

# ***Estudio de las propiedades adsorbentes y disociantes de superficies catalíticas utilizando la Teoría de la Funcional de la Densidad***

Por

Juan Manuel Eugenio  
Ramírez de Arellano Niño Rincón

Tesis para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias (Física)



Director de Tesis:

Dr. Luis Fernando Magaña Solís

Comité Tutorial:

Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca  
Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy

México, 2012



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).




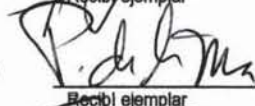
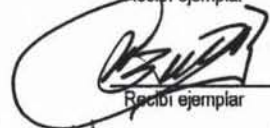
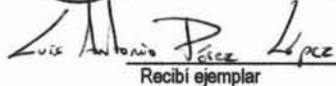

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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



posgrado en ciencias físicas  
unam

Estimado(a) Colega:

El Comité Académico del Posgrado en Ciencias Físicas en su sesión del 16 de enero del presente ha designado como Jurado del estudiante **JUAN MANUEL EUGENIO RAMÍREZ DE ARELLANO NIÑO RINCÓN** con número de cuenta **98075405**, para dictaminar si el trabajo desarrollado como tesis titulado: *"Estudio de las propiedades adsorbentes y disociantes de superficies catalíticas utilizando la teoría de la funcional de la densidad"*, dirigido por el Dr. Luis Fernando Magaña Solís, tiene los méritos para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Física) conforme al plan de estudios 5057.

<b>Propietario:</b>	Dra. Alicia Oliver Gutiérrez		02/02/2012
		Recibi ejemplar	fecha
<b>Propietario:</b>	Dr. Jacques Soullard Saintrais		26/01/2012
		Recibi ejemplar	fecha
<b>Propietario:</b>	Dr. Luis Fernando Magaña Solís		31/I/2012
		Recibi ejemplar	fecha
<b>Propietario:</b>	Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy		31/I/2012
		Recibi ejemplar	fecha
<b>Propietario:</b>	Dr. Arturo Zúñiga Segundo		3/II/2012.
		Recibi ejemplar	fecha
<b>Suplente:</b>	Dr. Luis Antonio Pérez López		26/01/2012
		Recibi ejemplar	fecha
<b>Suplente:</b>	Dr. Rubén Santamaría Ortiz		30/ENE/2012
		Recibi ejemplar	fecha

Atentamente.  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., a 24 de enero de 2012.  
El Coordinador del Posgrado en Ciencias Físicas

  
Dr. Rafael Pérez Pascual

# Estudio de las propiedades adsorbentes y disociantes de superficies catalíticas utilizando la Teoría de la Funcional de la Densidad

Por

Juan Manuel Eugenio Ramírez de Arellano Niño Rincón

Enviada al Instituto de Física UNAM  
en Junio, 2011, para obtener el  
título de  
Doctor en Ciencias

## Resumen

Utilizando la teoría de la funcional de la densidad (DFT) y el formalismo del pseudopotencial, se realizan cálculos de dinámica molecular a 300K para estudiar el comportamiento de la adsorción de distintas moléculas en hojas de nitruro de boro (BN) y nanotubos de carbono. Para el nanotubo de carbono, se encuentra estabilidad de adsorción de átomos de Li a 300K y presión atmosférica. La energía de adsorción fue de  $-0.4138$  eV por átomo de Li. Para el BN se estudió el efecto de las vacancias de N y B además del efecto que tiene sobre la adsorción de moléculas, el anclaje de átomos de carbono y titanio en las vacancias. Se estudiaron dos tipos de sistemas a 300K y presión atmosférica. El primero fue la molécula de ozono con una capa de 32 átomos de nitruro de boro prístina y la misma capa con una vacancia. También, en este sistema, estudiamos la interacción de la molécula de  $O_3$  con la capa de BN con un átomo de C anclado en la vacancia. La molécula de  $O_3$  no interactúa con la superficie prístina de BN. Se predice que la molécula de  $O_3$  es fisisorbida con una energía de adsorción baja, usando la aproximación LDA: No se predice adsorción cuando se utiliza la aproximación GGA. La molécula de ozono es siempre adsorbida en el BN con vacancia de N. Para el caso de CO y  $CO_2$  se halló que el BN contaminado con Ti substitucional en vacancias de B o N, quimisorbe tanto al CO como al  $CO_2$  sin importar su orientación inicial, a 300K y presión atmosférica. No se observa disociación del CO en ningún caso. Un estudio a 800K muestra que existe irreversibilidad en estos procesos. Solamente se presenta disociación del  $CO_2$  absorbido, en el caso en que la superficie de BN tiene un átomo de Ti ocupando una vacancia de N, a 300K y presión atmosférica.

Tutor de Tesis: Dr. Luis Fernando Magaña Solís

Grado: Investigador Titular "C" Departamento de Estado Sólido. Instituto de Física, UNAM

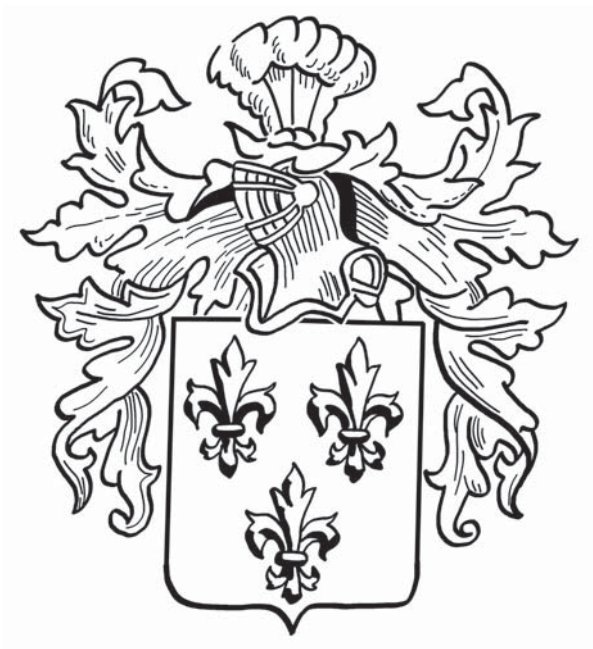
## Abstract

Using Density Functional Theory (DFT) and the pseudopotential formalism, we perform molecular dynamics simulations at 300K in order to study the possible adsorption of several molecules on boron nitride (BN) sheets and carbon nanotubes. For the carbon nanotube, adsorption of Li atoms at 300K and atmospheric pressure is found. The adsorption energy is found to be  $-0.4138$  eV for each Li atom. For the BN, we studied the effect of N and B vacancies on the adsorption of molecules. Additionally, we studied the effect of the decoration of carbon and titanium atoms in the vacancies, over the adsorption of molecules. Two different systems were studied at 300K and atmospheric pressure. The first one considered an ozone molecule and a sheet of boron nitride, with and without vacancies. Also, we studied the interaction between the  $O_3$  molecule and the BN sheet, with a C atom in place of one vacancy. No interaction between the  $O_3$  molecule and the BN sheet without vacancies is found. When a B vacancy is considered, it is found that the  $O_3$  molecule is physisorbed with a low value for the adsorption energy, within the LDA approximation. No adsorption is found when the GGA approximation is considered. The ozone molecule is always found to be adsorbed on the BN sheet with a N vacancy. For the CO and  $CO_2$ , it is found that the BN sheet, when a Ti atom is placed in the vacancy sites, there is chemisorption of the molecules considered, at 300K and atmospheric pressure. Their initial orientation has no influence over this result. There is no dissociation of the CO molecule in any of the cases considered. An study at 800K shows irreversibility of these results. When the BN sheet has a Ti atom in place of a N vacancy, it is found that the  $CO_2$  is dissociated, at 300K and atmospheric pressure.

## Dedicatoria

*Le dedico este trabajo a mi abuelita y a mi papá, que siempre estuvieron y siguen estando conmigo; espero que les guste y que les llegue una edición al cielo.*

*Juanito*





## Agradecimientos

*A mis Papos* Francisco Alfonso Ramírez de Arellano Tapia (+) y Maria Eugenia Niño Rincón, por ser tan buenos padres y darme con el ejemplo lo que mil libros nunca podrían dar. *A mis maestros* Al Dr. Fernando Magaña Solís, por su amistad, guía y consejo invaluable. Al Dr. Pablo de la Mora, al Dr. Rubén Santamaría y a mis compañeros Eduardo Rangel e Ivan Carrillo por su valiosa ayuda y enseñanza durante la elaboración de este trabajo; y en general a todos los profesores que tuve durante mis estudios de licenciatura y doctorado. *A mis amigos* en especial Paty, Wilchis y todos los amigos sinceros que he ido encontrando en el camino y han estado conmigo, muy queridos todos por mí. *A mis familiares* y *A mi esposa Elenita* con todo mi amor, por apoyarme siempre y enseñarme a ser mejor persona.

## Reconocimientos

El autor está agradecido con el Instituto de Física de la UNAM y con el equipo de la supercomputadora Kan Balam de la UNAM, por las facilidades computacionales prestadas.

Las gráficas de energía y DOS fueron generadas con el programa visualizador Xmgrace (C) Copyright 1991-1995 Paul J Turner; (C) Copyright 1996-2004 Grace Development Team. Las figuras tridimensionales de las celdas unitarias de los sistemas estudiados se generaron con el programa visualizador Xcrysden, copyright (c) 1996-2004 Anton Kokalj.

Este trabajo forma parte del proyecto In116903 y fue financiado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, mediante el Programa de Apoyo de Investigación e Innovación Tecnológica.

# Contenido

<b>Introducción</b>	<b>8</b>
<b>1. Marco Teórico</b>	<b>16</b>
1.1. Aproximación de Born Oppenheimer . . . . .	16
1.2. Función de onda multielectrónica . . . . .	17
1.3. La Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	19
1.3.1. El Formalismo HKS . . . . .	19
1.3.2. Las Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	21
1.3.3. La Aproximación Densidad Local (LDA) . . . . .	24
1.3.4. El Funcional del Gradiente Corregido (GGA) . . . . .	26
1.4. Pseudopotenciales . . . . .	27
1.4.1. El Formalismo del Pseudopotencial . . . . .	28
1.4.2. Pseudopotenciales Ab-Initio . . . . .	30
1.4.3. Potencial Hamann . . . . .	32
1.4.4. Potencial Troullier-Martins . . . . .	32
1.4.5. Pseudopotenciales Ultrasuaves . . . . .	33
1.5. Dinámica Molecular . . . . .	34
1.5.1. La temperatura en el cálculo de MD . . . . .	35
1.5.2. La presión en el cálculo de MD . . . . .	36
<b>2. Sistemas en estudio</b>	<b>37</b>
2.1. Moléculas . . . . .	37
2.1.1. Ozono ( $O_3$ ) . . . . .	37
2.1.2. Monóxido y Dióxido de Carbono, ( $CO$ y $CO_2$ ) . . . . .	38
2.2. Superficies sólidas . . . . .	38
2.2.1. Titanio y Carbono . . . . .	39
2.2.2. Nitruro de Boro . . . . .	39
2.3. Absorción de C en BN o sistemas parecidos . . . . .	40



2.4.	Absorción de O <sub>3</sub> en diversos sistemas . . . . .	42
2.5.	Absorción de CO y CO <sub>2</sub> en BN o sistemas parecidos . . . . .	42
<b>3.</b>	<b>Método y discusión</b>	<b>44</b>
3.1.	Elección de los pseudopotenciales . . . . .	44
3.1.1.	Pruebas de Relajación para los Pseudopotenciales . . . . .	47
3.2.	Interacción entre el BN prístino y moléculas de O <sub>3</sub> , CO y CO <sub>2</sub> (LDA) . . . . .	49
3.3.	Interacción entre BN con vacancia de B y una molécula de O <sub>3</sub> (LDA) . . . . .	51
3.4.	Interacción entre BN con vacancia de B y una molécula de O <sub>3</sub> (GGA) . . . . .	55
3.5.	Interacción entre BN con vacancia de B y una molécula de CO (LDA) . . . . .	58
3.6.	Interacción entre BN con vacancia de B y una molécula de CO <sub>2</sub> (LDA) . . . . .	60
3.7.	Interacción entre BN con vacancia de N y una molécula de O <sub>3</sub> (LDA) . . . . .	62
3.8.	Interacción entre BN con vacancia de N y una molécula de O <sub>3</sub> (GGA) . . . . .	66
3.9.	Interacción entre BN con vacancia de N y una molécula de CO (LDA) . . . . .	69
3.10.	Interacción entre BN con vacancia de N y una molécula de CO <sub>2</sub> (LDA) . . . . .	73
3.11.	Interacción entre BN con vacancia de B y un átomo de C (LDA) . . . . .	75
3.12.	Interacción entre BN con vacancia de B y un átomo de C (GGA) . . . . .	78
3.13.	Interacción entre BN con vacancia de N y un átomo de C (LDA) . . . . .	81
3.14.	Interacción entre BN con vacancia de N y un átomo de C (GGA) . . . . .	84
3.15.	Sistema BNsinB+C y molécula de O <sub>3</sub> (LDA) . . . . .	87
3.16.	Sistema BNsinB+C y molécula de O <sub>3</sub> (GGA) . . . . .	91
3.17.	Sistema BNsinN+C y molécula de O <sub>3</sub> (LDA) . . . . .	95
3.18.	Sistema BNsinN+C y molécula de O <sub>3</sub> (GGA) . . . . .	99
3.19.	Sistema BNsinB+C y molécula de CO (LDA) . . . . .	103
3.20.	Sistema BNsinN+C y molécula de CO (LDA) . . . . .	105
3.21.	Sistema BNsinB+C y molécula de CO <sub>2</sub> (LDA) . . . . .	107

3.22.	Sistema BNsinN+C y molécula de CO <sub>2</sub> (LDA)	109
3.23.	Adsorción de Ti en BN con vacancia de B (LDA)	111
3.24.	Adsorción de Ti en BN con vacancia de N (LDA)	114
3.25.	Sistema BNsinB+Ti y molécula de O <sub>3</sub> (LDA)	117
3.26.	Sistema BNsinN+Ti y molécula de O <sub>3</sub> (LDA)	119
3.27.	Sistema BNsinB+Ti y molécula de CO (LDA)	121
3.28.	Sistema BNsinN+Ti y molécula de CO (LDA)	127
3.29.	Sistema BNsinB+Ti y molécula de CO <sub>2</sub> (LDA)	135
3.30.	Sistema BNsinN+Ti y molécula de CO <sub>2</sub> (LDA)	141
3.31.	Interacción entre un átomo de Li y un nanotubo de Carbono (8,0) (LDA)	146
3.32.	Resumen	149
<b>4.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>152</b>
<b>A.</b>	<b>Densidades de Estados</b>	<b>156</b>
<b>B.</b>	<b>Cargas atómicas parciales</b>	<b>158</b>
B.1.	Clasificación de metodologías	158
B.2.	Análisis de población de Mulliken (1955)	160
B.3.	Análisis de población de Löwdin (1970)	161
<b>C.</b>	<b>Códigos utilizados</b>	<b>163</b>
C.1.	Paquete QE	163
C.1.1.	Programa 'ld1.x'	163
C.1.2.	Programa 'pw.x'	164
C.1.3.	Programas 'dos.x' y 'projwfc.x'	164
C.2.	Ejemplo de Archivo de entrada	165
<b>D.</b>	<b>Artículo 1</b>	<b>168</b>
<b>E.</b>	<b>Artículo 2</b>	<b>174</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>181</b>

# Introducción

El presente trabajo busca aportar nuevos conocimientos a los esfuerzos que, en recientes años, han realizado diversos grupos de investigación en instituciones públicas y privadas con el objeto de encontrar soluciones prácticas a los muy diversos problemas ambientales que nos aquejan mundialmente. De las distintas ramas de investigación que han atacado estos problemas, aquella en la que se incluye a este trabajo es la que utiliza las bondades de los recursos computacionales, para realizar estudios exhaustivos de las propiedades electrónicas y de adsorción de distintas moléculas contaminantes. Las simulaciones computacionales, específicamente los métodos de funcionales de la densidad y dinámica molecular, ofrecen ventajas variadas, como la capacidad de obtener conclusiones y elaborar predicciones sobre sistemas moleculares. Se obtienen resultados útiles y comprobables, a costos mucho menores que en una situación experimental; se pueden diseñar materiales nuevos, aplicaciones novedosas y rutas optimizadas que el físico experimental puede aprovechar para ahorrar tiempo y costos al momento de ser llevadas a la práctica. Esto, sin mencionar que una simulación de dinámica molecular junto con un análisis de población de cargas o densidades de estados locales, permiten desarrollar un entendimiento muy completo de la posible evolución de los sistemas en estudio y las causas por las cuáles dichos sistemas se comportan como lo hacen.

Adicionalmente a los métodos o sistemas tradicionales para la remoción de partículas contaminantes en general, se debe mencionar a las estructuras de carbón: las hojas de grafeno y los nanotubos de carbono, cristalográficamente relacionados [1, 2]. Los nanotubos de carbono se forman por el enrollamiento de hojas de grafito, con una relación tal entre sus diámetros y su longitud, que muchas veces pueden considerarse unidimensionales. Sin embargo, se les ha estudiado ampliamente como posibles contenedores de átomos y moléculas metálicas, carburos u óxidos metálicos. La adsorción de éstos resulta en

distintos cambios más o menos sustanciales en las propiedades electrónicas y mecánicas de los nanotubos utilizados. Principalmente se ha propuesto utilizar estos nanotubos “reellenos” en aplicaciones tecnológicas que tienen que ver con dispositivos de almacenamiento de información o pantallas y monitores de TV ultra delgados [3–6].

Otra línea de investigación con numerosos estudios es la que estudia la adsorción de hidrógeno en distintos nanotubos de carbono sometidos a varias condiciones (vacancias, decoraciones de otros átomos, deformaciones, etc.) encaminados a aplicaciones energéticas y de almacenamiento de combustibles [7–11]. Todos estos estudios han dejado en claro que los nanotubos de una sola pared (SWNT) tienen sitios en su interior y su superficie, con una banda de energía de adsorción amplia, debido a las interacciones de Van der Waals generadas por la curvatura de las paredes del nanotubo en los sitios de adsorción, (ver Figs. 0-1 y 0-2).

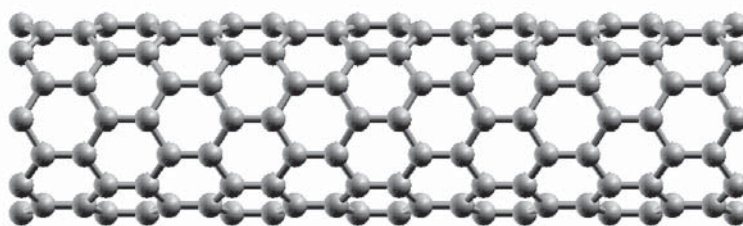


Figura 0-1: Nanotubo de carbono

Recientemente se ha desarrollado el estudio de las propiedades electrónicas del grafeno, considerado hasta hace pocos años básicamente como un material hipotético, hasta que se desarrollaron mejores métodos experimentales para su obtención. Tal es la importancia del grafeno, que los investigadores Andre Geim y Konstantin Novoselov, descubridores del mismo, obtuvieron el Premio Nobel de Física en 2010 [12–16]. El grafeno tiene varias propiedades interesantes derivadas de su estructura de bandas inusual, la cual es lineal alre-

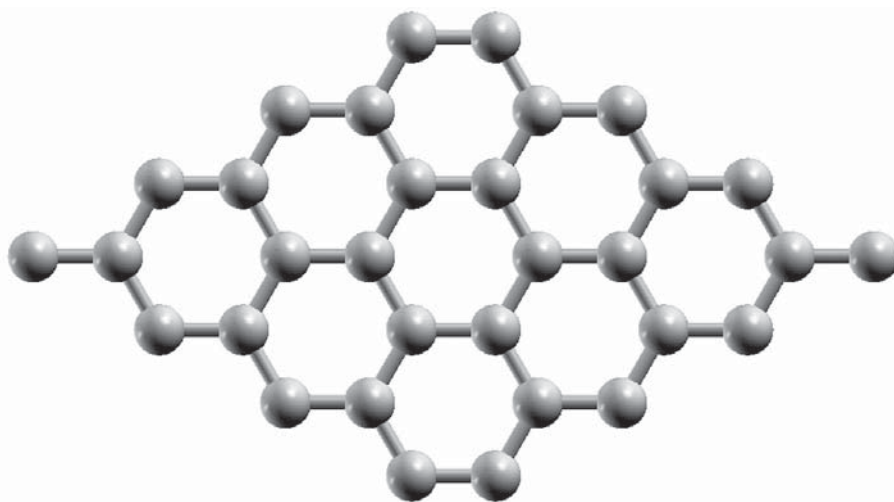


Figura 0-2: Grafeno

dedor de dos puntos no equivalentes  $K$  y  $K'$  (ver Fig. 0-3) en la primera zona de Brillouin<sup>1</sup>, a diferencia de los semiconductores, que tienen un comportamiento de tipo parabólico [18]. El grafeno muestra también anisotropía: Al no tener enlace químico en la dirección perpendicular al plano, las interacciones fuera de este, como la propagación de carga y los portadores térmicos, no existen en el grafeno. Como consecuencia, las conductividades térmica y eléctrica fuera del plano del grafeno son aproximadamente 100 veces menores que aquellas en el plano, en el caso de varias capas de grafeno [19, 20]. Las aplicaciones tecnológicas potenciales que aprovecharían las propiedades de adsorción del grafeno tratan de la adsorción de hidrógeno aunque hay muchos trabajos sobre la interacción del grafeno con CO, oxígeno, metano, entre otros átomos y moléculas. En general se centran también en posibles aplicaciones electrónicas y energéticas [21, 22].

El nitruro de boro, por otro lado, es un material sintético que tiene similitudes estructurales con el grafeno y los nanotubos de carbono. Esto sucede

---

<sup>1</sup>En Cristalografía, siempre se puede escoger una celda primitiva que tenga toda la simetría de la red de Bravais, siendo la más común la celda de Wigner-Seitz. La celda de Wigner-Seitz alrededor de un punto de red es la región en el espacio que está más cerca de ese punto que de cualquier otro punto. Considerando el concepto de red recíproca, se puede definir una celda unitaria primitiva de Wigner-Seitz en esa red recíproca, y a dicha celda se le conoce como *primera zona de Brillouin* [17].

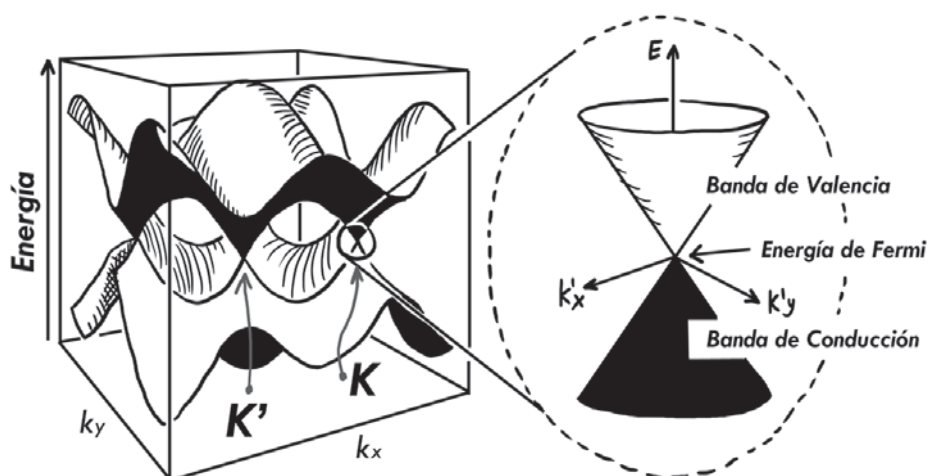


Figura 0-3: Relación de dispersión  $E(k)$  para un electrón en grafeno. La energía como función del vector de momento, tiene una forma cónica llamada conos de Dirac. Imagen basada en la original de: García Naumis, G., *Premio Nobel 2010: el descubrimiento del grafeno*, El Gluón No. 14, Noviembre, 2010.

ya que, combinados, el boro (B) y el nitrógeno (N) son isoelectrónicos al carbono (tres electrones de valencia tiene el B, mientras el N tiene cinco), sin mencionar que tanto el nitrógeno como el boro y el carbono tienen radios atómicos similares. De este modo, el nitruro de boro hexagonal (hBN) tiene la misma estructura atómica que el grafeno, pero su constante de red es 1.8 % mayor. Además, el primero es un aislante eléctrico con una amplia brecha de banda de energía prohibida, medida según los trabajos de Watanabe et al, como de 5.971 eV [23].

Se han realizado diversos estudios, teóricos y experimentales, que buscan estudiar las propiedades resultantes de la interacción y combinación de segmentos de grafeno y de hBN. Muchos de dichos trabajos están encaminados a posicionar al nitruro de boro como un sustrato adecuado para soportar mecánicamente al grafeno. En la Ref. [24], los autores fabrican y caracterizan capas y bicapas de dispositivos de grafeno exfoliado de alta calidad sobre sustratos nanocristalinos de hBN, utilizando procesos mecánicos. El uso del hBN mejora las cualidades de los dispositivos de grafeno mencionados, con respecto al uso del  $\text{SiO}_2$  como sustrato para los mismos.

Dentro de la misma línea de investigación, en la Ref. [25], los autores utilizan microscopía de efecto de túnel y espectroscopía para estudiar los efectos que tiene el substrato de hBN sobre el grafeno. Muestran que la conformación del grafeno sobre el hBN no produce una brecha de energía considerable, debido a la desalineación de las redes. De igual modo las fluctuaciones de carga son tan pequeñas como en el caso del grafeno suspendido, con la ventaja de que el substrato de hBN evita las dificultades de fabricación y fragilidad presentes en el grafeno suspendido.

En la Ref. [26], por otro lado, los autores estudiaron super redes con un apilamiento alternado de monocapas de grafeno y nitruro de boro. Realizaron un estudio de estructura electrónica de primeros principios basado en la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT) y el mismo paquete de códigos computacionales utilizado en el presente trabajo (QUANTUM Espresso). Por medio de optimizaciones geométricas, encontraron una interacción muy fuerte entre los átomos de boro y de carbono. Estudiando la estructura electrónica en distintos casos de apilamiento, encuentran que hay mayor estabilidad en aquellas estructuras con propiedades electrónicas metálicas. Otro ejemplo reciente es el trabajo de Han et al [27] en el que se estudia la síntesis de hojas de BN-C y de BN puro altamente cristalino, utilizando hojas de grafeno como patrones molde, a través de una reacción de sustitución de carbono.

La forma hexagonal del nitruro de boro es la más común en la naturaleza (ver Fig. 0-4 ) y es en la que se han centrado diversos estudios teóricos y experimentales para determinar sus posibles propiedades de adsorción y de disociación de moléculas, considerando hojas y nanotubos [28–31]. En este tipo de sistemas es de especial importancia la consideración de vacancias, defectos o contaminación con nano partículas, pues se ha encontrado que las propiedades de adsorción del nitruro de boro aumentan en estos casos [32, 33]. Es conveniente notar que el material con una vacancia de boro mostrará propiedades distintas a las que muestra con una vacancia de nitrógeno en una hoja de nitruro de boro. Esto se da porque cada átomo de boro o de nitrógeno tiene un entorno distinto. Estas características por un lado enriquecen las posibilidades de interacción del nitruro de boro con diversas moléculas y por otro lado, complican el estudio de este material. Esta característica está presente también en los nanotubos de nitruro de boro.



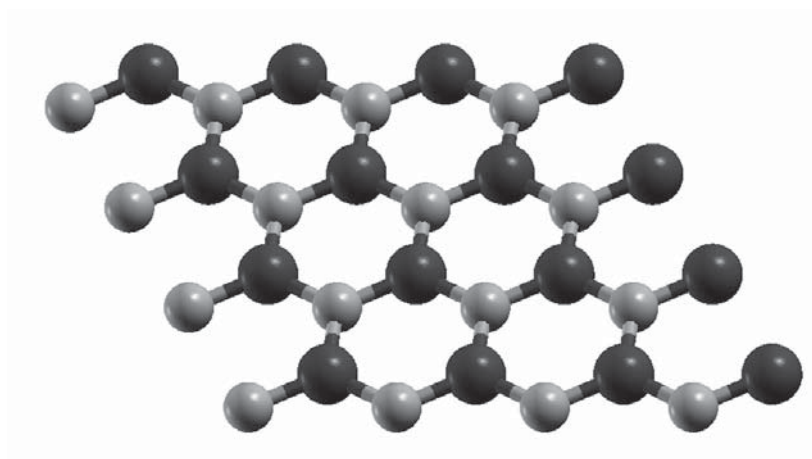


Figura 0-4: Nitruro de boro

En este trabajo buscamos soluciones ambientales que tengan aplicación a mediano plazo. Pero dado que los problemas ambientales actuales son muchos y muy variados, y ya que hay que empezar por algún lado, conviene centrar los esfuerzos en algunos de dichos problemas, de manera que, al estudiar casos muy puntuales, se concentren los esfuerzos que de otro modo se dispersarían quedando estériles. Se ha escogido estudiar los problemas que se refieren a la contaminación del aire. El estudio de ciertas moléculas contaminantes muy representativas de los problemas de contaminación atmosférica permitirá desarrollar soluciones en forma de superficies absorbentes que puedan utilizarse para limpiar el aire de dichos contaminantes.

Algunos de los contaminantes gaseosos producidos en mayor cantidad en emisiones naturales y antropogénicas son el CO y el CO<sub>2</sub>. Estos óxidos son originados por distintos procesos de oxidación como la descomposición de materia orgánica, oxidación del metano, combustión de fósiles o madera, operación de máquinas de combustión interna, de las que se cuentan por millones actualmente en el mundo. etc. Aunque la cantidad de CO que se emite por los procesos industriales y de combustión no es muy significativa, es de gran importancia evitar el aumento de su concentración en el aire. El CO<sub>2</sub>, por otro lado, ha visto crecer de manera sostenida su concentración en el aire, desde finales del siglo XIX. Este crecimiento va acompañado por un aumento

en la temperatura del planeta, por el denominado “efecto invernadero”.

Otro agente contaminante del aire digno de tomarse en consideración es el ozono, el cual solamente se considera peligroso cuando alcanza grandes concentraciones en la atmósfera a nivel del suelo. En el altiplano mexicano, el ozono se genera a partir de la acción de los rayos UV sobre cierto grupo de contaminantes llamados precursores de ozono. A su vez el ozono participa en la producción de otro tipo de contaminantes; la exposición prolongada del ser humano al ozono está ligada a diversos padecimientos cardiopulmonares y en última instancia, a la muerte prematura. Dado que cada vez son más las regiones del planeta (especialmente ciudades, pero no exclusivamente) en las cuales los niveles de ozono son riesgosamente altos, se han llevado a cabo diversos estudios y acciones para limitar los daños a la salud causados por tales concentraciones.

Se han propuesto diversas soluciones a los problemas ambientales y sanitarios que conllevan las altas concentraciones en la atmósfera de las moléculas contaminantes antes mencionadas. En este trabajo se estudian distintos casos de superficies sólidas, cuyo entendimiento ulterior permita utilizarlas como adsorbentes de dichas moléculas contaminantes. Basando el trabajo de investigación en la física del estado sólido de los materiales y en particular, abordando la Teoría de la Funcional de la Densidad [34–36], el formalismo del pseudopotencial [37] y cálculos de Dinámica Molecular [38], se estudia por separado, la interacción que pueden tener las moléculas contaminantes consideradas, con superficies sólidas como el nitruro de boro en distintas situaciones. Debido a su parecido cristalográfico, el nitruro de boro hexagonal ha empezado a ser tomado en cuenta como una alternativa a materiales como los nanotubos de carbono y el grafeno, en situaciones en las que las propiedades de conductividad eléctricas de estos últimos son indeseables. En este trabajo se consideran distintas variaciones (vacancias, adsorción sustitucional de carbono o titanio) de una hoja de nitruro de boro hexagonal y se estudian sus propiedades al interactuar con las moléculas contaminantes consideradas.

Sin embargo, el avanzado estado del conocimiento que tenemos sobre las propiedades de los nanotubos de carbono, nos permite abundar en las posibles aplicaciones de éstos. Es por lo cual que, como parte de un trabajo más extenso cuyos resultados principales ya han sido publicados, se estudió la

posible adsorción de átomos de Litio alrededor de un nanotubo de carbono dado. Esta decoración es el primer paso para después llevar a cabo más estudios sobre la adsorción que dicho sistema compuesto tiene sobre partículas contaminantes.

Por tanto, los problemas estudiados en este trabajo forman parte de un esquema con utilidades prácticas y con un impacto ambiental y social que resulta trascendente; características, estas últimas, comunes a todos los proyectos encaminados a la resolución de los problemas cada vez más apremiantes que ambientalmente sufre la humanidad y los ecosistemas en general. Es importante buscar desarrollar nuevos materiales que sirvan como adsorbentes de moléculas contaminantes no sólo del aire sino también del agua y de los alimentos. Este trabajo busca contribuir dentro de dicho tenor, aumentando el conocimiento de nuevos sistemas nanométricos relevantes tanto teórica como tecnológica y socialmente.

El primer capítulo es una revisión de los conceptos básicos de los modelos teóricos y los métodos computacionales utilizados en este trabajo para estudiar la estructura electrónica y propiedades de adsorción de las superficies y moléculas consideradas. En el segundo capítulo se describen de forma breve las propiedades relevantes para este trabajo, de las superficies y moléculas estudiadas. El tercer capítulo forma la parte más extensa del cuerpo de este trabajo, pues presenta los principales resultados del mismo. Se divide en cinco partes, que corresponden a los distintos casos de superficies adsorbentes estudiados. El cuarto capítulo muestra un panorama general de las conclusiones a partir de los resultados obtenidos.

# CAPÍTULO 1

## Marco Teórico

### 1.1. Aproximación de Born Oppenheimer

Para un sistema con  $N$  electrones y  $n$  núcleos, la ecuación estacionaria de Schrödinger es un problema de eigenvalores:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) \quad (1.1)$$

Utilizando el sistema de unidades atómicas, en el cuál la carga y la masa electrónicas, así como  $\hbar$ , son todas iguales a uno, el operador  $\hat{H}$  es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} - \sum_{iI} \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (1.2)$$

en donde  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{R}_I$  denotan a los operadores de posición de los electrones  $i$  y los núcleos  $I$  respectivamente. Así también,  $M_I$  y  $Z_I$  indican la masa y carga del núcleo  $I$ . Por último,  $r_{ij}$  denota la distancia entre un par de electrones  $i$  y  $j$ ,  $R_{IJ}$  denota la distancia entre un par de núcleos  $I$  y  $J$ ;  $r_{iI}$  denota la distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $I$ .

La aproximación de Born Oppenheimer (BO) [17] toma en cuenta el hecho de que la masa de los iones es mucho mayor que la de los electrones: la masa de un protón, por ejemplo, es 1836 mayor que la de un electrón. Por tanto, las velocidades típicas de los electrones son mucho mayores que las velocidades iónicas (en condiciones comunes), de modo que el movimiento puede separarse. La función de onda total puede escribirse, entonces, como el

producto de una parte electrónica y una nuclear:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = \psi_{el}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_{nuc}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) \quad (1.3)$$

Esta aproximación, que en muchos casos resulta adecuada, permite separar la ecuación de Schrödinger (1.1) en dos ecuaciones desacopladas: la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para los electrones en el campo constante de los núcleos fijos, y una ecuación tipo Newton, dependiente del tiempo, para el movimiento de los núcleos. Ya que los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones, pueden considerarse como estáticos y su energía cinética puede despreciarse.

## 1.2. Función de onda multielectrónica

En el problema de un sistema de  $N$  electrones, con la aproximación no relativista de Born Oppenheimer (BO), la función de onda electrónica  $\psi = \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  depende de  $3N$  coordenadas espaciales y  $N$  coordenadas de spin<sup>1</sup>. El operador Hamiltoniano puramente electrónico para un sistema atómico o molecular de  $N$  electrones está dado por:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.4)$$

en donde

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (1.5)$$

es el *potencial externo* que actúa sobre el electrón  $i$ . Para dicho sistema de  $N$  electrones, el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  determina completamente al Hamiltoniano así que  $N$  y  $v(\mathbf{r})$  determinan todas las propiedades del estado base [34, 40].

---

<sup>1</sup>Las coordenadas  $\mathbf{x}_i$  incluyen a las coordenadas espaciales  $\mathbf{r}_i$  y de spin  $s_i$  del electrón  $i$ -ésimo

La ecuación (1.4) puede escribirse más brevemente como

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.6)$$

Una solución exacta del problema cuántico de muchos electrones es imposible, dada la increíble cantidad de recursos de cómputo que se necesitaría en tal caso. Afortunadamente, muy pocas veces es necesaria la solución completa de la ecuación de Schrödinger. Por ejemplo, cuando se estudian las propiedades estructurales, en una situación estática, la solución es la energía total del estado base.

Existen varios métodos, llamados “métodos de función de onda”, que utilizan aproximaciones y simplificaciones, haciendo posible la descripción numérica de los electrones. Por ejemplo, en la aproximación de Hartree-Fock se toma en cuenta la antisimetría de la  $\psi$  electrónica, expresándola como un determinante de Slater de orbitales ortonormales de spin  $\psi_i(\mathbf{x})$ . Se aplica después el principio variacional para el estado base, encontrando las  $\psi_i$  que minimizan la expresión siguiente

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.7)$$

Inmediatamente se tiene que (principio variacional)

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (1.8)$$

En general, la energía calculada a partir de cierta  $\psi$  propuesta, es un límite superior a la energía  $E_0$  del estado base [34]. No solo eso, sino que

$$E_0 = \min_{\psi} E[\psi] \quad (1.9)$$

Cuando no solamente se consideran orbitales atómicos ocupados, sino también orbitales desocupados, la aproximación se vuelve más precisa. El método de interacción de configuraciones, por ejemplo, considera a la función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater que con-

tiene funciones base ocupadas y virtuales. Otro método es la teoría de perturbaciones Moller-Plesset (MP2) en donde las contribuciones de los estados excitados a la función de onda se toman en cuenta con un cálculo de teoría de perturbaciones, comenzando a partir de los determinantes habituales de Hartree-Fock.

Mas todos estos métodos tienen una desventaja en común, que es su costo computacional relativamente alto: el espacio de Hilbert crece exponencialmente con  $N$ . Además la función de onda de muchos cuerpos es muy complicada, si se utiliza una rejilla de  $q$  puntos por grado de libertad, entonces deben almacenarse  $B = q^{3N}$  valores. Por lo anterior, estos métodos son más utilizados para estudiar sistemas pequeños.

La teoría del funcional de la densidad, por otro lado, es un método conceptualmente distinto, en el cual se deja de lado a la función de onda de muchos cuerpos, que es la solución de la ecuación de Schrödinger, en favor de la densidad, que sólo depende de las tres coordenadas espaciales [36]. La energía resulta ser una función de esta función (un funcional de la densidad) que para muchos cuerpos se convierte en una función *local*.

## 1.3. La Teoría del Funcional de la Densidad

### 1.3.1. El Formalismo HKS

La energía molecular puede escribirse en términos de integrales que implican sólo seis coordenadas espaciales ya que el operador Hamiltoniano tiene sólo términos espaciales de uno y dos electrones. Es así que la función de onda de una molécula polielectrónica tiene más información que la necesaria. La *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT) permite reemplazar a la función de onda  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  y su ecuación de Schrödinger asociada, por la *densidad electrónica*  $\rho(\mathbf{r})$ , i.e., el número de electrones por unidad de volumen en un estado dado, que es mucho más simple. La DFT está sustentada en dos teoremas de Hohenberg y Kohn [35].



**Teorema de Hohenberg-Kohn.** Establece que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, que está dada por

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (1.10)$$

Al integrar  $\rho(\mathbf{r})$  para todo el espacio se obtiene el número de electrones total,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.11)$$

De igual forma, el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  está determinado, hasta una constante aditiva trivial, por  $\rho(\mathbf{r})$ .

Entonces, la energía total también es un funcional de  $\rho$ ,  $E = E[\rho]$ . La DFT intenta calcular  $E_0$  y otras propiedades moleculares a partir de  $\rho_0$ .

Promediando (1.6) para el estado base, resulta

$$E = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.12)$$

para el promedio de la energía cinética electrónica, las atracciones electrón-núcleo y las repulsiones electrón-electrón. Estos valores promedio son determinados por la función de onda electrónica del estado fundamental, y ésta se determina por  $\rho(\mathbf{r})$ . Así que también son funcionales de  $\rho$ :

$$E_v = E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.13)$$

donde se ha escrito  $E_v$  para hacer explícita la dependencia en  $v$ . A partir de  $\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i)$  y del siguiente resultado general para cualquier función  $B(\mathbf{r}_i)$  del electrón (véase [40] Sección 13.14):

$$\int d\tau \psi^* \sum_{i=1}^n B(\mathbf{r}_i) \psi = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) B(\mathbf{r})$$

obtenemos

$$V_{ne} = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \psi_0 \rangle = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

De manera que  $V_{ne}[\rho]$  es conocido, pero los funcionales  $T[\rho]$  y  $V_{ee}[\rho]$  son desconocidos. Así pues,

$$E_v = E_v[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + F[\rho] \quad (1.15)$$

para un funcional desconocido

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.16)$$

**Teorema variacional de Hohenberg-Kohn.** Para toda densidad de prueba  $\rho_{pr}(\mathbf{r})$  que satisface  $\int \rho_{pr}(\mathbf{r}) = n$  y  $\rho_{pr}(\mathbf{r}) \geq 0$  para todo  $\mathbf{r}$ , se cumple:

$$E_0 \leq E_v[\rho_{pr}] \quad (1.17)$$

Esto es análogo al principio variacional (1.8), por lo cual  $E_0 = E_v[\rho]$ . En otras palabras, la densidad que minimiza el funcional de energía  $E_v[\rho_{pr}]$  para un potencial externo dado, es la densidad del estado fundamental, i.e. la densidad que corresponde a la solución de la ecuación de Schrödinger.

### 1.3.2. Las Ecuaciones de Kohn-Sham

Los teoremas anteriores muestran que es posible calcular todas las cantidades físicas interesantes a partir de la densidad electrónica, pero no muestran la forma de hacerlo. El funcional  $F$  en la ecuación (1.15), que incluye la interacción interelectrónica, es desconocido. El método de Kohn y Sham [45] (llamado en adelante método KS) introduce un sistema de referencia ficticio de  $N$  electrones *no interactuantes* que experimentan todos la misma función de energía potencial,  $v_{ks}(\mathbf{r}_i)$ . Por construcción,  $v_{ks}(\mathbf{r}_i)$  es tal que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental para este sistema sea igual

a la densidad de probabilidad del estado fundamental exacta,  $\rho(\mathbf{r})$ , que es la que se busca.

El Hamiltoniano del sistema de referencia no interactuante es

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + v_{ks}[\rho(\mathbf{r}_i)] \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (1.18)$$

Aquí  $\hat{h}_i^{KS}$  es el Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham.

Sean  $|\varphi_i\rangle$  las funciones de onda de una partícula del gas de electrones independientes en el sistema de referencia ficticio. Su energía cinética es

$$T[\varphi] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi | \nabla^2 | \varphi \rangle \quad (1.19)$$

Si la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  fuera una distribución de carga clásica, su energía de interacción sería

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.20)$$

Esta  $E_H$  es la energía de Hartree del sistema. Además, la interacción con el potencial externo es:

$$E_{ext}[\rho] = \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$

El funcional de energía de Kohn Sham para el sistema no interactuante es:

$$E_{ks}[\rho] = T[\varphi[\rho(\mathbf{r})]] + E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (1.22)$$

La diferencia entre el funcional correcto y el de KS se conoce como el funcional de *correlación e intercambio*,  $E_{ci}[\rho]$ , y se define formalmente como

$$E_{ci}[\rho] = E[\rho] - E_{ks}[\rho] \quad (1.23)$$

Este funcional toma en cuenta el error introducido al substituir los otros términos en el funcional de energía del sistema interactuante. Por un lado es la corrección para el potencial visto por un electrón debido al principio de Pauli; si un electrón de espín dado se encuentra en la posición  $\mathbf{r}$  entonces

ningún otro electrón del mismo espín puede estar en ese punto, debido a la antisimetría de las funciones de onda. Esto produce un agujero en la distribución electrónica, dando lugar a la energía de interacción. Por otro lado es una corrección que toma en cuenta el movimiento correlacionado de los electrones, esto es, la energía de correlación.

El funcional  $E_{ci}$  es desconocido, pero si se aproxima con cierta expresión, puede calcularse la densidad del estado fundamental para un potencial externo dado, minimizando la energía total  $E_{ks} + E_{ci}$ . Se requiere entonces que las funciones de onda electrónicas sean ortonormales entre sí:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \forall i, j$$

Llegando con esta técnica a las ecuaciones de Kohn Sham:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{ks}[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi(\mathbf{r}) \quad (1.24)$$

donde

$$v_{ks}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H[\rho(\mathbf{r})] + v_{ci}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.25)$$

Los potenciales son las derivadas de los correspondientes funcionales de energía con respecto a la densidad:

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} E_H[\rho] = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.26)$$

Al calcular esta integral se puede proceder directamente o resolviendo la ecuación diferencial equivalente de Poisson:

$$\nabla^2 v_H(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}) \quad (1.27)$$

El potencial  $ci$  se escribe:

$$v_{ci}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} E_{ci}[\rho] \quad (1.28)$$

El potencial externo es la suma de potenciales nucleares centrados en las

posiciones atómicas:

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} E_{ext}[\rho] = \sum_{\alpha} v_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \quad (1.29)$$

y aunque en algunas aplicaciones  $v_{\alpha}$  es simplemente la atracción Coulombiana entre el núcleo y los electrones, en otros casos el potencial Coulombiano dificulta el cálculo y se deben utilizar *pseudopotenciales*, lo cuál se explicará con más detalle en la sección 1.4.

### 1.3.3. La Aproximación Densidad Local (LDA)

En los últimos años han aparecido más de cien aproximaciones para el funcional de correlación e intercambio. La primera en ser propuesta fue la aproximación densidad local (LDA). Hohenberg y Kohn mostraron que si  $\rho$  varía de forma muy lenta con la posición, entonces  $E_{ci}$  está dada por

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{ci}(\rho) \quad (1.30)$$

donde  $\varepsilon_{ci}(\rho)$  es la energía de correlación e intercambio por unidad de volumen para el gas de electrones homogéneo, también conocido como *jellium*<sup>2</sup>.

De esta forma

$$v_{ci}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{ci}^{LDA}}{\delta\rho} = \varepsilon_{ci}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{ci}(\rho)}{\partial\rho} \quad (1.31)$$

La función  $\varepsilon_{ci}(\rho)$  es una función simple de  $\rho$  en la posición  $\mathbf{r}$ ; puede dividirse en una parte de intercambio y una de correlación. La primera está dada por la fórmula de la energía de intercambio de Dirac (1930) [46, 34],

$$\varepsilon_i^{Dirac}(\rho) = -C_i \int d\mathbf{r} \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \quad (1.32)$$

---

<sup>2</sup>Este término al parecer fue utilizado por vez primera por Conyers Herring, comparando con una “jalea positiva” al hipotético sistema infinito y eléctricamente neutro de electrones interactuantes, moviéndose en un espacio donde la carga positiva está distribuida continua y uniformemente.

Con

$$C_i = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

La parte de correlación fue tabulada para distintas densidades utilizando métodos Monte Carlo cuánticos (QMC) por Ceperley y Alder [47] y existen varias parametrizaciones para esta función, como la PW92 [48] y la PZ81 [49].

La principal ventaja de la aproximación LDA-DFT sobre métodos como el de Hartree-Fock, es que con LDA ya no se trabaja con un funcional sino con una función y un cálculo complicado al usar Hartree-Fock, se resume en evaluar una función.

Todos los efectos de la interacción electrón-electrón que están más allá del alcance de Hartree-Fock, pueden aproximarse con LDA utilizando una expresión local derivada del gas homogéneo de electrones, lo que proporciona resultados con un nivel muy útil de precisión para diferentes materiales. Usualmente es adecuado utilizar la LDA en sistemas que consisten de enlaces *sp*, obteniéndose geometrías muy buenas, además de distancias de enlace y ángulos bastante precisos.

Las dificultades surgen cuando no es claro si LDA puede o no aplicarse, por lo que siempre deben tenerse cuidadosamente en cuenta sus limitaciones al momento de aplicarla. Algunos de las principales limitaciones de la aproximación LDA son:

- Tiende a sobrenlazar, esto es, las constantes de red generalmente son un poco más pequeñas.
- La brecha de energía en semiconductores es generalmente muy pequeña.
- Toma en cuenta las inhomogeneidades de la densidad de manera muy aproximada.
- Descarta todos los efectos de correlación no locales.
- No toma en cuenta el enlace van der Waals, y da una descripción muy pobre del enlace puente de hidrógeno, fenómenos esenciales para la ma-

yor parte de la bioquímica. Esto sucede porque el potencia  $ci$  tiene un comportamiento asintótico erróneo para  $r \rightarrow \infty$

- Predice (de forma errónea) que el Fe fcc no magnético tiene menor energía que el Fe bcc ferromagnético.

#### 1.3.4. El Funcional del Gradiente Corregido (GGA)

El funcional del gradiente corregido (GC) o aproximación del gradiente generalizado (GGA) busca mejorar la aproximación LDA (y también la aproximación densidad de espín local LSDA). En muchas ocasiones, el GGA puede mejorar la precisión de los cálculos DFT. En estos funcionales se asume que la energía de correlación e intercambio depende no sólo de la densidad, sino también de su derivada espacial:

$$E_{ci}[\rho, \nabla\rho] = \int d\mathbf{r} \varepsilon_{ci}[\rho, \nabla\rho] \rho(\mathbf{r}) \quad (1.33)$$

Así como con la LDA, existen varios funcionales GGA, de los que se han estudiado sus propiedades, como el PW86, el de Becke, de 1988 (B88) y el PW91, que son funcionales de intercambio y el P86, el PW91 [50, 51] y el Bc95, funcionales de correlación. En 1996, Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) mostraron cómo contruir esencialmente el mismo PW91 en una forma y con una derivación más simples [52, 53].

Comparados con los funcionales LDA, los GGA muestran claras mejoras para átomos y moléculas, pero sólo mejoras parciales para sistemas sólidos. En resumen:

- Las energías de enlace, longitudes de enlace y geometrías moleculares generalmente son mejores que en LDA (corrección del sobrenlazamiento), pero las constantes de red en sólidos están sobrecorregidas en ocasiones.
- Mejoría importante en la descripción de los enlaces de hidrógeno.
- Predice correctamente el carácter ferromagnético bcc del Fe, en lugar del carácter no magnético fcc obtenido con LDA.



Por otro lado, la aproximación GGA no es libre de interacciones, tiende a sobreestimar la tendencia hacia la formación de momentos magnéticos, y usualmente no hay mejorías apreciables respecto a la LDA, para sistemas con correlaciones locales fuertes (aislantes Mott-Hubbard).

Los métodos LDA/GGA son estándares actuales. El GGA es preferible para sistemas moleculares, mientras que para sólidos, tanto LDA como GGA proporcionan precisiones similares, aunque en particular para sistemas como el grafito, LDA funciona mejor. Los métodos más allá de LDA/GGA son parte de investigaciones en proceso [54].

#### 1.4. Pseudopotenciales

En el método KS se utilizó la aproximación física fundamental de reemplazar la interacción entre electrones por un potencial que representa alguna interacción promedio dividida en tres contribuciones: La energía de Hartree, la energía de correlación y la energía de intercambio. Con el objetivo de simplificar aún más el problema que nos ocupa, aprovecharemos el concepto de pseudopotencial. En la teoría de pseudopotenciales se consideran otras dos aproximaciones fundamentales [55]:

1. La separación de los niveles de energía electrónica en *estados centrales*<sup>3</sup> y en *estados de banda de conducción o de valencia* considerando a los estados centrales como localizados y pequeños. Los estados de banda de conducción serán todos los estados más allá de las últimas capas de gas noble llenas, a menos que estos estados incluyan capas *d* llenas, que se considerarán como niveles centrales. Dicho de otro modo, el número de electrones de conducción por átomo es igual al número de columna en la tabla periódica, o la *valencia*, del elemento en cuestión; todos los niveles más bajos, son niveles centrales. Esta separación se justifica con el hecho de que las capas interiores están fuertemente enlazadas y no son importantes en los enlaces químicos de los átomos, formando con el núcleo un centro casi inerte.

---

<sup>3</sup>Que en inglés son llamados *core states*.

2. El uso de la teoría de perturbaciones en el cálculo de los estados de valencia.

### 1.4.1. El Formalismo del Pseudopotencial

Las ecuaciones de Kohn-Sham pueden resolverse expandiendo los orbitales KS en un conjunto completo de funciones base conocidas. Cuando se trata de sólidos cristalinos, una expansión en ondas planas de las funciones de Kohn Sham aprovecha la periodicidad del cristal. Si se trabaja con un sistema finito, éste se coloca en una celda unitaria muy grande para evitar la interacción con otras celdas. Más adelante se verá la aplicación de este principio en los cálculos realizados en este trabajo.

Este tipo de expansión requiere un gran número de ondas planas para dar una descripción razonable de la función de onda. Herring [56] notó que los estados de la banda de conducción deben ser ortogonales a los estados centrales, así que se podría utilizar una expansión en ondas planas que hayan sido ortogonalizadas respecto a los estados centrales. El uso de dichas *ondas planas ortogonalizadas* (OPW's) acelera la convergencia del cálculo. Phillips y Kleinman, en 1959, se basaron en este método al calcular las bandas de energía de semiconductores, notando que la ortogonalización tiene el efecto de un potencial repulsivo, identificado como un *pseudopotencial*, añadido al potencial cristalino verdadero [37].

El uso de un pseudopotencial que aproxima el potencial sentido por los electrones de valencia fue propuesto por Fermi en 1934. En 1935, Hellman sugirió un pseudopotencial para el electrón de valencia del átomo de potasio, de la forma  $-1/r + (2.74/r)e^{-1.16r}$  [57] y después de eso no se le dio mucha atención al tema hasta finales de los 1950's.

Considérese la ecuación de Schrödinger para muchos electrones en general. Al hacer la separación de niveles de energía, sean  $|\psi_c\rangle$  las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger para los electrones interiores y  $|\psi_v\rangle$  las de los electrones de valencia. Así

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad n = c, v \quad (1.34)$$

Se puede expresar a los orbitales de valencia como la suma de una función suave,  $|\varphi_v\rangle$  llamada pseudo-función de onda, y una función oscilante que resulta de la ortogonalización de los orbitales centrales y los de valencia,

$$|\psi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle \quad (1.35)$$

con

$$\alpha_{cv} = -\langle \psi_c | \varphi_v \rangle \quad (1.36)$$

Para la pseudo-función de onda, utilizando (1.36), la ecuación de Schrödinger es

$$\hat{H}|\varphi_v\rangle = E_v|\varphi_v\rangle + \sum_c (E_c - E_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \varphi_v \rangle \quad (1.37)$$

Las pseudo-funciones de onda satisfacen una ecuación tipo Schrödinger con un pseudo-Hamiltoniano  $\hat{H}^{PK}$  dependiente de la energía

$$\hat{H}^{PK}(E) = \hat{H} - \sum_c (E_c - E_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (1.38)$$

Así, el potencial efectivo (pseudopotencial) que sienten los electrones de valencia es

$$\hat{\omega}^{PK}(E) = \hat{v} - \sum_c (E_c - E_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (1.39)$$

donde  $\hat{v}$  es el potencial real. Este pseudopotencial es no local y depende de la eigen-energía del estado electrónico que se busca.

