *Physical Review Letters* Vol. 101: 176102. 2008
- [50] Xiao Yan Zhu, Scung Mi Lec, Young Hie Lee, Thomas Frauenheim. Adsorption and desorption of an  $O_2$  Molecule on Carbon nanotubes. *Physical Review letters* Vol 85: 13: 2757-2760.. 2010
- [51] R. A. Trasca, M.W. Cole, T. Coffey, J. Krim. Gas adsorption on  $C_{60}$  monolayer. *Physical Review E*. 77:041603. 2008
- [52] K. Stokbro. Mixed Ultrasoft/norm-conserved pseudopotential scheme. *Physical Review B*. Vol 53: 11: 6868-6872. 1996
- [53] W. A. Al-Said, E. J. Walter. Optimized norm-conserving Hartree-Fock pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*. 77: 075115. 2008
- [54] R Askeland Donald and Pradeep P. Fulay. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Ed. Thomson Learning, Cuarta Edición. México DF., 2004.
- [55] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Rinehart and Winston, New York, 1976.

- [56] Walter Ashley Harrison. Pseudopotentials in the Theory of Metals, vol. 201. WA Benjamin New York, 1966.
- [57] Ira N Levine. Química cuántica. Pearson Educación, 2001.
- [58] A. D. Becke. Density-functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. Vol. 38. Physical Review A. Kingston Ontario, Canadá, 1998.