A cierta distancia del centro iónico,  $\hat{\omega}^{PK}$  se transforma en  $\hat{v}$  debido al decaimiento de los orbitales centrales. En la región cercana al centro, la ortogonalización de los orbitales de valencia con los fuertemente oscilantes orbitales centrales fuerza a los electrones de valencia a tener una energía cinética grande. Los electrones de valencia sienten un potencial efectivo resultado del apantallamiento del potencial nuclear por los electrones centrales, la repulsión de Pauli, y los efectos *ci* entre los electrones de valencia y los centrales. Entonces, el segundo término de (1.39) es un potencial repulsivo, por lo que el pseudopotencial es mucho más débil que el potencial real en la vecindad del centro. Por eso las pseudo-funciones de onda serán suaves y no oscilarán en la región

del centro.

El pseudopotencial (1.39) se escribe de forma más general [58, 59] así:

$$\hat{\omega} = \hat{v} + \sum_c |\psi_c\rangle \langle \xi_c| \quad (1.40)$$

donde  $\xi_c$  es algún conjunto de funciones. El pseudopotencial puede escribirse utilizando armónicos esféricos como

$$\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_l \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\mathbf{r}) \omega_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') Y_{lm}(\mathbf{r}') \quad (1.41)$$

Las más usuales para  $\omega_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  son la forma separable de Kleinman y Bylander [60],

$$\omega_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v_l(\mathbf{r}) v_l(\mathbf{r}') \quad (1.42)$$

y la forma semilocal

$$\omega_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \omega_l(\mathbf{r}) f(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.43)$$

### 1.4.2. Pseudopotenciales Ab-Initio

Para que el pseudopotencial sea más realista, puede construirse de modo que describa la densidad de carga de valencia con precisión y se puede comenzar desde ahí, invirtiendo la ecuación de Schrödinger de átomo libre para una configuración electrónica dada y haciendo que las pseudo-funciones de onda coincidan con las verdaderas funciones de onda de valencia más allá de un radio de corte escogido,  $r_l$  de modo que tengan la misma norma. Si  $R_l(\mathbf{r})$  es la parte radial de la función de onda con momento angular  $l$ , lo anterior puede expresarse como

$$\begin{aligned} R_l^{PP}(r) &= R_{nl}^{AE}(r), & \text{si } r > r_l \\ \int_0^{r_l} dr |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 &= \int_0^{r_l} dr |R_l^{AE}(r)|^2 r^2, & \text{si } r < r_l \end{aligned} \quad (1.44)$$

Aquí, PP denota a la pseudo-función de onda y AE (del inglés *all-electron*) denota a la verdadera función de onda de todos los electrones y  $n$  es el nivel

de valencia. Además las pseudo-funciones de onda así construidas no deben tener superficies nodales y las pseudo eigen-energías deben coincidir con las verdaderas,

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_{nl}^{AE} \quad (1.45)$$

Los potenciales que se construyen de esta forma son semilocales y dependen de las energías de los niveles electrónicos de referencia. Son llamados **pseudopotenciales conservadores de norma**.

La ecuación radial de Schrödinger es una ecuación diferencial lineal de segundo orden. Entonces, las ecuaciones (1.44) y (1.45) indican que, dado el potencial apantallado de todos los electrones y una energía  $\varepsilon$  (no necesariamente un eigenvalor), la solución de la ecuación está definida unívocamente por el valor de la función de onda radial  $R(r)$  y su derivada  $R'(r)$  en un punto dado  $r_0$ . De modo que la función de onda está determinada unívocamente por su *derivada logarítmica*

$$\left. \frac{d}{dr} \ln [R_l(r, \varepsilon)] \right|_{r=r_0} = \frac{1}{R_l(r, \varepsilon)} \left. \frac{dR_l(r, \varepsilon)}{dr} \right|_{r=r_0} \quad (1.46)$$

Si más allá del radio de corte  $r_l$  los potenciales reales y los pseudopotenciales son idénticos, entonces las funciones de onda reales y las pseudo-funciones de onda son proporcionales en ese intervalo así que en particular, para  $r_0 = r_l$  se cumple

$$\left. \frac{1}{R_l^{PP}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{PP}(r, \varepsilon)}{dr} \right|_{r=r_l} = \left. \frac{1}{R_{nl}^{AE}(r, \varepsilon)} \frac{dR_{nl}^{AE}(r, \varepsilon)}{dr} \right|_{r=r_l} \quad (1.47)$$

**Transferabilidad.** Para que un pseudopotencial sea útil, es necesario que sea *transferible*, i.e., debe describir con precisión el comportamiento de los electrones de valencia en diferentes ambientes químicos. Si el pseudopotencial es transferible, la Ec. (1.47) debe cumplirse no solo para la energía  $\varepsilon_l$  sino para un intervalo mayor de energías en las que se ajuste el pseudopotencial. La comparación de las derivadas logarítmicas de las funciones de onda reales con las de las pseudo-funciones de onda es una primera prueba para la transferabilidad

del pseudopotencial apantallado, pero no es suficiente. La prueba se completa analizando la transferabilidad del pseudopotencial en otras configuraciones atómicas y hasta en configuraciones ionizadas.

### 1.4.3. Potencial Hamann

Al proponerse en 1979 la parametrización Hamann para las pseudo-funciones de onda, [61, 62] se utilizó un pseudopotencial  $\bar{\omega}_l(r)$ , dado por

$$\bar{\omega}_l(r) + v_H[\rho^{PP}](r) + v_{ci}[\rho^{PP}](r) = v_{ks}^{AE}[\rho^{AE}](r)[1 - f(\frac{r}{r_l})] + c_l f(\frac{r}{r_l}) \quad (1.48)$$

donde  $f(x) = e^{-x^\lambda}$  y  $\lambda = 3.5$  o  $\lambda = 4.0$ . Las ecuaciones KS se resuelven con este pseudopotencial ajustando las constantes  $c_l$  para que sea un potencial ab initio.

### 1.4.4. Potencial Troullier-Martins

Un método más simple que el anterior para construir las pseudo-funciones de onda fue propuesto por Troullier y Martins [63, 64], aunque introduce condiciones adicionales para tomar en cuenta la suavidad deseada del pseudopotencial<sup>4</sup>. Logra pseudopotenciales más suaves para los estados de valencia  $2p$  de los elementos de la primera fila y para los estados de valencia  $d$  de los metales de transición.

Las pseudo-funciones de onda se definen como una generalización del pseudopotencial de Kerker [65],

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r), & \text{si } r > r_l \\ r^l e^{p(r)}, & \text{si } r < r_l \end{cases} \quad (1.49)$$

En el potencial TM, el polinomio  $p(r)$  es de grado seis en  $r^2$ . Los coeficientes de  $p(r)$  se ajustan imponiendo la conservación de norma, la continuidad de

---

<sup>4</sup>Se entiende la suavidad en términos de su definición matemática usual, que considera a una función como suave si tiene derivadas continuas hasta cierto orden deseado, dentro de cierto intervalo considerado. Hablando más coloquialmente, se refiere a una función “que no tiene picos”.

las pseudo-funciones de onda y sus primeras cuatro derivadas en  $r = r_l$ , y que el pseudopotencial apantallado tenga curvatura cero en el origen. Esta última condición es la causa de la mejorada suavidad de los pseudopotenciales Troullier-Martins.

#### 1.4.5. Pseudopotenciales Ultrasuaves

En algunas ocasiones, la conservación de norma se deja de lado, como propuso Vanderbilt [66], para aumentar la suavidad del pseudopotencial, con la única condición de que las pseudo-funciones de onda coincidan con las funciones de onda reales en el radio de corte. Las propiedades de estos pseudopotenciales completamente no locales permiten que el radio de corte se incremente sin afectar a la transferabilidad incluso en casos como los orbitales  $2p$  y  $d$ .

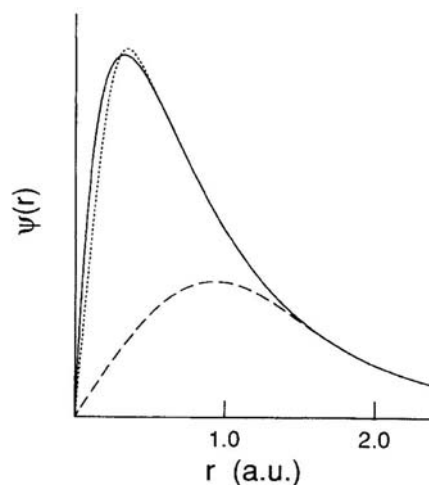


Figura 1-1: Función de onda radial para los estados  $2p$  del Oxígeno (línea sólida), y las correspondientes pseudo-funciones de onda generadas utilizando el método Hamman (línea punteada) y el método de Vanderbilt (línea segmentada). (Vanderbilt, 1990)

## 1.5. Dinámica Molecular

La llamada Dinámica Molecular (MD por sus siglas en inglés) fue concebida en los 1950's y es un método multidisciplinario de simulación computacional en el que se busca describir la interacción entre átomos y moléculas en cierto periodo de tiempo, lo que en la práctica implica utilizar aproximaciones físicas [67]. Por un lado, los esquemas MD hacen uso de la aproximación de Born Oppenheimer vista en la sección 1.1 y por otro, utilizan las ecuaciones de Newton para analizar el movimiento de los núcleos.

Dado que no existen soluciones analíticas para sistemas complejos de muchas partículas, la MD hace uso de métodos numéricos para realizar la simulación. Los *resultados* de una simulación MD pueden utilizarse para calcular propiedades termodinámicas del sistema en cuestión, basándose en la hipótesis ergódica. La MD ha sido extensamente utilizada para estudiar las propiedades físicas de materiales nanométricos reales e hipotéticos.

La ruta tradicional de los esquemas MD es determinar los potenciales de interacción interatómica por adelantado, lo cuál trae dificultades en sistemas químicamente complejos: (i) con muchos tipos diferentes de átomos o moléculas, que dan lugar a distintas interacciones interatómicas que deben parametrizarse, y/o (ii) donde la estructura electrónica y por tanto los patrones de enlazamiento cambian cualitativamente en el transcurso de la simulación (sistemas químicamente complejos).

Este tipo de sistemas puede tratarse con mayor facilidad utilizando los llamados *métodos de dinámica molecular Ab Initio*, los cuáles enriquecieron ampliamente al conjunto formado por los esquemas tradicionales de dinámica molecular y los métodos de estructura electrónica [38].

La idea básica detrás de los métodos de MD *Ab Initio* es calcular las fuerzas que actúan sobre los núcleos a partir de los cálculos de estructura electrónica que se realizan al vuelo (“on the fly”) conforme se va generando la trayectoria de la dinámica molecular. Dada una solución aproximada adecuada del problema de muchos electrones, también pueden manejarse sistemas químicamente complejos con la MD. De esta forma, ya no se busca seleccionar el



potencial modelo sino seleccionar una aproximación particular para resolver la ecuación de Schrödinger. Una de las características más llamativas de la MD *Ab Initio* es su capacidad predictiva.

### 1.5.1. La temperatura en el cálculo de MD

Las simulaciones MD usuales conservan la energía total, equivalente a tratar al sistema en un ensamble microcanónico, pero existen técnicas que permiten simular al sistema como estudiado en un ensamble canónico (NVT). Estos métodos usan termostatos que buscan mantener constante a la temperatura del sistema.

Existen tres formas de controlar la temperatura en una MD, cada una con ventajas y desventajas, dependiendo del sistema a estudiar:

#### 1. Reescalamiento de velocidades.

Incluye el reescalamiento simple de velocidades y el termostato de Berendsen, llamado también rescalamiento suave. Estrictamente, estos métodos no siguen el ensamble canónico, pero su desviación del mismo puede ser muy pequeña. El escalamiento de la velocidad de cada partícula se consigue incluyendo una fuerza de Langevin disipativa en las ecuaciones de movimiento, de acuerdo a

$$\mathbf{a}_i(t) = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + \frac{\mathbf{p}_i(t)}{m_i\tau} \left[ \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right] \quad (1.50)$$

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

#### 2. Adición estocástica de fuerzas y/o velocidades.

Incluye el termostato de Andersen, Langevin y termostatos de Dinámica Disipativa de Partículas. El termostato de Andersen, por ejemplo, simula correctamente al ensamble canónico. En cada iteración se selecciona un cierto número de partículas, y se trazan sus momentos a partir de una

distribución gaussiana a la temperatura prescrita. Con esto se imitan las colisiones con las partículas del baño a una temperatura dada  $T$ . El termostato hace esta reasignación de velocidades en cada uno de los pasos temporales.

3. El uso de formalismos de “Lagrangiano extendido”.

Incluye el termostato de Nosé-Hoover. En este caso se llega a una trayectoria determinista, utilizando un factor de fricción para controlar la velocidad de las partículas [68, 69].

En el cálculo de la presente investigación se tienen disponibles los dos primeros métodos, y específicamente se utilizó el primero.

### 1.5.2. La presión en el cálculo de MD

Con respecto a otras variables termodinámicas, muchos sistemas experimentales no se consideran a volumen constante, sino a presión constante. Utilizando la mecánica estadística para el gas ideal, y la aproximación de que las fuerzas son aditivas por pares, la presión puede calcularse como:

$$P(t) = \frac{1}{V(t)} \left[ NK_B T(t) + \frac{1}{3} \sum_i^N \sum_{j>1}^N F_{ij} r_{ij} \right] \quad (1.51)$$

donde  $V$  es el volumen,  $N$  es el número de partículas,  $F$  y  $r$  son las fuerzas y distancias entre partículas. Para ajustar la presión en una simulación, lo que se modifica usualmente es el volumen. Esto se logra cambiando el tamaño de la celda unitaria en un sistema con condiciones de frontera periódicas [70].

El código utilizado en este trabajo permite realizar cálculos de dinámica molecular con celda variable (vc-MD) en la que se va optimizando el tamaño de la celda mientras se mantiene fijo el número de átomos dentro de ésta, sin embargo, en este trabajo no se consideraron cambios en la presión sobre los sistemas.

## CAPÍTULO 2

### Sistemas en estudio

#### 2.1. Moléculas

##### 2.1.1. Ozono ( $O_3$ )

El ozono no es emitido directamente por automóviles o industrias. Se forma por reacciones fotoquímicas en presencia de contaminantes precursores como óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y compuestos orgánicos volátiles. Mientras que en la parte superior de la atmósfera, el ozono cumple un papel favorable al ambiente, evitando el paso de la luz ultravioleta a la superficie terrestre, a nivel del suelo es considerado un contaminante del aire. El  $O_3$  puede ser transportado a enormes distancias por las corrientes de aire en la atmósfera, de manera que es considerado un problema trans-fronterizo. La exposición al ozono puede dañar a los pulmones (afectaciones crónicas, cancer), y está relacionada con el asma, bronquitis, problemas cardiacos y muerte prematura, siendo todos estos efectos a corto plazo [71]. Se piensa que el ozono a nivel del suelo es también dañino para la producción agrícola, pudiendo interferir en el proceso de fotosíntesis y crecimiento de ciertas especies de plantas [72].

Por último, el aumento de las concentraciones de ozono debido a la actividad industrial, provoca que en la tropósfera el ozono actúe como gas de efecto invernadero, con las consecuencias negativas que éste tiene para el ambiente.

### 2.1.2. Monóxido y Dióxido de Carbono, (CO y CO<sub>2</sub>)

Los óxidos CO y CO<sub>2</sub> son los contaminantes gaseosos que se producen en mayor cantidad en emisiones con o sin la participación del hombre. Se originan en procesos de oxidación como la descomposición de materia orgánica, oxidación de metano, combustión de combustibles fósiles o madera, etc.

El monóxido de carbono es producido principalmente por procesos naturales como la actividad volcánica, aunque su concentración en la atmósfera ha aumentado un poco debido a la actividad humana. El CO antropogénico emitido por automóviles e industrias podría contribuir al calentamiento global y al efecto invernadero. Forma parte también de la estructura del humo de tabaco.

El CO es un gas muy venenoso, incluso a niveles de solamente 0.1 % (1000 ppm). Su toxicidad surge de su capacidad de enlazarse a metales de transición como el Hierro que se encuentra en el centro de la molécula de hemoglobina. El CO es atraído a la hemoglobina con una fuerza 200 veces mayor que el oxígeno, por tanto, la presencia de CO en la sangre impide que algunas de las hemoglobinas transporten suficiente oxígeno.

El CO<sub>2</sub> se emite en distintas formas: forma parte del ciclo del carbono (fotosíntesis) y surge además durante la quema de combustibles fósiles. Contrario al caso del CO, las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera han crecido considerablemente a lo largo del último medio siglo, debido a la actividad industrial humana. Esto va acompañado de un aumento en la temperatura del planeta, que a su vez provoca la emisión de más CO<sub>2</sub> de los océanos. Aunque no tan tóxico como el CO, el CO<sub>2</sub> puede resultar dañino para la salud de los seres vivos, cuando excede una concentración de 5000 ppm.

## 2.2. Superficies sólidas

En este trabajo se estudian combinaciones de los siguientes sistemas:

- Átomos de Titanio
- Átomos de Carbono.

- Hojas de Nitruro de Boro hexagonal (hBN).

### 2.2.1. Titanio y Carbono

La experiencia de trabajos anteriores, en los que se ha estudiado el efecto catalizador del Titanio sobre capas de grafeno o nanotubos de carbono por un lado, y el de la decoración de nanotubos de BN con átomos de Carbono por otro lado, genera interés para estudiar efectos análogos en superficies planas de BN.

### 2.2.2. Nitruro de Boro

El nitruro de boro (BN) es la superficie sólida que se estudiará en este trabajo, específicamente en su forma hexagonal. Se considerarán variaciones tales como vacancias y decoraciones con átomos de C y Ti, para posteriormente estudiar la interacción que tiene con las moléculas previamente mencionadas. El BN es un compuesto químico binario, formado por igual número de átomos de boro y de nitrógeno. En este proyecto estudiaremos su forma hexagonal. Las fibras, tubos y hojas nanométricas de nitruro de boro han mostrado tener muchas aplicaciones potenciales. Siguiendo la experiencia de los nanotubos de carbono, el nitruro de boro ha cobrado una creciente importancia en los últimos años, sobre todo en el estudio de la adsorción de hidrógeno molecular. La atracción de los sistemas de BN estriba en parte en las diferentes propiedades que tienen estos sistemas, comparados con el grafito y los nanotubos de carbono.

Los nitruros en general son menos estables que los oxuros, carburos y sulfuros, y su uso en el aire a temperaturas elevadas es limitado debido a su tendencia a oxidarse. Sin embargo, en varios casos, la película de óxido los protege del deterioro.

El nitruro de boro (BN) es un polvo blanco y suave con una sensación grasosa al tacto. Tiene un patrón de difracción de rayos X casi idéntico al del grafito, indicando una semejanza muy cercana en su estructura (es llamado *grafito blanco*).

El BN tiene un coeficiente de fricción muy bajo pero, al contrario del Carbono, no es conductor de electricidad y es atacado por el ácido nítrico. Se sublima a  $3000^{\circ}\text{C}$  y reacciona con el Carbono a cerca de  $2000^{\circ}\text{C}$  para formar carburo de boro. El BN puede prepararse de varias maneras; por ejemplo, por la reacción de óxido de boro con amoniaco, cianuros alcalinos y cloruro de amonio, o de haluros de boro y amoniaco. Su alta estabilidad química y térmica, combinada con una alta resistencia eléctrica, sugieren numerosos usos para el BN en tecnologías de alta temperatura. Puede moldearse a alta presión en formas personalizadas. Es también útil como aislante térmico en el calentamiento por inducción.

El BN es estable en el aire hasta alrededor de los  $704^{\circ}\text{C}$ . Entre los  $704^{\circ}\text{C}$  y los  $982^{\circ}\text{C}$ , la razón de oxidación se incrementa moderadamente. Es también estable en cloro hasta  $704^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, a  $982^{\circ}\text{C}$ , es atacado rápidamente.

Además, en el BN hexagonal hay una menor deslocalización electrónica, lo que indica su ausencia de color, que es señal de una brecha de banda grande [23, 73, 74].

Recientemente Song et al, desarrollaron la técnica para fabricar hojas de hBN [75] y depositarlas en sustratos de cobre; el material puede después transferirse a otros sustratos, como el grafeno. La combinación de hojas de hBN y hojas de grafeno ha despertado interés, pues permitiría ejercer un mayor nivel de control sobre las capacidades electrónicas de las últimas. Esto podría ser un paso más hacia el reemplazo del silicio con materiales que pudieran traspasar las fronteras de la Ley de Moore, que dice que el número de transistores que pueden colocarse sobre un circuito integrado, se duplican aproximadamente cada dos años.

### 2.3. Absorción de C en BN o sistemas parecidos

El estudio de la adsorción de átomos de C en sistemas de BN se ha centrado sobre todo en los nanotubos. En 2006 y 2007, Baierle et al [76, 77], utilizando la DFT y cálculos de primeros principios, consideraron la adsorción de hidrógeno sobre un nanotubo de BN contaminado con átomos de C. Observaron

que la energía de enlace del hidrógeno absorbido aumentaba substancialmente comparándola con el hidrógeno en un tubo de BN sin C. Consideraron después la adsorción de CO y NO sobre tubos de BN con y sin C. Nuevamente la adición del C aumenta la energía de enlace sobre las moléculas absorbidas, observándose quimisorción. Kahaly et al [78] estudian la estructura electrónica de diversos tubos de BN tipo *arm-chair* y zigzag, contaminados con C, con cálculos de primeros principios y DFT. Encontraron que la sustitución del carbono en un sitio de B es muy estable, y en un sitio de N puede producir un estado semiconductor magnéticamente polarizado. Mirzaei (2009) [79] investiga la influencia de la decoración de C en el nanotubo de BN (4,4), utilizando DFT y GAUSSIAN 98, mostrando que las propiedades de los átomos de B y N directamente conectados a los átomos de C, cambian significativamente comparadas con el resto de átomos del tubo.

En 2009, K. Yuge [28] estudió con simulaciones de Monte Carlo, la estabilidad de monocapas de nitruros de boro-carbono (BNC) (I-BNC). Sus resultados indican una separación de fase en una monocapa de BN y grafeno, a menos que la temperatura sea de  $T = 3500$  K. Experimentalmente se han estudiado las propiedades de nitruros de boro y carbono, con una configuración similar a la aquí considerada. En el 2000, Zhou et al [29], utilizando la técnica de *radio frequency magnetron sputtering* estudiaron la síntesis y caracterización de películas de BCN, encontrando que se establecían enlaces químicos B-N, B-C y C-N sin que hubiera separación de fase de grafito y h-BN. En 2009, Kimura et al [30] sintetizaron películas de nitruro de boro carbono utilizando el método RPCVD, investigando las propiedades de la brecha de banda óptica en función de la manera en que crecían las películas. En 2010, Wu et al [31] realizaron estudios teóricos sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno que tienen los fullerenos de  $(\text{BN})_{12}$  contaminados con C, alcanzando en su estudio un almacenamiento de 7.43 wt %. Por último, dentro de la descripción de un método de microscopía electrónica, Krivanek et al [80] pudieron observar tres tipos de sustituciones atómicas dentro de una monocapa de hBN: C substituyendo al B, C substituyendo al N y O substituyendo al N, confirmando con ello la plausibilidad de la realización experimental de los



resultados obtenidos en este trabajo.

#### 2.4. Absorción de $O_3$ en diversos sistemas

En la década de los 1990's, el equipo de Bulanin et al realizó extensivos estudios con espectroscopía infrarroja, sobre la adsorción del  $O_3$  en superficies de  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  y  $CeO_2$  [81–84], observando usualmente quimisorción y disociación del ozono, a 77K en el caso del  $TiO_2$ , a 80K en el del  $SiO_2$ , a 77K en el caso del  $CaO$  (cuando el óxido es activado primero a 973K) y en un rango de 77 a 300K para el  $CeO_2$ .

Gran parte de la investigación teórica y experimental reciente en este campo se ha centrado en el estudio de la interacción entre el  $O_3$  y nanotubos de carbono de una o varias paredes, con o sin defectos y vacancias. El equipo de Picozzi et al, utilizando cálculos DFT y métodos experimentales, encontró que en nanotubos ideales, el  $O_3$  es fisisorbido, pero cuando el  $O_3$  se absorbe en defectos tipo Stone-Wales, ocurre una quimisorción fuerte [85–88]. En otro estudio experimental, Pikulev et al [89] se centraron en la adsorción de  $O_3$  en superficies porosas de silicio, observando un proceso de oxidación inicial que resultaba en la predominancia de fisorción del ozono.

Otros estudios incluyen los cálculos de primeros principios y la comprobación experimental de éstos, que realizaron Lee et al [90]. Encuentran fisorción del  $O_3$ ; la molécula fisisorbida de ozono puede reaccionar químicamente con el grafeno para formar un grupo epóxido y una molécula de oxígeno.

#### 2.5. Absorción de $CO$ y $CO_2$ en BN o sistemas parecidos

En 2010, Zhang et al [91] realizaron cálculos de DFT con CASTEP y pseudopotenciales ultrasuaves para estudiar la adsorción de  $CO$  en hojas de BN grafitico considerando el caso prístino, vacancias, defectos de Stone-Wales o con un átomo de aluminio contaminante. En el primero de dichos casos, el  $CO$  interactúa muy débilmente con la hoja de BN, y en el resto, la interacción es fuerte, formando un enlace químico en el caso de la vacancia de N.

Nigam y Majumder (2008) realizaron cálculos de DFT con spin polarizado para estudiar la interacción entre el CO y el fullereno  $(\text{BN})_{36}$  de manera que se activara químicamente el último, usualmente inerte. La inclusión de moléculas de  $\text{O}_2$  llevó a la oxidación del CO, formando  $\text{CO}_2$  [92].

En febrero de 2011, Choi et al [33] estudiaron la adsorción de  $\text{CO}_2$  en anisitos de B ( $\text{B}_N$ ) dentro de nanotubos de BN enriquecidos en B. Utilizaron cálculos *ab-initio* de ondas planas y orbitales atómicos localizados. Identificaron dos estados de adsorción, uno de fisisorción y uno de quimisorción, concluyendo que el sistema podría capturar  $\text{CO}_2$  de forma efectiva a temperatura ambiente.

# CAPÍTULO 3

## Método y discusión

En este trabajo se realizan cálculos de MD con DFT, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, utilizando pseudopotenciales conservadores de norma. En todos los casos se hace uso de la aproximación LDA para las energías de correlación e intercambio. En particular, se utilizó la expresión de Perdew-Zunger [49]. Además, en el primer conjunto de casos estudiados, se utiliza también la aproximación GGA, específicamente con la expresión de Perdew-Wang (1991) [50, 51]. Dependiendo de los recursos de cómputo disponibles, los cálculos realizados fueron relajaciones estructurales o cálculos de MD. Todos los cálculos son no relativistas y sin espín polarizado y fueron realizados con el paquete Quantum-ESPRESSO (ver Apéndice C) que utiliza condiciones de frontera periódicas. La energía de adsorción se calcula bajo la siguiente definición:

$$E_{ads} = E_{sistema1+sistema2} - E_{sistema1} - E_{sistema2} \quad (3.1)$$

### 3.1. Elección de los pseudopotenciales

Se utilizaron pseudopotenciales conservadores de norma (NC) tipo Trouillier-Martins para modelar la estructura electrónica de los átomos considerados, a excepción del Titanio, donde se utilizó un pseudopotencial ultrasuave.

Todos los pseudopotenciales fueron probados utilizando los test de transferibilidad del código `ld.x`: derivada logarítmica y diferentes configuraciones

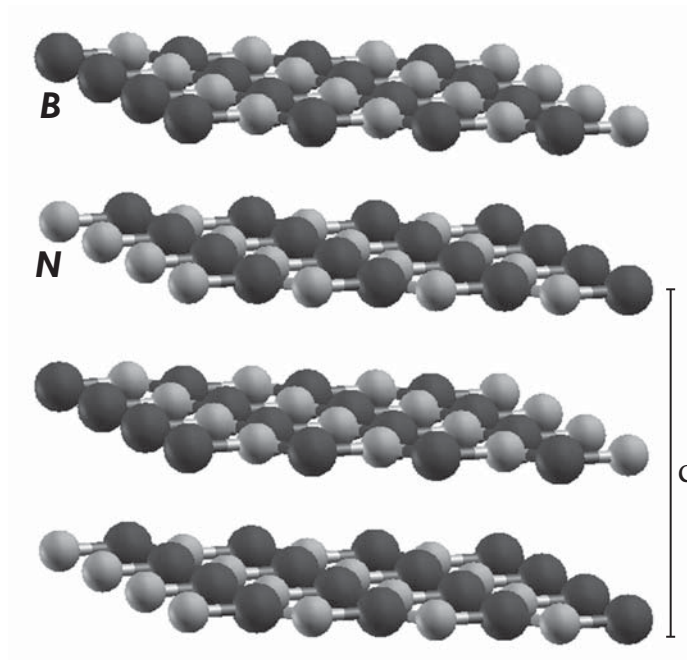
iónicas. Posteriormente se probaron los pseudopotenciales realizando cálculos de relajación estructural en distintos sistemas y comparando los resultados obtenidos para los parámetros de red, con los datos experimentales (ver página siguiente) [93–95].

Antes de comenzar los cálculos de MD, se realizaron también pruebas de convergencia para establecer el valor de la energía de corte de las ondas planas (etiquetado como `ecutwfc` en el código `pw.x`). En cada caso, se hicieron cálculos de energía total con distintos valores para `ecutwfc` y se tomó el valor de `ecutwfc` que permite una convergencia de la energía total menor a  $\sim 10$  mRy. También se realizaron cálculos de convergencia para determinar el número de puntos  $k$ . Se realizan de un modo parecido, solamente manteniendo el valor de `ecutwfc` fijado en el test anterior, y variando el número de puntos  $k$  hasta obtener la precisión antes indicada para la energía total.

Tabla 3.1. Características de los Pseudopotenciales utilizados.

Elemento	Funcional C-I	Estados electrónicos de valencia	Radios de Corte
Boro	PZ-8I (LDA)	$2s^2 2p^1$	$r_s = r_p = 0.8467\text{\AA}$
	PW-9I (GGA)	$2s^2 2p^1$	$r_s = 0.8430\text{\AA}$ $r_p = 0.8467\text{\AA}$
Nitrógeno	PZ-8I (LDA)	$2s^2 2p^3$	$r_s = r_p = 0.5927\text{\AA}$
	PW-9I (GGA)	$2s^2 2p^3$	$r_s = 0.5874\text{\AA}$ $r_p = 0.5821\text{\AA}$
Carbono	PZ-8I (LDA)	$2s^2 2p^2$	$r_s = r_p = 0.7927\text{\AA}$
	PW-9I (GGA)	$2s^2 2p^2$	$r_s = 0.7382\text{\AA}$ $r_p = 0.7410\text{\AA}$
Titanio	PZ-8I (LDA) Ultrasuave	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	$r_s = r_p = 0.9526\text{\AA}$
Hidrógeno	PZ-8I (LDA)	$1s$	$r_s = 0.0000\text{\AA}$
Oxígeno	PZ-8I (LDA)	$2s^2 2p^4$	$r_s = r_p = 0.5292\text{\AA}$
	PW-9I (GGA)	$2s^2 2p^4$	$r_s = 0.5011\text{\AA}$ $r_p = 0.5027\text{\AA}$
Litio	PZ-8I (LDA)	$2s^1$	$r_s = 1.5700\text{\AA}$

## 3.1.1. Pruebas de Relajación para los Pseudopotenciales



Distancia de enlace B-N:  
 1.4456 Å (PPs LDA)  
 1.447 Å (PP's GGA)  
 Valor experimental:  
 1.446 Å (cfr. Pease, 1952)

Parámetro de red c:  
 6.3233 Å (PPs LDA)  
 6.6607 Å (PPs GGA)  
 Valor experimental:  
 6.661 Å (cfr. Pease, 1952).

Figura 3-1: Estructura del hBN.

Distancia de enlace O-O obtenida:  
 1.2205 Å y 1.2798 Å (PPs LDA)  
 1.2710 Å y 1.2756 Å (PP's GGA)  
 Valor experimental:  
 1.278 Å (cfr. Tanaka, 1970)

Ángulo O-O-O:  
 117.178 ° (PPs LDA)  
 120.635 ° (PPs GGA)  
 Valor experimental:  
 116.78 ° (cfr. Tanaka, 1970).

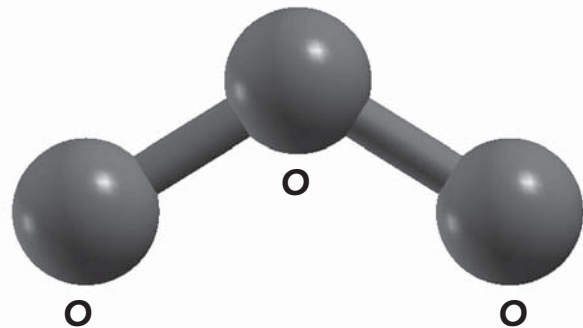
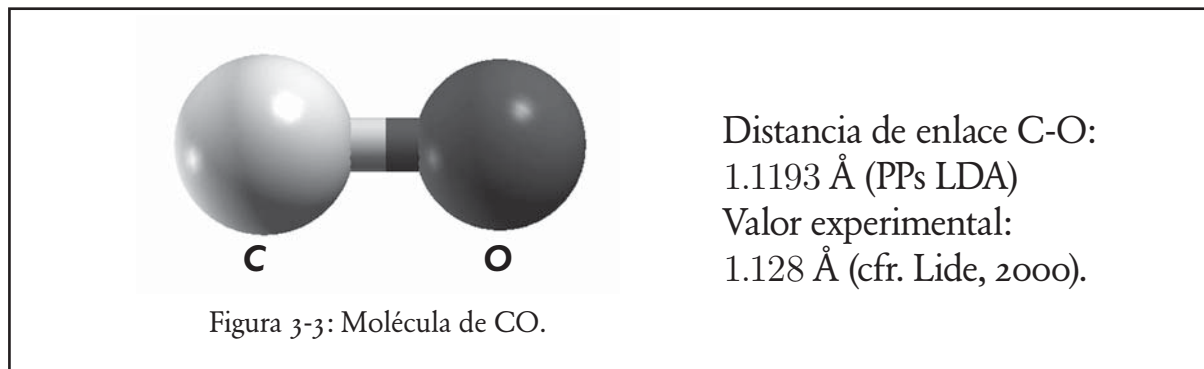
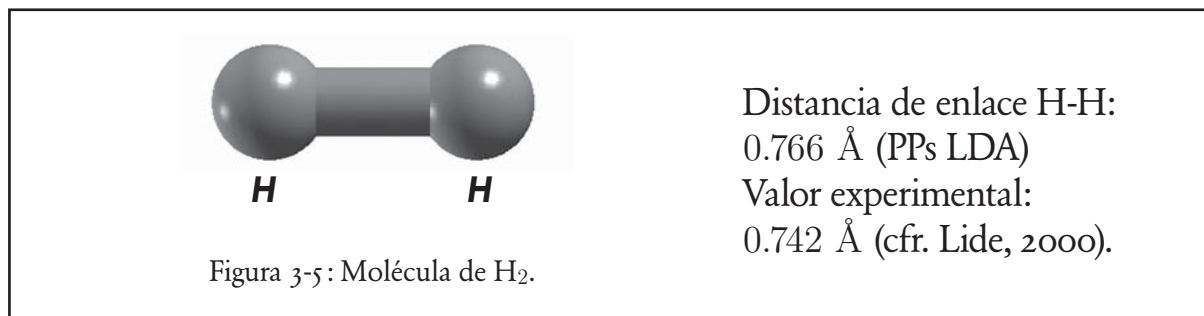
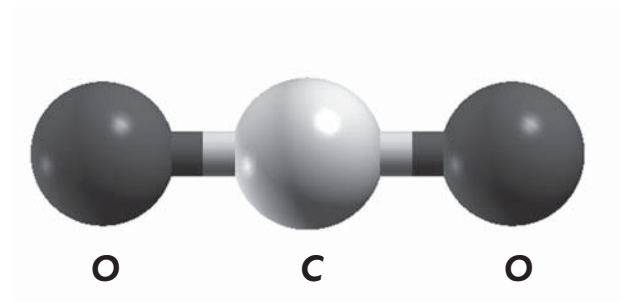


Figura 3-2: Molécula de Ozono.

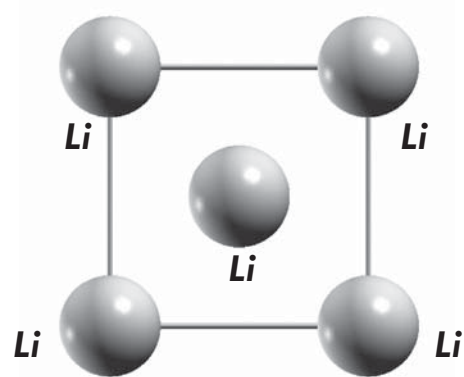


Distancias de enlace C-O:  
1.1560 Å y 1.1649 Å (PPs LDA)  
Valor experimental:  
1.163 Å (cfr. Lide, 2000)  
Ángulo O-C-O:  
177.556° (PPs LDA)  
Valor experimental:  
180° (cfr. Lide, 2000).



Parámetro de red de la  
estructura bcc del Litio:  
3.49 Å (PPs LDA)  
Valor experimental:  
3.51 Å (cfr. Lide, 2000).

Figura 3-6: Molécula de Li.





### 3.2. Interacción entre el BN prístino y moléculas de O<sub>3</sub>, CO y CO<sub>2</sub> (LDA)

En esta sección se estudia la interacción entre una capa de hBN prístina (sin vacancias ni otros átomos absorbidos en su superficie) y cada una de las tres moléculas contaminantes que son de interés para este trabajo: Ozono, Monóxido de Carbono y Dióxido de Carbono. Se realizaron tres cálculos de MD a 300K con una celda unitaria que incluye 32 átomos de hBN además de las moléculas antes mencionadas. Se utilizan los pseudopotenciales con funcional *ci* de tipo LDA mencionados en la Tabla 1 para cada átomo considerado. La energía de corte es de 80 Ry, se consideraron 40 puntos k en una malla de 4×4×1 y un paso temporal de 0.9676 Fs.

Se observa que la superficie prístina del hBN es incapaz de absorber las moléculas contaminantes consideradas. Esto a su vez es una justificación práctica para la realización del resto de los cálculos de este trabajo, en los que se explora precisamente la capacidad catalítica de vacancias y contaminantes sobre la superficie del hBN. El comportamiento cualitativo del sistema es lo suficientemente claro como para considerar suficiente un cálculo con LDA, sin repetirlo con GGA.

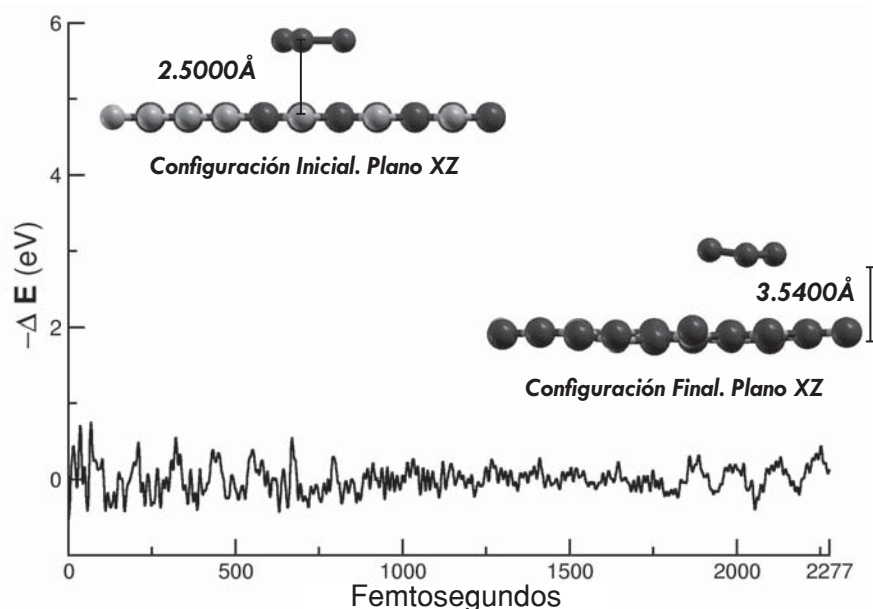


Fig. 3.2.1. MD a 300K de la interacción entre la superficie prístina del BN y una molécula de O<sub>3</sub>. No se observa adsorción del ozono en la superficie. Se muestran las configuraciones inicial y final.

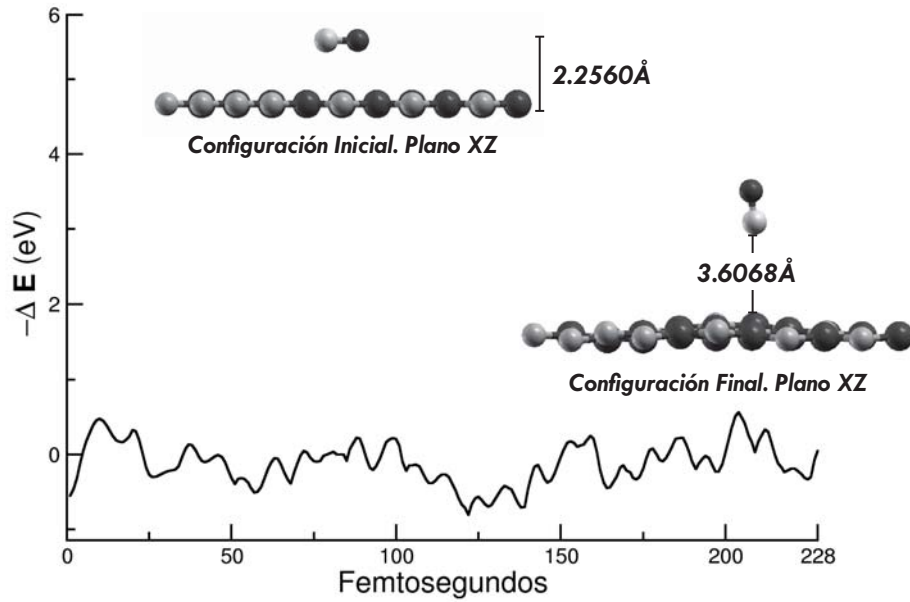


Fig. 3.2.2. MD a 300K de la interacción entre la superficie prístina del BN y una molécula de CO. No se observa adsorción del CO en la superficie. Se muestran las configuraciones inicial y final.

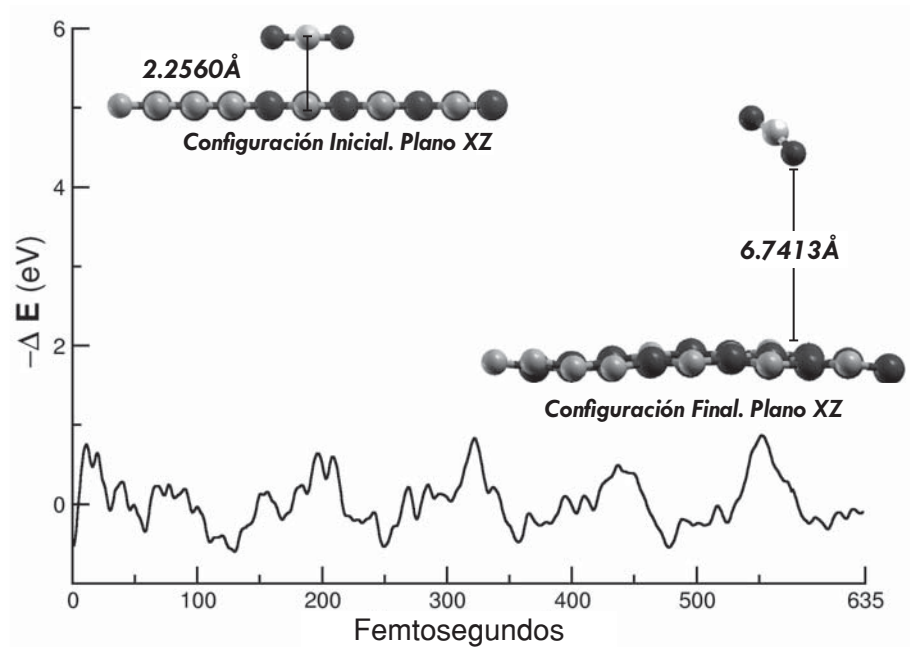
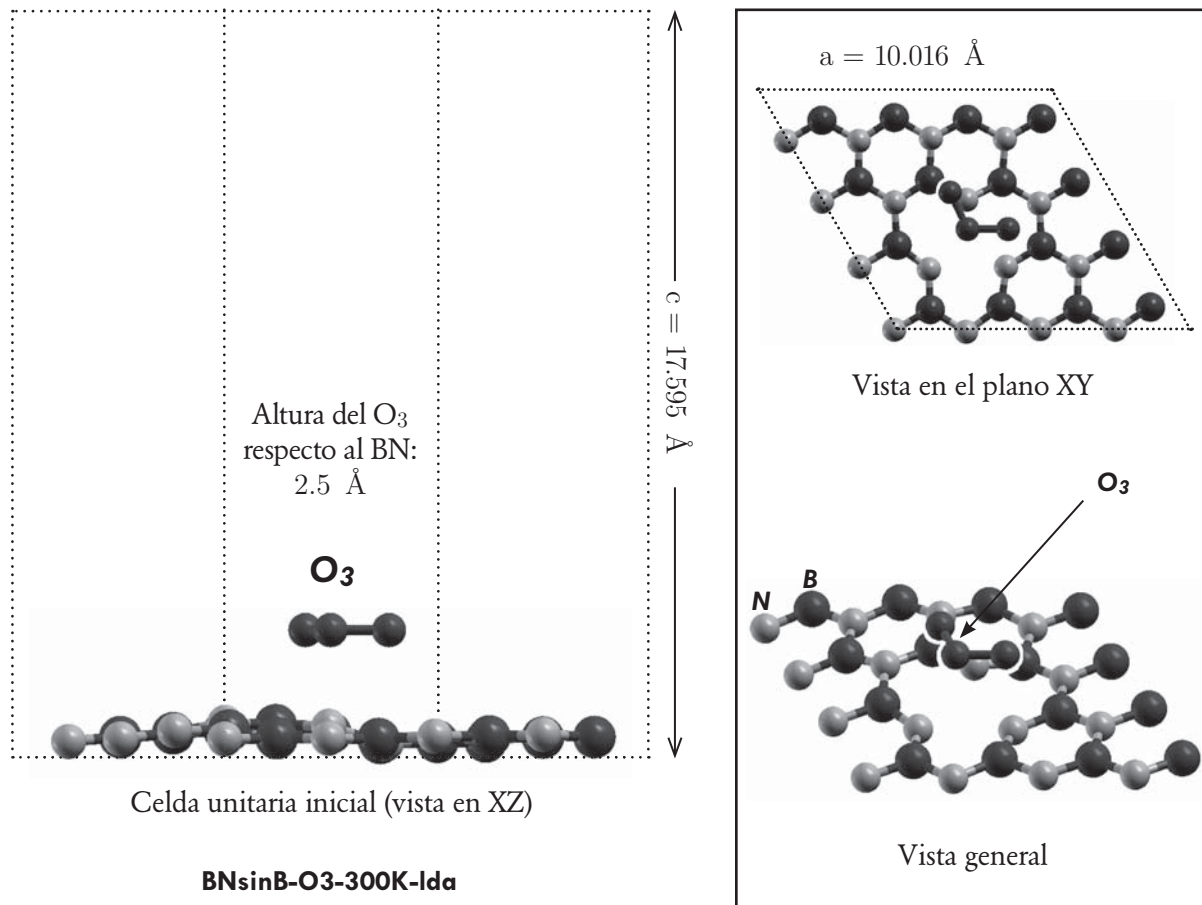


Fig. 3.2.3. MD a 300K de la interacción entre la superficie prístina del BN y una molécula de CO<sub>2</sub>. No se observa adsorción del CO<sub>2</sub> en la superficie. Se muestran las configuraciones inicial y final.

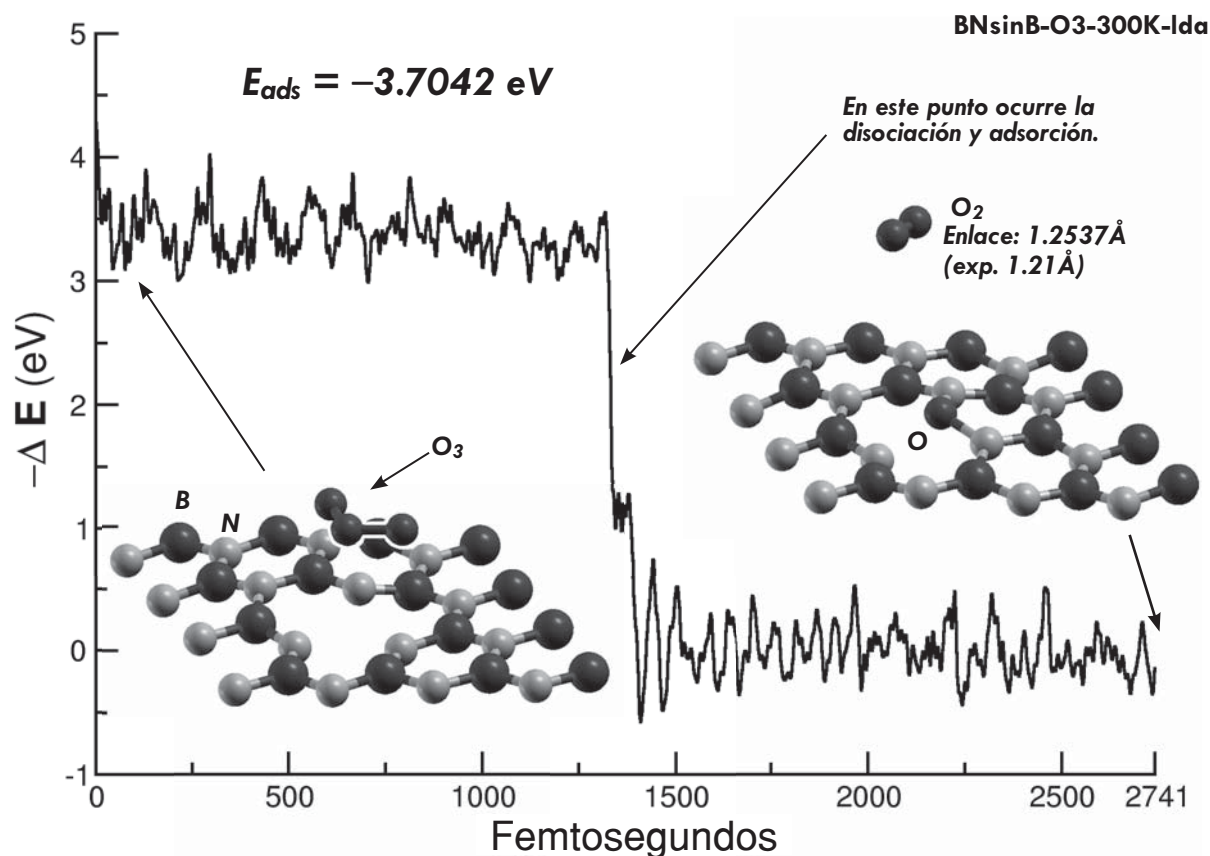
### 3.3. Interacción entre BN con vacancia de B y una molécula de $O_3$ (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

La primer molécula contaminante a estudiar es el  $O_3$ . Ya que el hBN prístino no interactúa con el  $O_3$ , se estudia como primera variación el efecto que tiene retirar un átomo de B de la superficie considerada. El  $O_3$  fue colocado en las cercanías de la vacancia de B. Se realizó un cálculo de MD a 300K bajo la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. Se muestran a continuación las características de la celda unitaria considerada, que consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de B) más los tres átomos de la molécula de  $O_3$ .



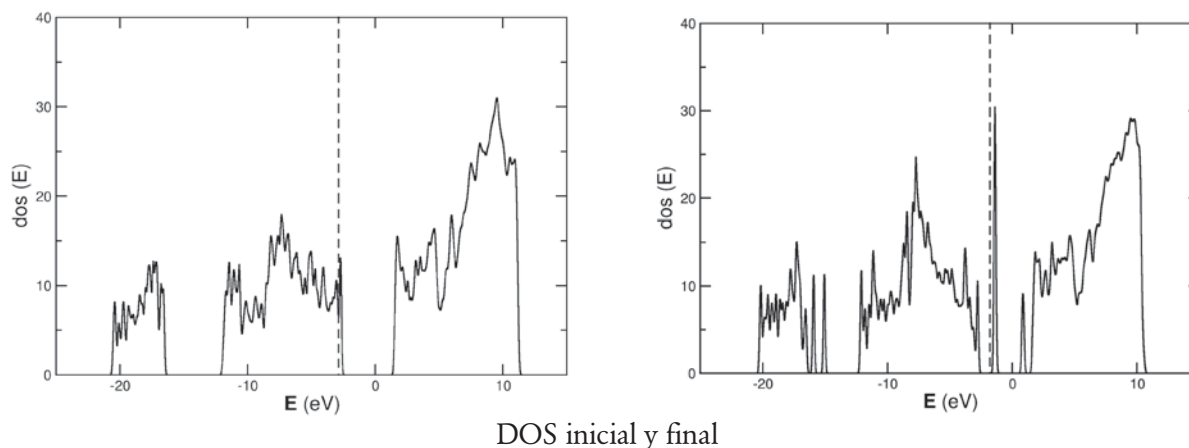
## B) Resultados



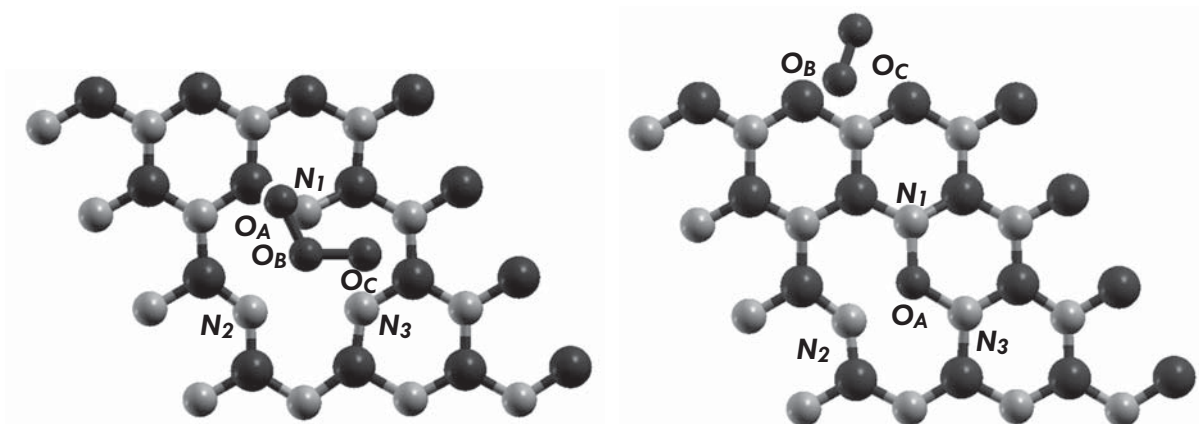
Luego de 2741 pasos de MD, el  $\text{O}_3$  es disociado en un átomo de O absorbido en la vacancia de B, y una molécula de  $\text{O}_2$  fisisorbida sobre la superficie. La primera parte del cálculo tomó diez días y llegó a 1400 pasos. Ya que la parte final de dicho cálculo mostraba la disociación de la molécula de  $\text{O}_3$ , se consideró necesario continuar el cálculo otros diez días más, para observar más a fondo dicho comportamiento. La energía del sistema en el archivo de salida original está dada en Rydbergs; pero en este caso y para mayor claridad, se convirtió a eV, tomando como referencia el valor promedio de los últimos mil pasos.



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 2741) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



El código computacional utilizado permite realizar un análisis poblacional Löwdin de cargas (ver Apéndice B sección B.3 y Apéndice C). Se realizó dicho análisis sobre las coordenadas iniciales y finales del sistema, a continuación se muestran los resultados para cada átomo de la molécula de  $O_3$  y para los tres átomos de N cercanos a la vacancia de B sobre el hBN.



Cargas Löwdin iniciales

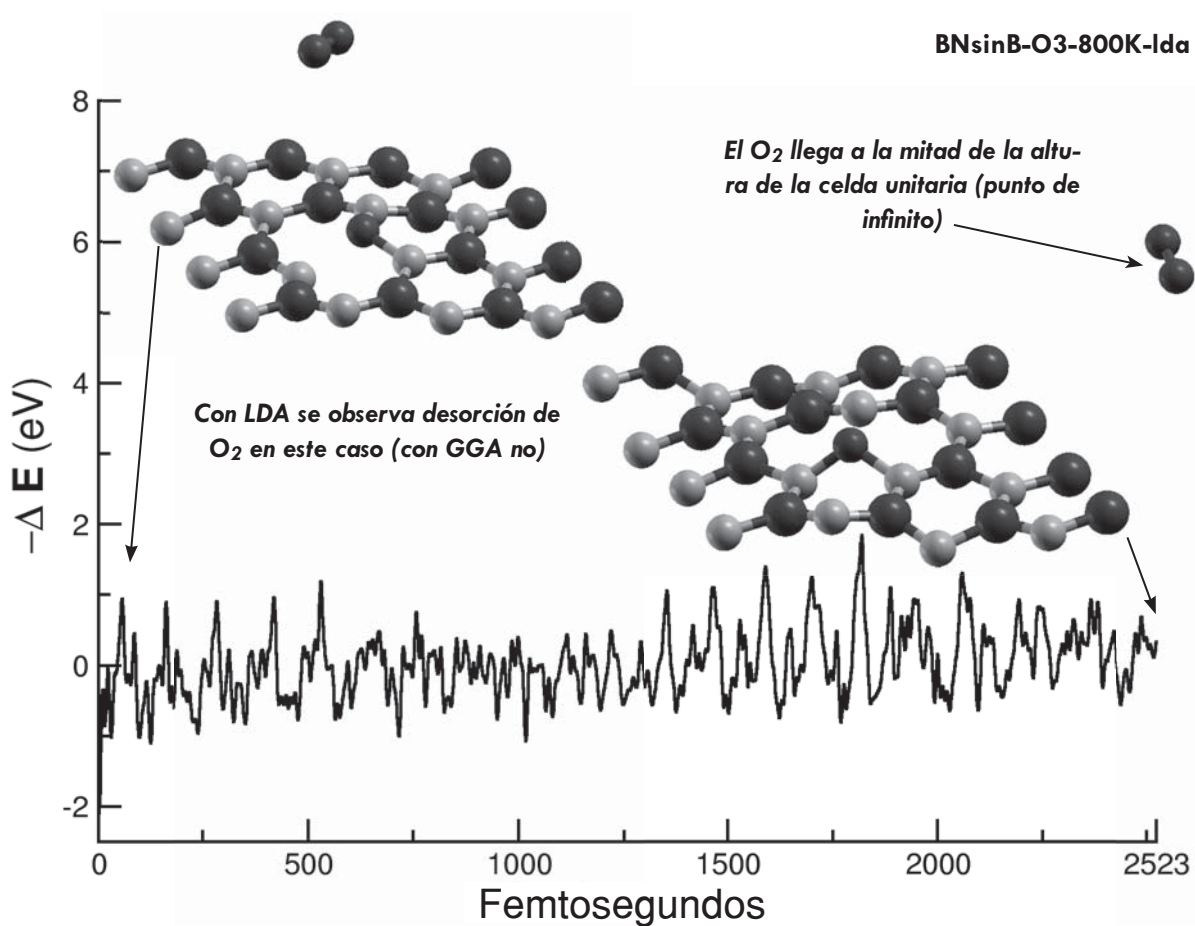
$$\begin{array}{ll}
 N_1 = -0.2346 & O_A = -0.1207 \\
 N_2 = -0.2345 & O_B = +0.3254 \\
 N_3 = -0.2431 & O_C = -0.1070
 \end{array}$$

Cargas Löwdin finales

$$\begin{array}{ll}
 N_1 = -0.1083 & O_A = +0.0193 \\
 N_2 = -0.2676 & O_B = -0.0523 \\
 N_3 = -0.1217 & O_C = -0.0633
 \end{array}$$

### C) Estudio de la posible desorción.

Para terminar esta sección, se realizó un cálculo de MD con la aproximación LDA utilizando las coordenadas finales del cálculo anterior. Se consideró en este caso una temperatura de 800 K para estudiar si era posible recuperar a temperaturas altas, ya fuera el átomo de O absorbido en la vacancia de B o la molécula de O<sub>2</sub> fisisorbida sobre el hBN. Luego de 2523 pasos (cantidad considerada de modo que fuera similar al número de iteraciones del cálculo a 300K) se observa que el átomo de O se mantiene en su lugar, pero el O<sub>2</sub> es desorbido. Se verá en la siguiente sección que se obtiene resultados muy distintos al estudiar este sistema utilizando la aproximación GGA.

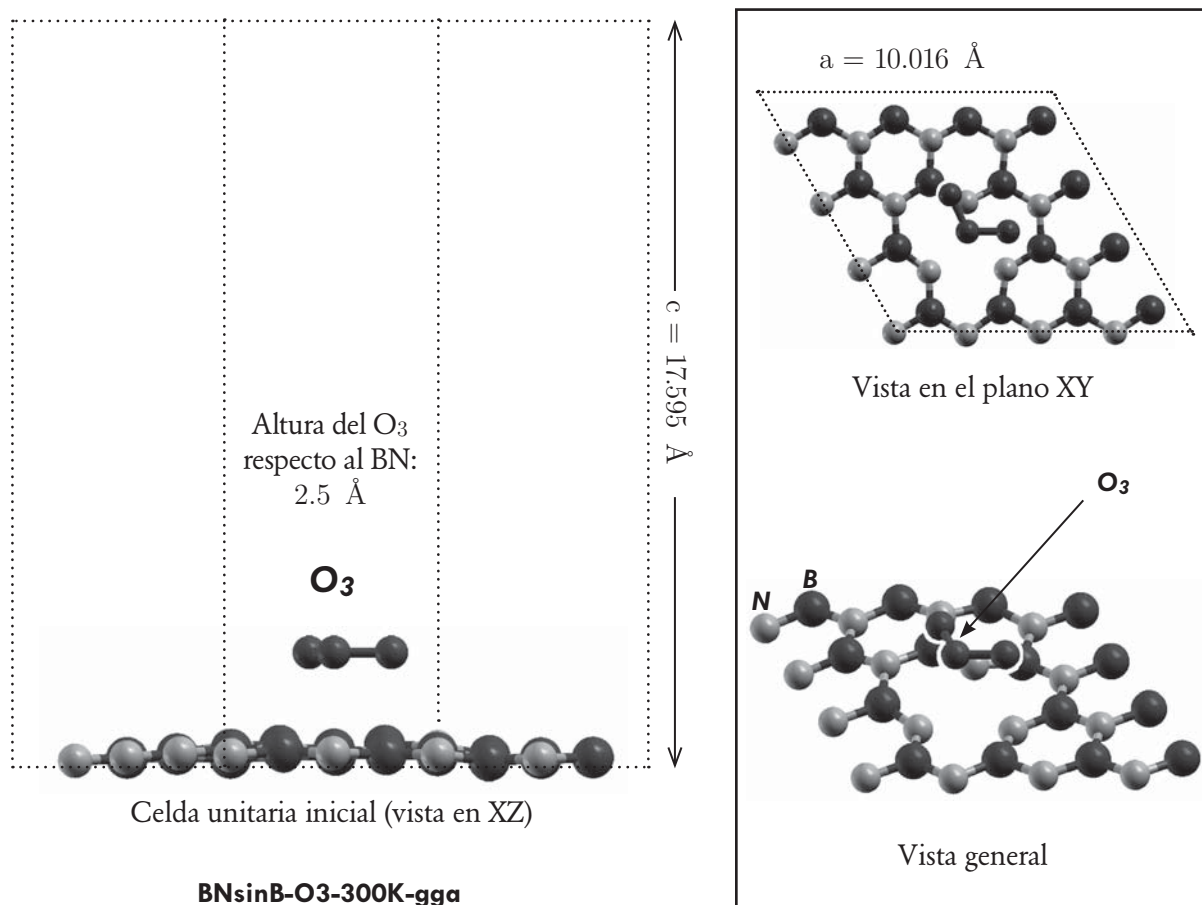




### 3.4. Interacción entre BN con vacancia de B y una molécula de $O_3$ (GGA)

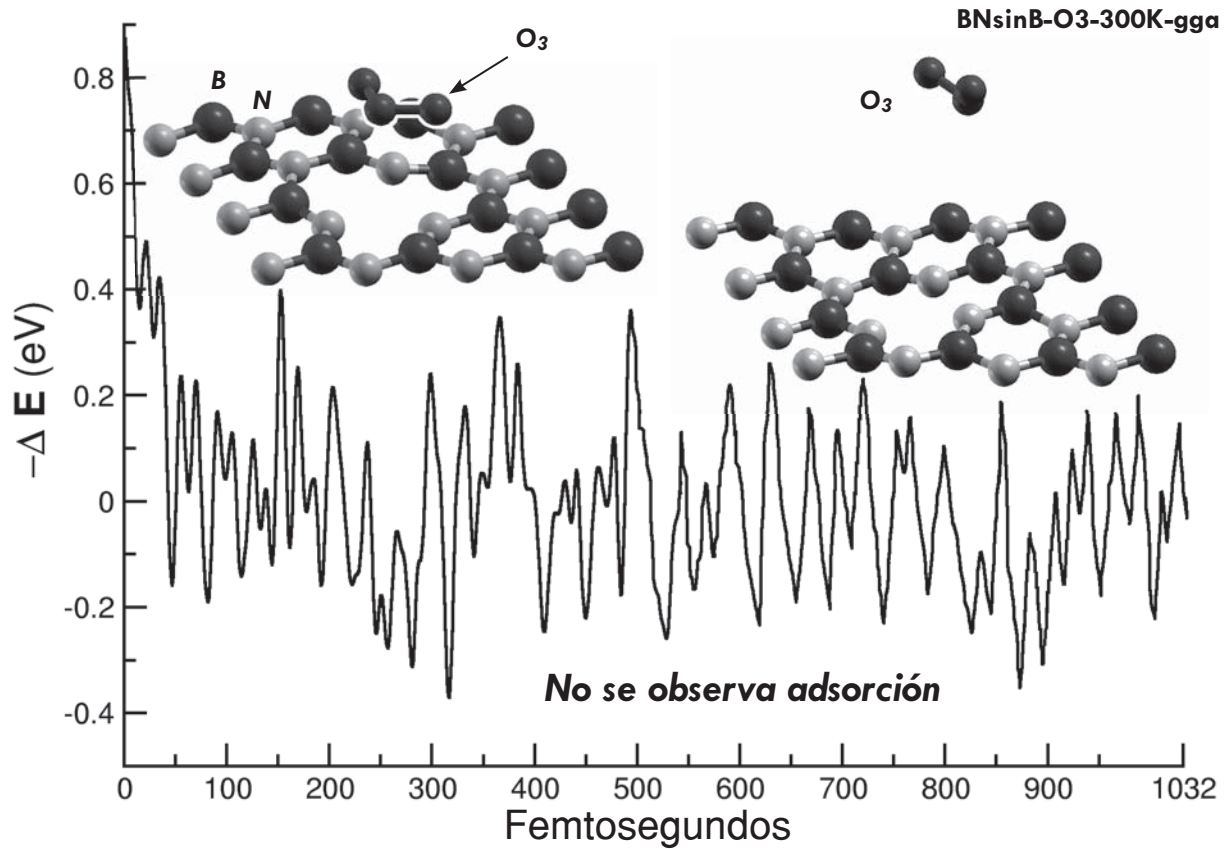
#### A) Preparación del cálculo.

Por las características de la aproximación LDA, ya antes mencionadas, el hecho de observar fisiorción en la sección anterior motiva a repetir el cálculo utilizando la aproximación GGA. Dicho lo cuál, en esta sección se considera nuevamente la superficie de hBN con una vacancia de B, el  $O_3$  colocado en las cercanías de la vacancia y se realizó otro cálculo de MD a 300K bajo la aproximación GGA. La energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de B) más los tres átomos de la molécula de  $O_3$ .

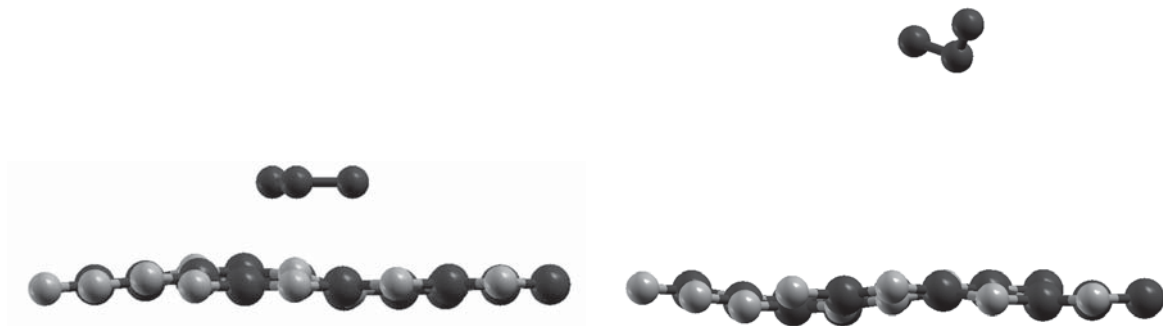




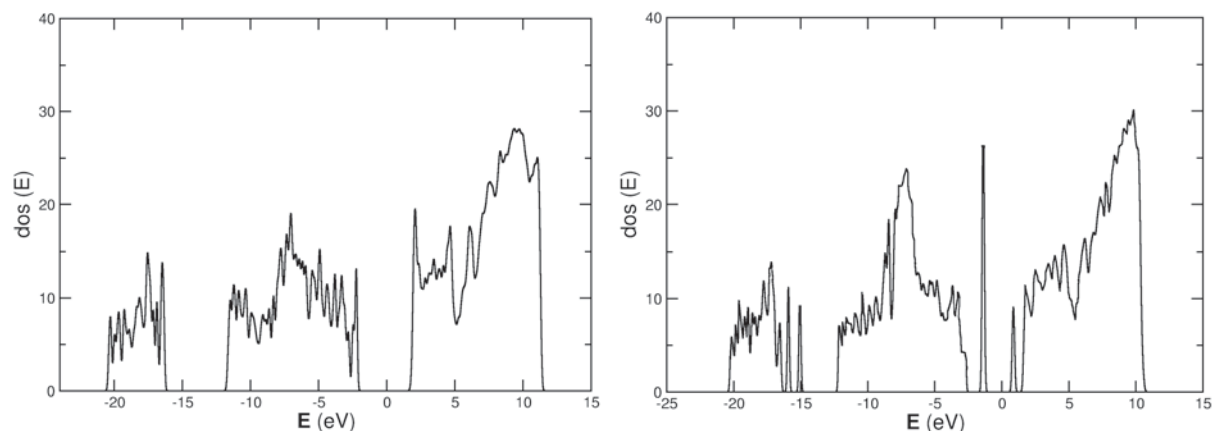
## B) Resultados



Tras 1032 pasos de MD, el  $O_3$  con GGA, el  $O_3$  no interacciona con el sistema, antes bien se aleja de él hasta llegar al punto de infinito (la mitad de la altura de la celda unitaria considerada), contrario a lo observado en el caso análogo con LDA. Se muestran las configuraciones inicial y final del sistema.

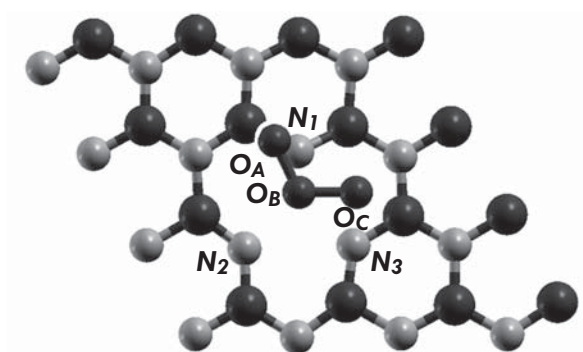


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1032) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



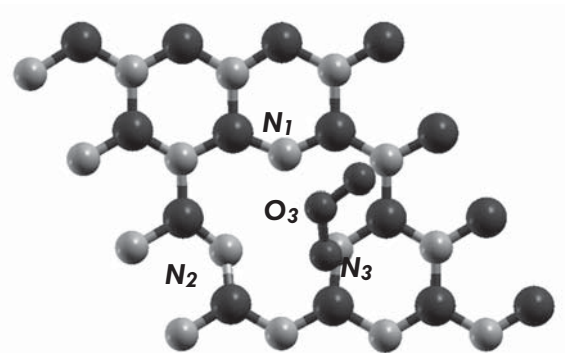
DOS inicial y final

A continuación se muestran los resultados del análisis Löwdin de cargas, para cada átomo de la molécula de  $O_3$  y para los tres átomos de N cercanos a la vacancia de B sobre el hBN. No se observa transferencia de carga entre la molécula y la superficie.



Cargas Löwdin iniciales

$$\begin{array}{ll}
 N_1 = -0.2436 & O_A = -0.1225 \\
 N_2 = -0.2671 & O_B = +0.3287 \\
 N_3 = -0.2654 & O_C = -0.0895
 \end{array}$$



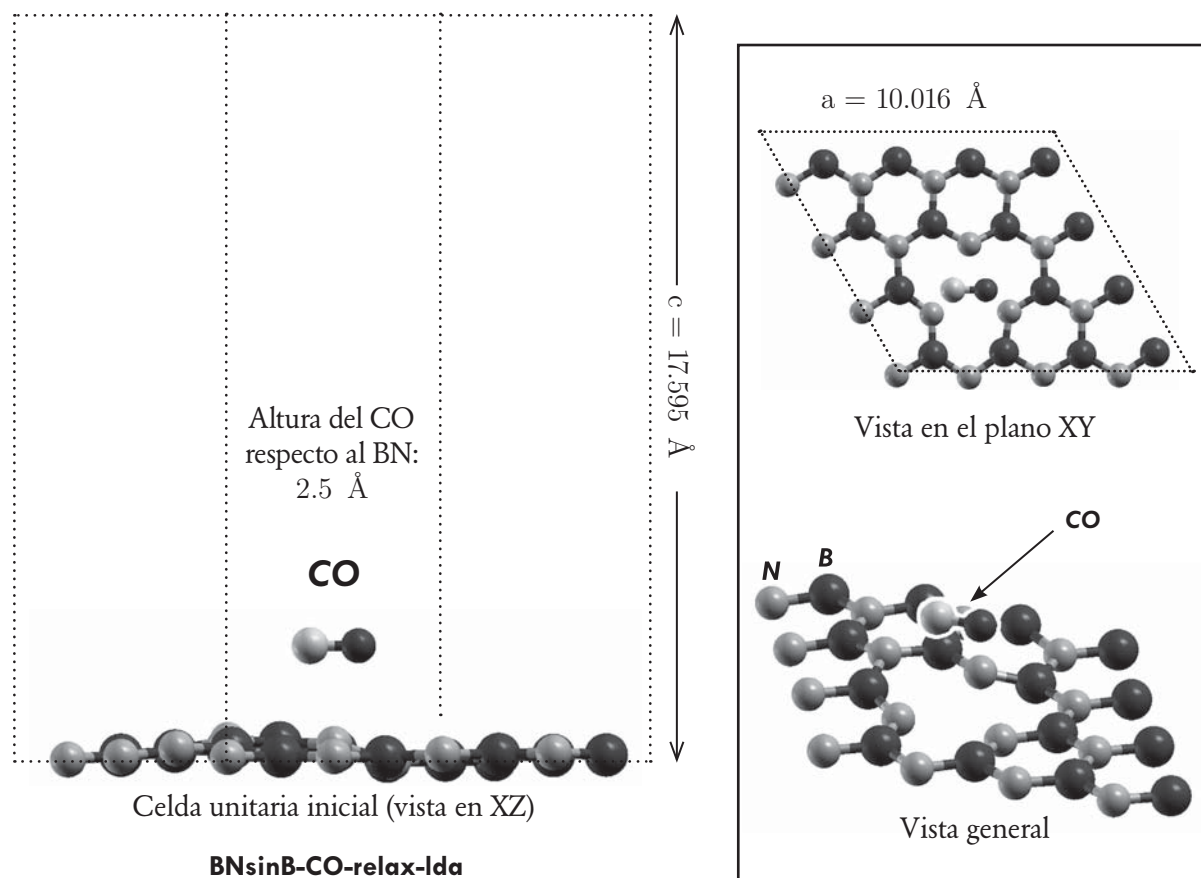
Cargas Löwdin finales

$$\begin{array}{ll}
 N_1 = -0.2378 & O_A = -0.1235 \\
 N_2 = -0.2645 & O_B = +0.3269 \\
 N_3 = -0.2661 & O_C = -0.1001
 \end{array}$$

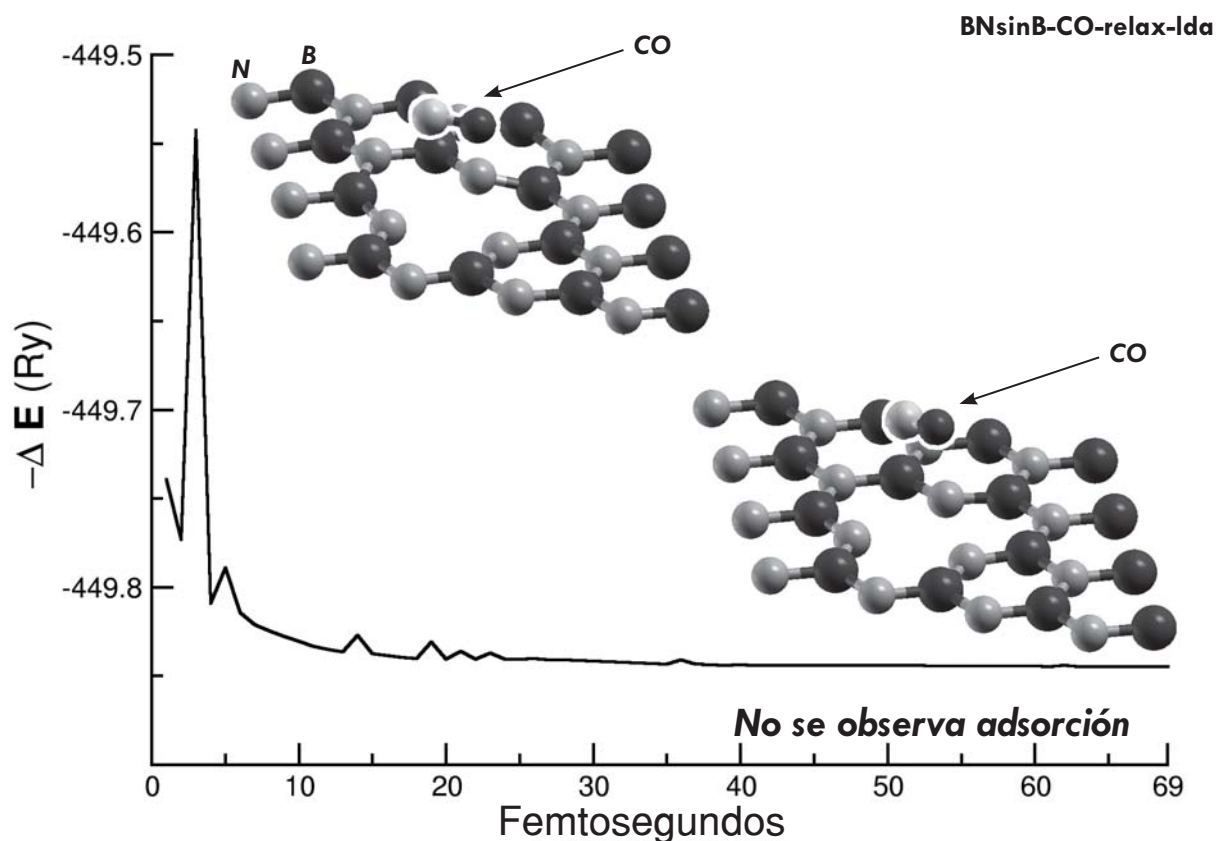
### 3.5. Interacción entre BN con vacancia de B y una molécula de CO (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

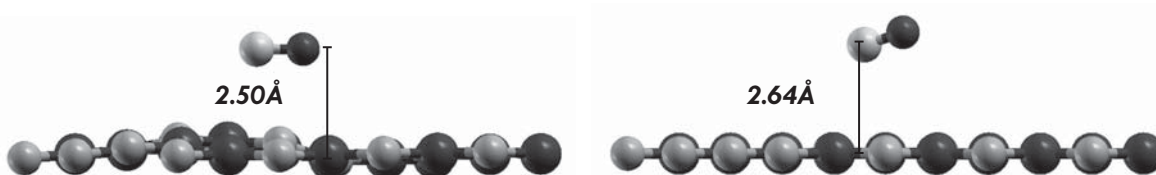
Se continúa estudiando el efecto catalítico que tiene una vacancia de B sobre la superficie del hBN. La siguiente molécula contaminante a considerar es el CO, y en este caso se realizó una relajación estructural que optimiza la energía del sistema. Se optó por una relajación (que no considera temperatura) en lugar de una MD a 300K por las limitaciones de recursos computacionales que se tenían al realizar este trabajo. La ventaja de utilizar este método es que los resultados son muy parecidos a los de una MD a 300K pero una relajación tarda menos. Se utilizó la aproximación LDA, la energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0 \times 10^{-5}$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de B) más los dos átomos de la molécula de CO.



## B) Resultados



Tras 69 pasos de relajación estructural con LDA, se observa que una vacancia de B en la superficie del hBN no tiene mayor impacto sobre la molécula de CO. La energía fue reescalada tomando como referencia el valor promedio de los últimos 20 pasos, aunque en este caso no se convirtió a eV. Si se hubiera observado adsorción del CO, se hubiera procedido a realizar, ahora sí, el cálculo de MD a 300K y 800K más un análisis Löwdin, pero como no es el caso, no es necesario hacerlos.

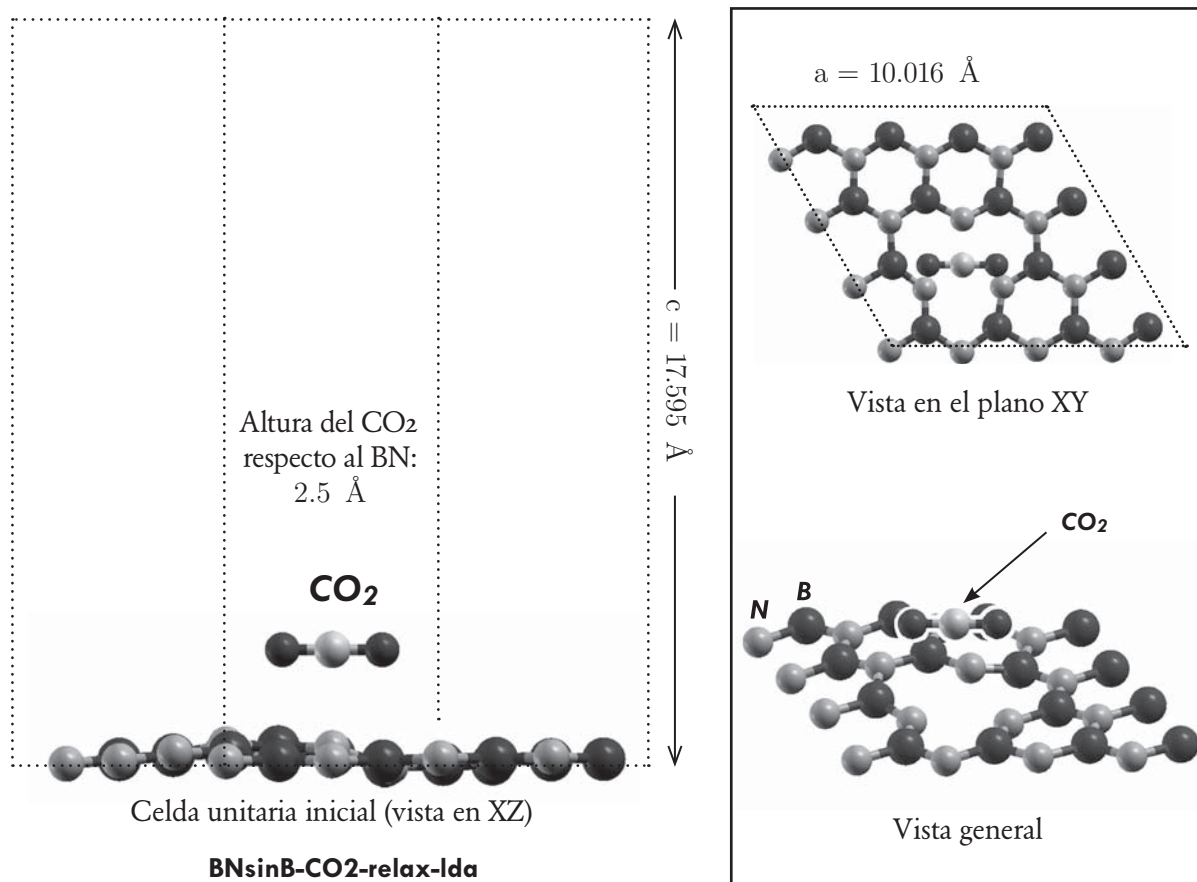


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 69) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.

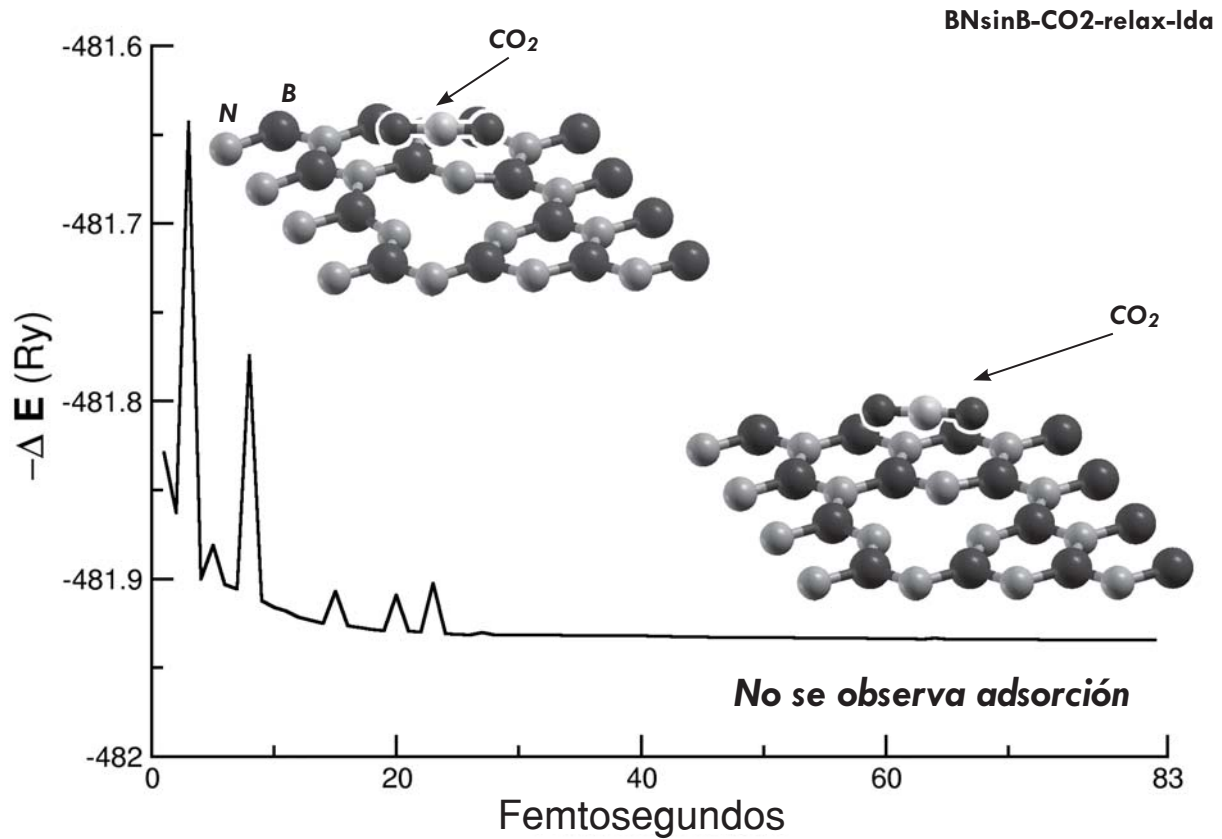
### 3.6. Interacción entre BN con vacancia de B y una molécula de CO<sub>2</sub> (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

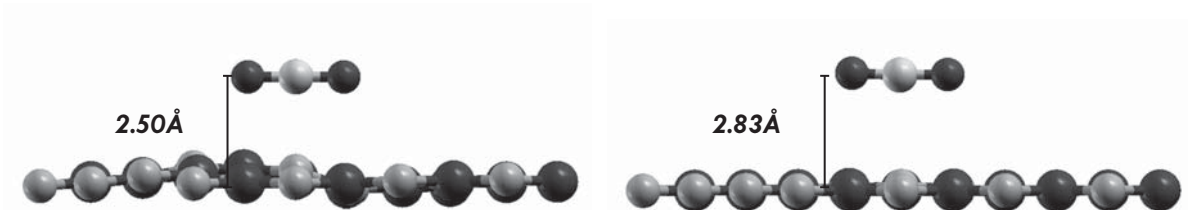
Para terminar el estudio del efecto catalítico que tiene una vacancia de B sobre la superficie del hBN, se considera ahora al CO<sub>2</sub>. Como en la sección anterior, se realizó un cálculo de relajación estructural que optimiza la energía del sistema sin considerar la temperatura. Se utilizó la aproximación LDA, la energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de 1.0e-5 eV, con 40 puntos k en una malla de 4×4×1 y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de B) más los tres átomos de la molécula de CO<sub>2</sub>.



## B) Resultados



Luego de 83 pasos de relajación estructural con LDA, se observa que la ausencia de un átomo de Boro en la superficie del hBN no tiene mayor impacto sobre la molécula de CO<sub>2</sub> en cuanto a adsorción de esta última se refiere. Nuevamente se omiten el cálculo de MD a 300K, a 800K y el análisis de cargas Löwdin.



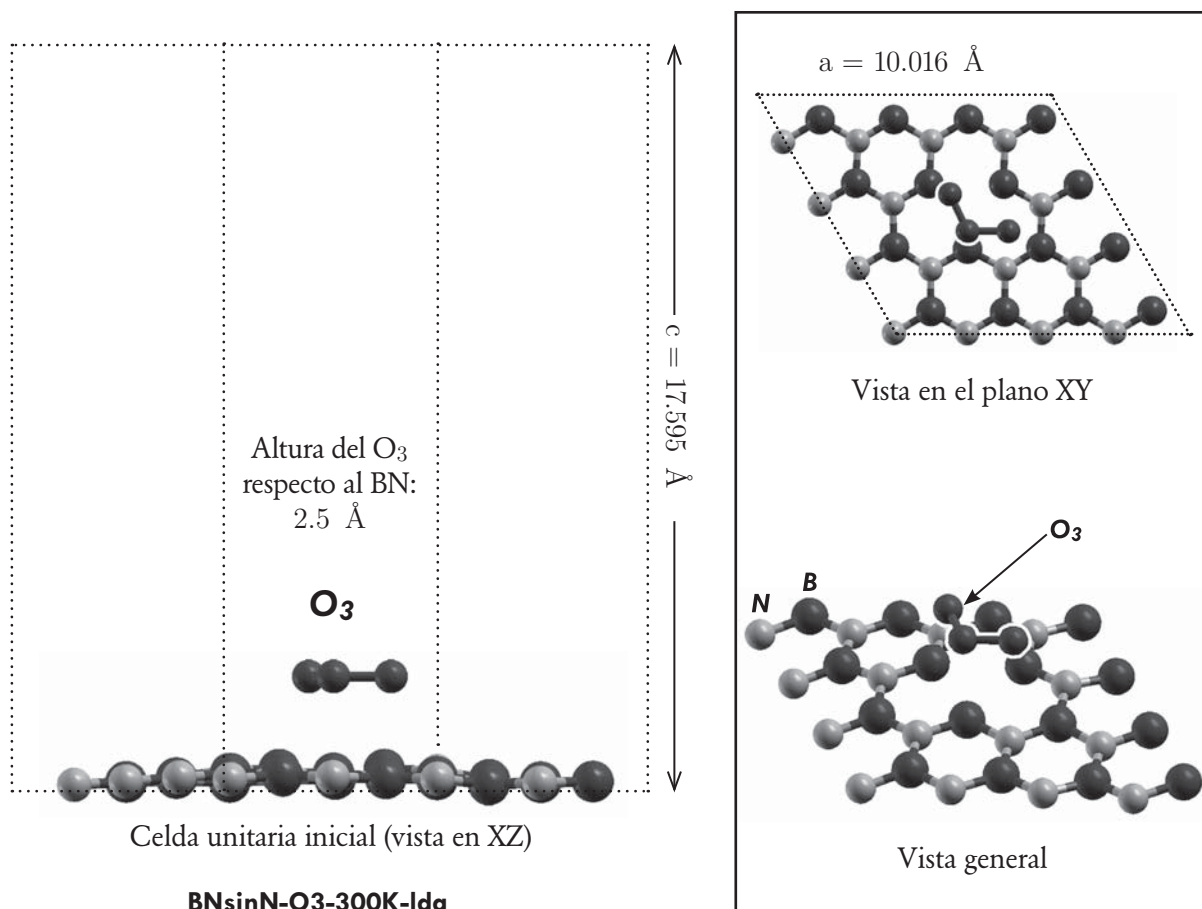
Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 83) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



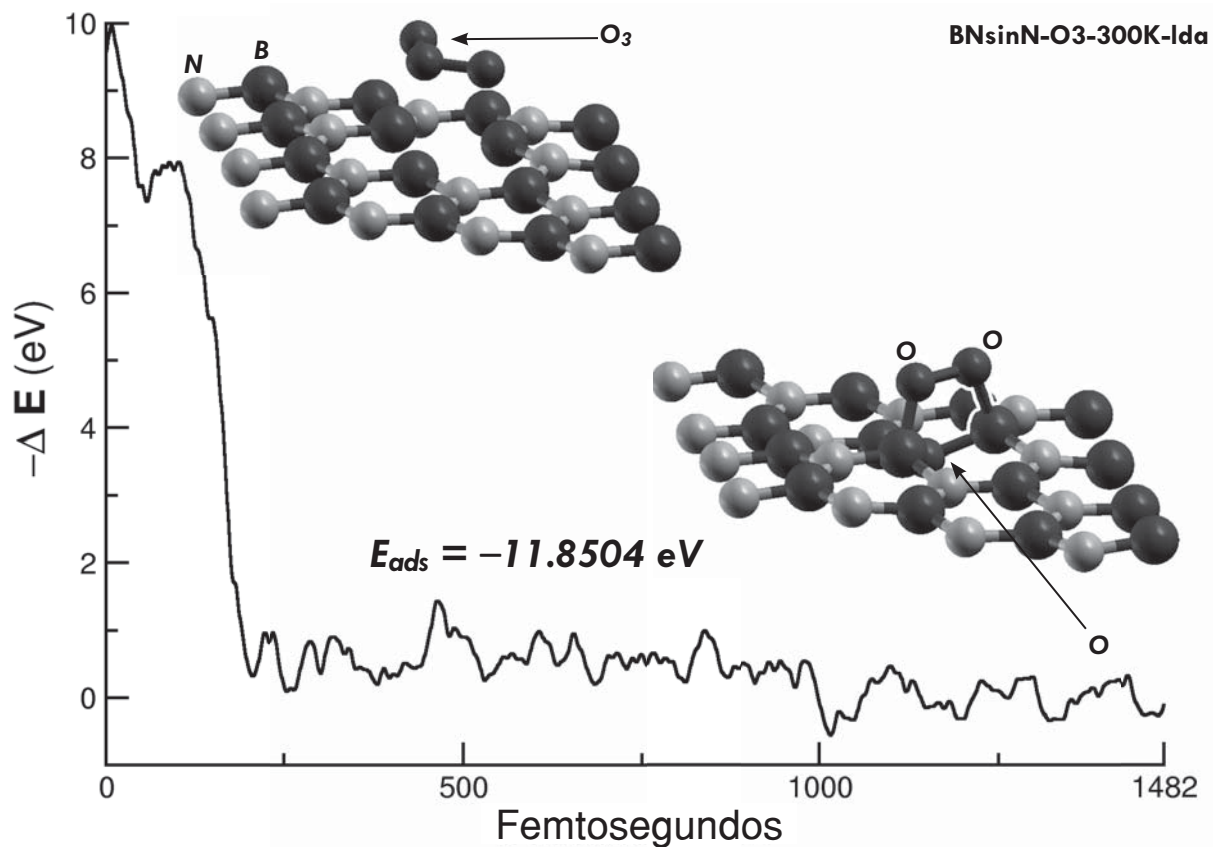
### 3.7. Interacción entre BN con vacancia de N y una molécula de $O_3$ (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

Habiendo estudiado la interacción que hay entre una capa de hBN con vacancia de B, y las moléculas de  $O_3$ , CO y  $CO_2$ , se considera ahora el posible efecto catalítico que tiene el retirar un átomo de N de la superficie del hBN. Nuevamente consideramos en primer lugar a la molécula de  $O_3$ , colocada en las cercanías de la vacancia de N. Se realizó un cálculo de MD a 300K bajo la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de N) más los tres átomos de la molécula de  $O_3$ .



## B) Resultados

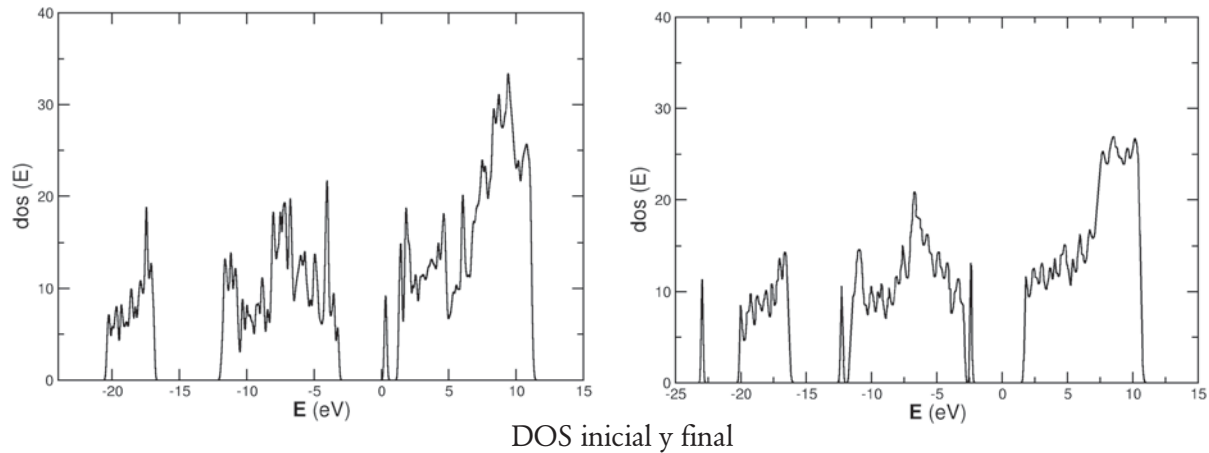


Luego de 1482 pasos, el cálculo MD muestra que el  $O_3$  es absorbido y disociado en un átomo de O que ocupa el lugar de la vacancia, y dos átomos de O ligados entre sí y a dos de los Boros cercanos a la vacancia de N. Los valores de energía han sido reescalados tomando como referencia el promedio de los últimos 400 pasos.

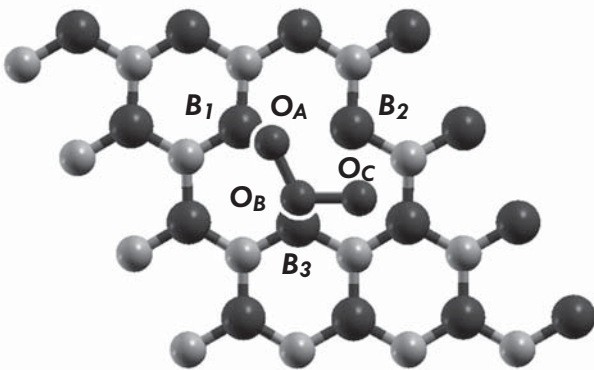


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1482) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



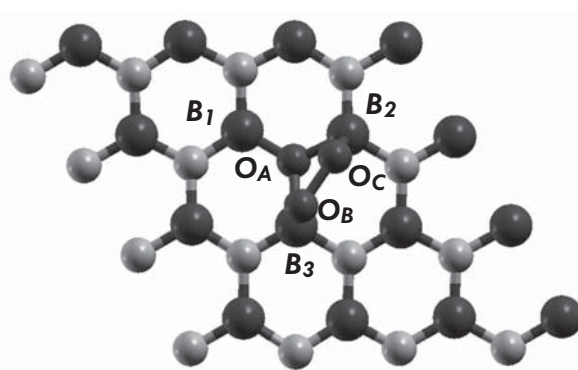


Se realizó un análisis Löwdin de cargas, sobre las coordenadas iniciales y finales del sistema. A continuación se muestran los resultados para cada átomo de la molécula de  $O_3$  y para los tres átomos de B cercanos a la vacancia de N sobre el hBN.



Cargas Löwdin iniciales

$$\begin{array}{ll}
 B_1 = +0.2743 & O_A = -0.1207 \\
 B_2 = +0.2742 & O_B = +0.3254 \\
 B_3 = +0.2745 & O_C = -0.1070
 \end{array}$$

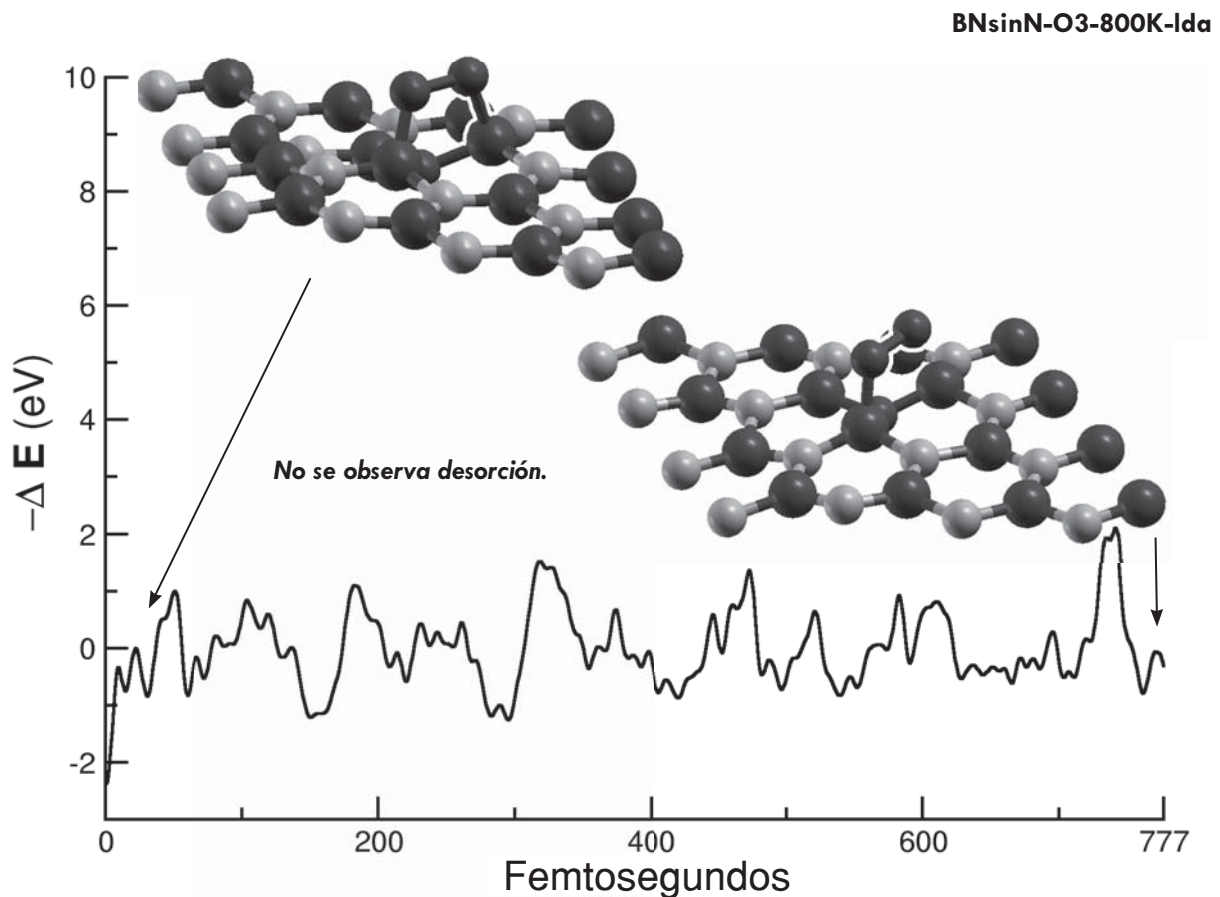


Cargas Löwdin finales

$$\begin{array}{ll}
 B_1 = +0.5348 & O_A = -0.2928 \\
 B_2 = +0.5066 & O_B = -0.1120 \\
 B_3 = +0.5137 & O_C = -0.1478
 \end{array}$$

**C) Estudio de la posible desorción.**

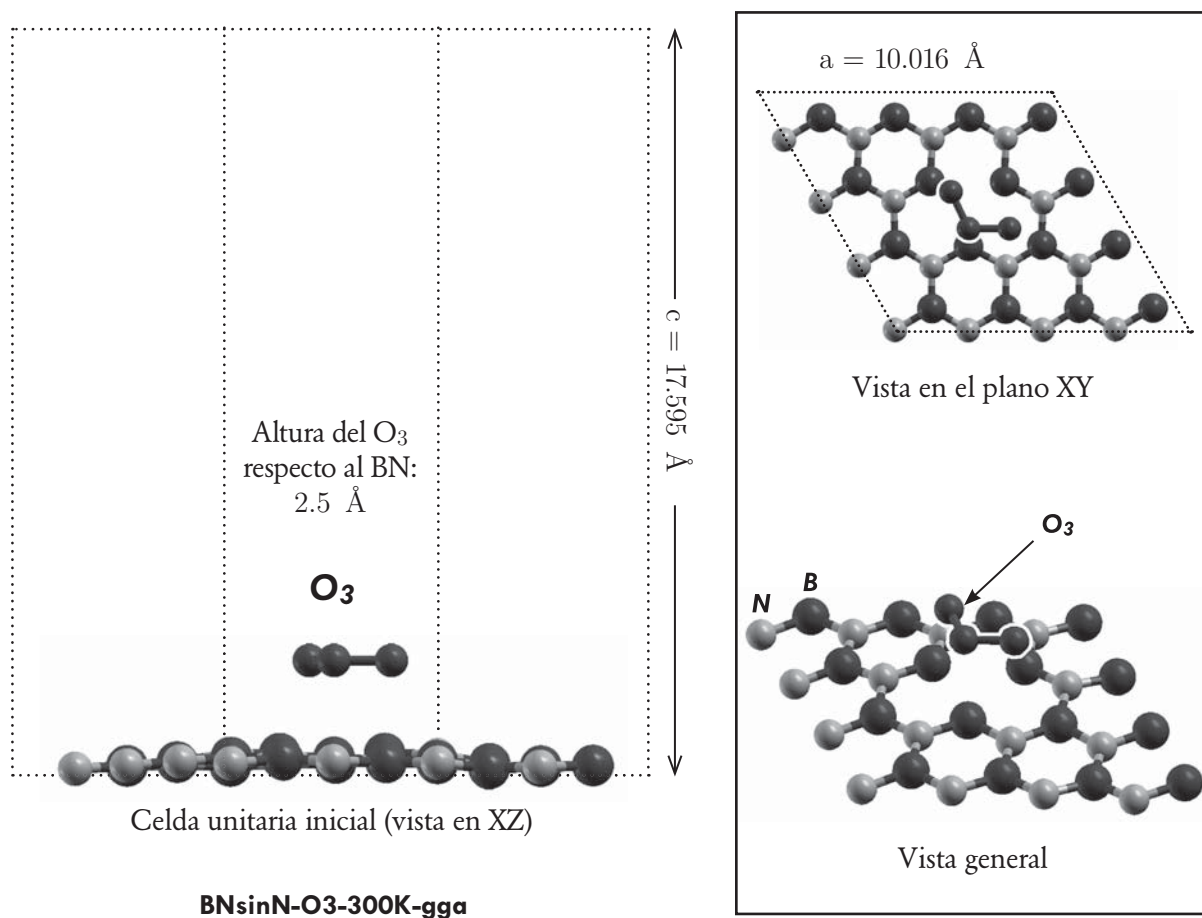
Se realizó un cálculo de MD con la aproximación LDA utilizando las coordenadas finales del cálculo anterior. Se consideró en este caso una temperatura de 800 K para estudiar si era posible recuperar a temperaturas altas, los átomos de O que habían sido absorbidos. Luego de 777 pasos no se observa mayor cambio en el sistema. Los valores de energía, originalmente obtenidos en Rydbergs, fueron convertidos a eV y reescalados tomando como referencia el promedio de los últimos 500 pasos.



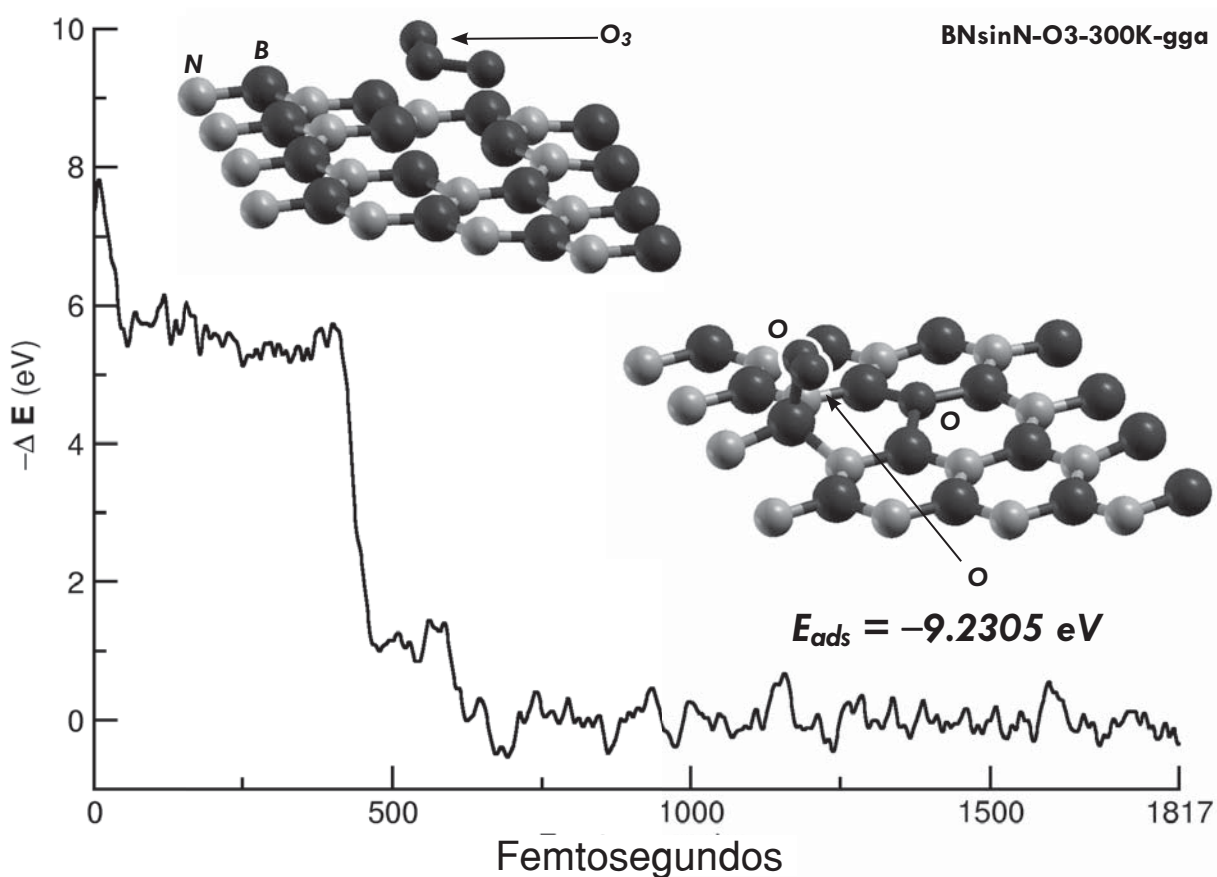
### 3.8. Interacción entre BN con vacancia de N y una molécula de $O_3$ (GGA)

#### A) Preparación del cálculo.

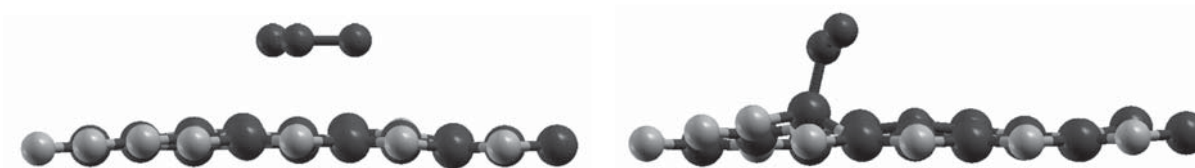
Tomando en cuenta los resultados obtenidos al considerar la vacancia de B sobre el  $O_3$ , se consideró necesario repetir el cálculo de la sección anterior, utilizando ahora la aproximación GGA. Se realizó por tanto, un cálculo de MD a 300K bajo la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de N) más los tres átomos de la molécula de  $O_3$ .



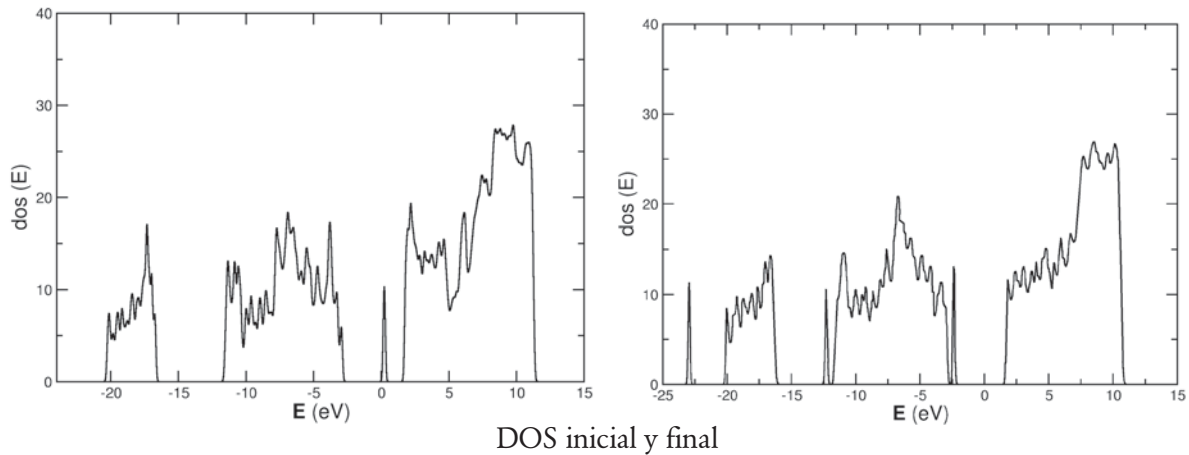
## B) Resultados



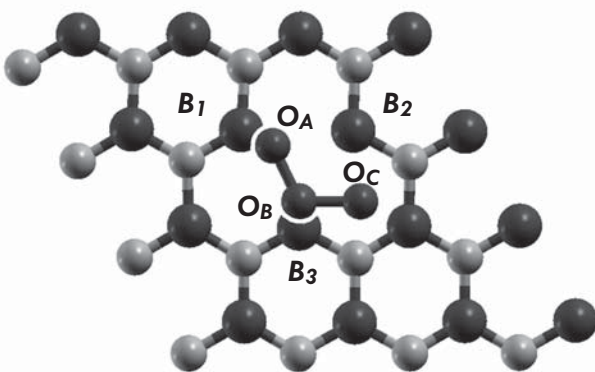
El cálculo de MD muestra el mismo comportamiento cualitativo para este sistema con GGA que se había observado al utilizar LDA. Con 1817 pasos, el  $\text{O}_3$  es absorbido y disociado en un átomo de O que ocupa el lugar de la vacancia, y dos átomos de O ligados entre sí. Uno de dichos átomos se enlaza a un átomo de B cercano a la vacancia de N. Los valores de energía han sido reescalados tomando como referencia el promedio de los últimos 817 pasos.



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1817) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.

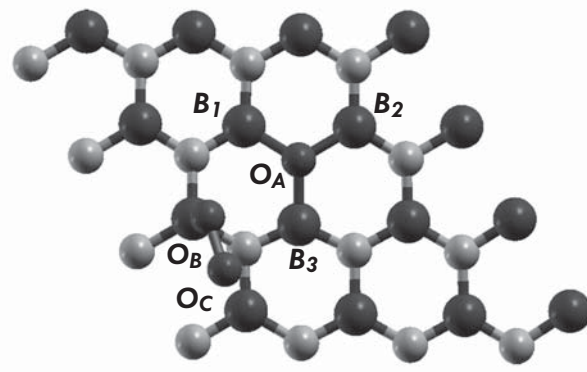


El análisis Löwdin de cargas sobre las coordenadas iniciales y finales del sistema muestra resultados similares a aquellos obtenidos en el cálculo con LDA. A continuación se muestran los resultados para cada átomo de la molécula de  $O_3$  y para los tres átomos de B cercanos a la vacancia de N sobre el hBN.



Cargas Löwdin iniciales

$$\begin{array}{ll}
 B_1 = +0.2861 & O_A = -0.1225 \\
 B_2 = +0.2372 & O_B = +0.3287 \\
 B_3 = +0.2791 & O_C = -0.0895
 \end{array}$$

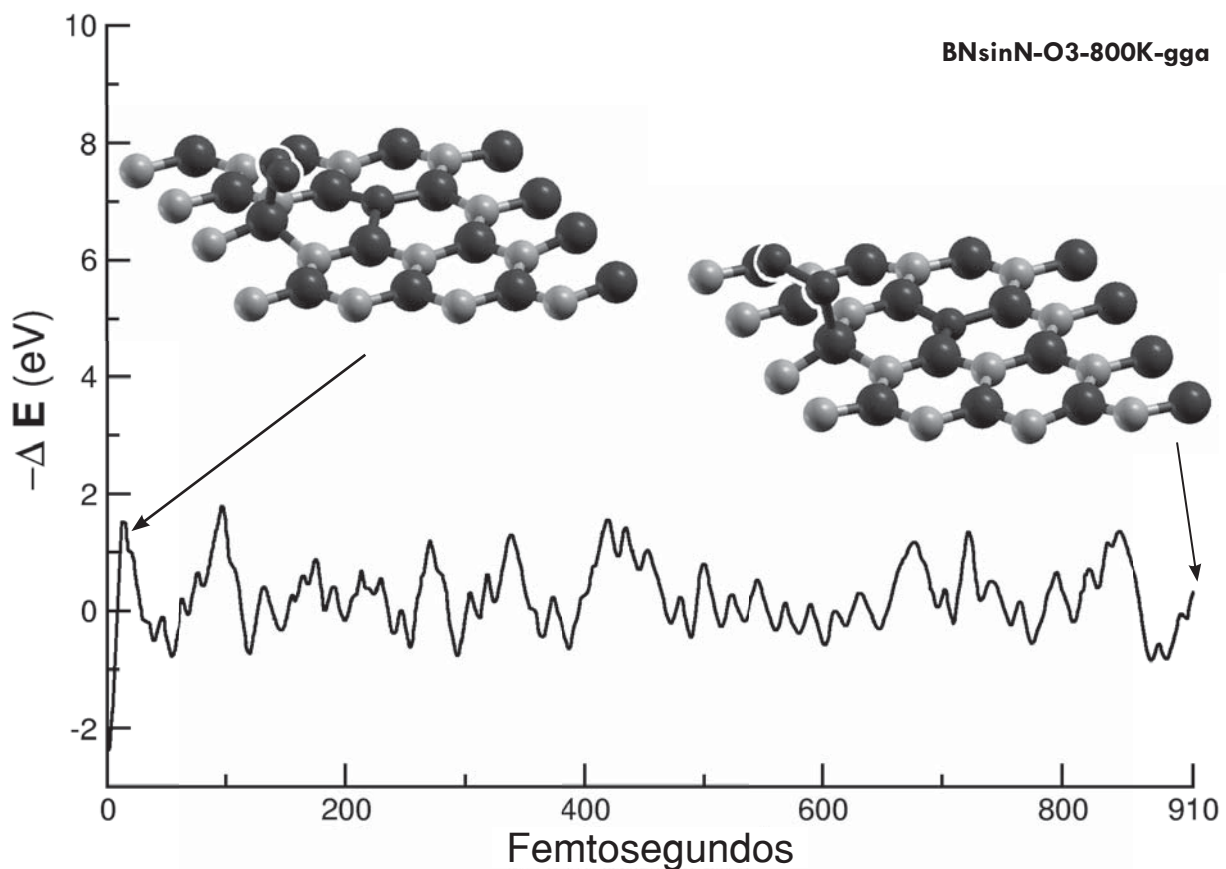


Cargas Löwdin finales

$$\begin{array}{ll}
 B_1 = +0.5311 & O_A = -0.2495 \\
 B_2 = +0.5372 & O_B = -0.0980 \\
 B_3 = +0.5306 & O_C = -0.2372
 \end{array}$$

### C) Estudio de la posible desorción.

Para terminar esta sección, se realiza un cálculo de MD a 800 K con la aproximación GGA utilizando las coordenadas finales del cálculo anterior. Se buscaba estudiar si era posible recuperar a temperaturas altas, los átomos de O que habían sido absorbidos. Luego de 910 pasos no se observa desorción de los átomos absorbidos. Los valores de energía, originalmente obtenidos en Rydbergs, fueron convertidos a eV y reescalados tomando como referencia el promedio de los últimos 510 pasos.

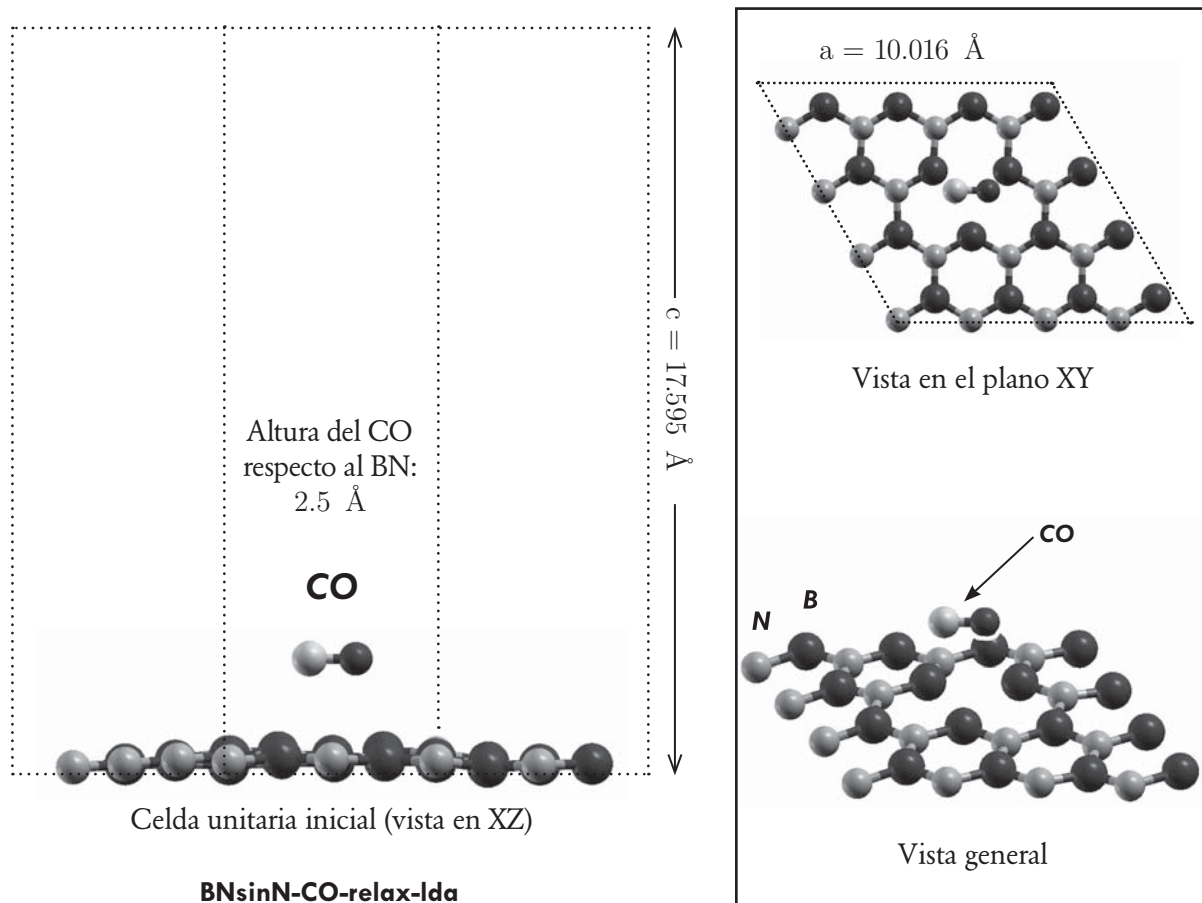




### 3.9. Interacción entre BN con vacancia de N y una molécula de CO (LDA)

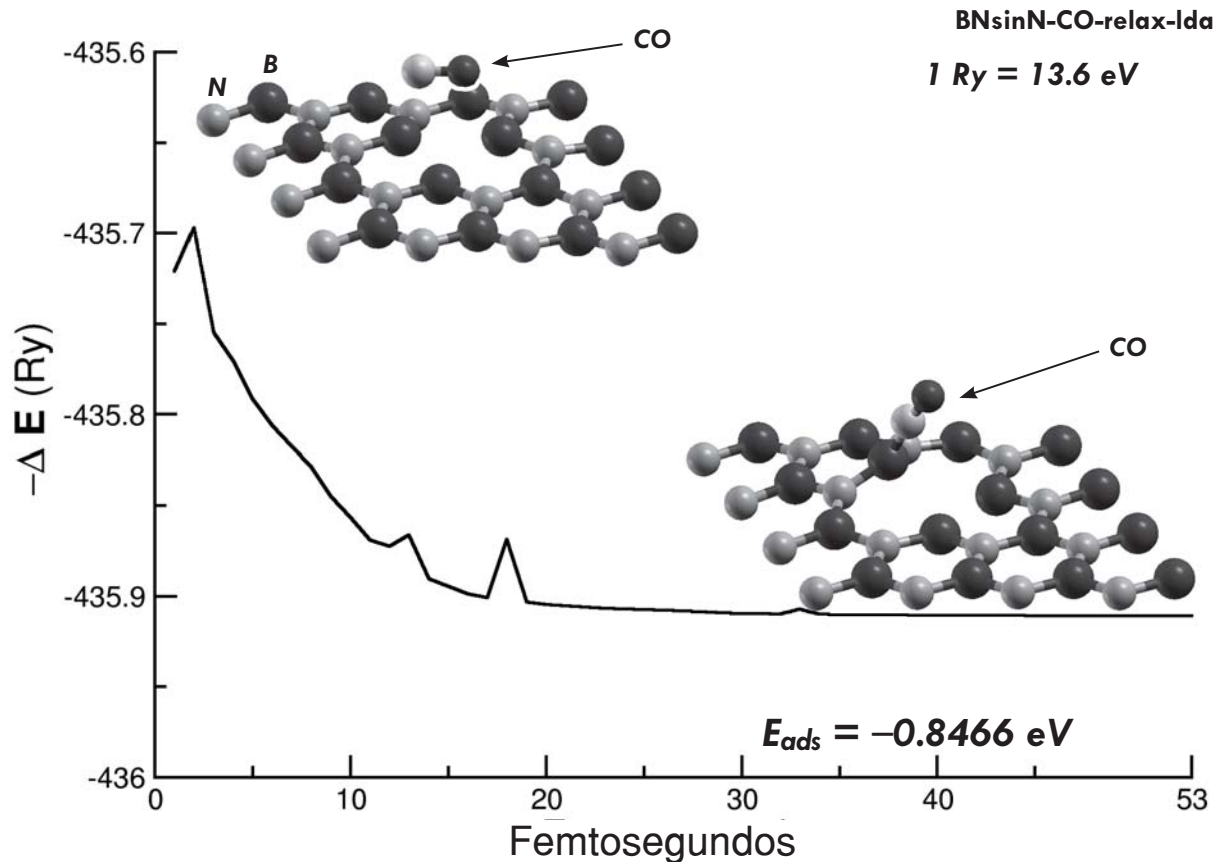
#### A) Preparación del cálculo.

Siguiendo con el estudio del efecto catalítico que tiene una vacancia de N en el hBN, toca el turno al CO. Cuando se consideró una vacancia de B en el hBN no se observó interacción entre dicha superficie y el CO (ver sección 3.5), en este caso se verá que el resultado es distinto. Se optó de igual manera por una relajación estructural que no considera la temperatura, bajo la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0 \times 10^{-5}$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de N) más los dos átomos de la molécula de CO.

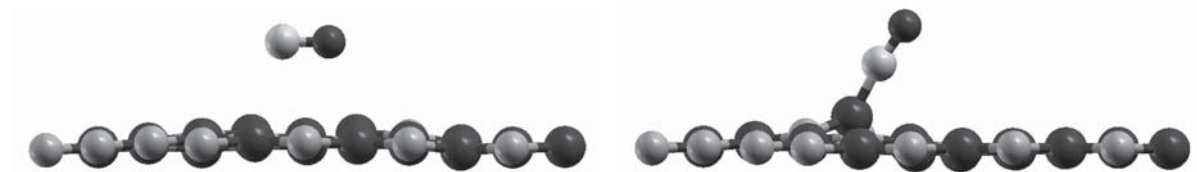




## B) Resultados

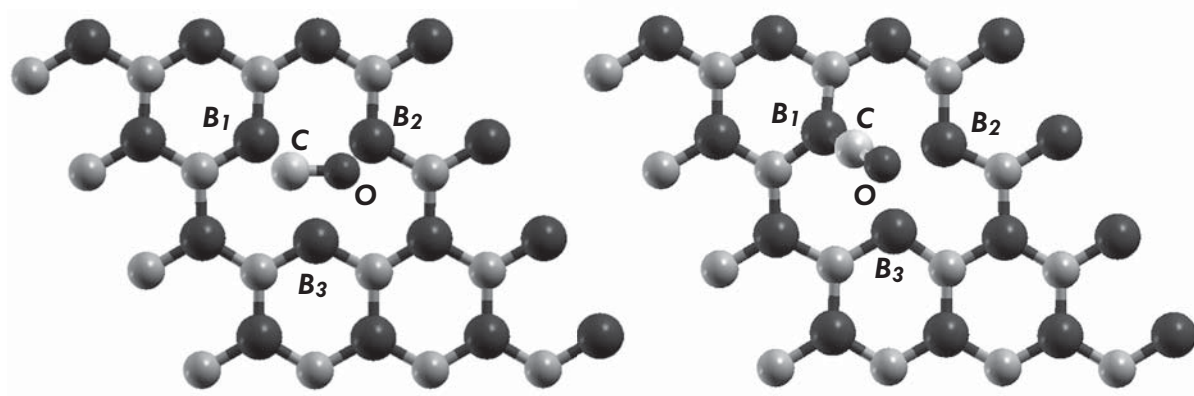


Luego de 53 pasos de relajación estructural con LDA, se observa que la ausencia de un átomo de Nitrógeno en la superficie del hBN favorece a la adsorción de la molécula de CO en dicha superficie. El átomo de C se enlaza con el átomo de B que encuentra más cercano y no se observa disociación, conforme la energía del sistema converge a cierto valor. En este caso se ha reportado la energía tal y como se obtiene del archivo de salida, expresada en Rydbergs y sin tomar como referencia el valor al que converge la gráfica. Se reporta en eV la energía de adsorción.



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 53) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.

Se realizó un análisis Löwdin de cargas, sobre las coordenadas iniciales y finales del sistema. A continuación se muestran los resultados para cada átomo de la molécula de CO y para los tres átomos de B cercanos a la vacancia de N sobre el hBN.



Cargas Löwdin iniciales

$$\begin{aligned} B_1 &= +0.2743 & C &= +0.2514 \\ B_2 &= +0.2742 & O &= -0.0798 \\ B_3 &= +0.2745 \end{aligned}$$

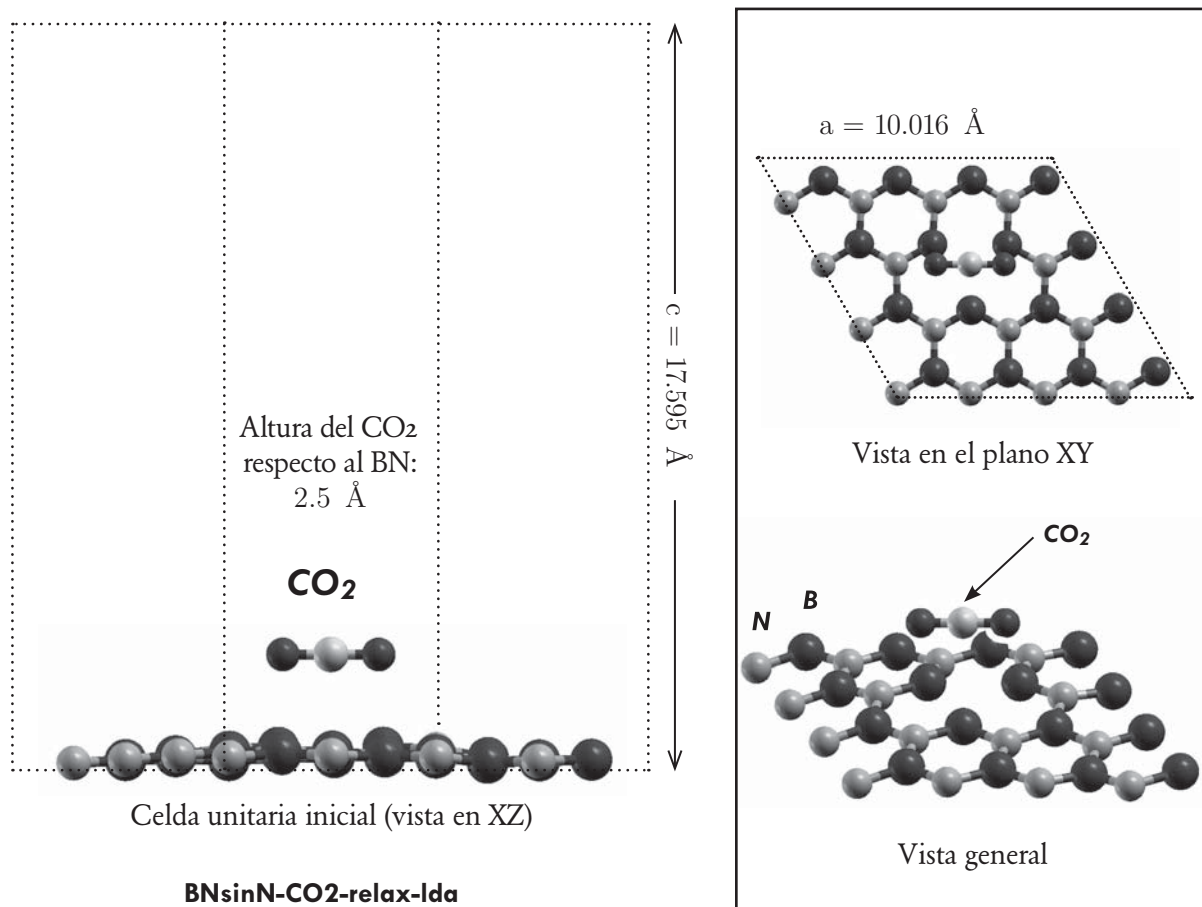
Cargas Löwdin finales

$$\begin{aligned} B_1 &= +0.2076 & C &= +0.3655 \\ B_2 &= +0.2869 & O &= -0.1417 \\ B_3 &= +0.2873 \end{aligned}$$

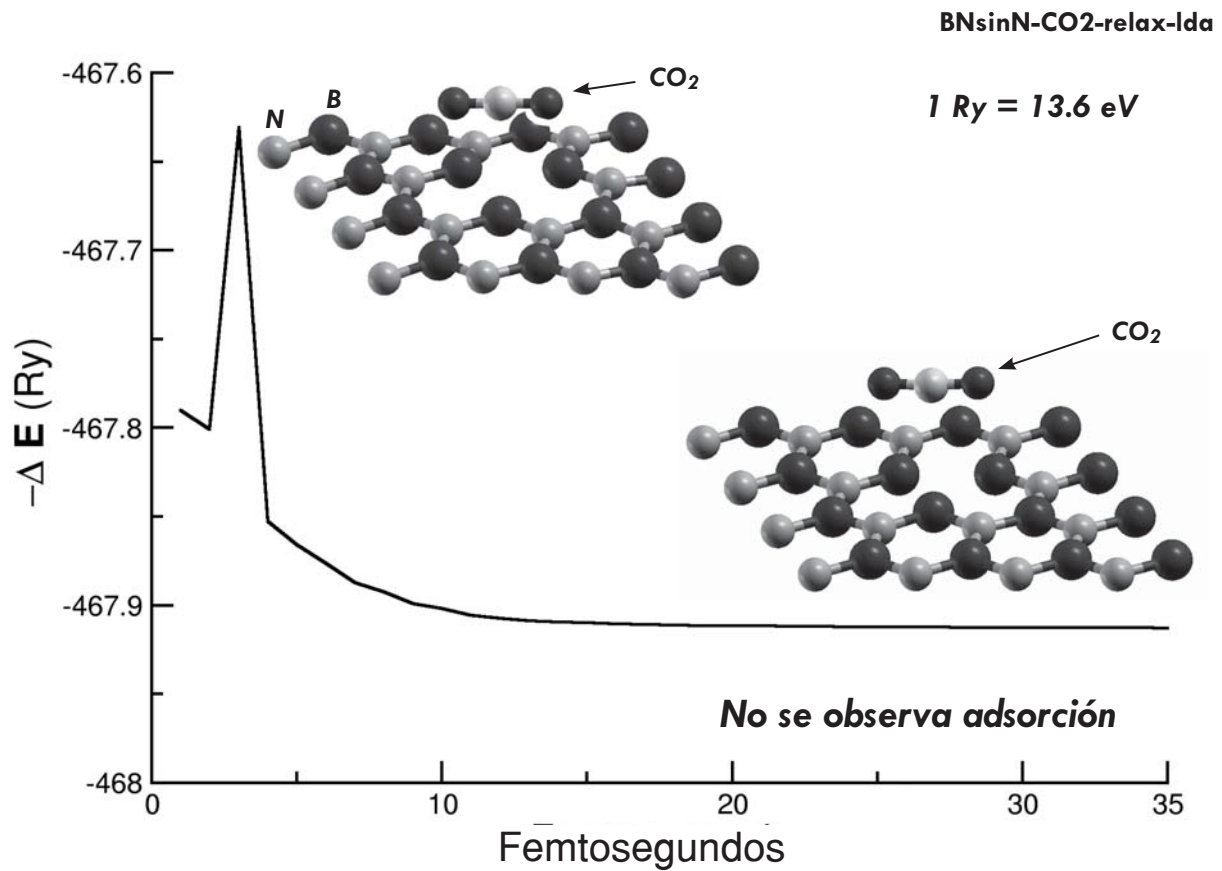
### 3.10. Interacción entre BN con vacancia de N y una molécula de CO<sub>2</sub> (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

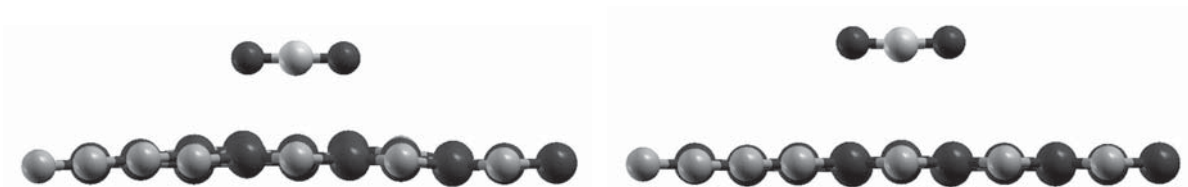
Para terminar el estudio del efecto catalítico que tiene una vacancia de N sobre la superficie del hBN, se considera ahora al CO<sub>2</sub>. Como en la sección anterior, se realizó un cálculo de relajación estructural que optimiza la energía del sistema sin considerar la temperatura. Se utilizó la aproximación LDA, la energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de 1.0e-5 eV, con 40 puntos k en una malla de 4×4×1 y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de N) más los tres átomos de la molécula de CO<sub>2</sub>.



## B) Resultados



Luego de 35 pasos de relajación estructural con LDA, el cálculo converge y se observa que la ausencia de un átomo de N en la superficie del hBN no tiene mayor impacto sobre la molécula de CO<sub>2</sub>, y no se observa adsorción de esta última. Por esta razón se omiten el cálculo de MD a 300K, a 800K y el análisis de cargas Löwdin.

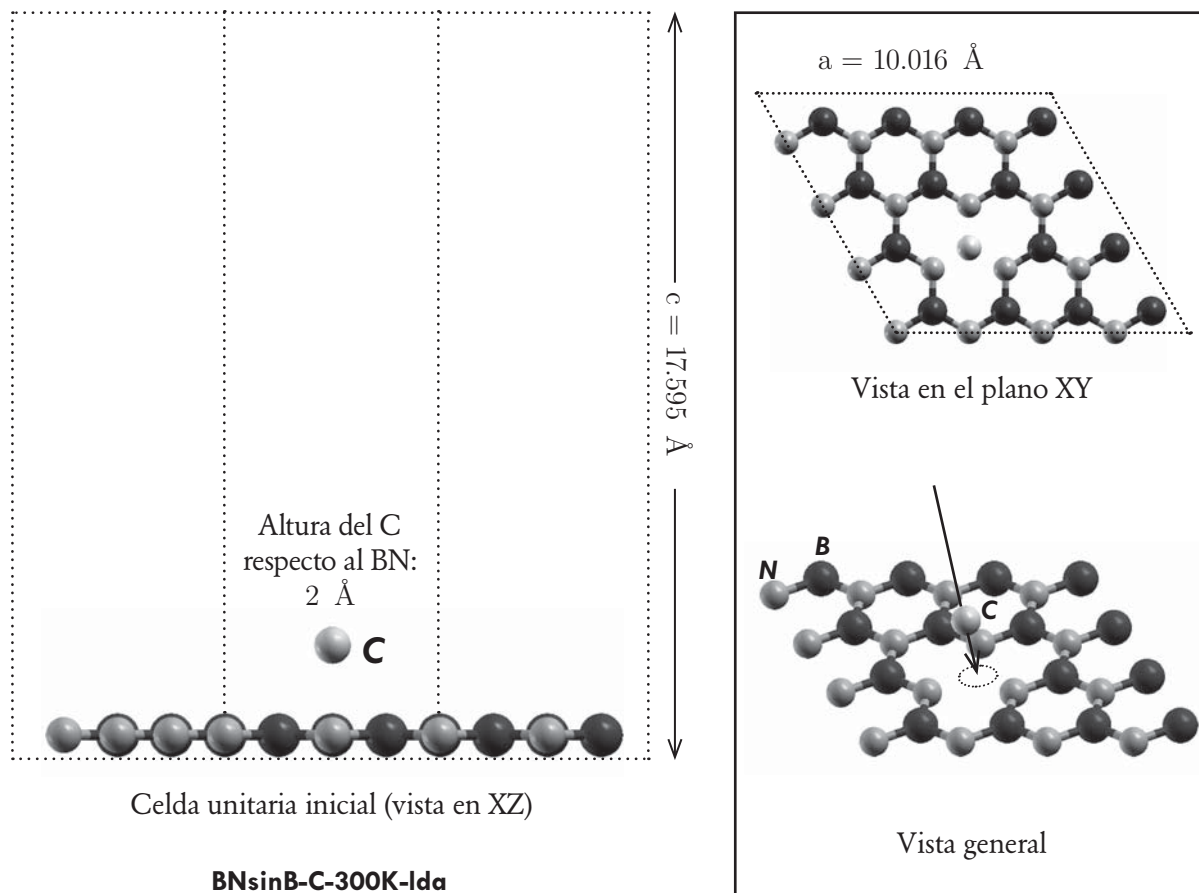


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 35) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.

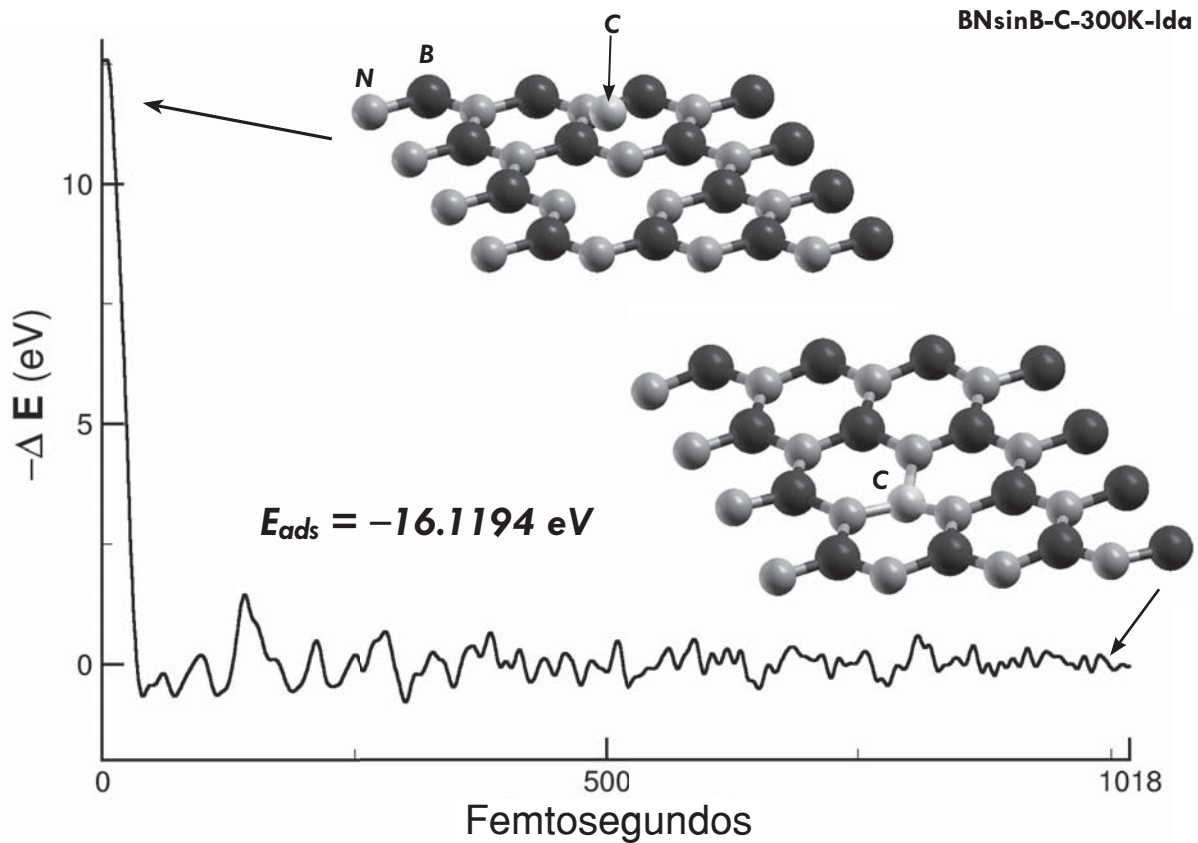
### 3.II. Interacción entre BN con vacancia de B y un átomo de C (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

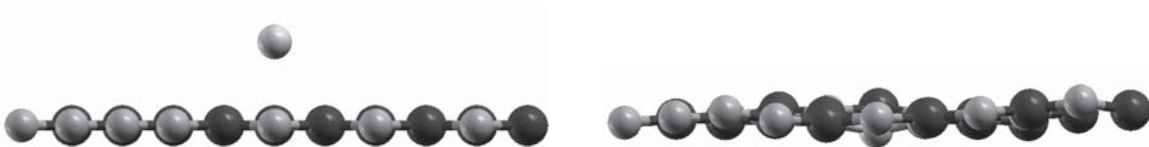
En las secciones anteriores se estudió el efecto catalítico que tiene incluir vacancias de B o de N en la superficie del hBN, sobre la posible adsorción de  $O_3$ , CO y  $CO_2$ . El siguiente paso será considerar la absorción substitucional de átomos externos (decoración) justamente en las vacancias consideradas. En las secciones siguientes se considera un átomo de C, y en ésta en particular se estudia la capacidad que tiene el hBN para absorber un átomo de C en una vacancia de B. Se realizó un cálculo de MD a 300K bajo la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de B) más un átomo de C.



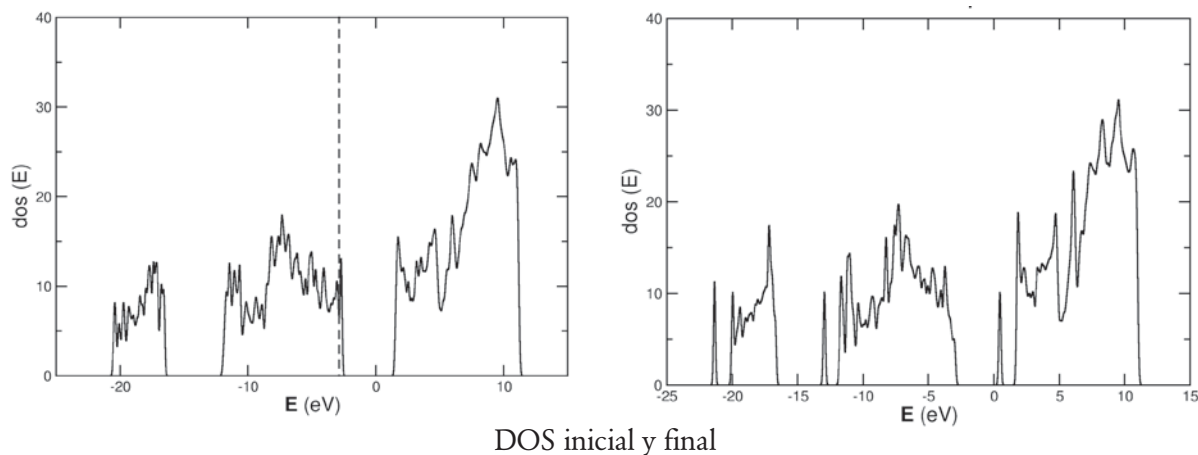
## B) Resultados



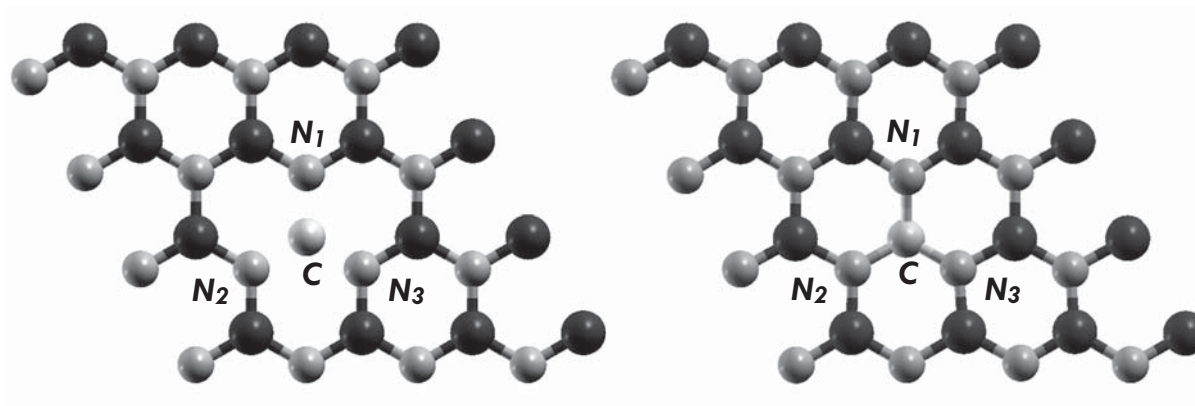
Luego de 1018 pasos de MD a 300K, el C es absorbido (quimisorbido) en el lugar de la vacancia de B. Se reporta en eV la energía de adsorción. Los datos de energía de la gráfica han sido convertidos de Rydbergs a eV, y reescalados tomando como referencia el valor promedio de los últimos 518 pasos.



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1018) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



El análisis Löwdin de cargas sobre las coordenadas iniciales y finales del sistema muestra transferencia de carga entre el átomo de C y la superficie del hBN. Este resultado junto con la magnitud de la energía de adsorción, permiten concluir que se trata de una quimisorción o absorción.



Cargas Löwdin iniciales

$$\begin{aligned} N_1 &= -0.2346 \\ N_2 &= -0.2345 \\ N_3 &= -0.2431 \\ C &= 0 \end{aligned}$$

Cargas Löwdin finales

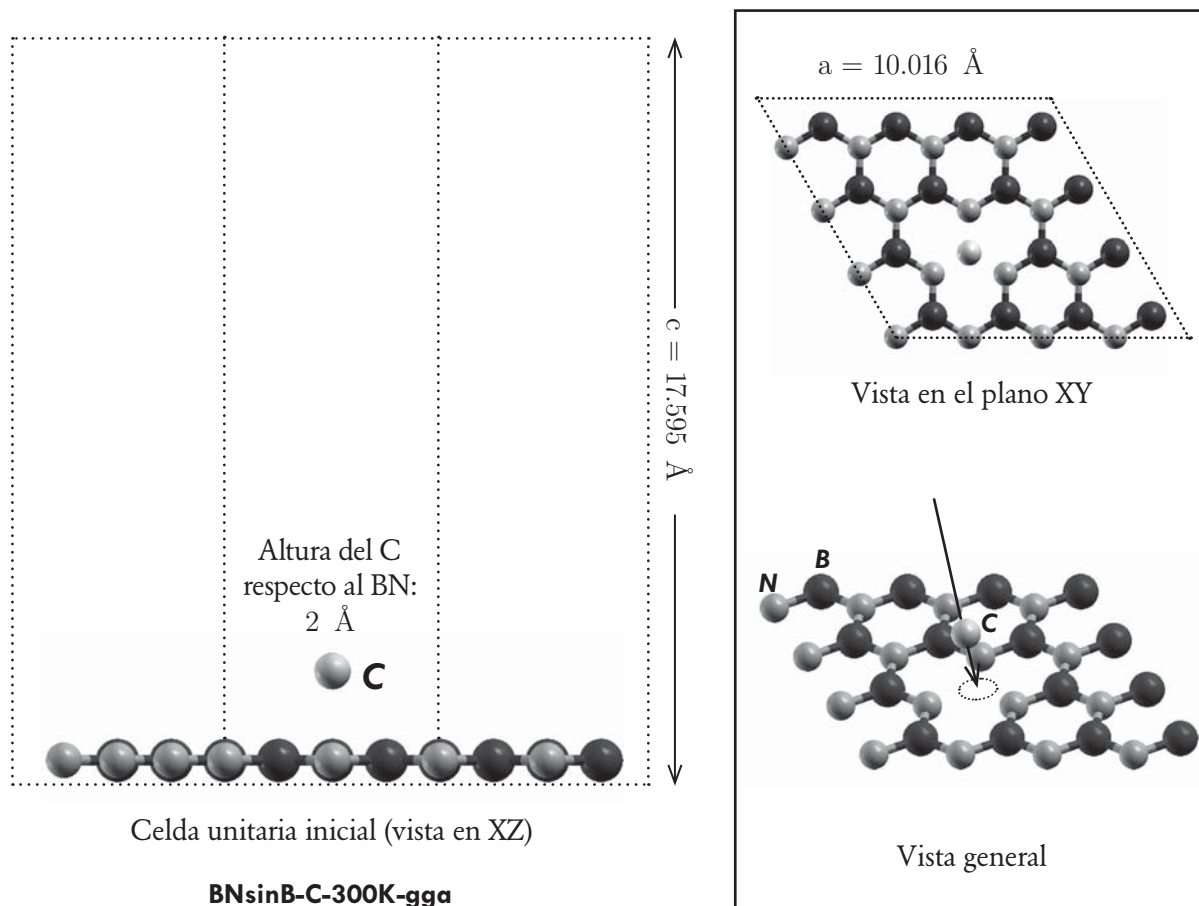
$$\begin{aligned} N_1 &= -0.2764 \\ N_2 &= -0.2717 \\ N_3 &= -0.2654 \\ C &= +0.2410 \end{aligned}$$



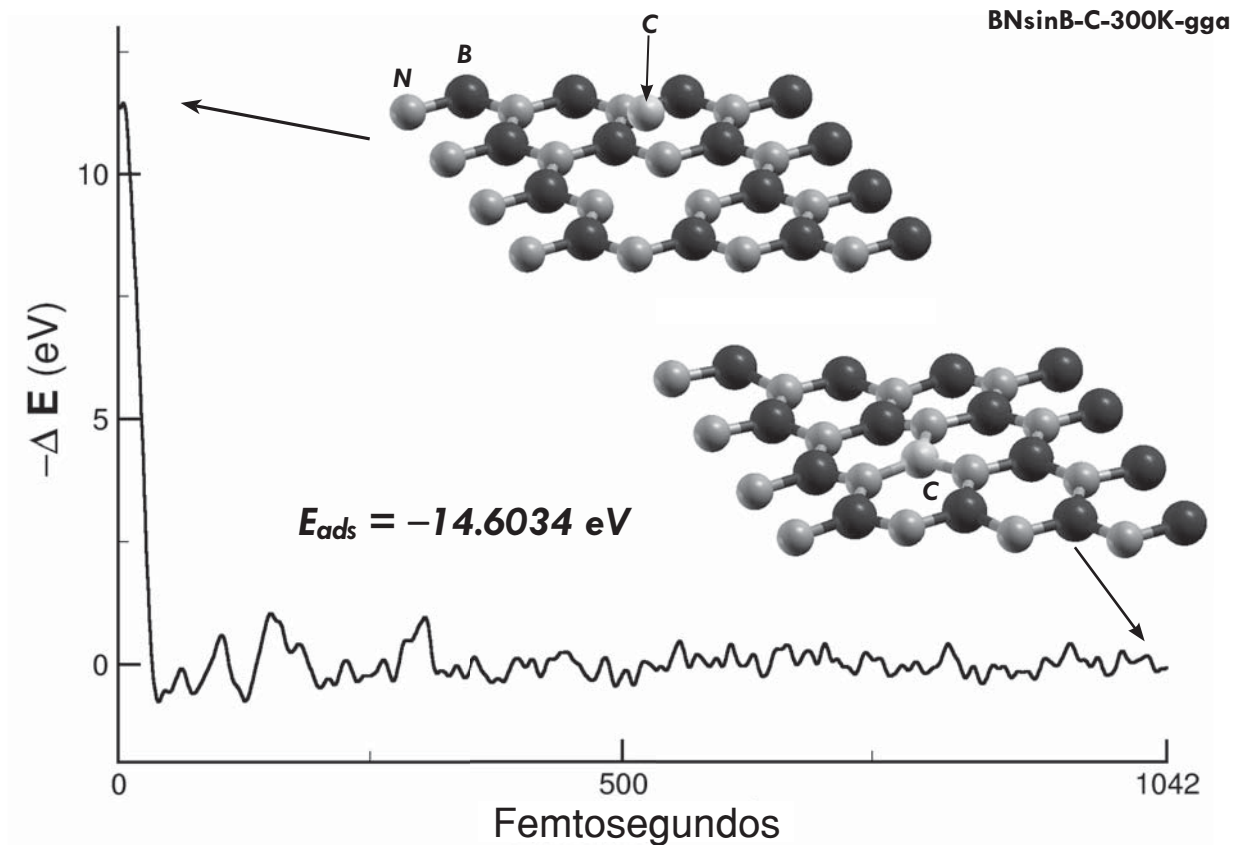
### 3.12. Interacción entre BN con vacancia de B y un átomo de C (GGA)

#### A) Preparación del cálculo.

En esta sección se repite el cálculo de la sección anterior, pero utilizando la aproximación GGA, con fines de comparación. Nuevamente se estudia la capacidad que tiene el hBN para absorber un átomo de C en una vacancia de B. Se realizó un cálculo de MD a 300K bajo la aproximación GGA. La energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de B) más un átomo de C.



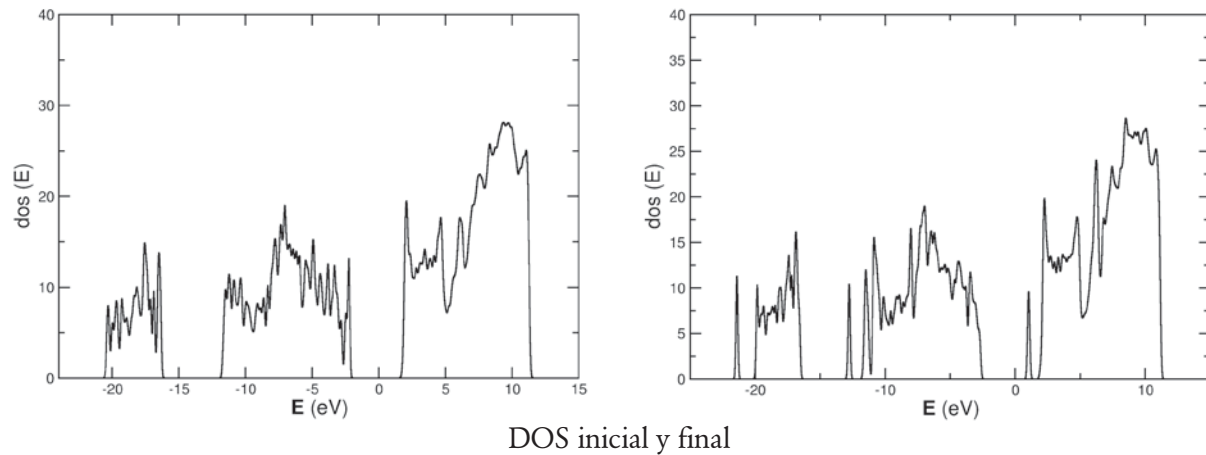
## B) Resultados



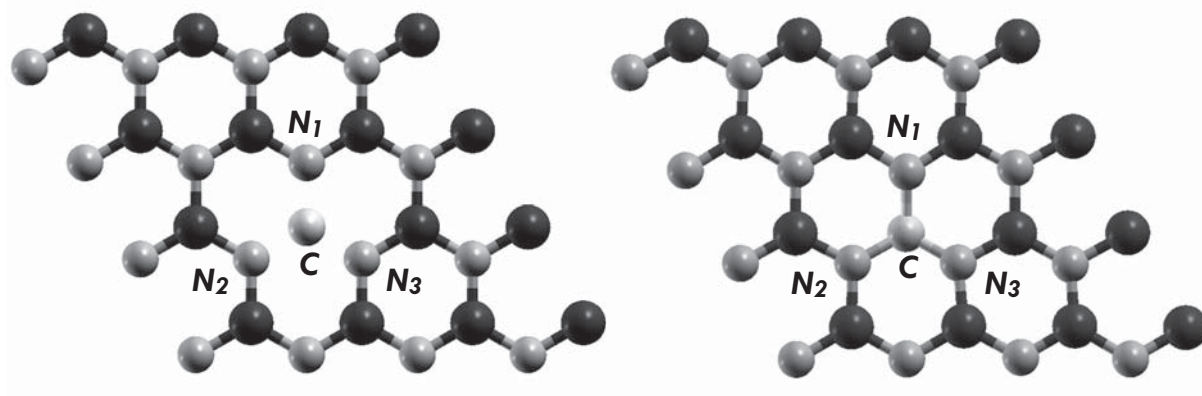
En el caso de GGA, se obtiene el mismo comportamiento cualitativo que en LDA. Tras 1042 pasos, el C es absorbido (quimisorbido) en el lugar de la vacancia de B. Se reporta en eV la energía de adsorción. Los datos de energía de la gráfica han sido convertidos de Rydbergs a eV, y reescalados tomando como referencia el valor promedio de los últimos 542 pasos.



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1042) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



El análisis Löwdin de cargas sobre las coordenadas iniciales y finales del sistema utilizando GGA, muestra transferencia de carga entre el átomo de C y la superficie del hBN, de manera análoga a lo encontrado al utilizar LDA.



Cargas Löwdin iniciales

$$N_1 = -0.2436$$

$$N_2 = -0.2671$$

$$N_3 = -0.2654$$

$$C = 0$$

Cargas Löwdin finales

$$N_1 = -0.2767$$

$$N_2 = -0.2621$$

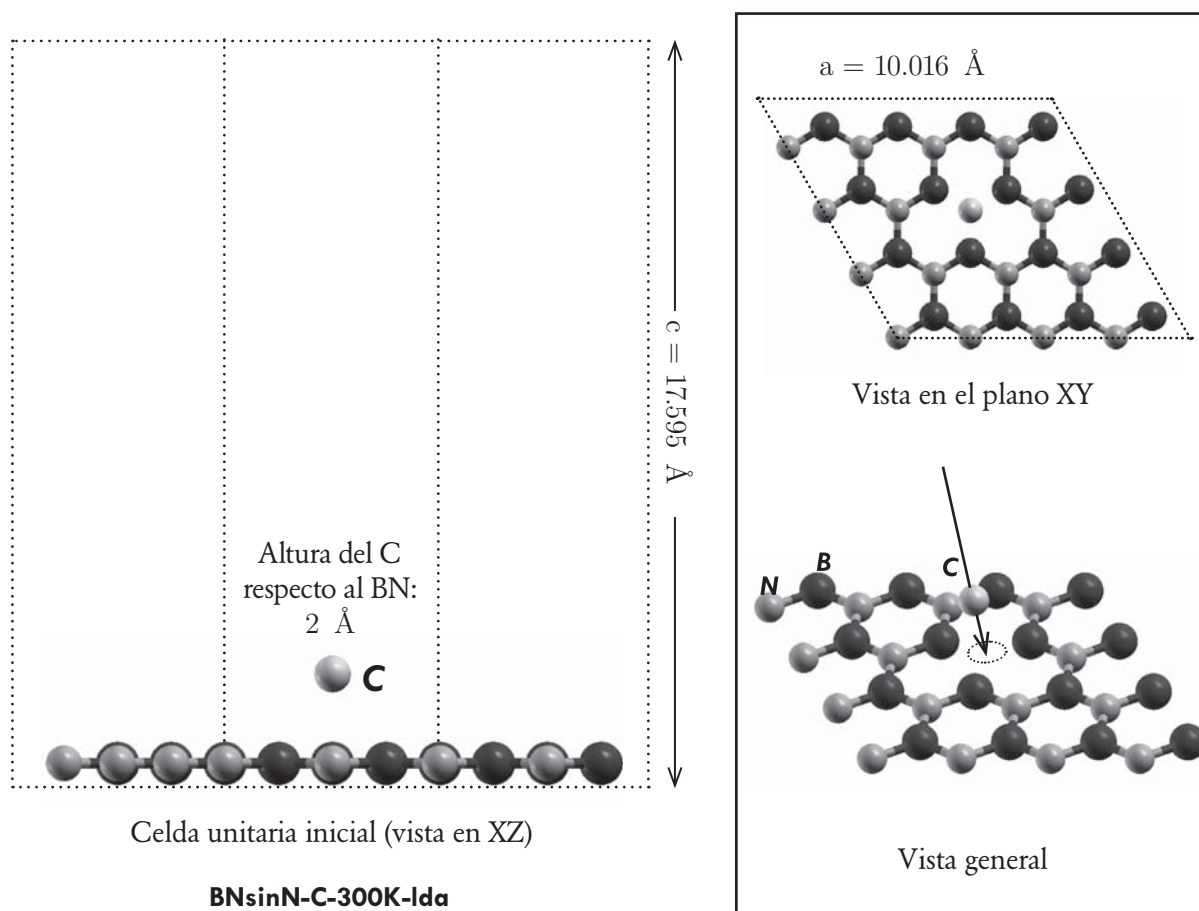
$$N_3 = -0.2745$$

$$C = +0.2164$$

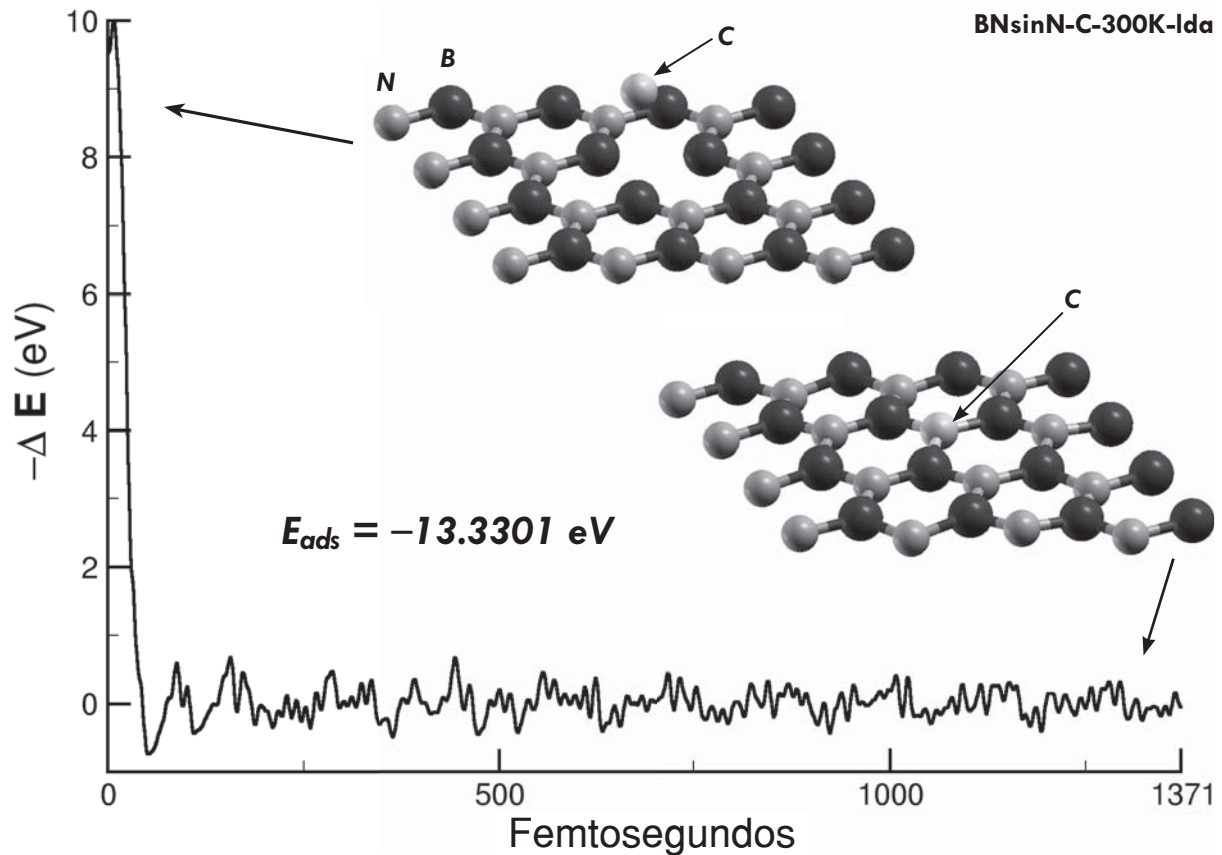
### 3.13. Interacción entre BN con vacancia de N y un átomo de C (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

Quedando establecido ya que un átomo de C puede absorberse en el lugar de una vacancia de B sobre el hBN (tanto en el caso de LDA como en el de GGA), el siguiente caso a considerar es el posible efecto catalítico que tiene un átomo de C absorbido substitutionalmente en una vacancia de N. Se estudia en esta sección la capacidad que tiene el hBN para absorber un átomo de C en una vacancia de N. Se realizó un cálculo de MD a 300K bajo la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry, el criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de N) más un átomo de C.



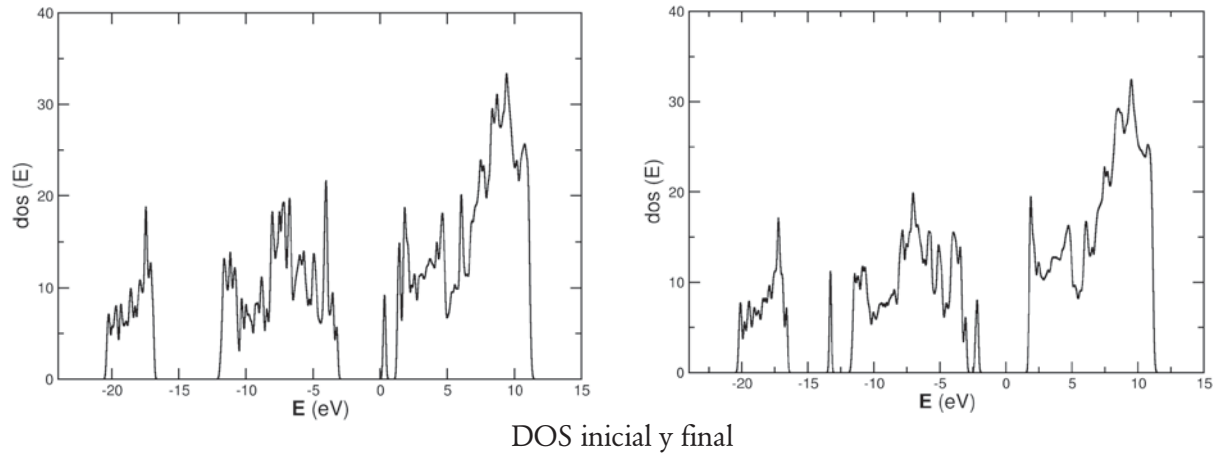
## B) Resultados



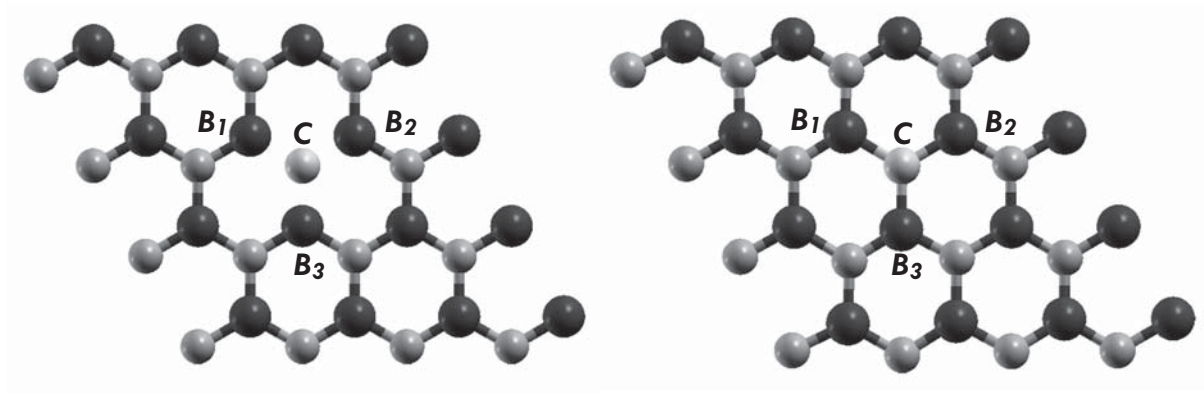
Luego de 1371 pasos del cálculo MD (LDA), el C es absorbido (quimisorbido) en el lugar de la vacancia de N, aunque con una energía de adsorción menor que en el caso anteriormente considerado, donde el C es absorbido en una vacancia de B (LDA y GGA).



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1371) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



El análisis Löwdin de cargas sobre las coordenadas iniciales y finales del sistema utilizando LDA, muestra transferencia de carga entre el átomo de C y los átomos de B cercanos a la vacancia de N, con una polarización inversa a la observada en el caso de adsorción de N en la vacancia de B



Cargas Löwdin iniciales

$$\begin{aligned}
 B_1 &= +0.2743 \\
 B_2 &= +0.2242 \\
 B_3 &= +0.2745 \\
 C &= 0
 \end{aligned}$$

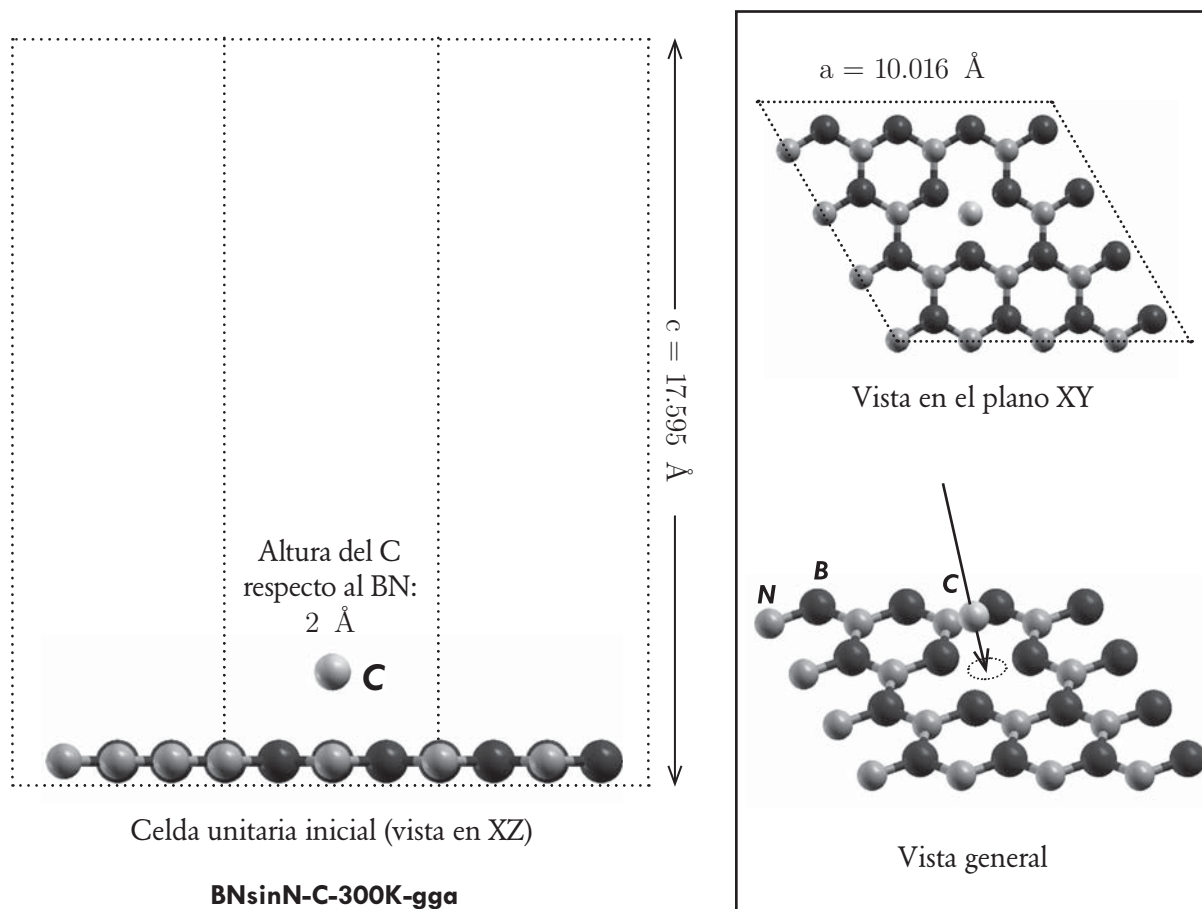
Cargas Löwdin finales

$$\begin{aligned}
 B_1 &= +0.3746 \\
 B_2 &= +0.3572 \\
 B_3 &= +0.3201 \\
 C &= -0.2695
 \end{aligned}$$

### 3.14. Interacción entre BN con vacancia de N y un átomo de C (GGA)

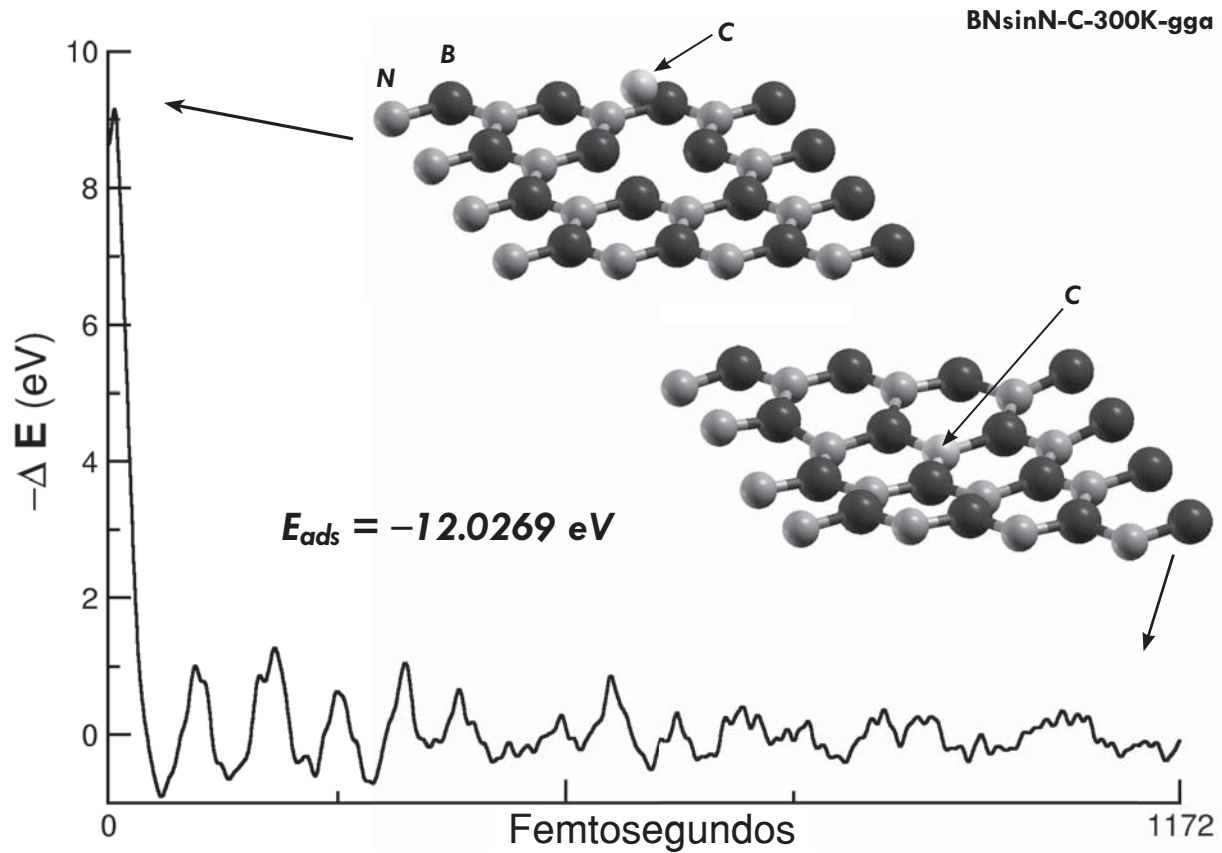
#### A) Preparación del cálculo.

Con fines de comparación, en esta sección se repite el cálculo de la sección anterior, con la salvedad de que se ha utilizado la aproximación GGA en lugar de la LDA: Se estudia pues, la capacidad que tiene el hBN para absorber un átomo de C en una vacancia de N. Se realizó un cálculo de MD a 300K con una energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de 31 átomos de hBN (con una vacancia de N) más un átomo de C.

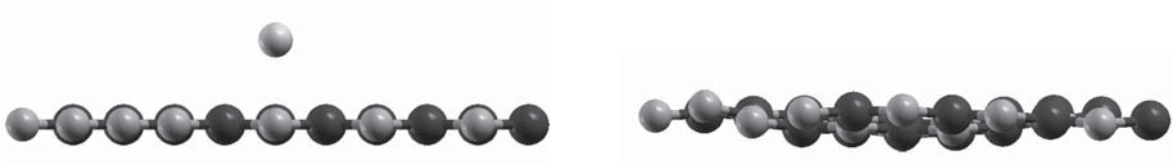




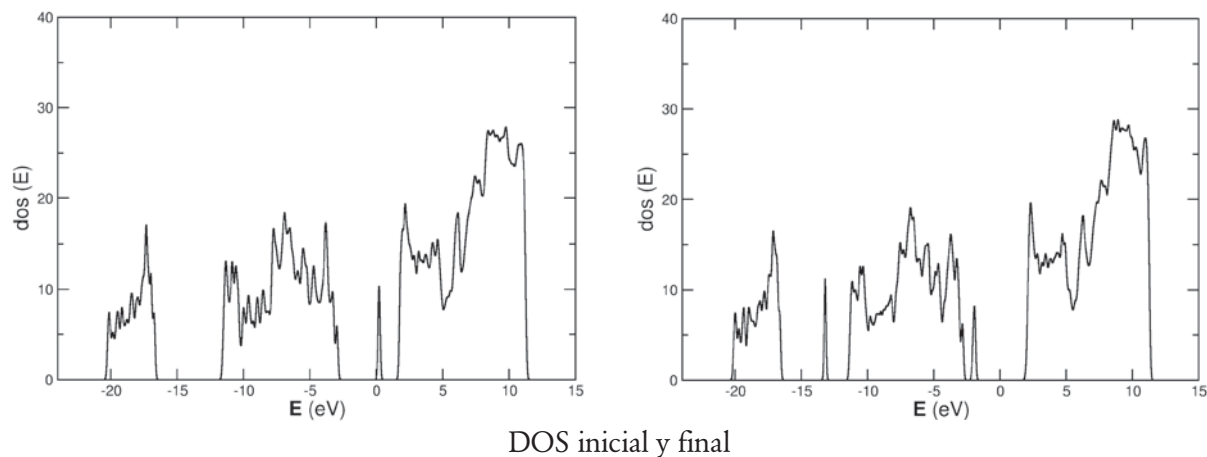
## B) Resultados



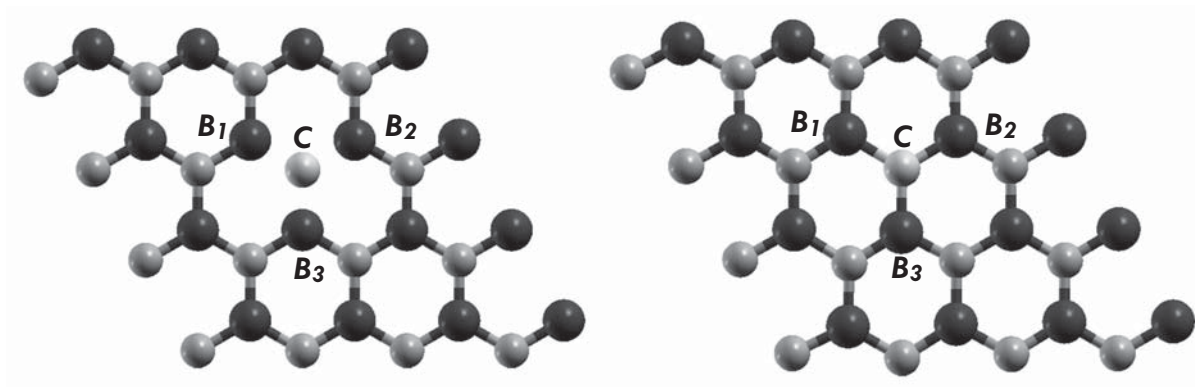
Luego de 1172 pasos de MD con GGA a 300K, se observa que el C es absorbido (quimisorbido) en el lugar de la vacancia de N, con una energía de adsorción menor que en los casos anteriores: Absorción sustitucional del C en vacancia de B (LDA y GGA) y en vacancia de N (LDA).



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1172) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



El análisis Löwdin de cargas sobre las coordenadas iniciales y finales del sistema utilizando GGA, muestra los mismos resultados cualitativos obtenidos con el cálculo de LDA de la sección anterior: hay transferencia de carga entre el átomo de C y los átomos de B cercanos a la vacancia de N.



Cargas Löwdin iniciales

$$B_1 = +0.2861$$

$$B_2 = +0.2372$$

$$B_3 = +0.2791$$

$$C = 0$$

Cargas Löwdin finales

$$B_1 = +0.3666$$

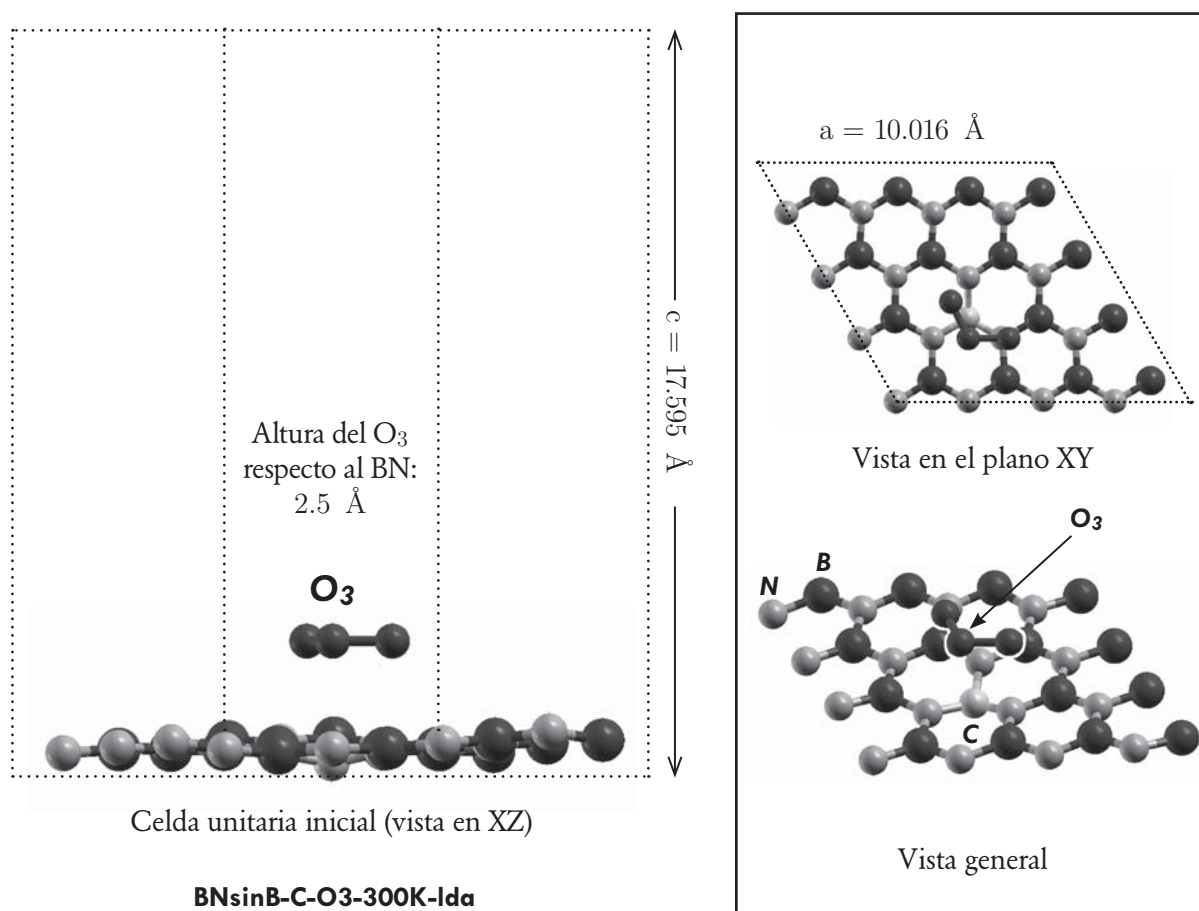
$$B_2 = +0.3632$$

$$B_3 = +0.3644$$

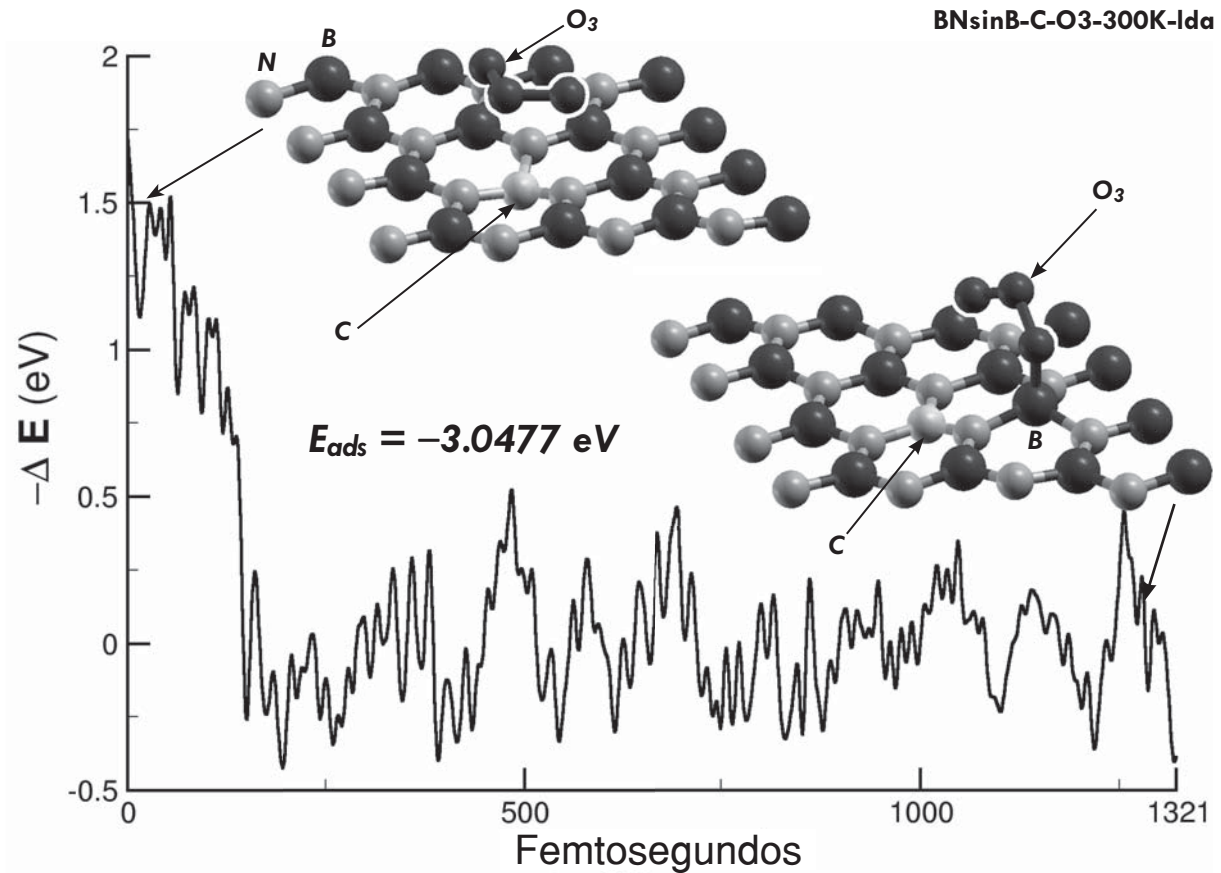
$$C = -0.2709$$

3.15. Sistema BNsinB+C y molécula de O<sub>3</sub> (LDA)**A) Preparación del cálculo.**

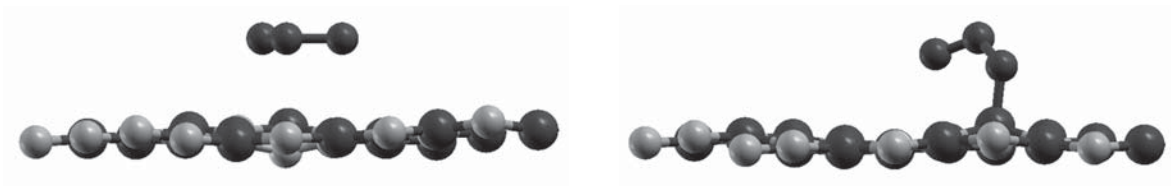
El siguiente paso en la secuencia de casos estudiados en este trabajo, consiste en estudiar el efecto catalítico que tiene el átomo de C absorbido en las vacancias de B o de N del hBN, sobre las moléculas contaminantes consideradas. Se comienza en esta sección con la interacción de la molécula de O<sub>3</sub> y la superficie de hBN con un átomo de C absorbido en la vacancia de B (ver sección 3.11). Para lo cual se realizó un cálculo de MD a 300K, utilizando LDA. La energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de 1.0e-5 eV, con 40 puntos k en una malla de 4×4×1 y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de la superficie de 31 átomos de hBN más un átomo de C, además de los tres átomos de oxígeno de la molécula de O<sub>3</sub>.



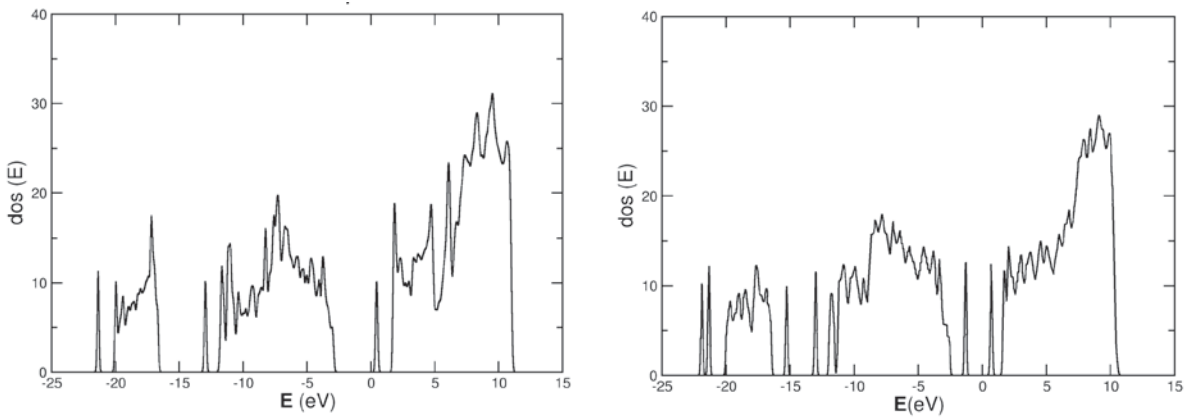
## B) Resultados



Luego de 1321 pasos de MD con LDA a 300K, se observa que el  $O_3$  es absorbido sin ser disociado. El análisis Löwdin de la página siguiente permite concluir que el Carbono ejerció una fuerza que repelió al  $O_3$  enviándolo cerca de un B, que al final lo absorbió.

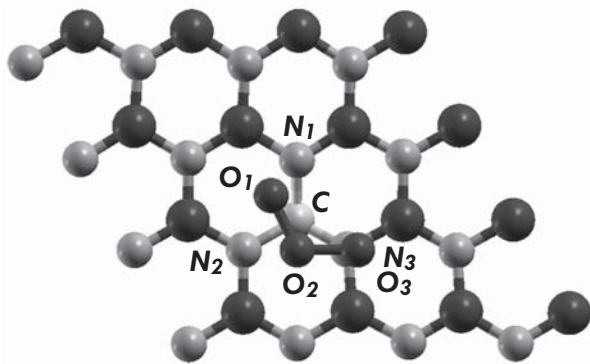


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1321) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



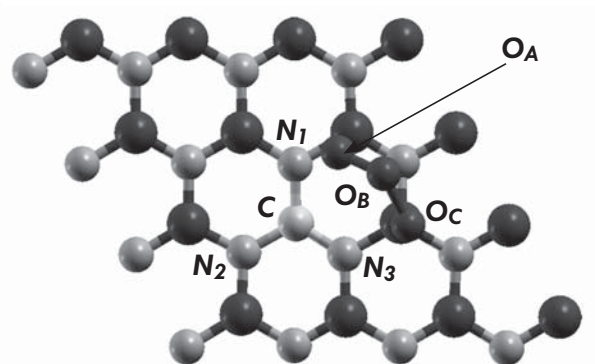
DOS inicial y final

El análisis Löwdin de cargas sobre las coordenadas iniciales y finales del sistema utilizando LDA, indica que hay un ligero reacomodo de carga en el sistema, que permitió lo que parece ser una adsorción del  $O_3$  en la superficie considerada.



Cargas Löwdin iniciales

$$\begin{array}{ll} N_1 = -0.2764 & O_1 = -0.1207 \\ N_2 = -0.2717 & O_2 = +0.3254 \\ N_3 = -0.2654 & O_3 = -0.1070 \\ C = +0.2410 & \end{array}$$

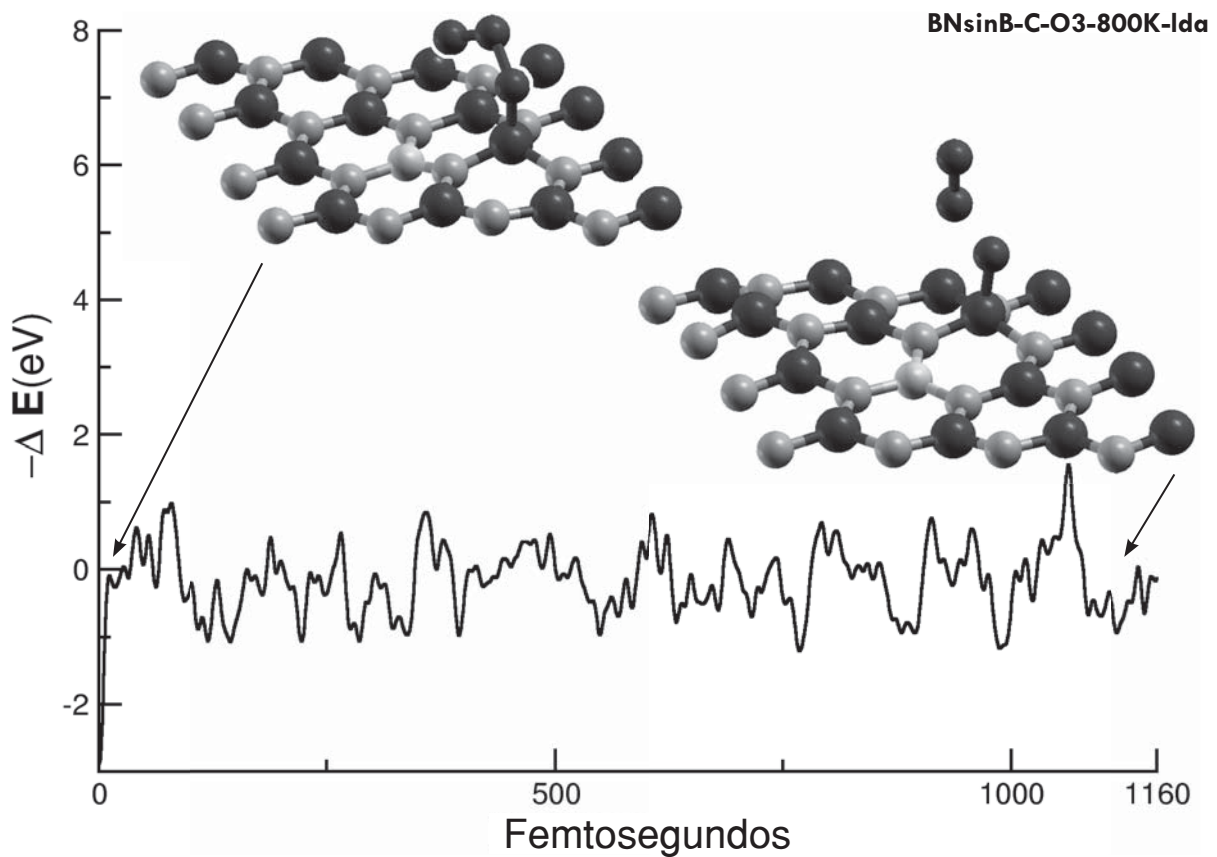


Cargas Löwdin finales

$$\begin{array}{ll} N_1 = -0.2532 & O_A = -0.1723 \\ N_2 = -0.2712 & O_B = +0.1872 \\ N_3 = -0.2556 & O_C = -0.2445 \\ C = +0.4640 & \end{array}$$

### C) Estudio de la posible desorción.

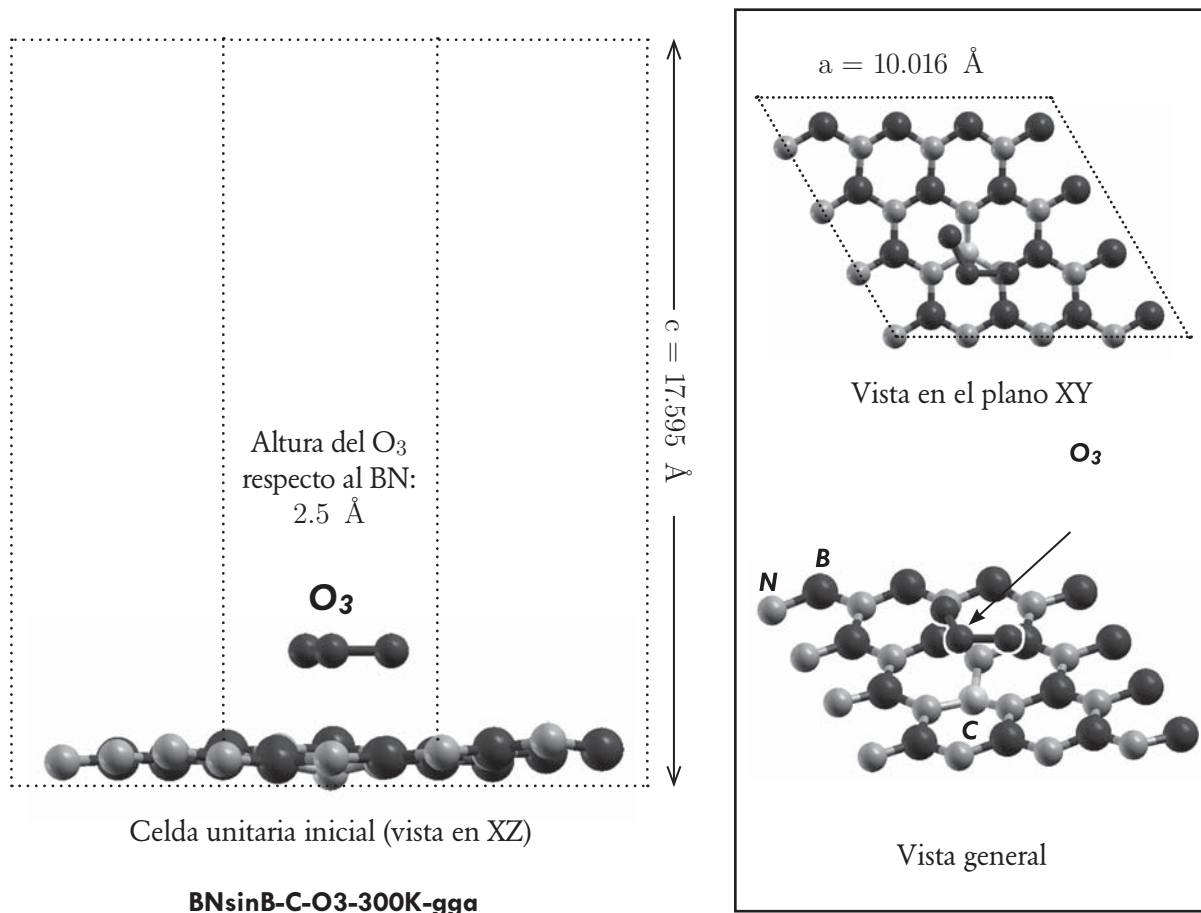
Para terminar esta sección, se realiza un cálculo de MD a 800 K con la aproximación LDA utilizando las coordenadas finales del cálculo anterior. Se buscaba estudiar si era posible recuperar a temperaturas altas, los átomos de O que habían sido absorbidos. Tras 1160 pasos no se observa desorción de los átomos absorbidos. La separación de los átomos de O mostrada en la configuración final es un efecto causado por el visualizador utilizado (XCrysden). Los valores de energía, originalmente obtenidos en Rydbergs, fueron convertidos a eV y reescalados tomando como referencia el promedio de los últimos 560 pasos.





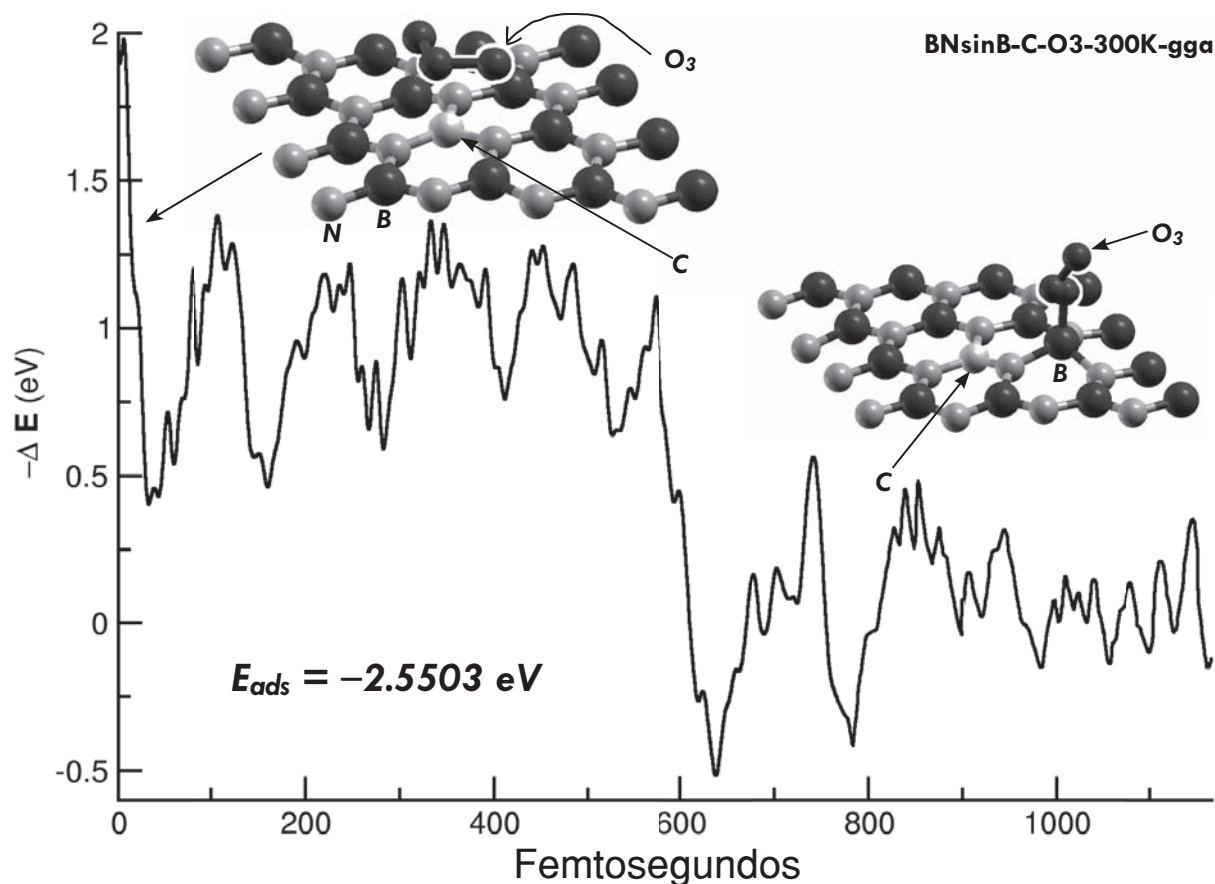
3.16. Sistema BNsinB+C y molécula de O<sub>3</sub> (GGA)**A) Preparación del cálculo.**

Con fines de comparación, se repiten en esta sección los cálculos realizados en la sección anterior, pero utilizando la aproximación GGA a partir de lo obtenido en la sección 3.12. Se realizó por tanto, un cálculo de MD a 300K, utilizando LDA. La energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de la superficie de 31 átomos de hBN más un átomo de C, además de los tres átomos de oxígeno de la molécula de O<sub>3</sub>.

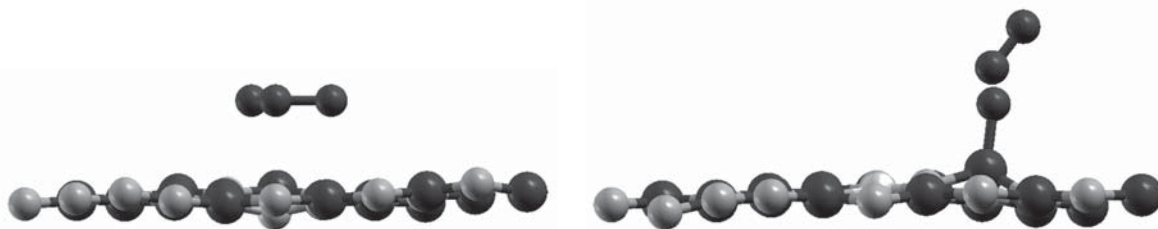




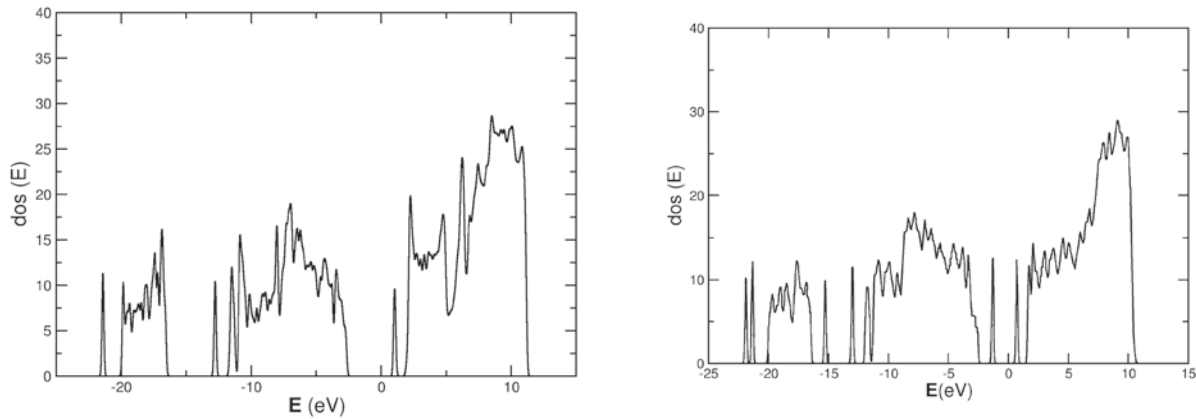
## B) Resultados



El cálculo de MD con GGA muestra, luego de 1165 pasos, que el  $\text{O}_3$  es absorbido sin ser disociado. El carbono ejerció una fuerza que repelió al  $\text{O}_3$  enviándolo cerca de un B, que al final lo absorbió, en una forma cualitativamente similar al cálculo de la sección anterior, donde se utilizó LDA. La energía de adsorción en este caso, sin embargo, es menor.

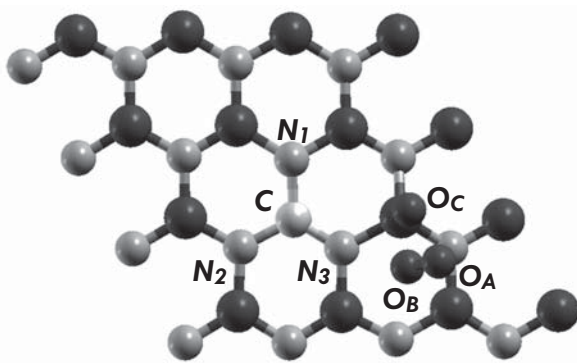


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1321) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



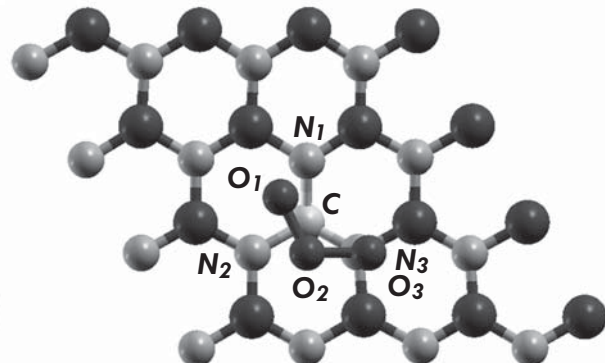
DOS inicial y final

El análisis Löwdin de cargas sobre las coordenadas iniciales y finales del sistema utilizando GGA, muestra una transferencia de carga cualitativamente parecida al cálculo de la sección anterior. El átomo de C parece tener un efecto catalítico que mejora la capacidad de adsorción del hBN con vacancia de B, sobre el  $O_3$ .



Cargas Löwdin iniciales

$$\begin{array}{ll}
 N_1 = -0.2767 & O_1 = -0.1225 \\
 N_2 = -0.2621 & O_2 = +0.3287 \\
 N_3 = -0.2745 & O_3 = -0.0895 \\
 C = +0.2164 &
 \end{array}$$

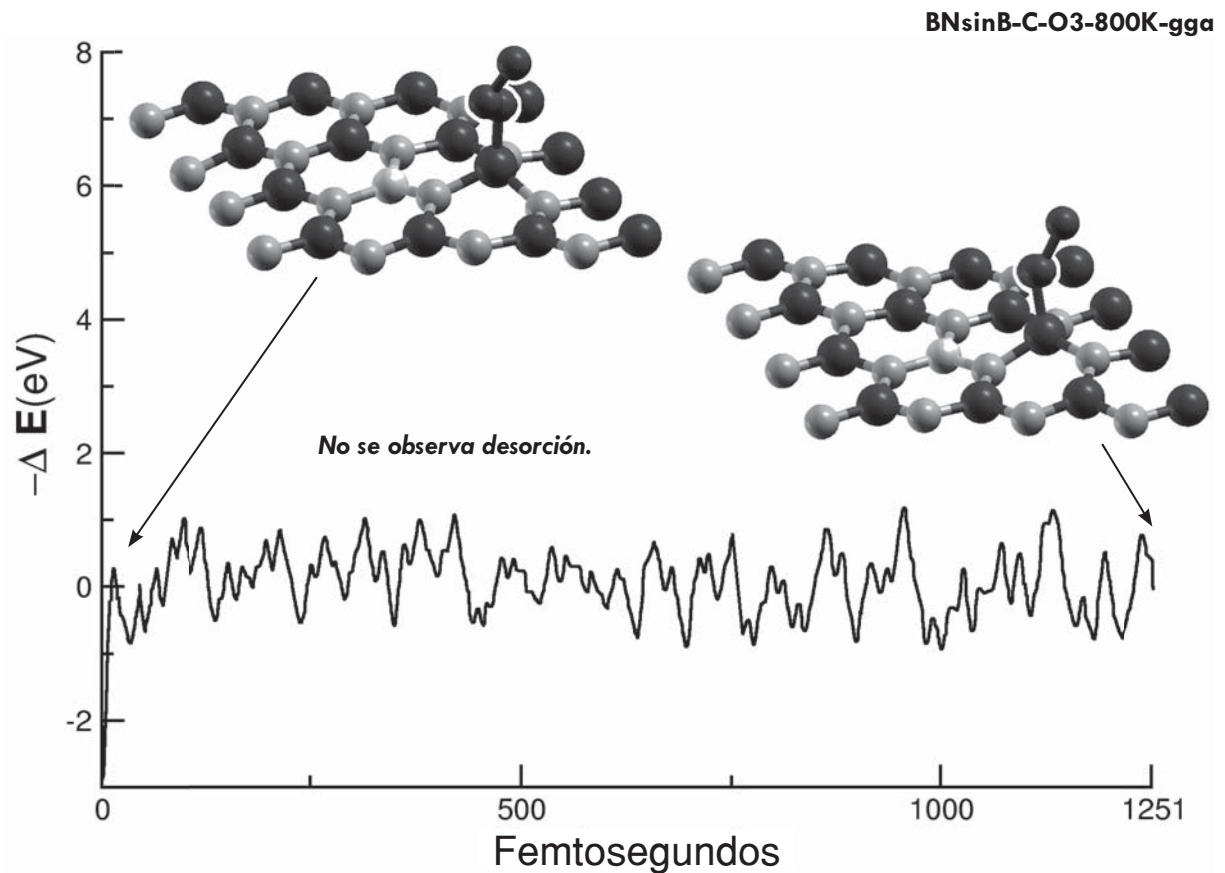


Cargas Löwdin finales

$$\begin{array}{ll}
 N_1 = -0.2423 & O_A = -0.1831 \\
 N_2 = -0.2531 & O_B = +0.1914 \\
 N_3 = -0.2613 & O_C = -0.2247 \\
 C = +0.4527 &
 \end{array}$$

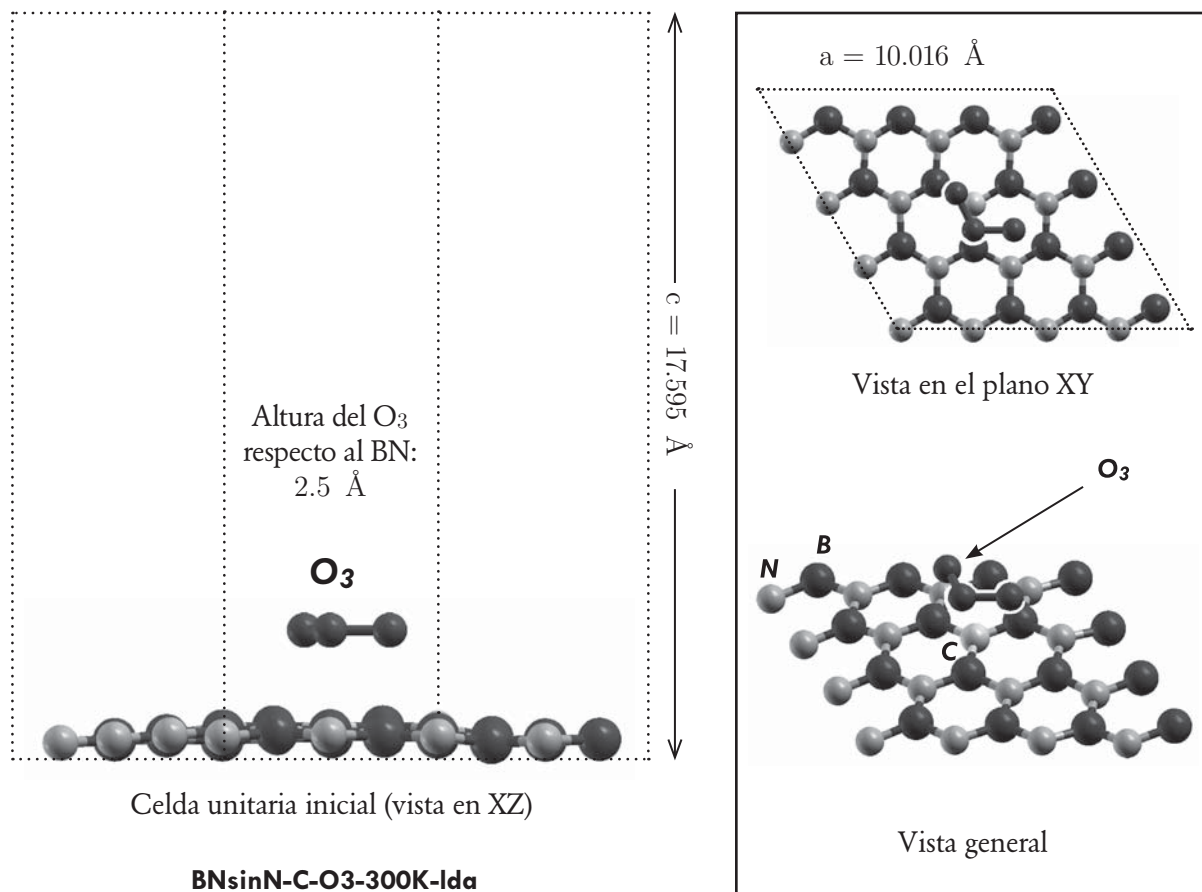
**C) Estudio de la posible desorción.**

Se realiza por último, un cálculo de MD a 800 K con la aproximación GGA utilizando las coordenadas finales del cálculo anterior. Como en el cálculo donde se utilizó LDA, el cálculo MN (que consta en este caso de 1251 pasos) no muestra a desorción de los átomos absorbidos. Los valores de energía, originalmente obtenidos en Rydbergs, fueron convertidos a eV y reescalados tomando como referencia el promedio a partir del paso número 500.

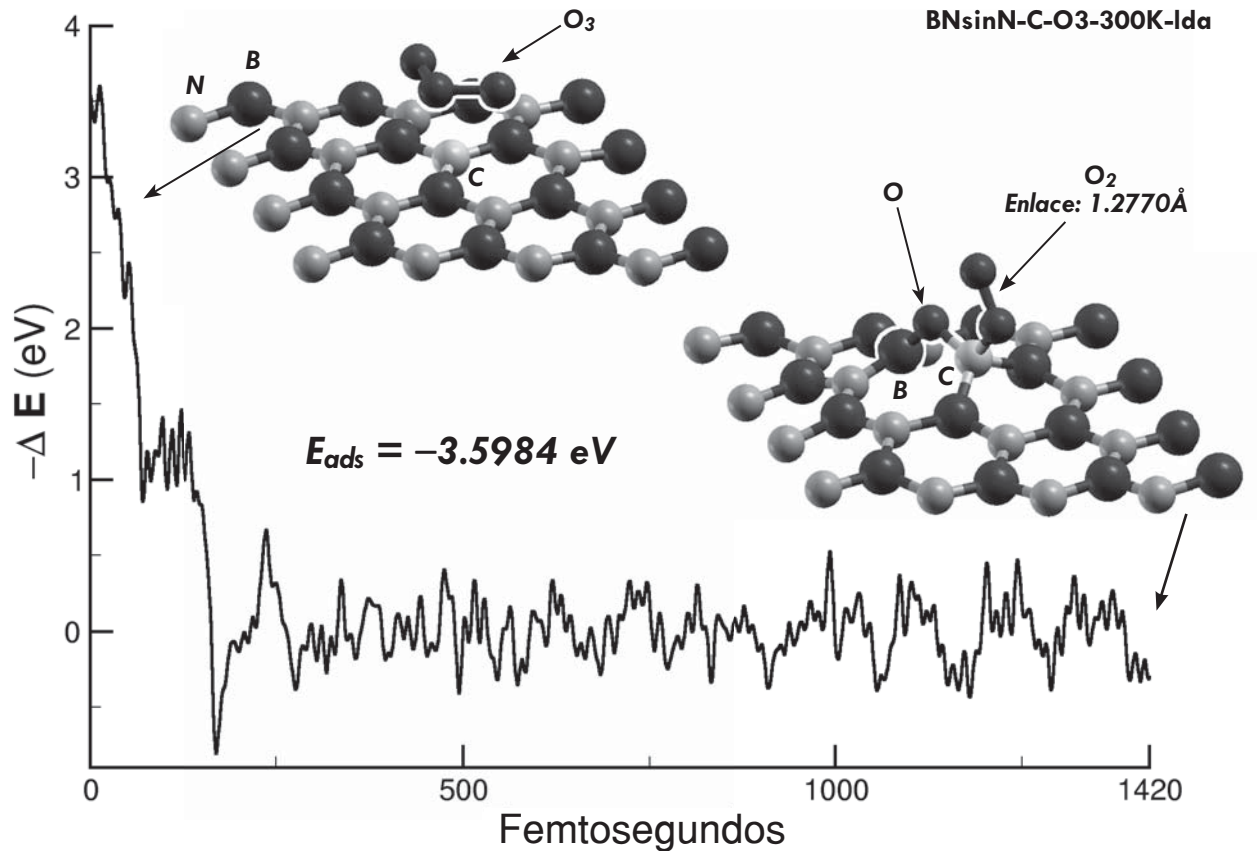


3.17. Sistema BNsinN+C y molécula de O<sub>3</sub> (LDA)**A) Preparación del cálculo.**

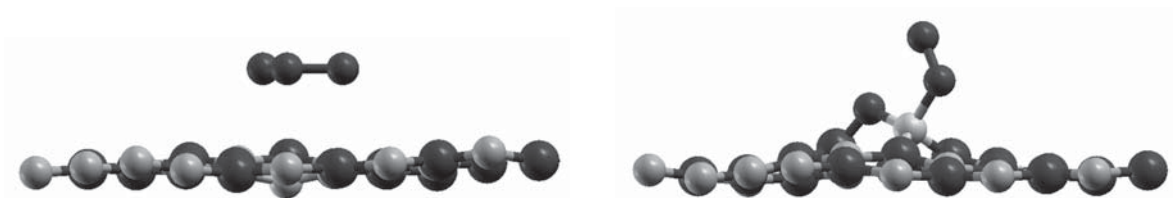
En esta sección se toma la superficie de hBN con una vacancia de N ocupada ahora por un átomo de C, obtenida en la sección 3.13, para estudiar la interacción de ésta con una molécula de O<sub>3</sub>. Se realizó un cálculo de MD a 300K, utilizando LDA. La energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de 1.0e-5 eV, con 40 puntos k en una malla de 4×4×1 y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de la superficie de 31 átomos de hBN más un átomo de C en el lugar de un N, además de los tres átomos de oxígeno de la molécula de O<sub>3</sub>.



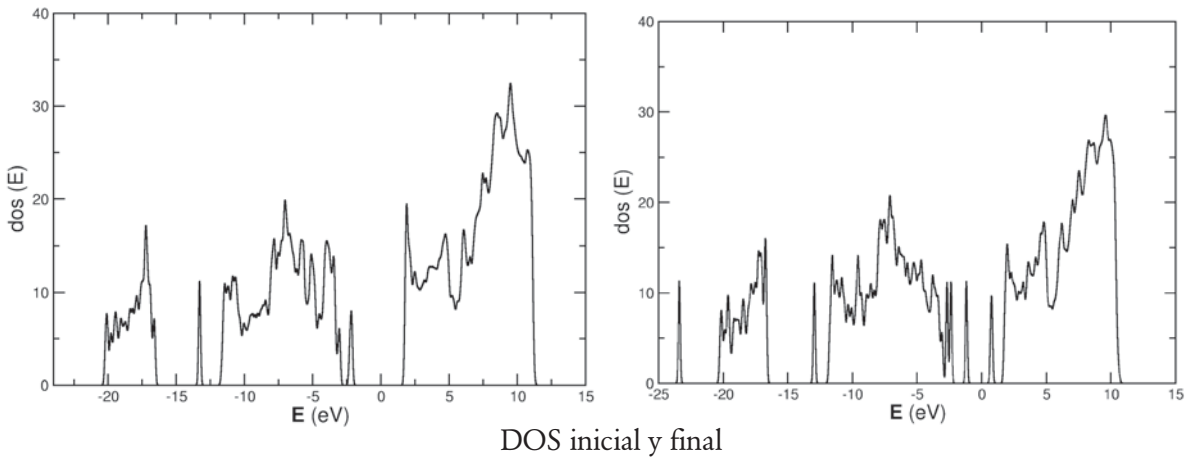
## B) Resultados



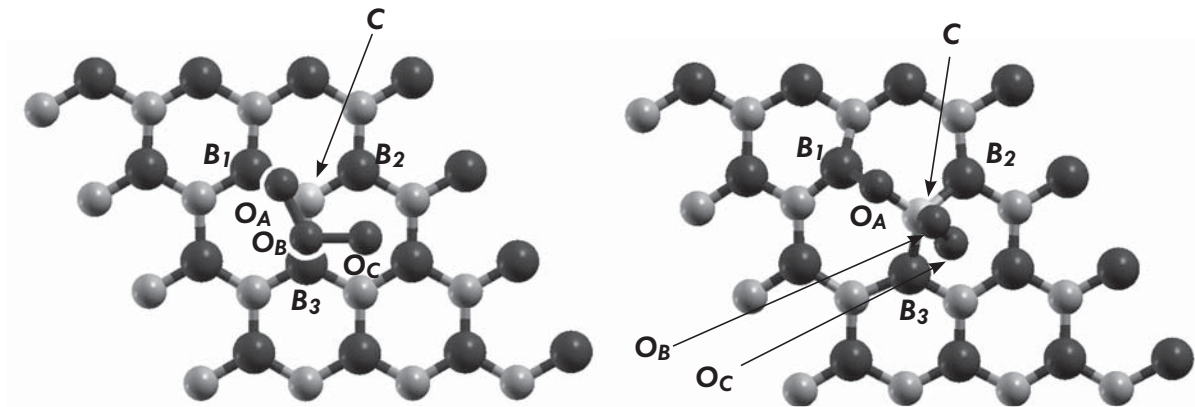
El cálculo de MD con LDA se dejó correr 1420 pasos, mostrando que el  $O_3$  es absorbido y disociado en un átomo de O y una molécula de dos O. La transferencia de carga observada a partir del análisis Löwdin de la página siguiente, sugiere que el C cambió la distribución inicial de cargas parciales del  $O_3$ .



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1420) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



La gráfica de la densidad de estados inicial y final muestra cambios en la conductividad del sistema, a partir de lo que se puede observar cerca del nivel de Fermi. El análisis Löwdin de cargas muestra también una transferencia de carga principalmente entre el C y la molécula de  $O_3$ .



Cargas Löwdin iniciales

$$\begin{aligned}
 B_1 &= +0.3746 & O_A &= -0.1207 \\
 B_2 &= +0.3572 & O_B &= +0.3254 \\
 B_3 &= +0.3501 & O_C &= -0.1070 \\
 C &= -0.2695
 \end{aligned}$$

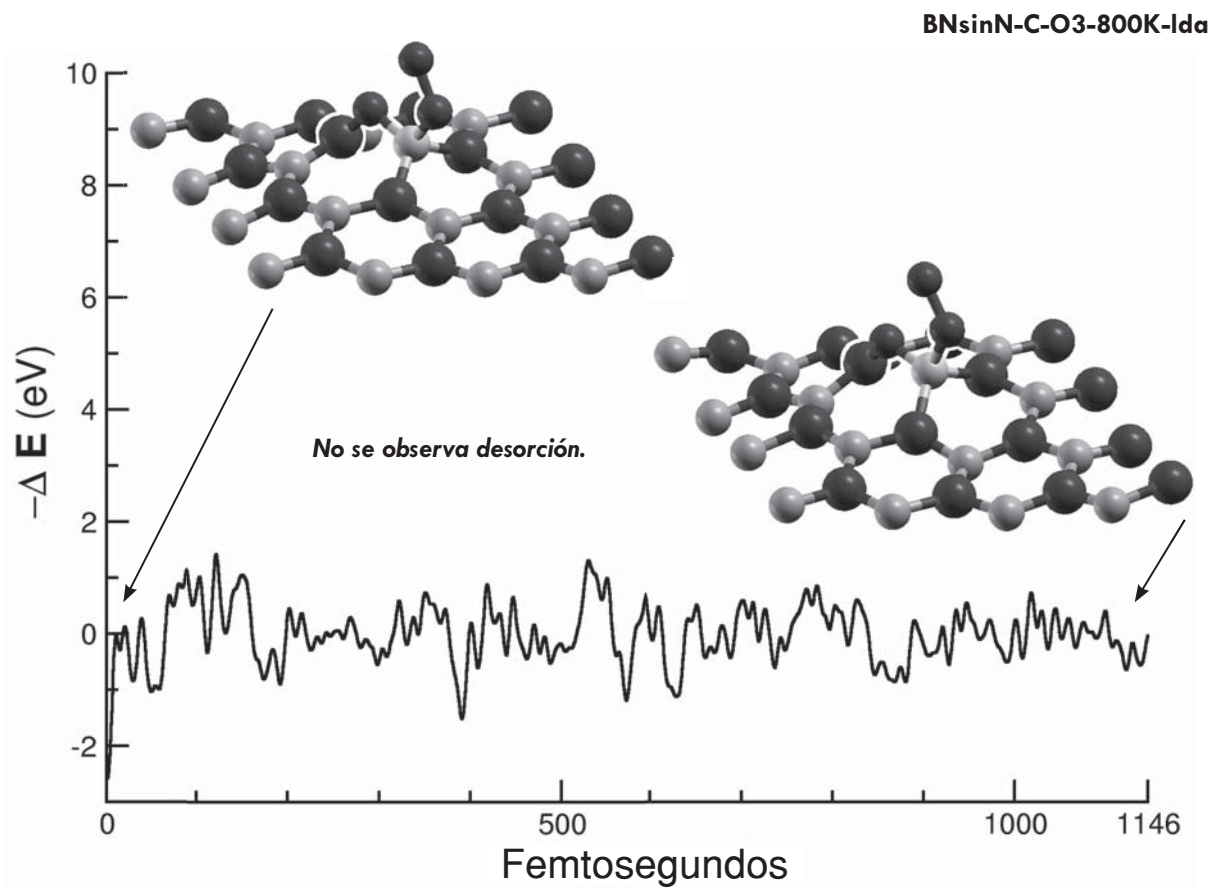
Cargas Löwdin finales

$$\begin{aligned}
 B_1 &= +0.5805 & O_A &= -0.3039 \\
 B_2 &= +0.3981 & O_B &= -0.2050 \\
 B_3 &= +0.3795 & O_C &= +0.0406 \\
 C &= +0.1444
 \end{aligned}$$



**C) Estudio de la posible desorción.**

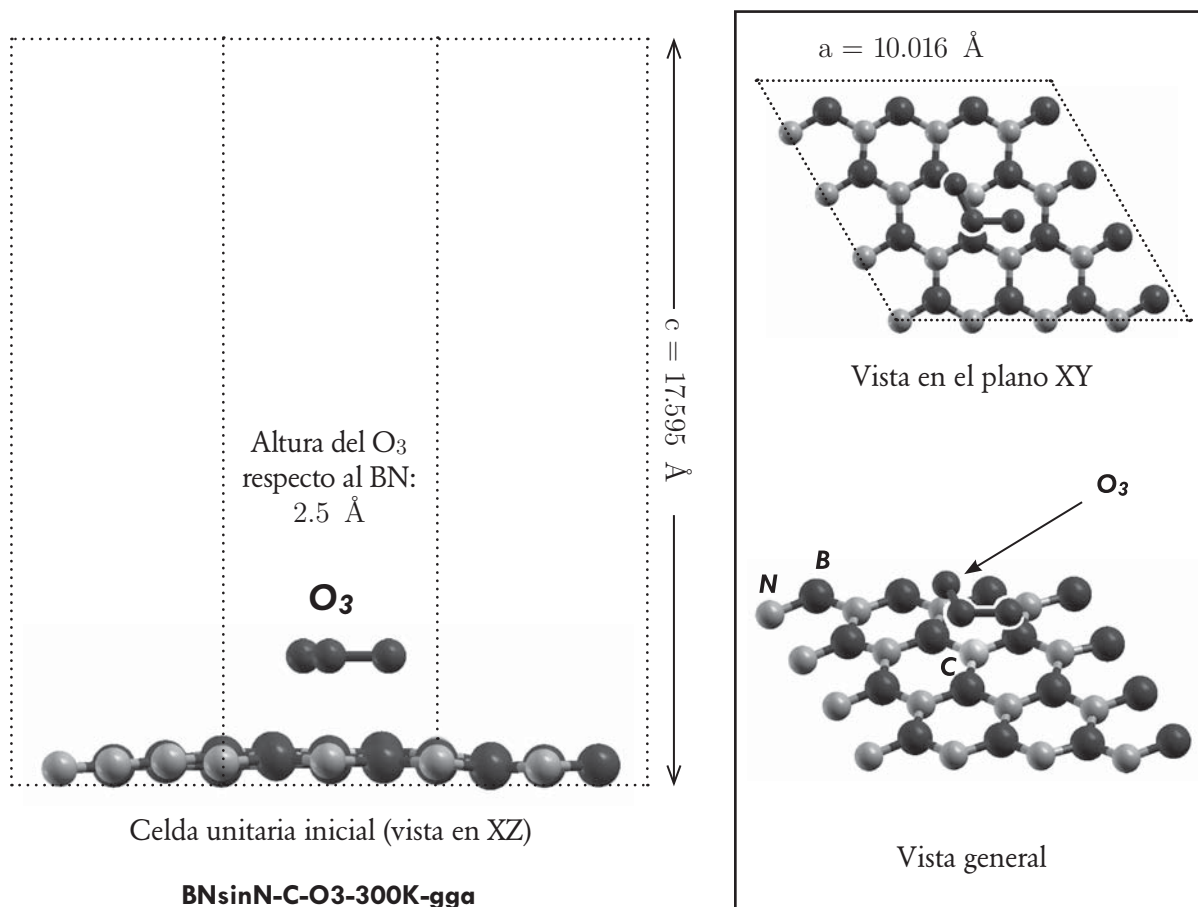
Adicionalmente se calculó una MD a 800 K a partir de las coordenadas finales del cálculo anterior. El cálculo de 1146 pasos no muestra desorción de los átomos absorbidos. Los valores de energía, originalmente obtenidos en Rydbergs, fueron convertidos a eV y reescalados tomando como referencia el promedio de los últimos 500 pasos.



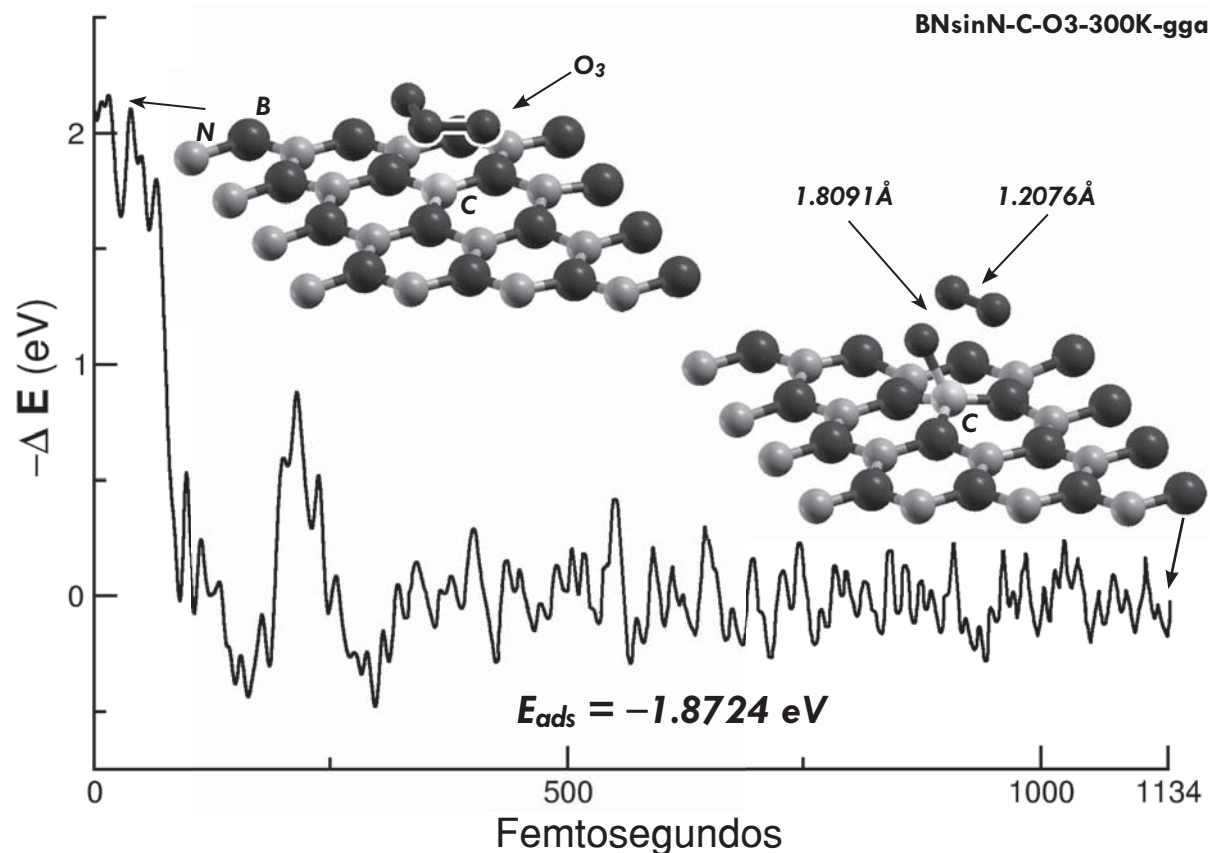


3.18. Sistema BNsinN+C y molécula de O<sub>3</sub> (GGA)**A) Preparación del cálculo.**

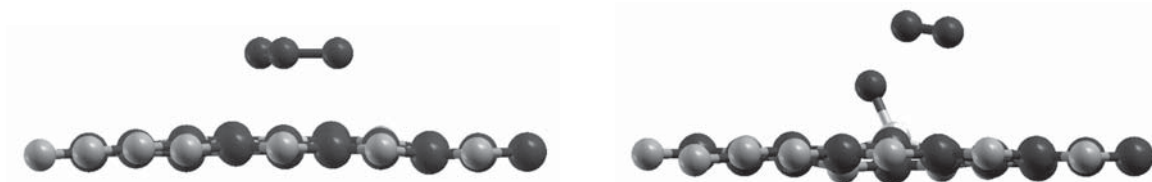
Con fines de comparación se repite en esta sección el cálculo de la sección anterior, pero utilizando la aproximación GGA para el funcional de correlación e intercambio y, claro está, los resultados obtenidos en la sección correspondiente, que en este caso es la 3.14. Se considera así, la superficie de hBN con una vacancia de N ocupada ahora por un átomo de C para estudiar la interacción de ésta con una molécula de O<sub>3</sub>. Se realizó un cálculo de MD a 300K. La energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de 1.0e-5 eV, con 40 puntos k en una malla de 4×4×1 y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de la superficie de 31 átomos de hBN más un átomo de C en el lugar de un N, además de los tres átomos de oxígeno de la molécula de O<sub>3</sub>.



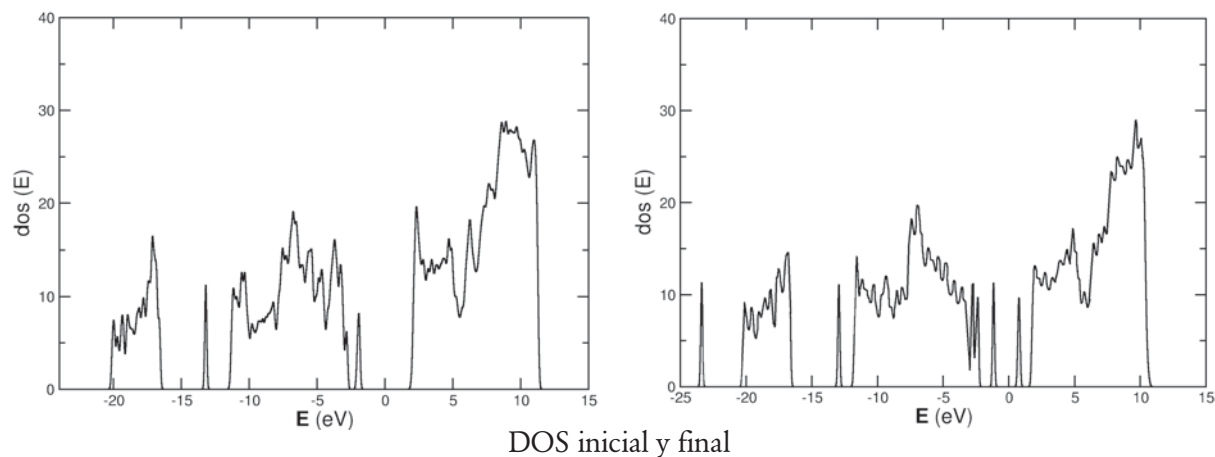
## B) Resultados



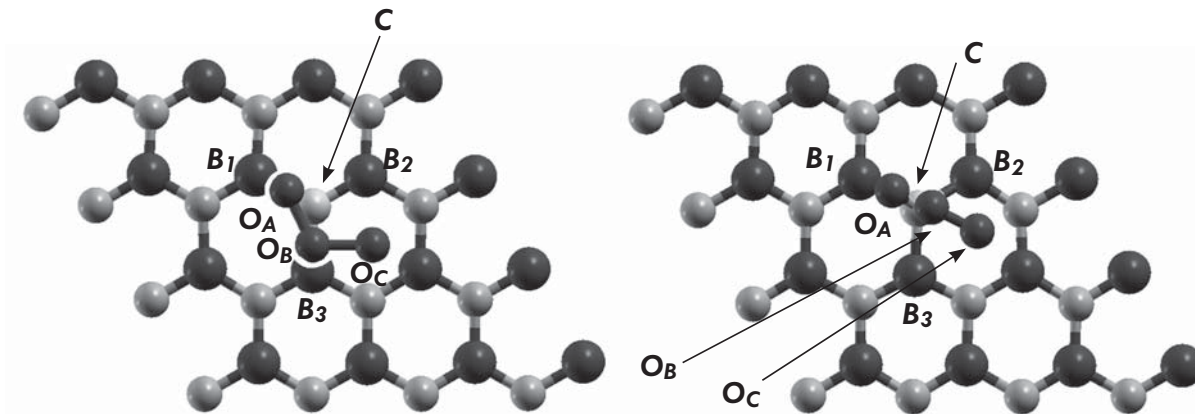
El comportamiento cualitativo es diferente en este cálculo MD con GGA, al caso calculado con LDA: Tras 1134 pasos de MD, el  $O_3$  es absorbido sin disociarse (la aparente separación observada en la configuración final, es efecto del visualizador utilizado). Nuevamente la energía se re-escaló tomando como referencia el valor promedio de los últimos 600 pasos.



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1134) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



El análisis Löwdin de cargas muestra, como en la sección anterior, una transferencia de carga principalmente entre el C y la molécula de  $O_3$ . El C cambió la distribución inicial de cargas parciales del  $O_3$ .



Cargas Löwdin iniciales

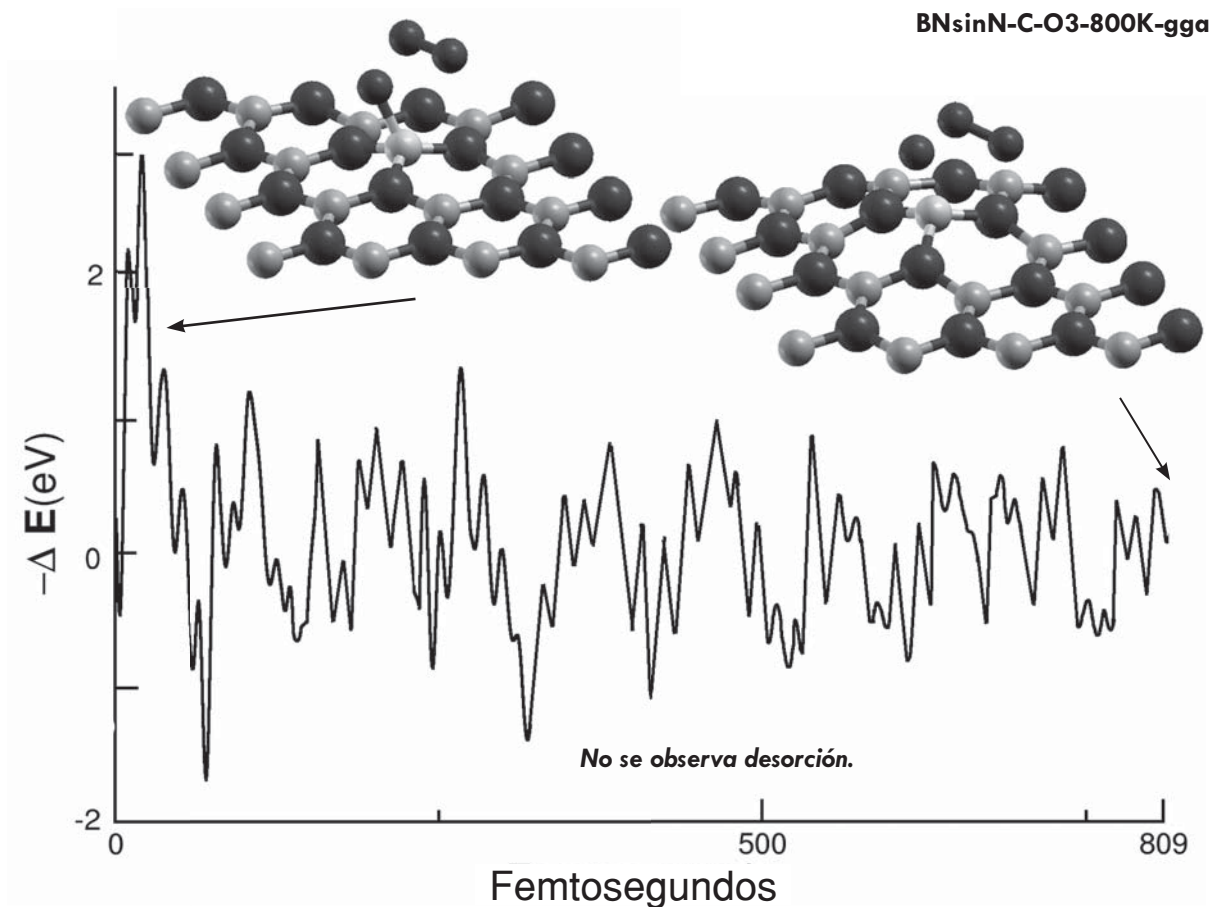
$$\begin{aligned}
 B_1 &= +0.3666 & O_A &= -0.1225 \\
 B_2 &= +0.3632 & O_B &= +0.3287 \\
 B_3 &= +0.3644 & O_C &= -0.0895 \\
 C &= -0.2709
 \end{aligned}$$

Cargas Löwdin finales

$$\begin{aligned}
 B_1 &= +0.5716 & O_A &= -0.3039 \\
 B_2 &= +0.4002 & O_B &= +0.2034 \\
 B_3 &= +0.3699 & O_C &= -0.1301 \\
 C &= +0.1437
 \end{aligned}$$

**C) Estudio de la posible desorción.**

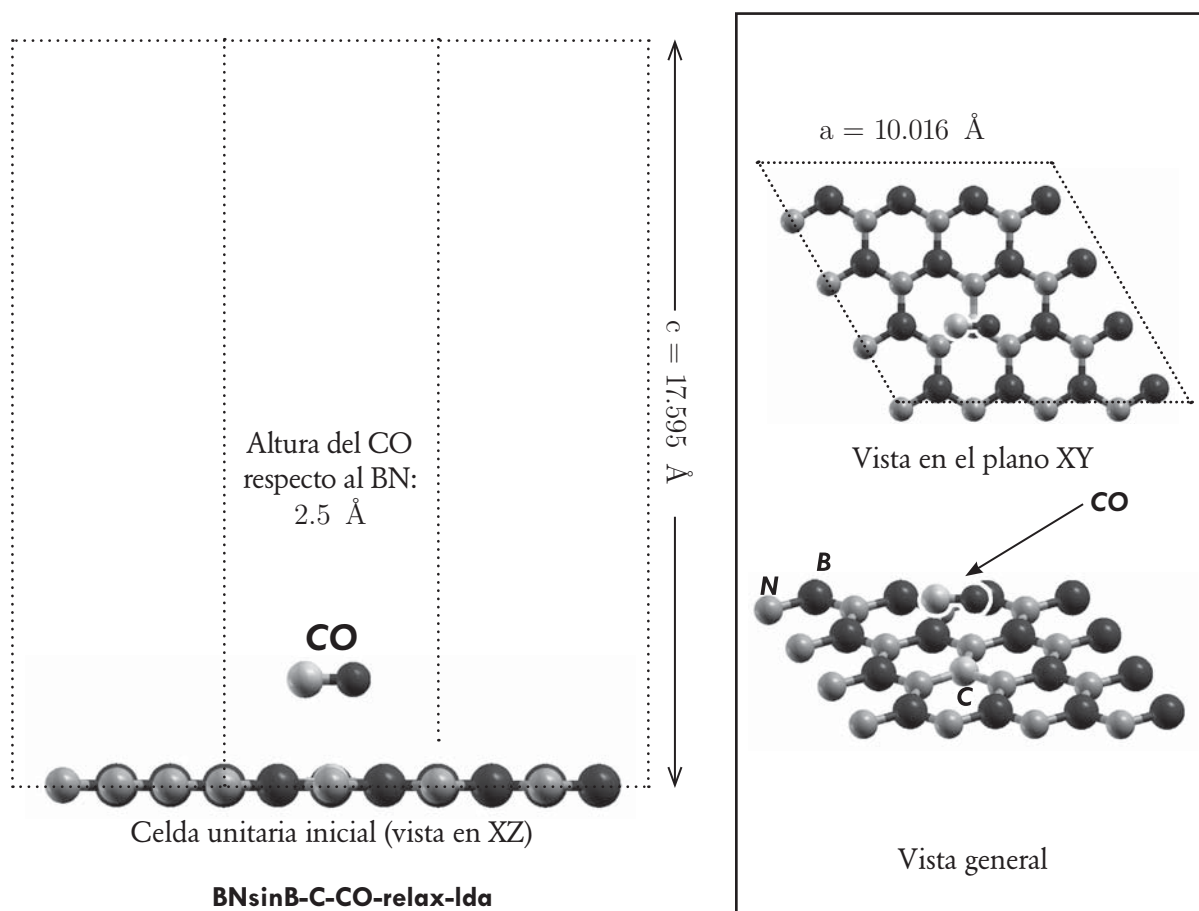
Como en la sección anterior, se realizó un cálculo de MD a 800 K para estudiar la posible desorción de los átomos absorbidos. Luego de 809 pasos (cantidad determinada principalmente por las limitantes de los recursos de cómputo) no se observa desorción de los átomos absorbidos. Los valores de energía, originalmente obtenidos en Rydbergs, fueron convertidos a eV y reescalados tomando como referencia el promedio de los últimos 500 pasos.



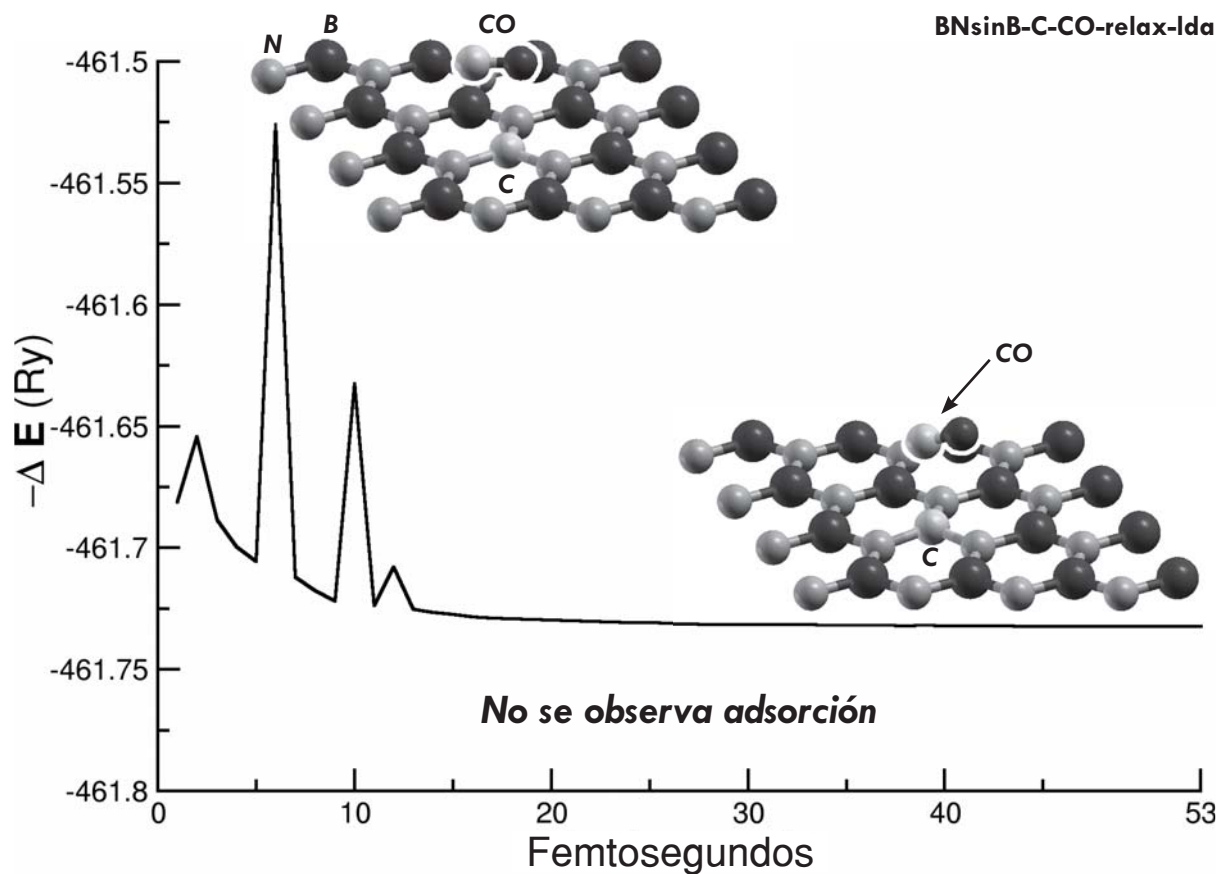
## 3.19. Sistema BNsinB+C y molécula de CO (LDA)

**A) Preparación del cálculo.**

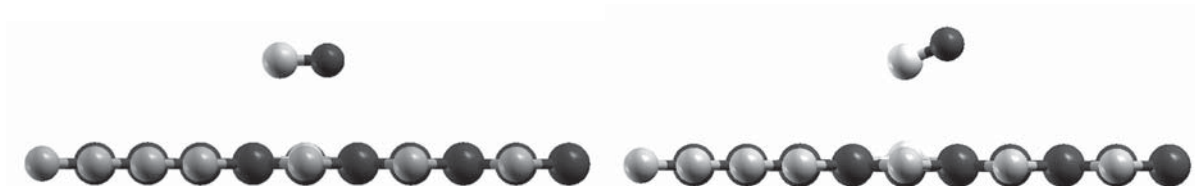
La siguiente molécula contaminante a considerar en la secuencia de casos estudiados, es el CO. Se utiliza como base la superficie obtenida en la sección 3.II, esto es, la superficie de hBN con vacancia de B y un átomo de C absorbido en dicha vacancia. Este fue uno de los casos en los cuales, por cuestión de practicidad, se optó por realizar un cálculo de relajación estructural (sin considerar temperatura) con la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de la superficie de 31 átomos de hBN más un átomo de C en el lugar de un B, además de los dos átomos de la molécula de CO.



## B) Resultados



Luego de 53 pasos del cálculo de relajación estructural con LDA, se observa que el sustituir un átomo de Boro en la superficie del hBN por uno de Carbono, no tiene mayor efecto sobre una molécula de CO colocada sobre dicha superficie. No se observa adsorción ni disociación. Dicho lo cual, no se realizan cálculos posteriores, y dadas las características de las aproximaciones LDA y GGA, no se considera necesario repetir el cálculo utilizando la segunda.



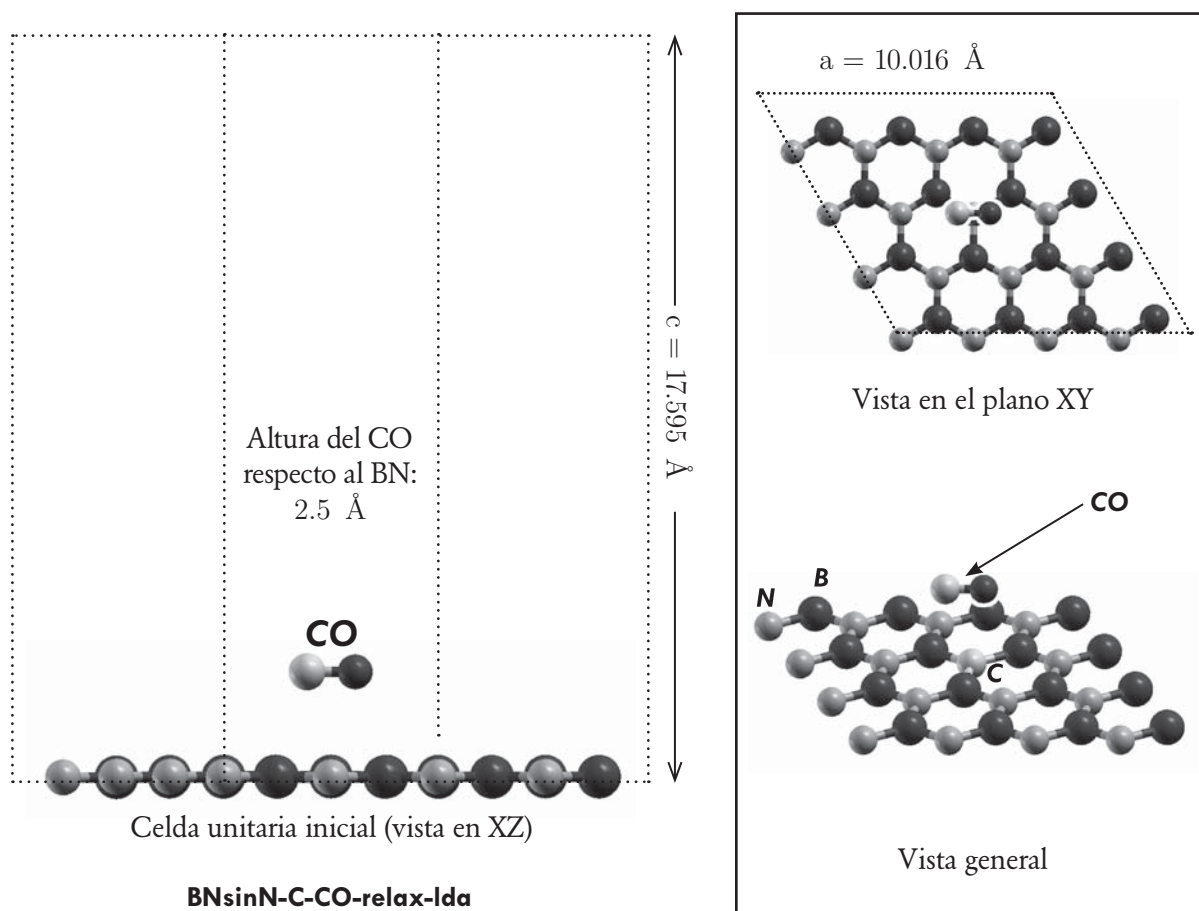
Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 53) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



## 3.20. Sistema BNsinN+C y molécula de CO (LDA)

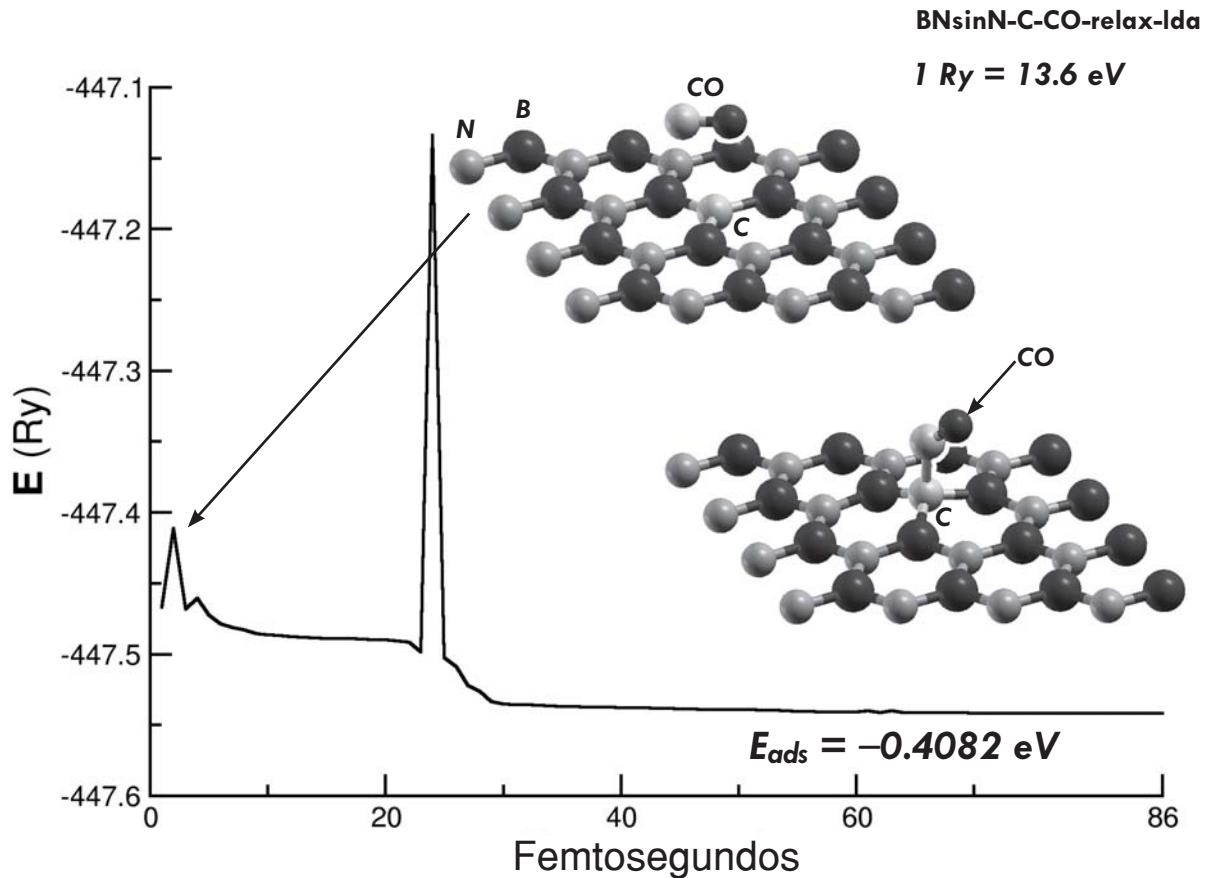
**A) Preparación del cálculo.**

En esta sección se estudia la interacción de la superficie de hBN con vacancia de N y un átomo de C absorbido en dicha vacancia (ver sección 3.13), con una molécula de CO. Así como en la sección anterior, por cuestión de practicidad, se optó por realizar un cálculo de relajación estructural (sin considerar temperatura) con la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de la superficie de 31 átomos de hBN más un átomo de C en el lugar de un N, además de los dos átomos de la molécula de CO.

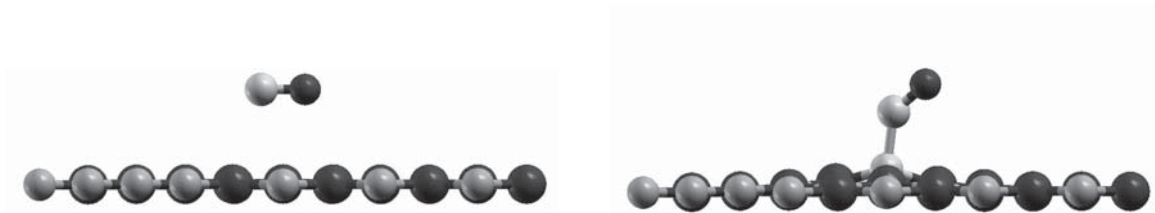




## B) Resultados



Luego de 86 pasos del cálculo de relajación estructural con LDA, se observa que el sustituir un átomo de Nitrógeno en la superficie del hBN por uno de Carbono, favorece la adsorción de una molécula de CO colocada sobre dicha superficie. No se observa disociación. La gráfica de energía se muestra en su formato original, según como se obtiene del archivo de salida, con los datos expresados en Rydbergs.

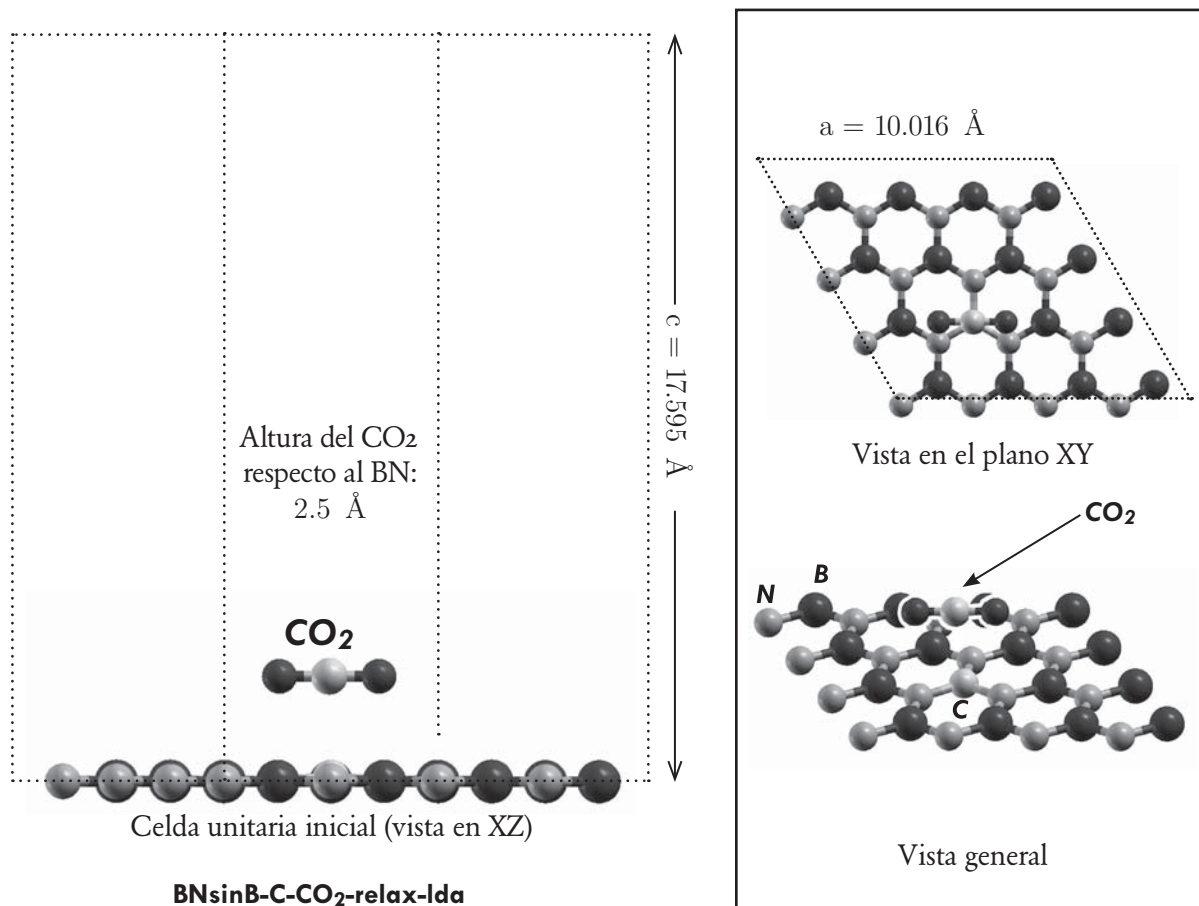


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 86) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.

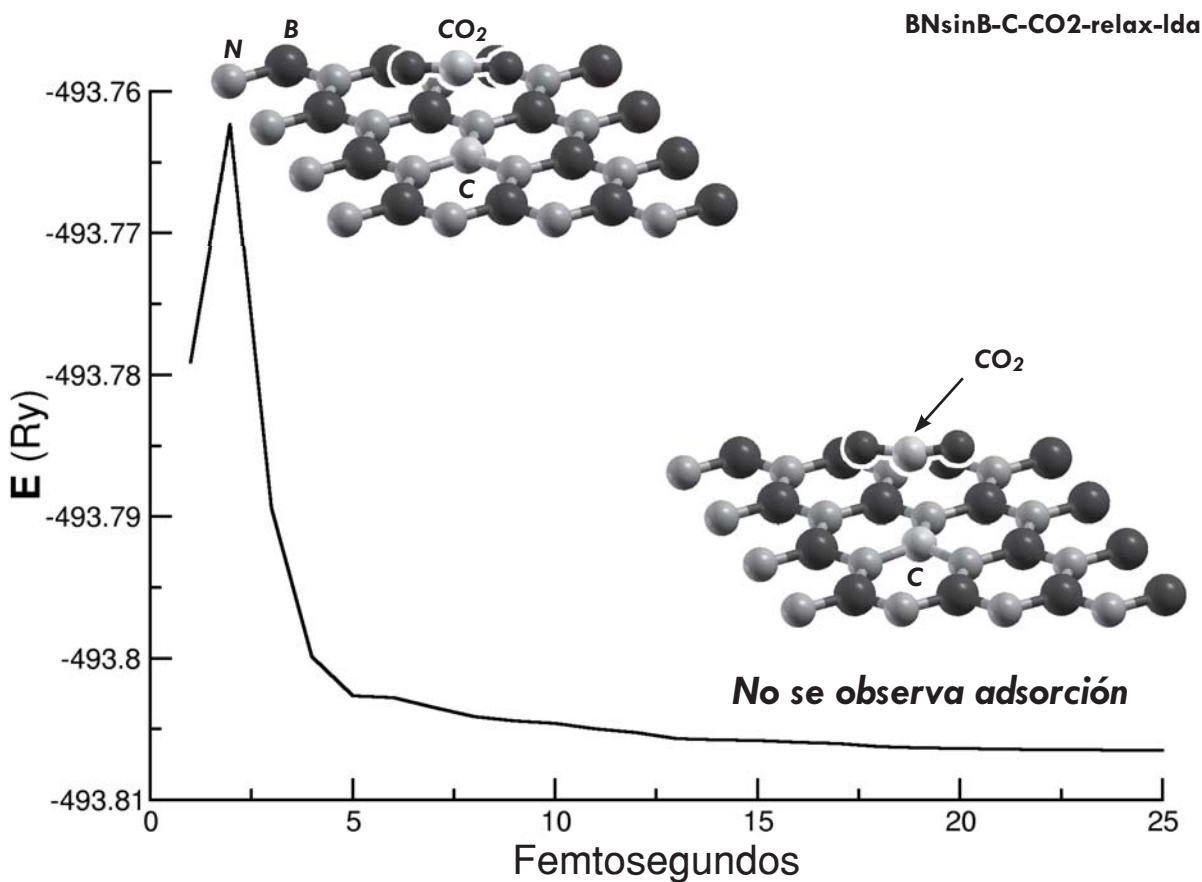
### 3.2 I. Sistema BNsinB+C y molécula de CO<sub>2</sub> (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

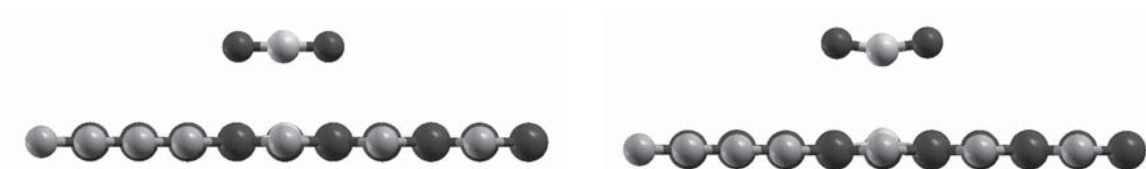
En esta sección se estudia la interacción de la superficie de hBN con vacancia de B y un átomo de C absorbido en dicha vacancia (ver sección 3.1I), con una molécula de CO<sub>2</sub>. Se optó nuevamente por realizar un cálculo de relajación estructural (sin considerar temperatura) con la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de 1.0e-5 eV, con 40 puntos k en una malla de 4×4×1 y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de la superficie de 31 átomos de hBN más un átomo de C en el lugar de un B, además de los tres átomos de la molécula de CO<sub>2</sub>.



## B) Resultados



Veinticinco iteraciones fueron suficientes para que el cálculo de relajación estructural con LDA convergiera, proporcionando información sobre la energía óptima del sistema. Se observa que el sustituir un átomo de Boro en la superficie del hBN por uno de Carbono, no tiene mayor efecto sobre una molécula de  $\text{CO}_2$  colocada sobre dicha superficie. No se observa adsorción ni disociación. Esta información permite considerar innecesario un cálculo posterior de MD a 300K.

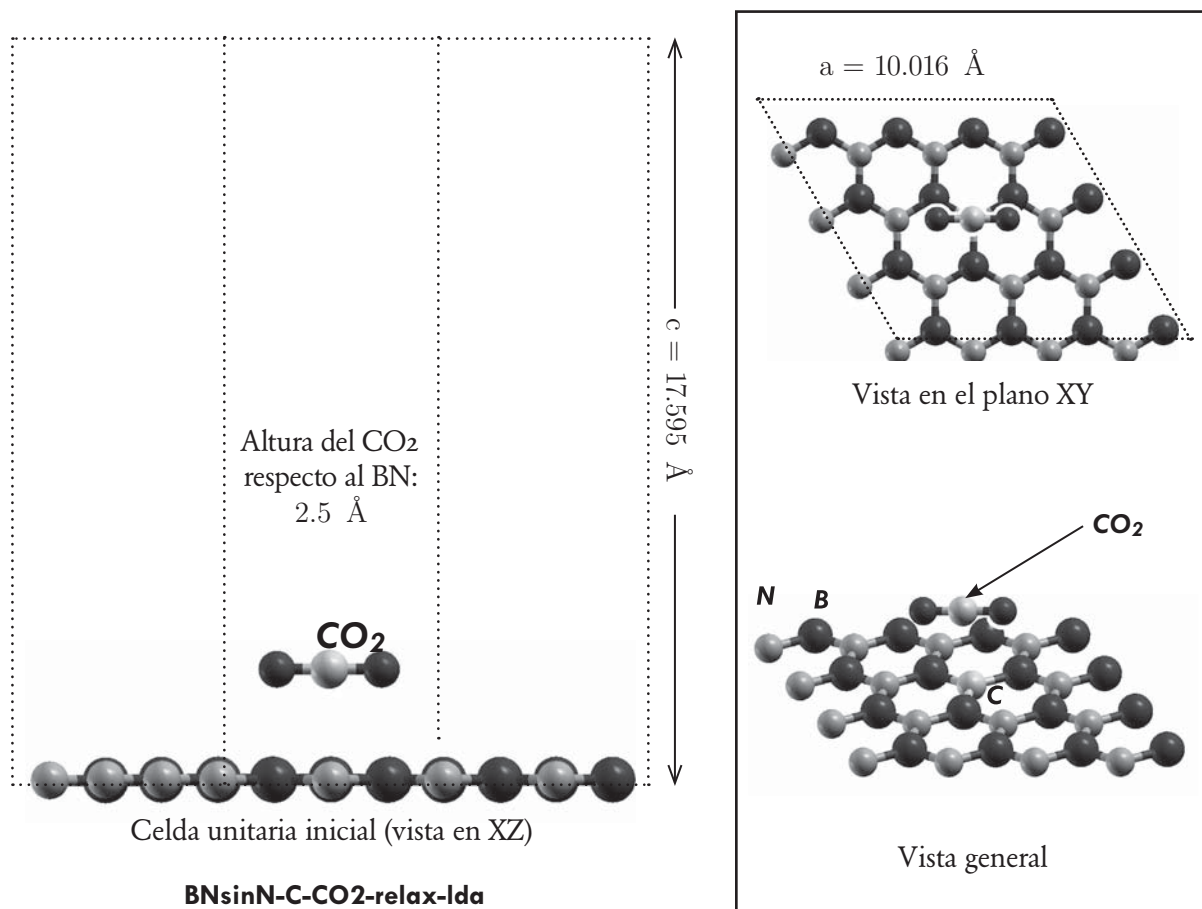


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 25) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.

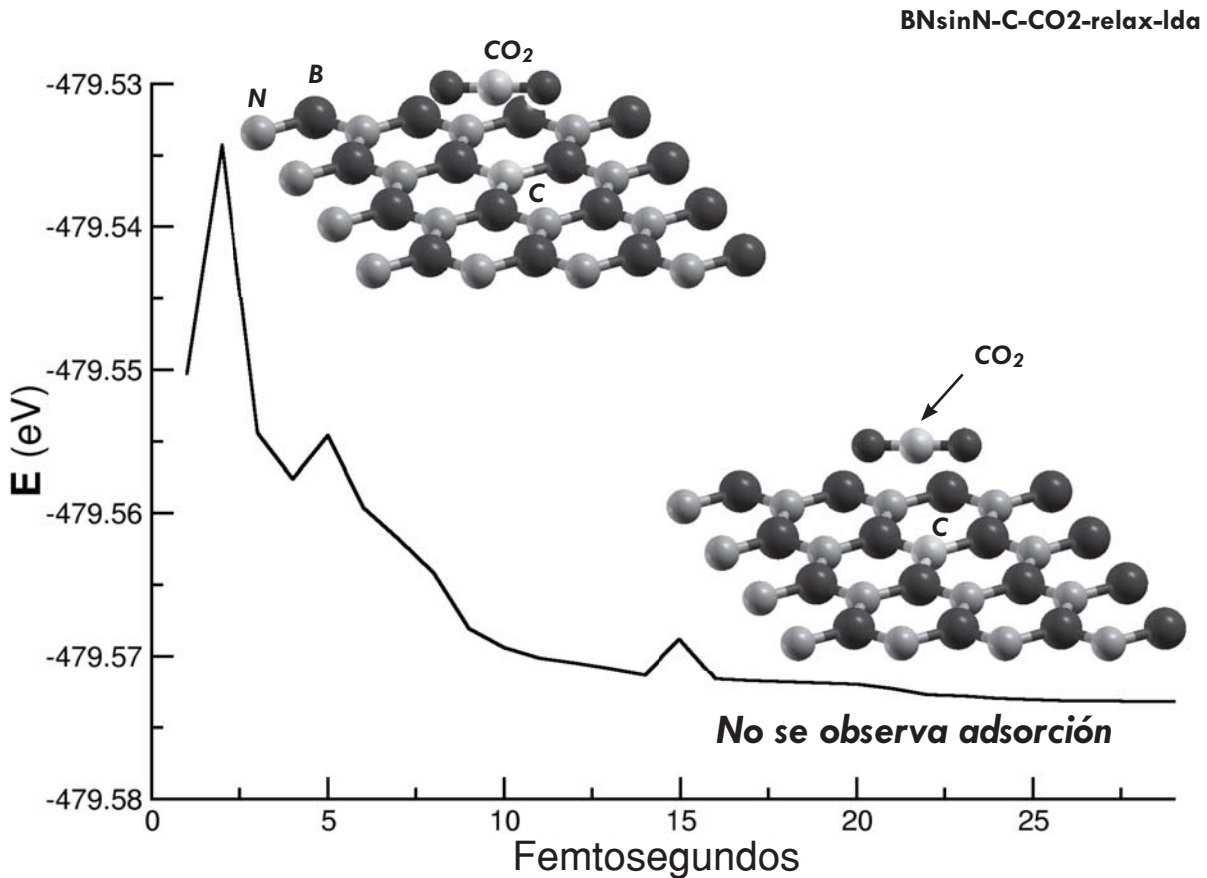
### 3.2.2. Sistema BNsinN+C y molécula de CO<sub>2</sub> (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

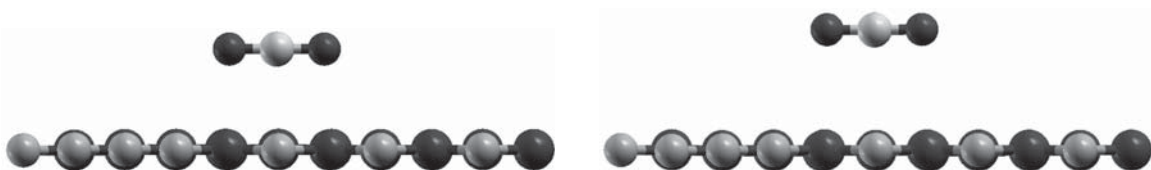
Completando esta parte del trabajo, se estudia la interacción de la superficie de hBN con vacancia de N y un átomo de C absorbido en dicha vacancia (ver sección 3.12), con una molécula de CO<sub>2</sub>. Se realizó como en las secciones anteriores, un cálculo de relajación estructural (sin considerar temperatura) con la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de 1.0e-5 eV, con 40 puntos k en una malla de 4×4×1 y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria considerada consta de la superficie de 31 átomos de hBN más un átomo de C en el lugar de un N, además de los tres átomos de la molécula de CO<sub>2</sub>. Los parámetros de red se muestran en la figura siguiente.



## B) Resultados



Tras 29 pasos, el cálculo de relajación estructural con LDA convergió y se observa que el sustituir un átomo de Nitrógeno en la superficie del hBN por uno de Carbono, no tiene mayor efecto sobre una molécula de CO<sub>2</sub> colocada sobre dicha superficie. No se observa adsorción ni disociación, por lo cual no se considera necesario realizar el cálculo de MD a 300K ni repetir el cálculo con la aproximación GGA

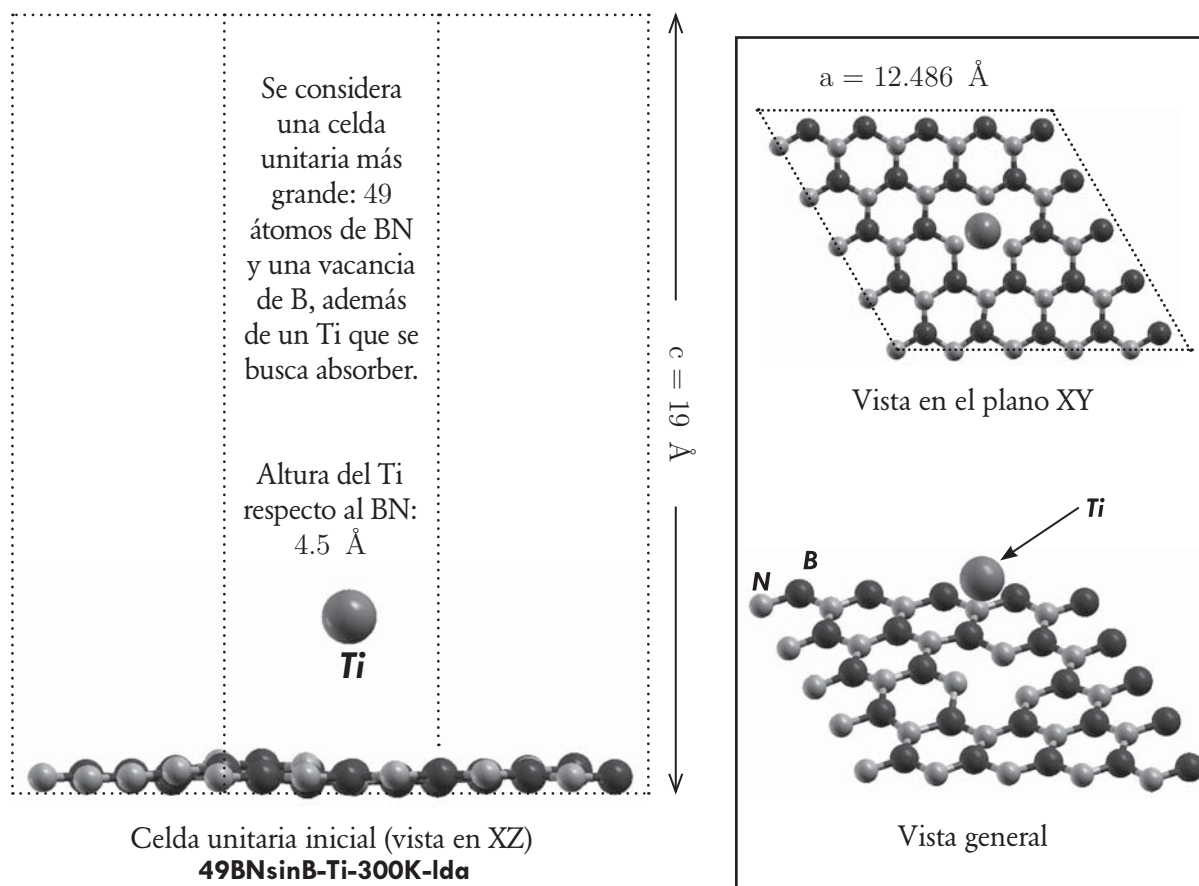


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 25) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.

### 3.2.3 Adsorción de Ti en BN con vacancia de B (LDA)

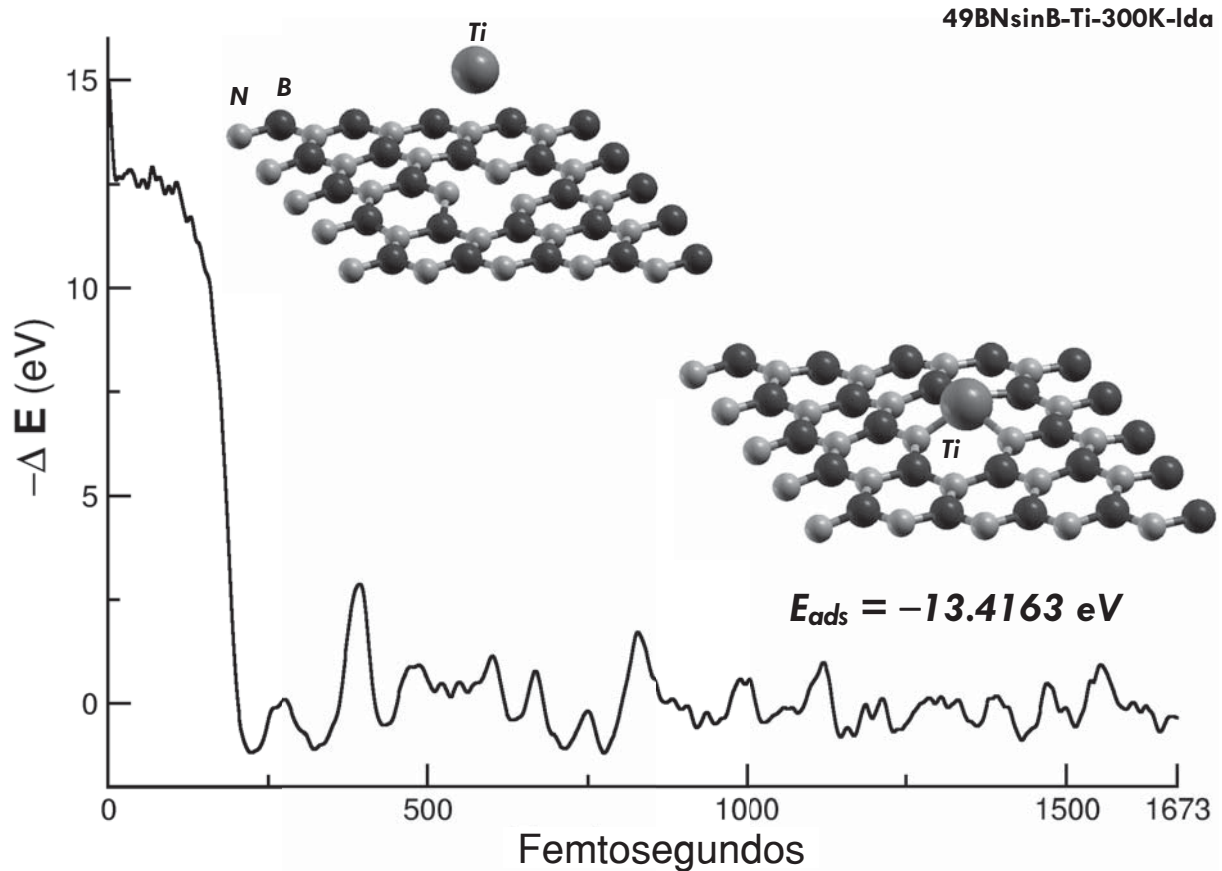
#### A) Preparación del cálculo.

Se ha completado el estudio del efecto catalítico que tiene la adsorción de C en vacancias de B o N del hBN, sobre la posible interacción con las moléculas contaminantes de interés para este trabajo. A partir de esta sección estudiamos casos análogos, solamente sustituyendo al átomo de C por uno de Ti. El primer paso es, por tanto, estudiar la posible adsorción del átomo de Ti en una vacancia de B del hBN. Se realizó en este caso un cálculo de MD a 300K bajo la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0 \times 10^{-5}$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. Debido al mayor tamaño del átomo de Ti, se aumentó el tamaño de la celda unitaria considerada para evitar interacciones entre átomos de Ti de celdas vecinas. Se toman ahora 49 átomos de hBN más un átomo de Ti.





## B) Resultados

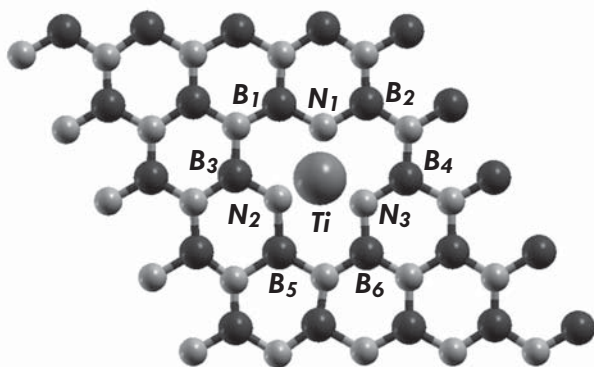


Luego de 1673 pasos, el cálculo de MD con la aproximación LDA muestra que el Ti es absorbido en el lugar de la vacancia de B, con una energía de adsorción un poco menor al caso análogo del C (ver sección 3.11). La energía en esta gráfica fue re-escalada tomando como valor de referencia el promedio de los últimos 673 pasos. No se consideró en este caso la repetición del cálculo utilizando GGA.



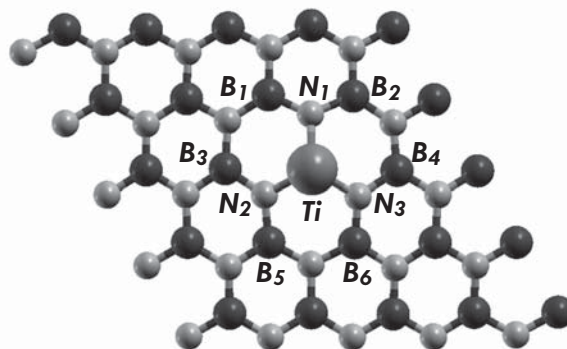
Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1673) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.





Cargas Löwdin iniciales

$$\begin{array}{ll}
 N_1 = -0.2250 & B_3 = +0.4468 \\
 N_2 = -0.2444 & B_4 = +0.4500 \\
 N_3 = -0.2520 & B_5 = +0.4549 \\
 B_1 = +0.4503 & B_6 = +0.4538 \\
 B_2 = +0.4464 & Ti = 0.0000
 \end{array}$$



Cargas Löwdin finales

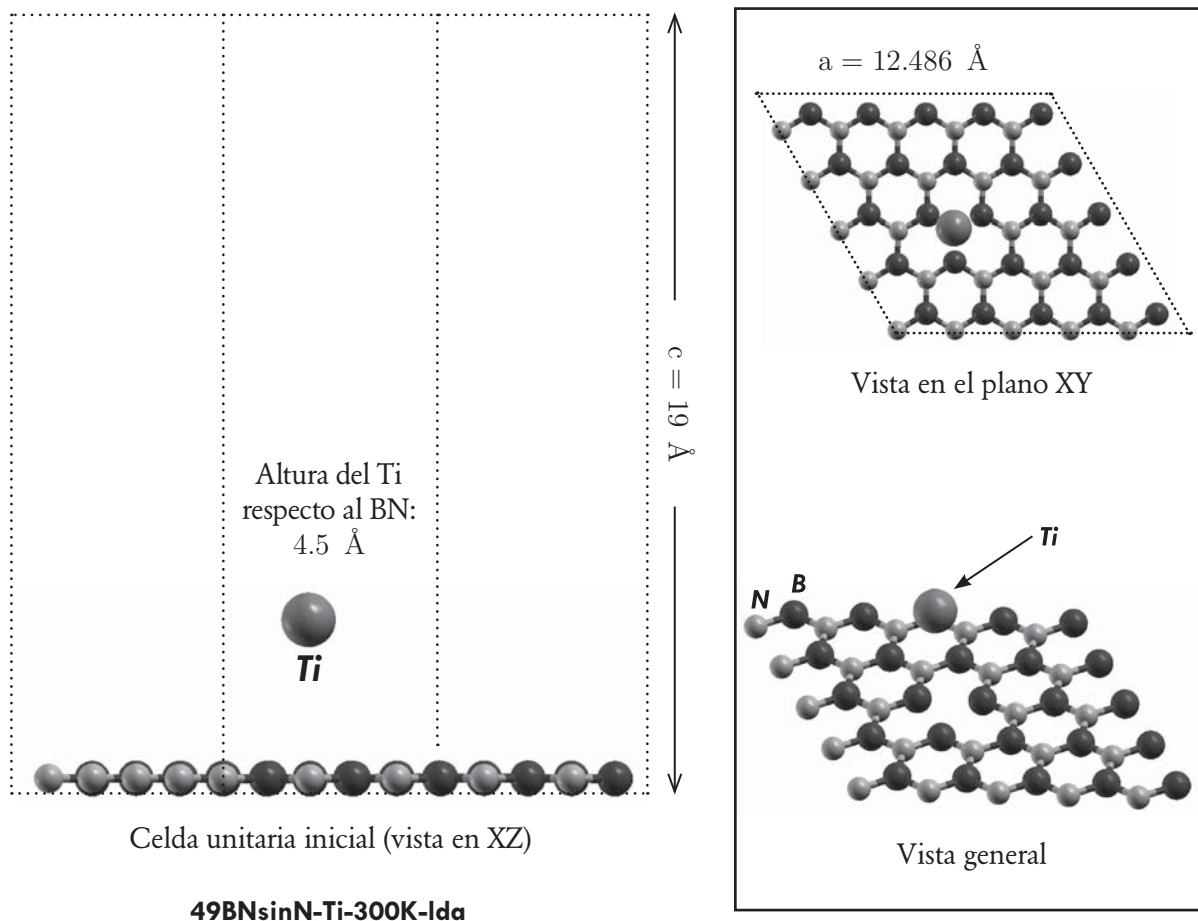
$$\begin{array}{ll}
 N_1 = -0.5008 & B_3 = +0.4219 \\
 N_2 = -0.5064 & B_4 = +0.4285 \\
 N_3 = -0.5133 & B_5 = +0.4326 \\
 B_1 = +0.4261 & B_6 = +0.4315 \\
 B_2 = +0.4399 & Ti = +1.0342
 \end{array}$$

Al considerar una celda unitaria más grande, decidió incluirse en el análisis Löwdin información no solamente de los primeros vecinos de la vacancia sino de los segundos vecinos. Como se observa, la transferencia de carga experimentada por los átomos de B es menor que aquella de los átomos de N más cercanos a la vacancia. Son estos últimos los que principalmente influyen en el proceso de absorción del átomo de Ti en el lugar de la vacancia.

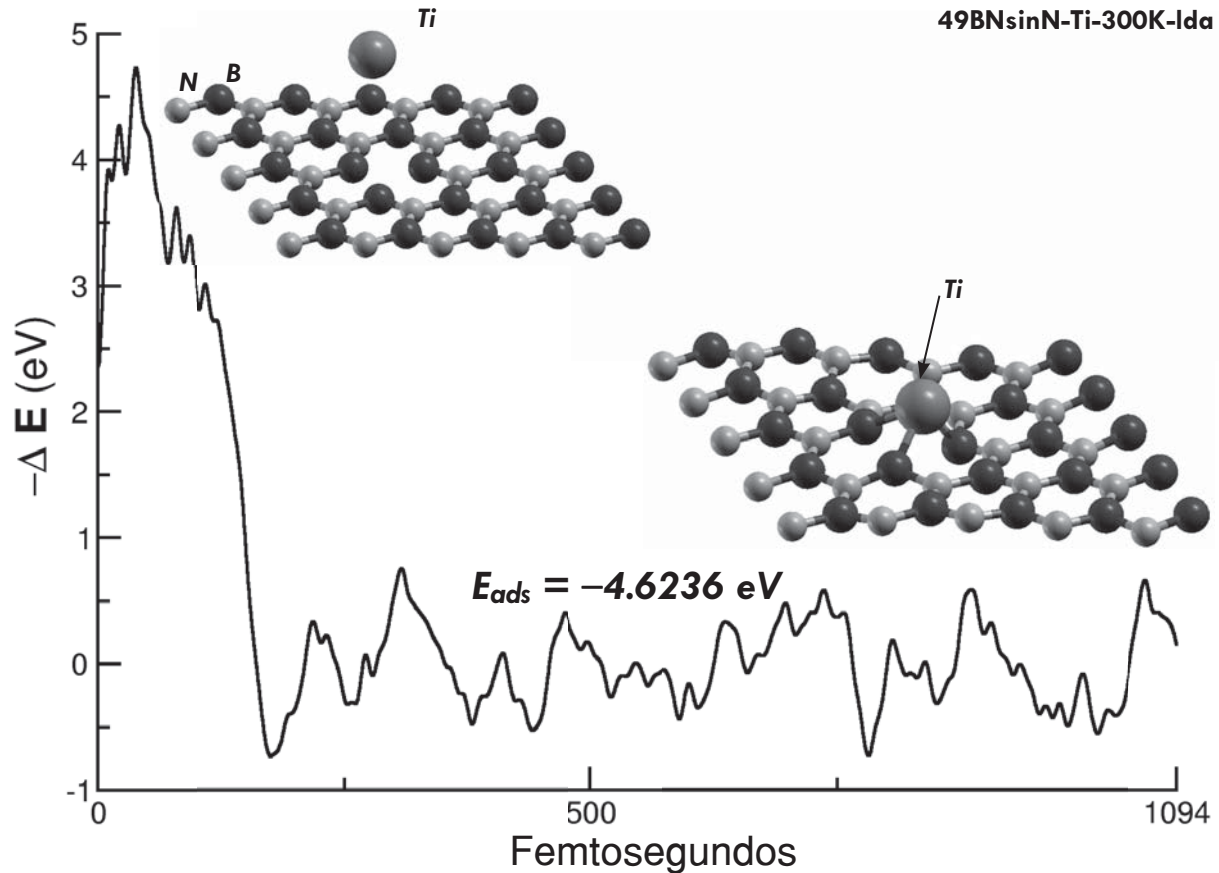
### 3.24 Adsorción de Ti en BN con vacancia de N (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

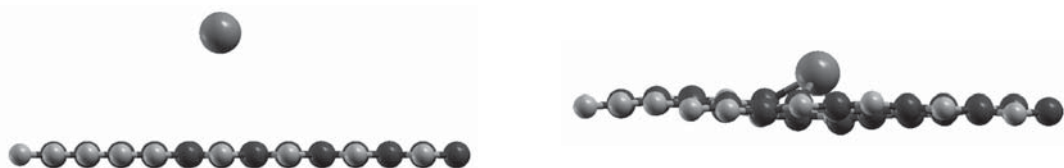
En esta sección se estudia la interacción del átomo de Ti con la otra vacancia considerada en el hBN, la de un átomo de N. Se realizó en este caso un cálculo de MD a 300K bajo la aproximación LDA. La energía de corte fue de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e-5$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria consta de 49 átomos de hBN más un átomo de Ti colocado en las cercanías de la vacancia de N.



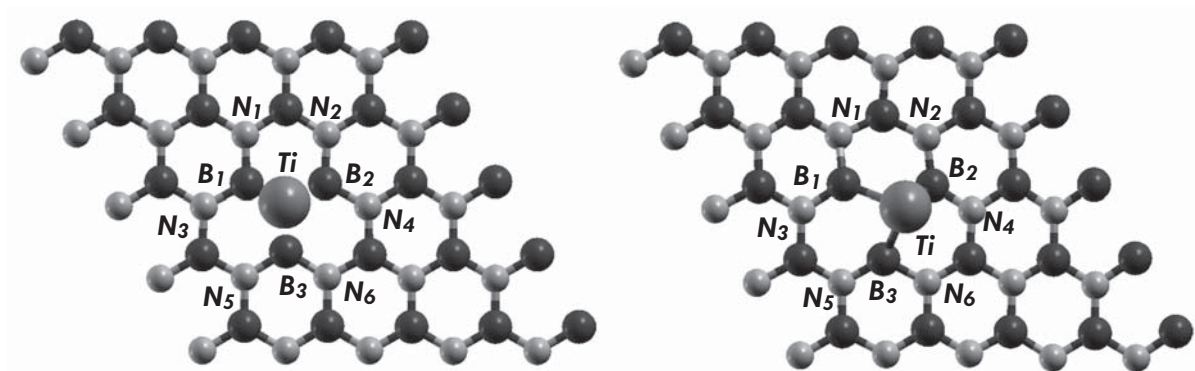
## B) Resultados



Se consideraron 1094 pasos en el cálculo de MD con la aproximación LDA. El Ti es absorbido en el lugar de la vacancia de N, con una energía de adsorción mucho menor al caso análogo del C (ver sección 3.13). La energía en esta gráfica fue re-escalada tomando como valor de referencia el promedio de los últimos 694 pasos. No se consideró en este caso la repetición del cálculo utilizando GGA.



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1094) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



Cargas Löwdin iniciales

$B_1 = +0.2805$	$N_3 = -0.3695$
$B_2 = +0.2797$	$N_4 = -0.3699$
$B_3 = +0.2798$	$N_5 = -0.3697$
$N_1 = -0.3695$	$N_6 = -0.3699$
$N_2 = -0.3698$	$Ti = 0.0000$

Cargas Löwdin finales

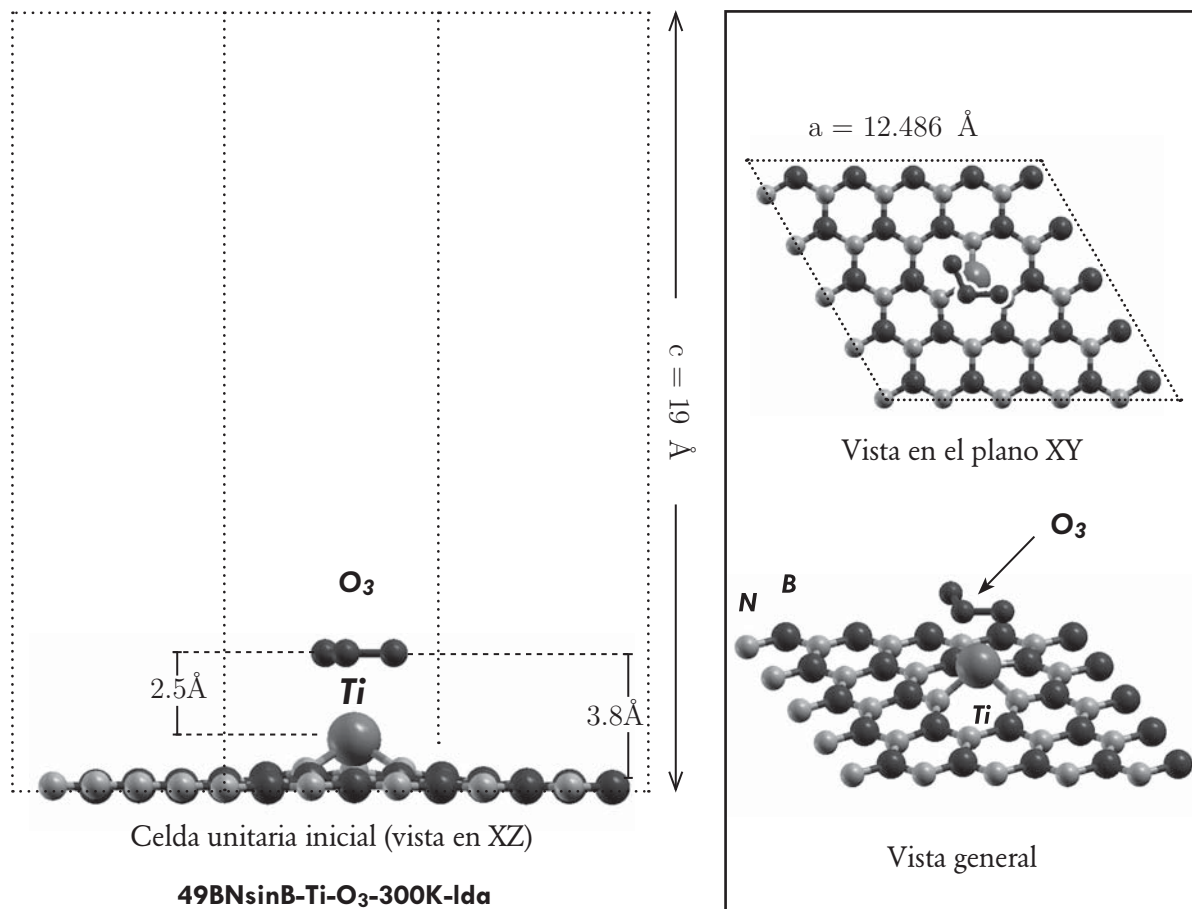
$B_1 = +0.0882$	$N_3 = -0.3748$
$B_2 = +0.1200$	$N_4 = -0.3784$
$B_3 = +0.0651$	$N_5 = -0.3750$
$N_1 = -0.3885$	$N_6 = -0.3707$
$N_2 = -0.3763$	$Ti = +0.8947$

El análisis Löwdin de cargas muestra transferencia de carga experimentada entre los átomos de B cercanos a la vacancia, y el átomo de Ti absorbido. Así también, los segundos vecinos, átomos de N, tienen un muy pequeño cambio en su carga Löwdin, de aproximadamente el 2%.

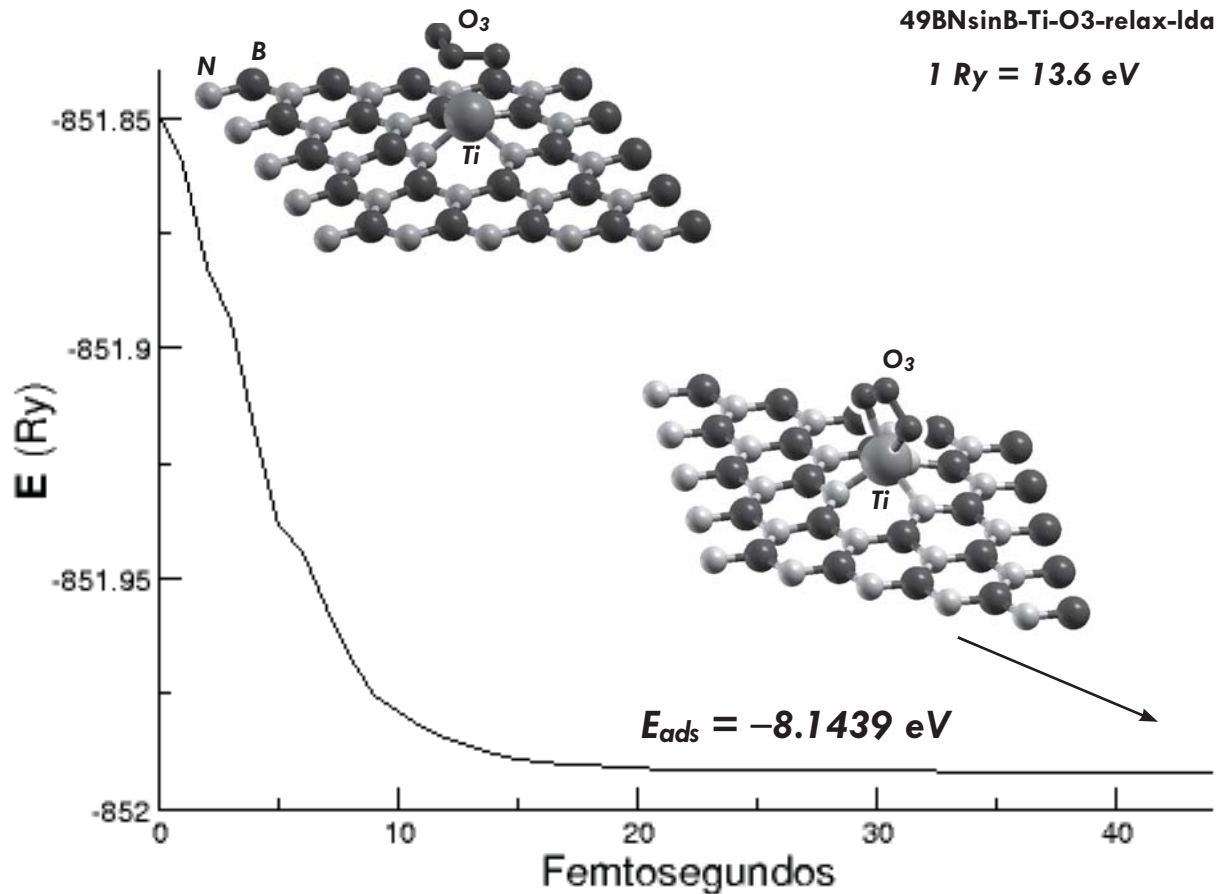
### 3.25 Sistema BNsinB+Ti y molécula de O<sub>3</sub> (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

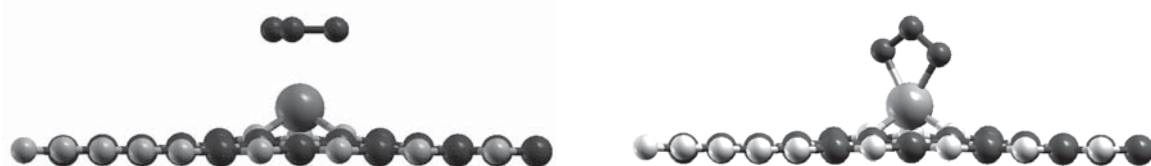
En la sección 3.15 se estudió la interacción entre la superficie del hBN con un átomo de C absorbido sustitucionalmente en la vacancia de B, y una molécula de O<sub>3</sub>, observándose adsorción de ésta última. En esta sección se estudia el caso análogo, considerando a un átomo de Ti en lugar de uno de C, bajo la aproximación LDA. Se decidió realizar un cálculo de relajación estructural con una energía de corte de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de 1.0e-5 eV, con 40 puntos k en una malla de 4×4×1 y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria consta de 49 átomos de hBN, un átomo de Ti en el lugar de la vacancia de B, y los tres átomos de la molécula de O<sub>3</sub>.



## B) Resultados



La relajación estructural tomó 45 pasos para converger (dados los parámetros de convergencia especificados) y encontrar la geometría de mínima energía del sistema. Con la aproximación LDA se observa adsorción de la molécula de  $O_3$  sin que sea disociada. El átomo de Ti parece tener un efecto catalítico mayor que el C, propiciando la mayor energía de adsorción observada (cf Seccs 3.15 y 3.16).

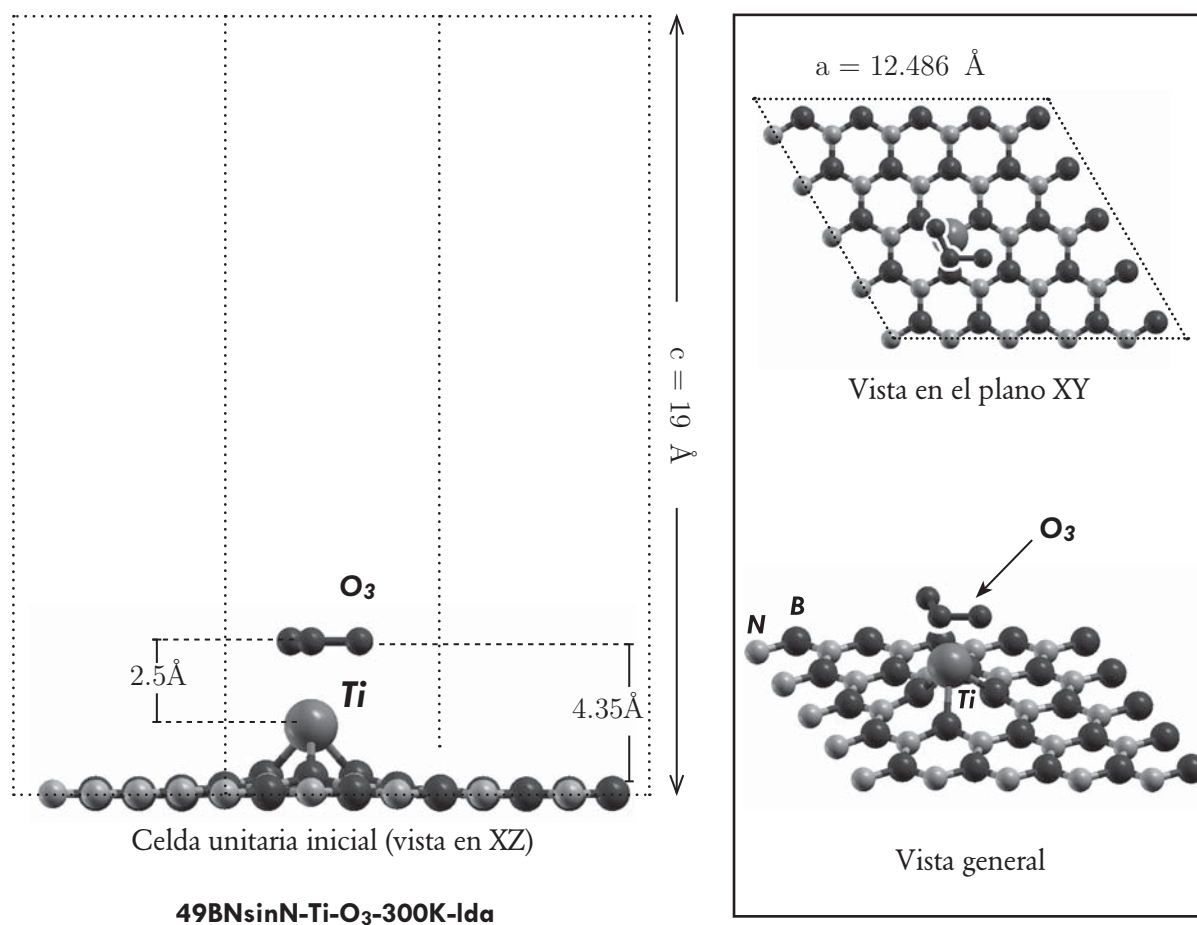


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 45) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.

### 3.26 Sistema BNsinN+Ti y molécula de O<sub>3</sub> (LDA)

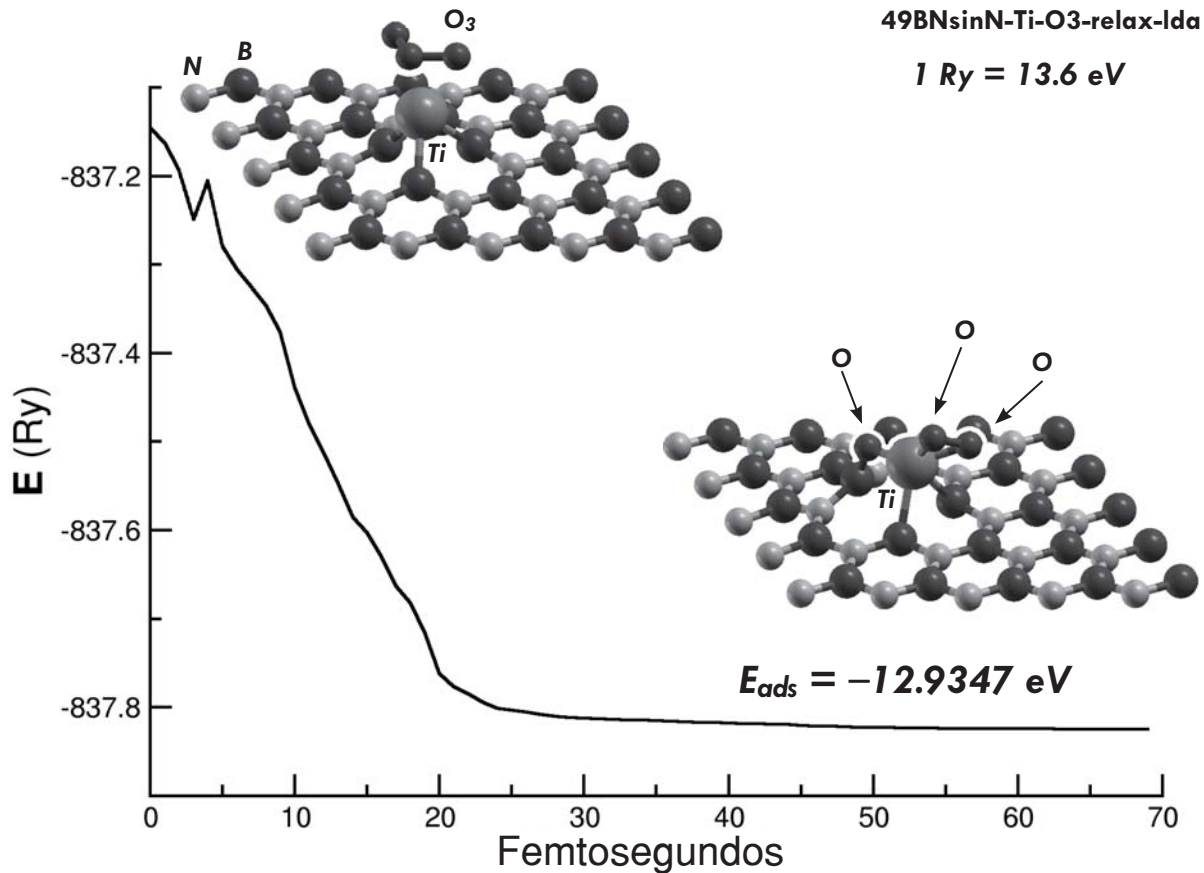
#### A) Preparación del cálculo.

En esta sección se estudia el caso análogo al de la sección 3.17, pero considerando al átomo de Ti absorbido en la vacancia de N del hBN (ver sección 3.24), para estudiar su interacción con una molécula de O<sub>3</sub>, bajo la aproximación LDA. Se realizó un cálculo de relajación estructural con una energía de corte de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e^{-5}$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria consta de 49 átomos de hBN, un átomo de Ti en el lugar de la vacancia de N, y los tres átomos de la molécula de O<sub>3</sub>.





## B) Resultados



Tras 70 pasos del cálculo de relajación estructural con LDA, la energía del sistema converge. Se reporta la energía en Rydbergs según se obtiene del archivo de salida. El Titanio absorbido en la vacancia de N del hBN ejerce un efecto catalítico en la absorción y disociación de la molécula de  $O_3$ . La energía de adsorción es mayor en este caso, que la encontrada para el C en la sección 3.17.

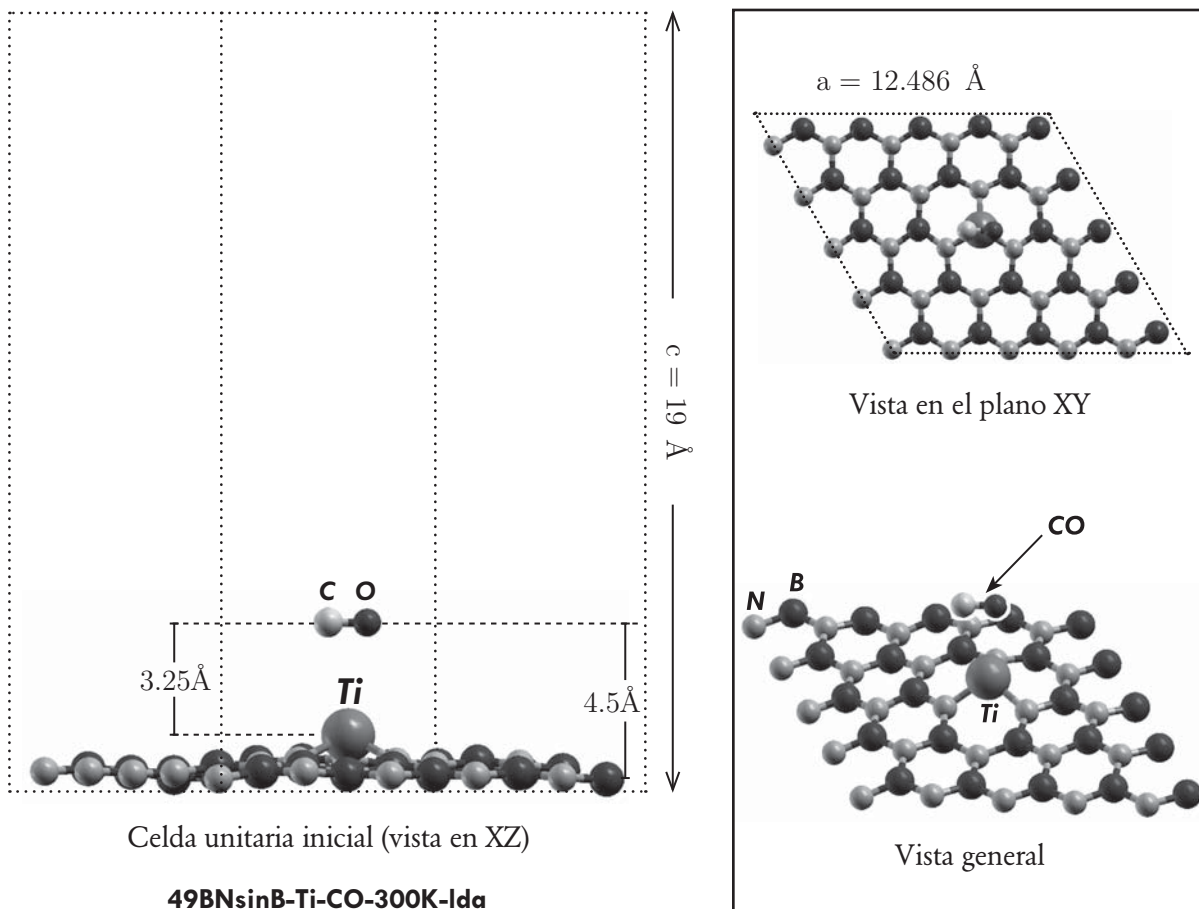


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 70) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.

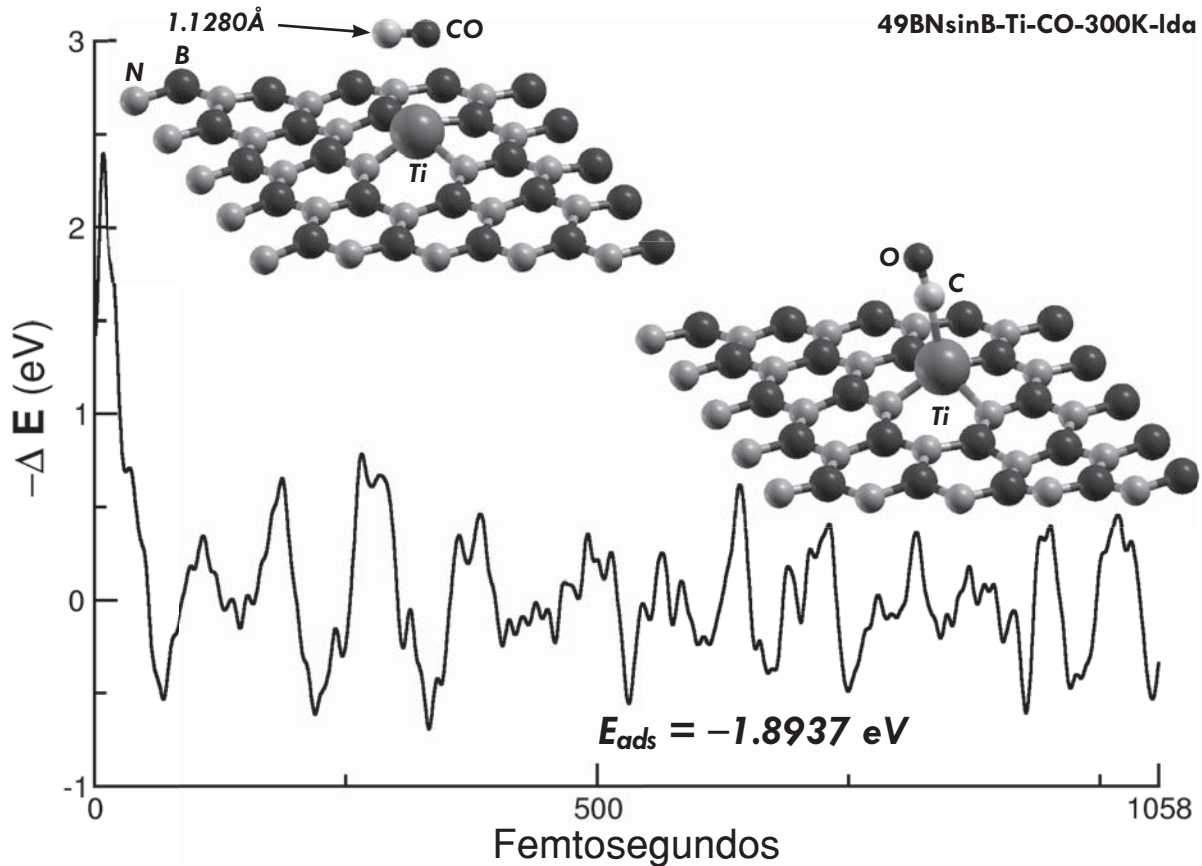
### 3.27 Sistema BNsinB+Ti y molécula de CO (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

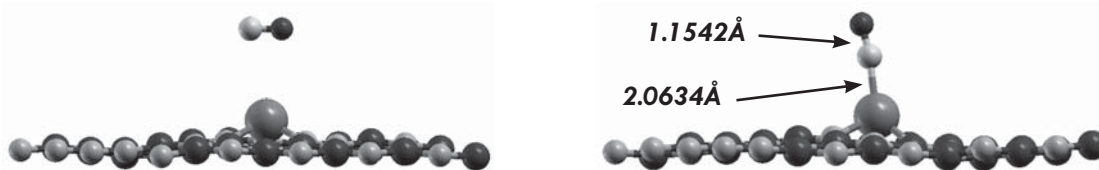
La siguiente molécula contaminante a consideración en esta secuencia es el CO. Análogamente a la sección 3.19, se estudia la interacción entre la superficie del hBN con un átomo de Ti absorbido en una vacancia de B (ver sección 3.23) y una molécula de CO. En este caso los recursos de cómputo permitieron realizar un cálculo de MD a 300K con una energía de corte de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e^{-5}$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria consta de 49 átomos de hBN, un átomo de Ti en el lugar de la vacancia de B, y los dos átomos de la molécula de CO.



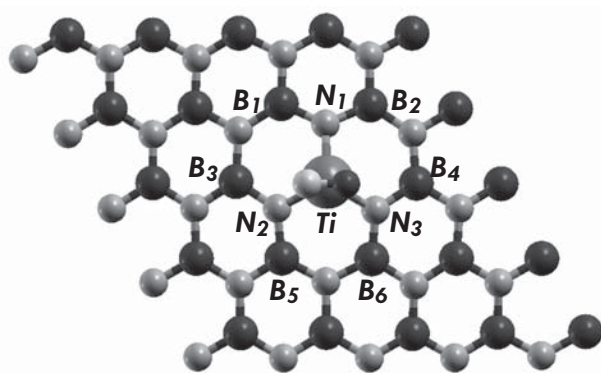
## B) Resultados



Tras 1058 pasos de cálculo MD a 300K con LDA, el CO gira de modo que el C queda orientado hacia el átomo de Ti, el cual lo absorbe sin disociarlo. Este resultado contrasta con el de la sección 3.19 donde no se observa interacción entre la superficie de hBN con un átomo de C en una vacancia de B, y el CO.

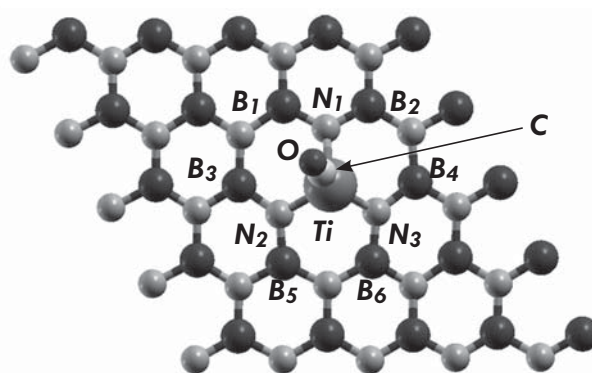


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1058) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



Cargas Löwdin iniciales

$N_1 = -0.5008$	$B_4 = +0.4285$
$N_2 = -0.5064$	$B_5 = +0.4326$
$N_3 = -0.5133$	$B_6 = +0.4315$
$B_1 = +0.4261$	$Ti = +1.0342$
$B_2 = +0.4399$	$C = +0.2514$
$B_3 = +0.4219$	$O = -0.0798$



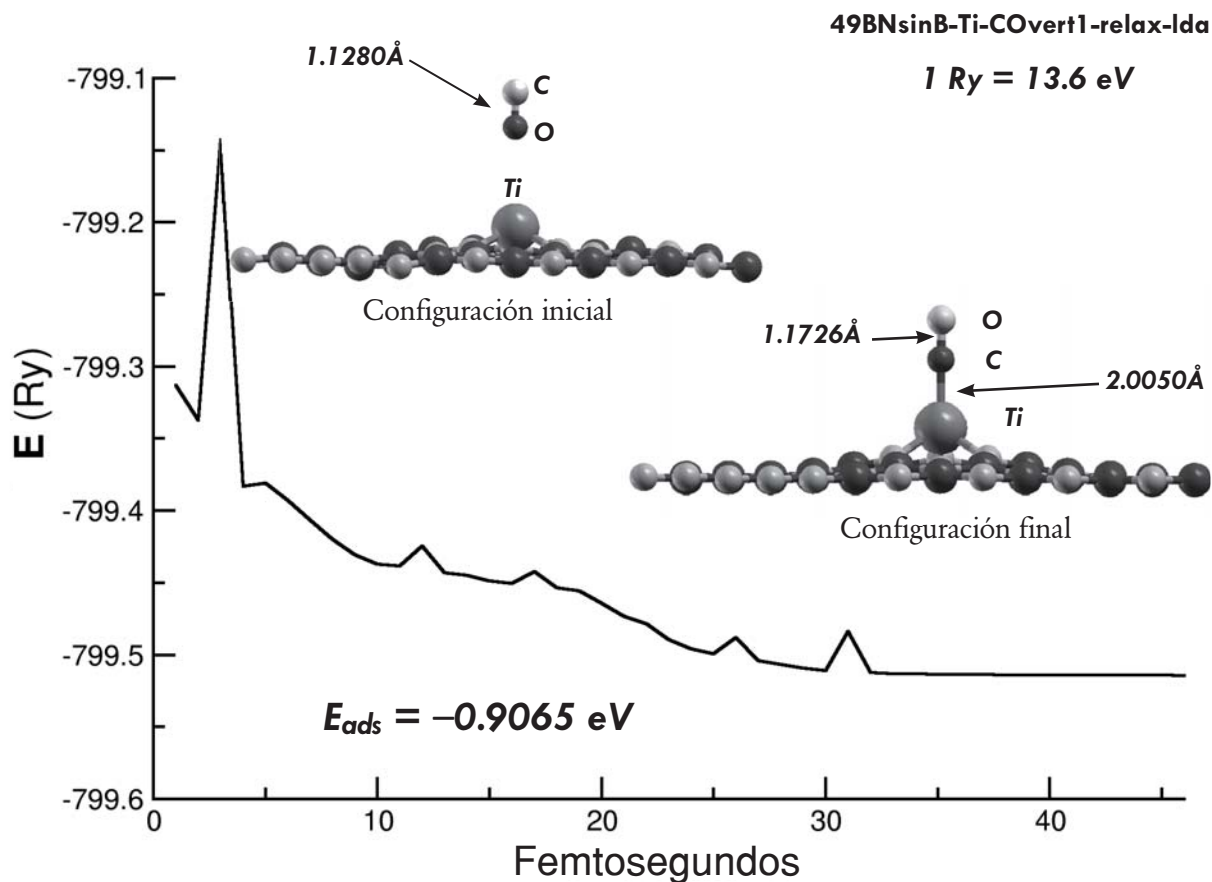
Cargas Löwdin finales

$N_1 = -0.4898$	$B_4 = +0.4047$
$N_2 = -0.4840$	$B_5 = +0.4387$
$N_3 = -0.4998$	$B_6 = +0.4174$
$B_1 = +0.4376$	$Ti = +1.3281$
$B_2 = +0.4228$	$C = -0.1276$
$B_3 = +0.4306$	$O = -0.0004$

El análisis Löwdin de cargas muestra transferencia de carga experimentada por un lado entre los átomos de N y el átomo de Ti en el hBN, y la molécula de CO por el otro. Se reporta información también de los segundos vecinos del átomo de Ti.

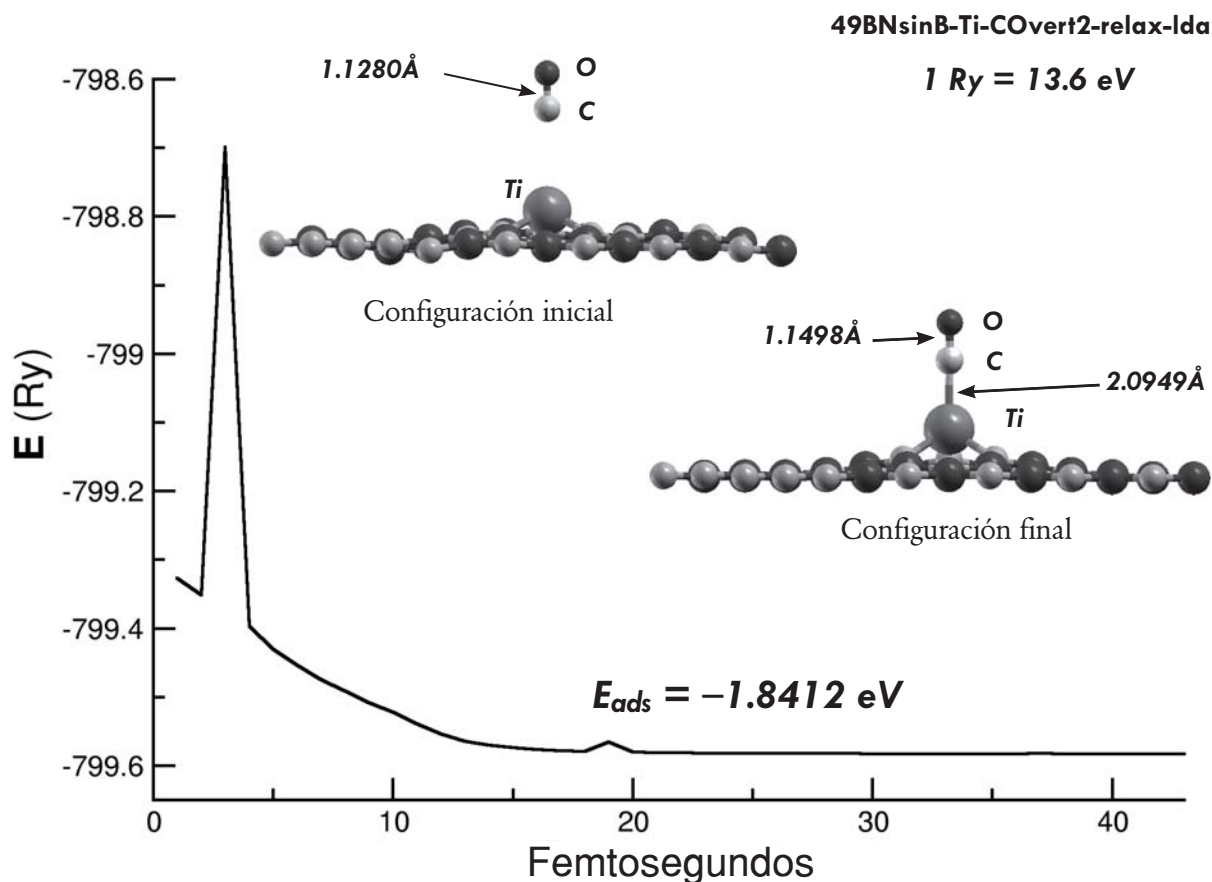
### C) Caso adicional 1: CO vertical (Relajación estructural, LDA , 46 pasos)

Buscando completar esta sección se repitió el cálculo anterior colocando a la molécula de CO en una distinta posición inicial. Todos los parámetros del cálculo son los mismos, salvo que se optó por utilizar una relajación estructural, bajo la aproximación LDA. Tras 46 pasos, el cálculo converge a una configuración estable en la cual el CO es absorbido sin ser disociado, y se enlaza con el Ti. En este caso es el átomo de O el que queda enlazado al Ti, pero el valor de la energía de adsorción comparado con el caso anterior, indica que esta configuración es menos estable que aquella en la que el átomo de C se enlaza con el Ti. Esto permite predecir que, de realizarse un cálculo de MD a 300K con el CO colocado de forma que el O esté más cercano al Ti, la molécula giraría de manera que el átomo de C en el CO quedara más cercano al Ti y después el CO sería adsorbido por la superficie.



### D) Caso adicional 2: CO vertical (Relajación estructural, LDA , 43 pasos)

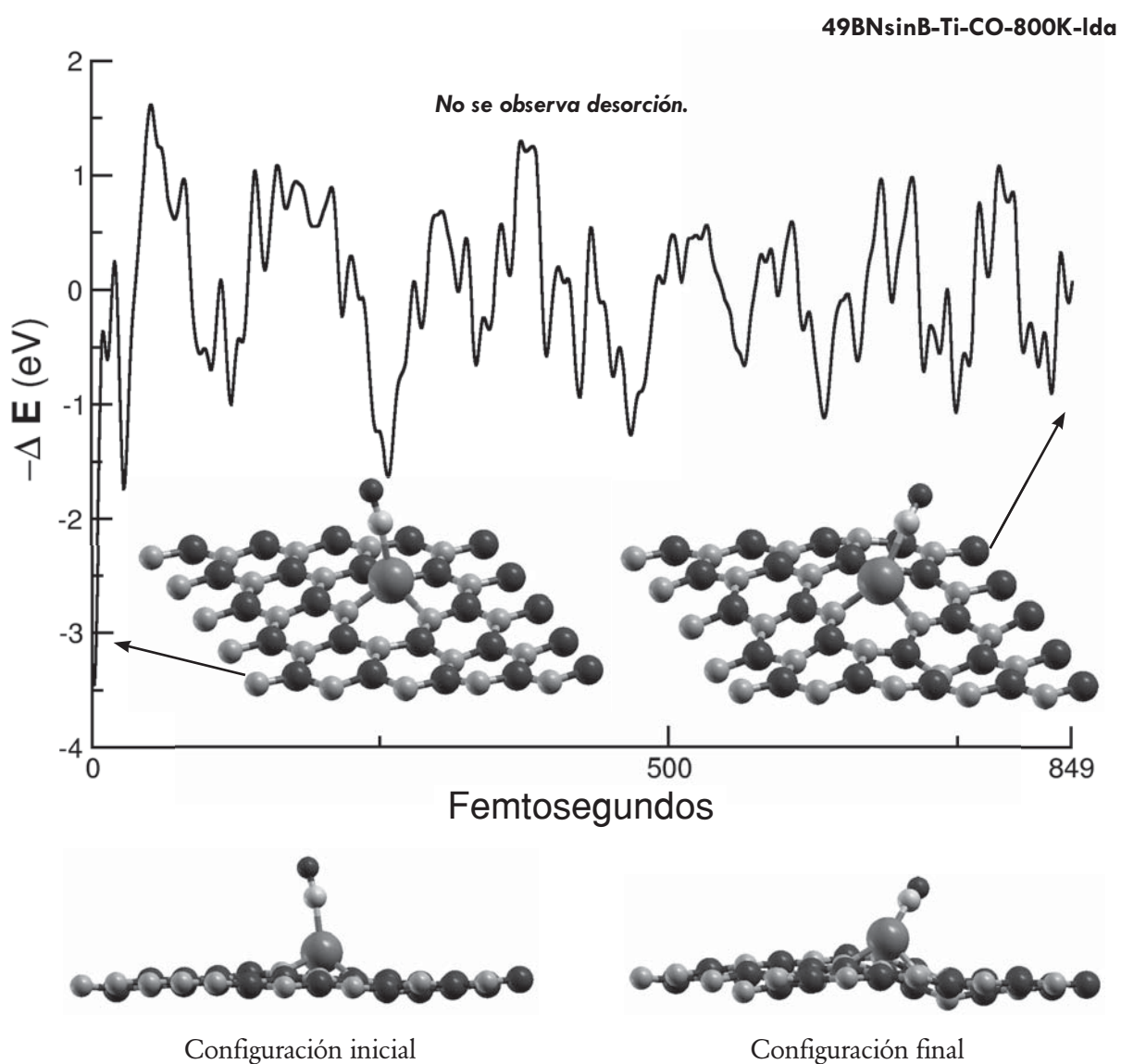
La presente sección queda más completa si se considera una tercera posición inicial del CO, orientado de forma vertical como se observa en la figura. Se realizó un cálculo de relajación estructural que tardó 46 pasos en converger. Se encuentra una configuración estable en la cual el CO es absorbido enlazándose con el Ti. No se observa disociación y nuevamente es el C el que es atraído por el Ti. El valor de la energía de adsorción, confirma que esta configuración, en donde el átomo de C se enlaza con el átomo de Ti, es más favorable energéticamente que en el caso anterior. Además sirve como comprobación para los resultados del cálculo MD a 300K, obteniendo resultados cuantitativos y cualitativos muy similares. Se reporta la energía en Rydbergs, sin re-escalarla tomando como referencia el valor promedio de los últimos pasos.





**E) Estudio de la posible desorción.**

Para estudiar si era posible recuperar la molécula de CO adsorbida por la superficie considerada, se realizó un cálculo de MD a 800 K (con LDA) a partir de las coordenadas obtenidas en la MD de 300K (pag.122). No se observa desorción del CO después de 849 pasos de MD. Los valores de energía, originalmente obtenidos en Rydbergs, fueron convertidos a eV y reescalados tomando como referencia el promedio de los últimos 500 pasos.

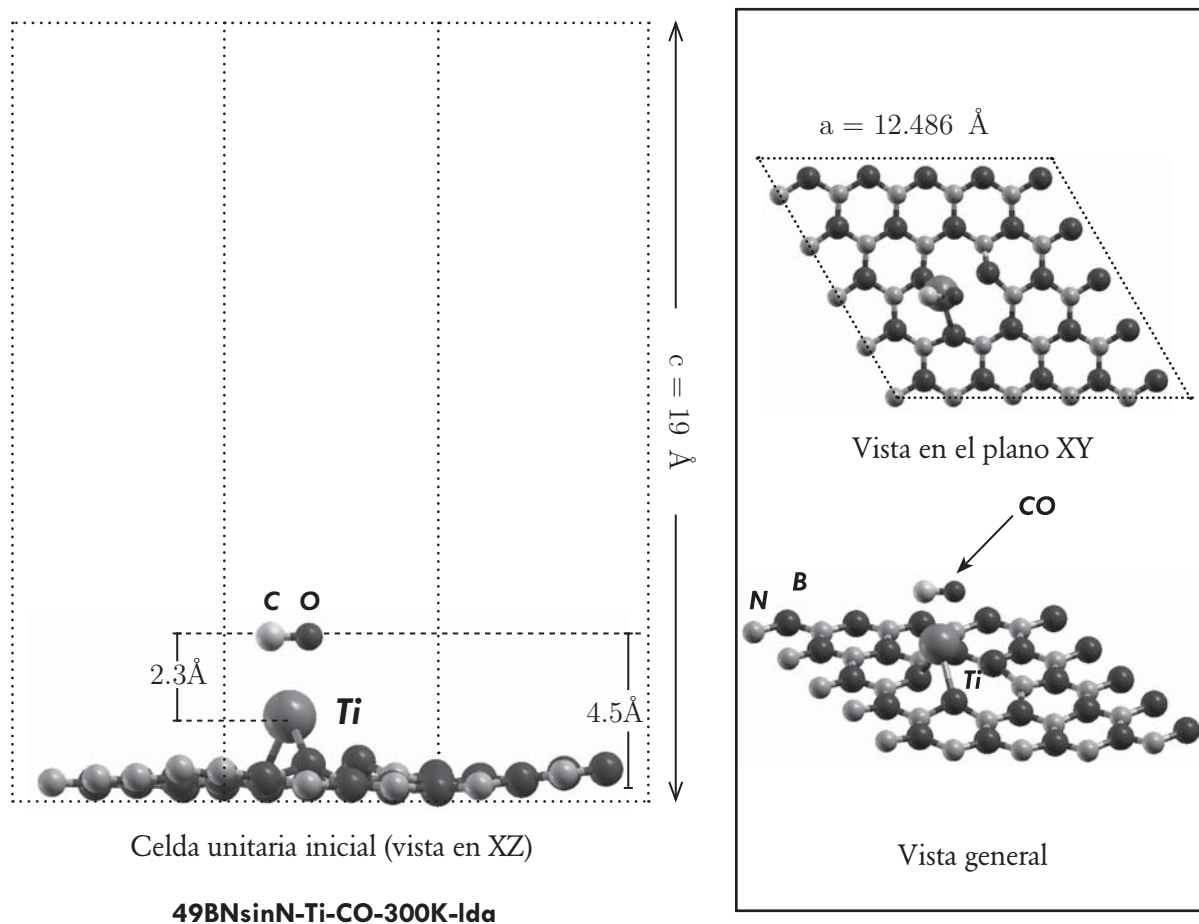




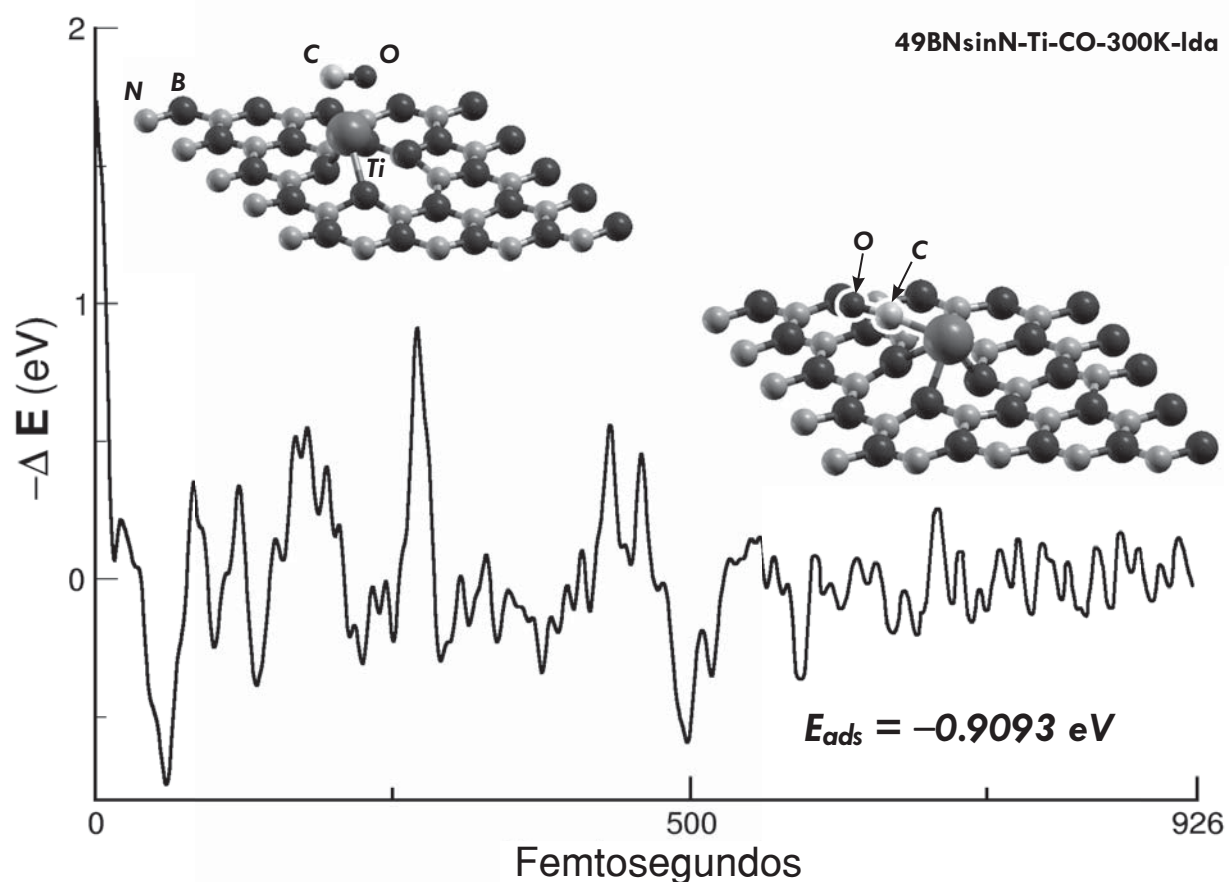
### 3.28 Sistema BNsinN+Ti y molécula de CO (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

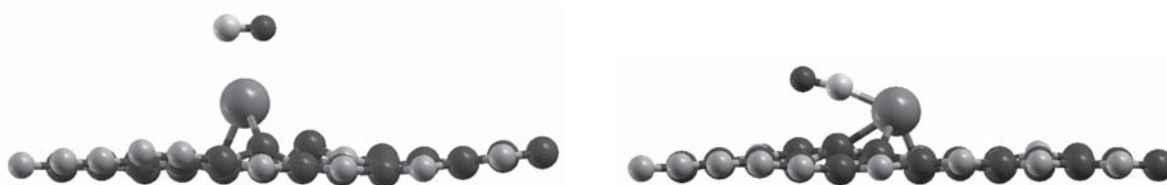
Continuando con la secuencia de casos estudiados, toca el turno a la interacción entre la superficie del hBN con un átomo de Ti absorbido en una vacancia de N (ver sección 3.24) y una molécula de CO. Se realizó un cálculo de MD a 300K con una energía de corte de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e^{-5}$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria consta de 49 átomos de hBN, un átomo de Ti en el lugar de la vacancia de N, y los dos átomos de la molécula de CO.



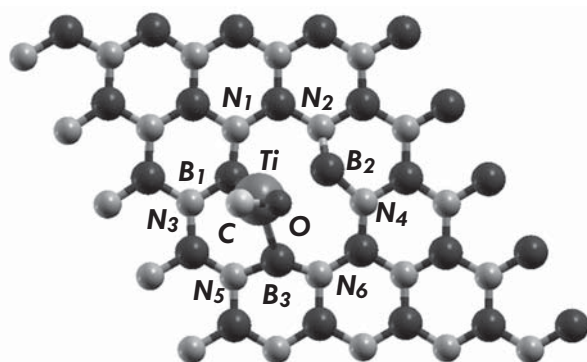
## B) Resultados



Tras 926 pasos de cálculo MD a 300K con LDA, el Ti absorbe al CO enlazándose con el C, con una energía de adsorción menor al caso análogo con vacancia de B. Este resultado contrasta con el de la sección 3.19 donde no se observa interacción entre la superficie de hBN con un átomo de C en una vacancia de B, y el CO.

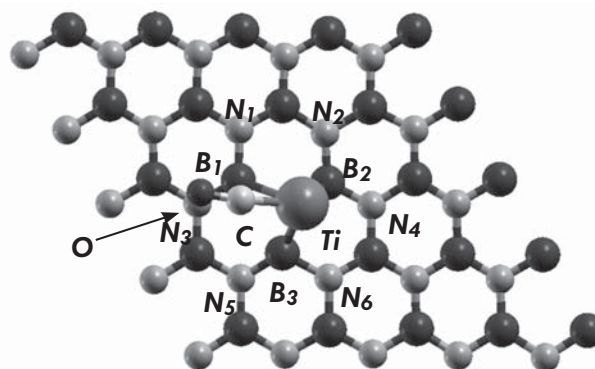


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 926) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



Cargas Löwdin iniciales

$B_1 = +0.0882$	$N_4 = -0.3784$
$B_2 = +0.1200$	$N_5 = -0.3750$
$B_3 = +0.0651$	$N_6 = -0.3707$
$N_1 = -0.3885$	$Ti = +0.8947$
$N_2 = -0.3763$	$C = +0.2514$
$N_3 = -0.3748$	$O = -0.0798$



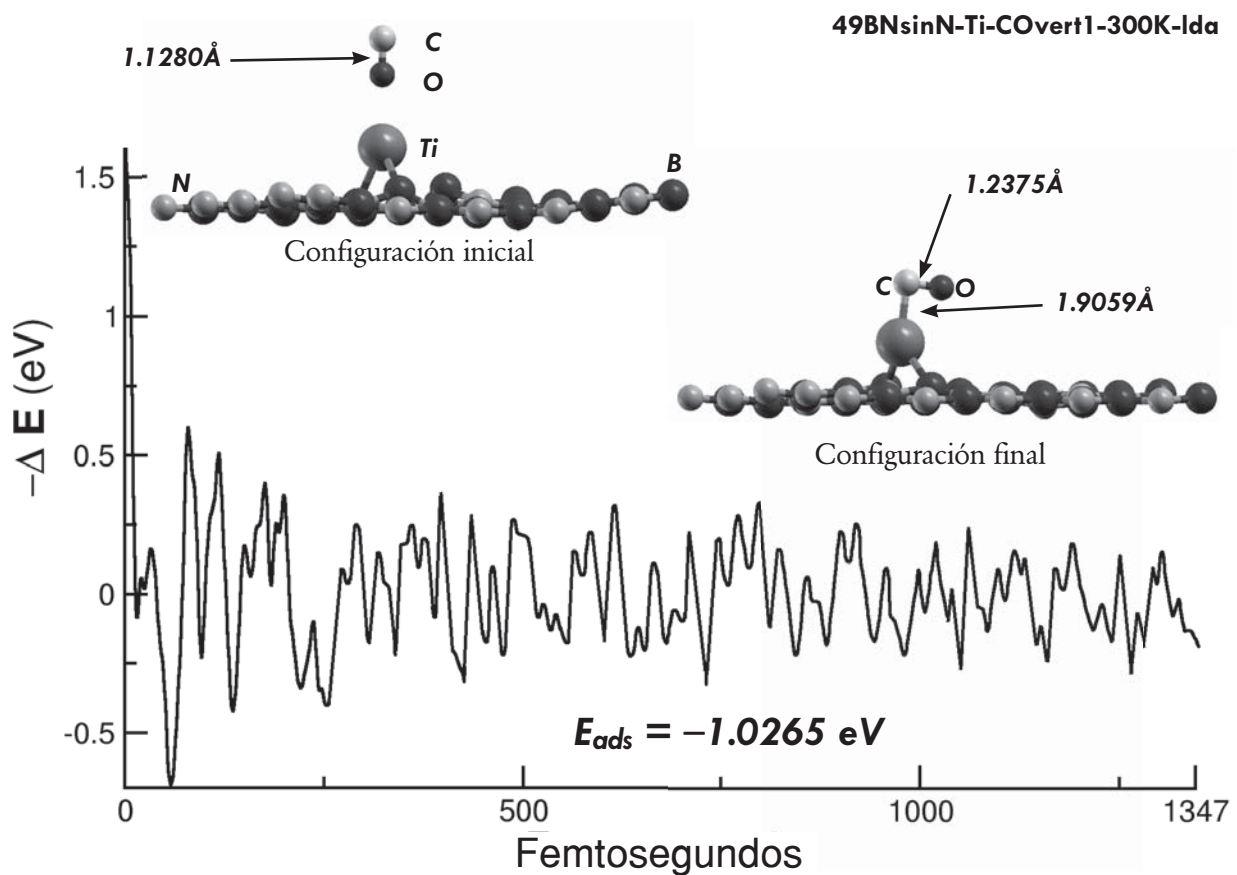
Cargas Löwdin finales

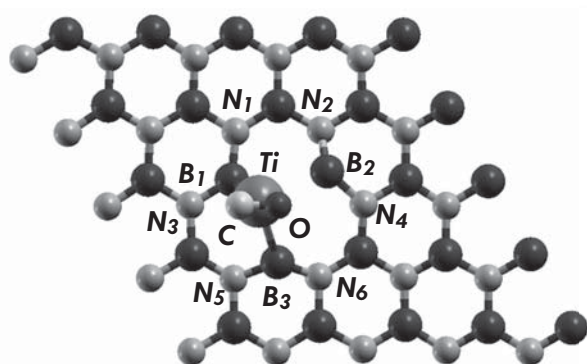
$B_1 = +0.2300$	$N_4 = -0.3810$
$B_2 = +0.1549$	$N_5 = -0.3814$
$B_3 = +0.1015$	$N_6 = -0.3861$
$N_1 = -0.3831$	$Ti = +0.9537$
$N_2 = -0.3722$	$C = -0.0146$
$N_3 = -0.3855$	$O = -0.2549$

El análisis poblacional de carga Löwdin muestra una mayor transferencia de carga entre los átomos de B cercanos al Ti, y la molécula de O. El Ti transfiere también cierta cantidad de carga al átomo de C del CO. Los átomos de N, segundos vecinos del Ti, presentan una transferencia de carga menor.

**C) Caso adicional 1: CO vertical (MD, LDA a 300K, 1347 pasos)**

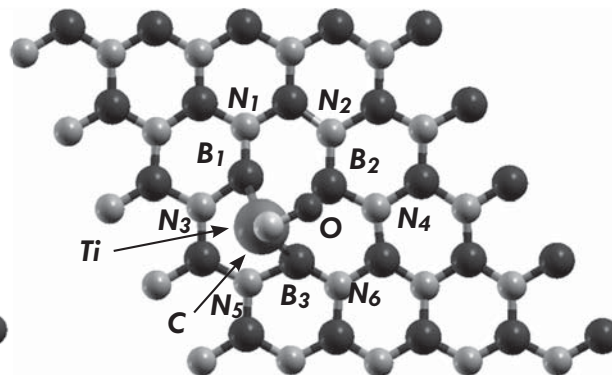
Como en la sección anterior, se consideran casos adicionales, con distintas posiciones iniciales del CO respecto a la superficie del hBN con el Ti absorbido en la vacancia de N. En este caso se realizó un cálculo de MD con los mismos parámetros, pero considerando al CO en una posición inicial vertical y con el O más cercano al átomo de Ti. Luego de 1347 pasos, se observa que el Ti absorbe al CO enlazándose con el C, con una energía de adsorción similar al caso anterior.





Cargas Löwdin iniciales

$B_1 = +0.0882$	$N_4 = -0.3784$
$B_2 = +0.1200$	$N_5 = -0.3750$
$B_3 = +0.0651$	$N_6 = -0.3707$
$N_1 = -0.3885$	$Ti = +0.8947$
$N_2 = -0.3763$	$C = +0.2514$
$N_3 = -0.3748$	$O = -0.0798$



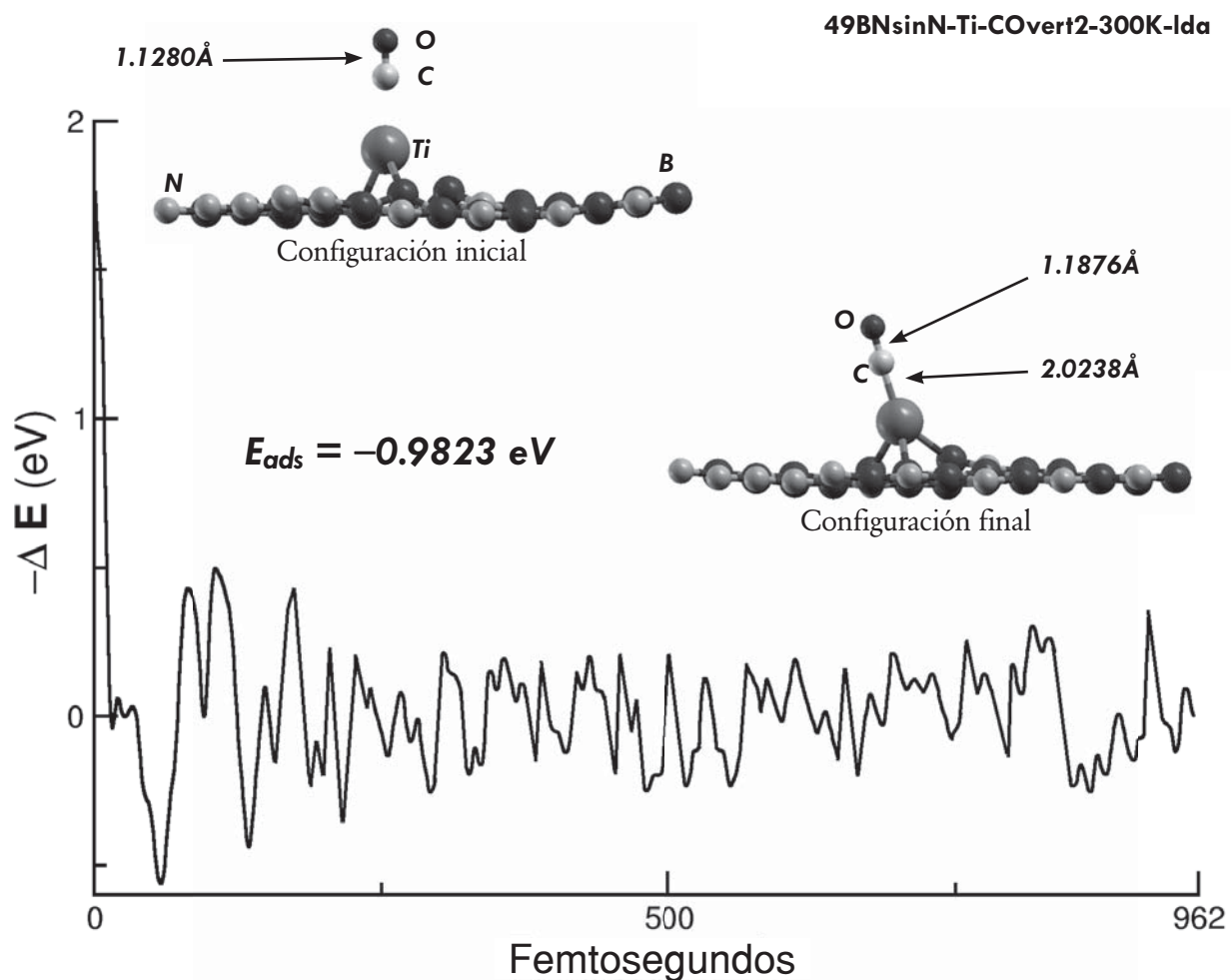
Cargas Löwdin finales

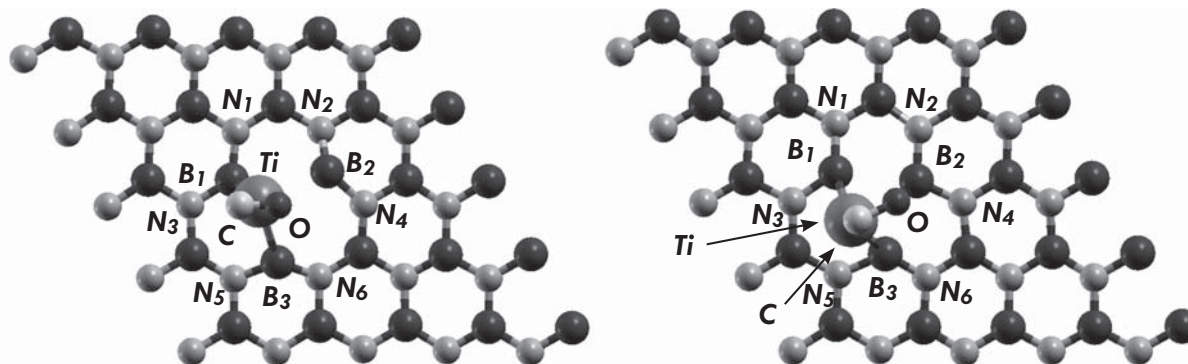
$B_1 = +0.2168$	$N_4 = -0.3898$
$B_2 = +0.1910$	$N_5 = -0.3818$
$B_3 = +0.1298$	$N_6 = -0.3792$
$N_1 = -0.3632$	$Ti = +0.9697$
$N_2 = -0.3954$	$C = -0.0283$
$N_3 = -0.3858$	$O = -0.2174$

El análisis poblacional de carga Löwdin para este primer caso adicional, muestra resultados muy similares a los del cálculo mostrado al inicio de esta sección. Existe una mayor transferencia de carga entre los átomos de B cercanos al Ti, y la molécula de O. El Ti transfiere también cierta cantidad de carga al átomo de C del CO. Los átomos de N, segundos vecinos del Ti, presentan una transferencia de carga menor.

**D) Caso adicional 2: CO vertical (MD, LDA a 300K, 962 pasos)**

El segundo caso adicional considerado es aquél en el cuál se coloca inicialmente al CO de forma vertical y con el átomo de C orientado hacia el átomo de Ti. Se realizó un cálculo de MD con los mismos parámetros que en los cálculos anteriores de esta misma sección, bajo la aproximación LDA. Luego de 962 pasos, se observa que el Ti absorbe al CO enlazándose con el C, con una energía de adsorción similar a los dos casos anteriores.





Cargas Löwdin iniciales

$B_1 = +0.0882$	$N_4 = -0.3784$
$B_2 = +0.1200$	$N_5 = -0.3750$
$B_3 = +0.0651$	$N_6 = -0.3707$
$N_1 = -0.3885$	$Ti = +0.8947$
$N_2 = -0.3763$	$C = +0.2514$
$N_3 = -0.3748$	$O = -0.0798$

Cargas Löwdin finales

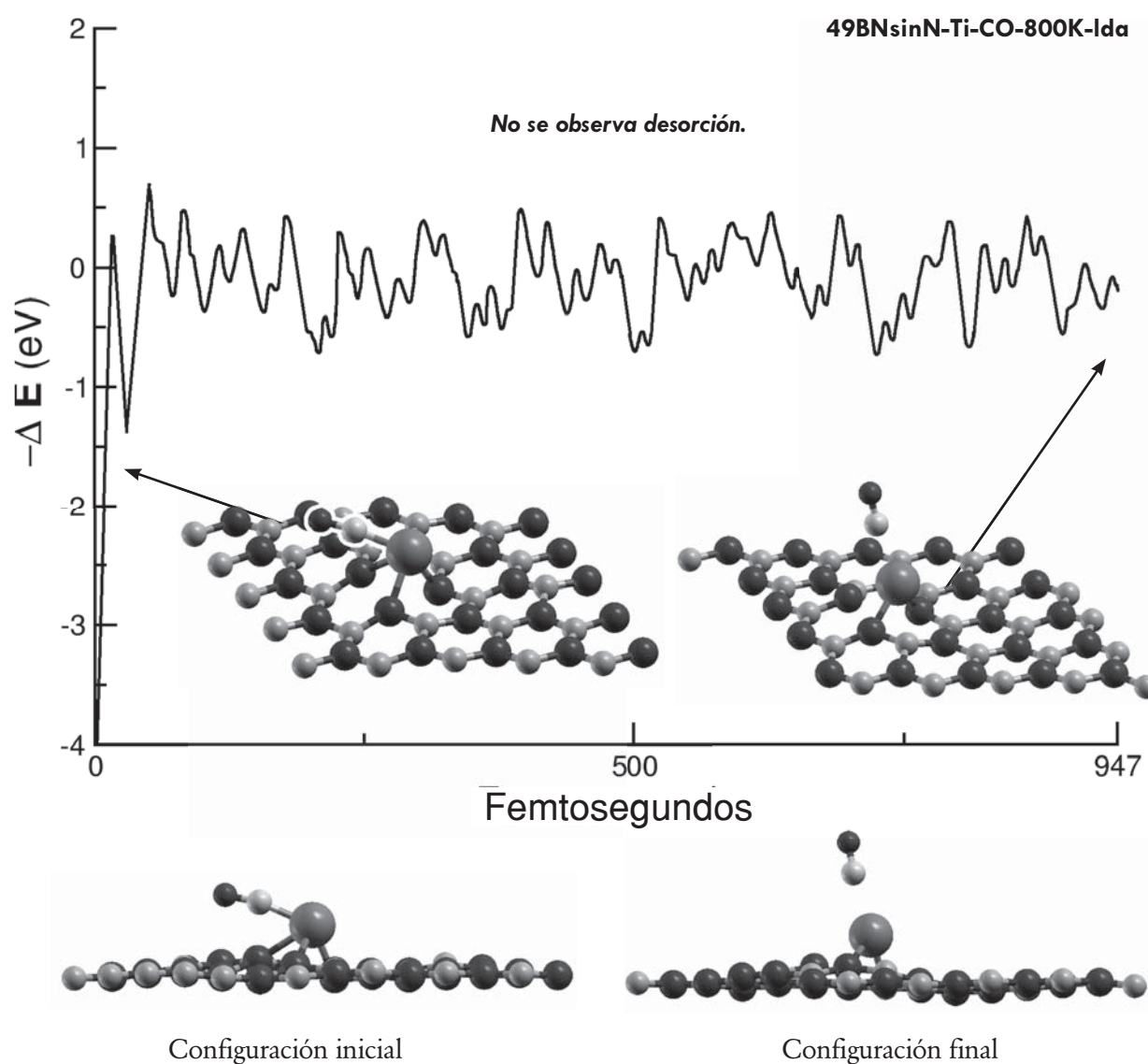
$B_1 = +0.2098$	$N_4 = -0.3700$
$B_2 = +0.1627$	$N_5 = -0.3889$
$B_3 = +0.1074$	$N_6 = -0.3804$
$N_1 = -0.3796$	$Ti = +0.9463$
$N_2 = -0.3812$	$C = -0.0108$
$N_3 = -0.3763$	$O = -0.2683$

Se realizó para este segundo caso adicional, un análisis poblacional de carga Löwdin. Los resultados también son muy similares a los del cálculo mostrado al inicio de esta sección. Existe una mayor transferencia de carga entre los átomos de B cercanos al Ti, y la molécula de CO. El Ti transfiere también cierta cantidad de carga al átomo de C del CO. Los átomos de N, segundos vecinos del Ti, presentan una transferencia de carga menor.



**E) Estudio de la posible desorción.**

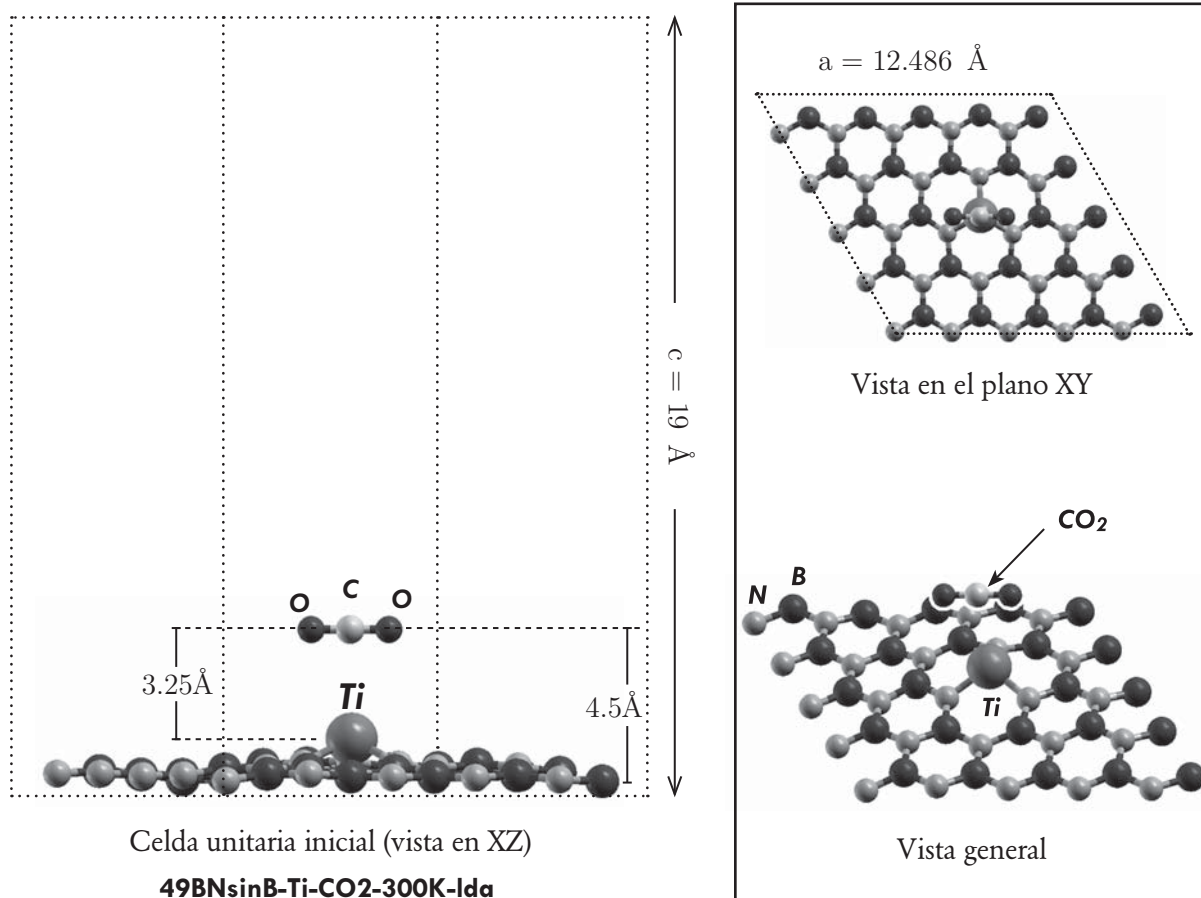
Se realiza un cálculo de MD a 800 K (con LDA) a partir de las coordenadas obtenidas en la MD de 300K al inicio de esta sección. El objetivo es verificar si es posible o no recuperar la molécula de CO adsorbida, a temperaturas altas. Luego de 947 pasos, el cálculo no muestra desorción del CO. La separación observada entre el CO y el Ti en la configuración final del sistema es un efecto del visualizador utilizado, como se confirma al estudiar la gráfica de energía obtenida.



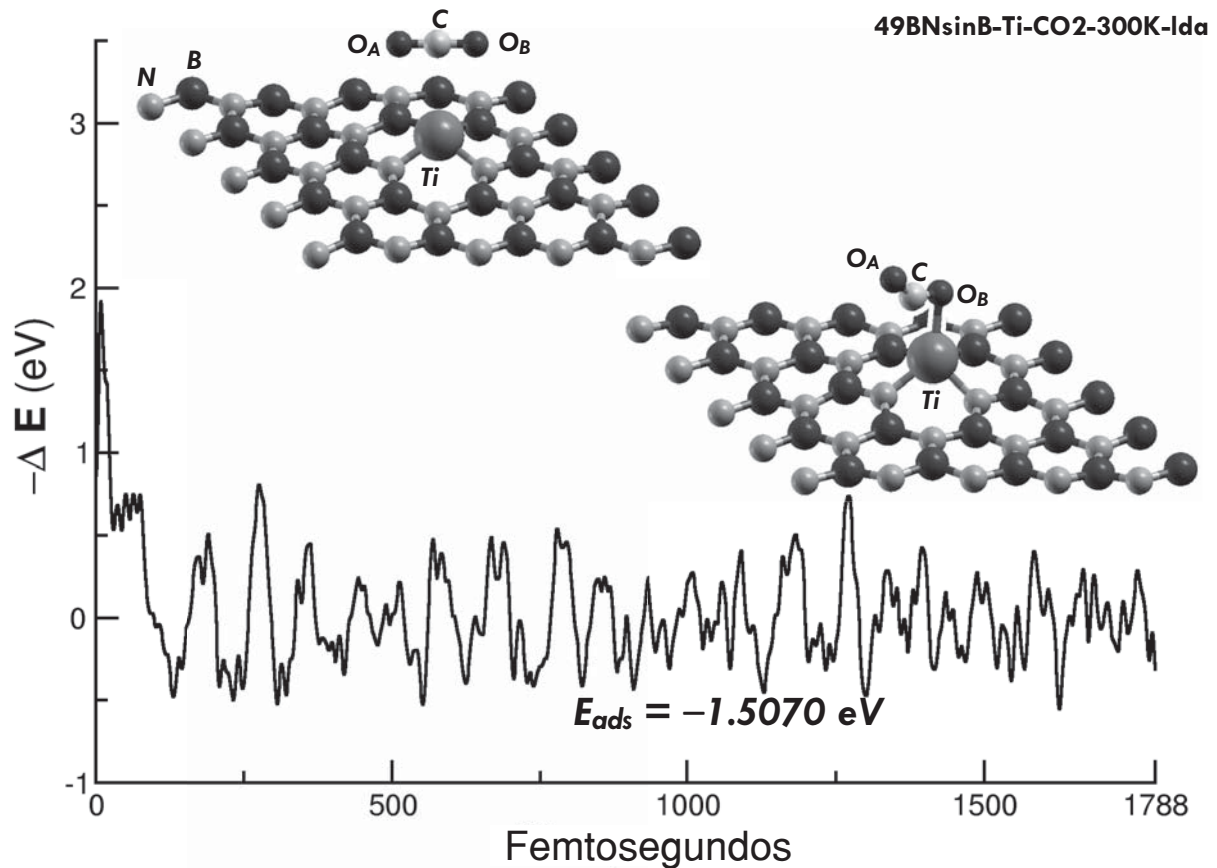
### 3.2.9 Sistema BNsinB+Ti y molécula de CO<sub>2</sub> (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

La última molécula contaminante por considerar en la secuencia de casos estudiados es el CO<sub>2</sub>. Se estudia en esta sección la interacción entre la superficie del hBN con un átomo de Ti absorbido en una vacancia de B (ver sección 3.23) y una molécula de CO<sub>2</sub>. Se realizó un cálculo de MD a 300K con una energía de corte de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e^{-5}$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria consta de 49 átomos de hBN, un átomo de Ti en el lugar de la vacancia de B, y los dos átomos de la molécula de CO<sub>2</sub>.



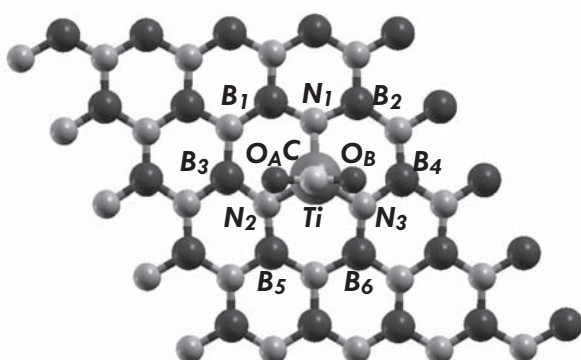
## B) Resultados



Considerados 1788 pasos del cálculo MD, se observa que el Ti absorbido en la vacancia de B del hBN, se enlaza con un O del CO<sub>2</sub> sin que este sea dissociado. La energía de adsorción es del mismo orden que en el caso del CO (ver sección 3.27).

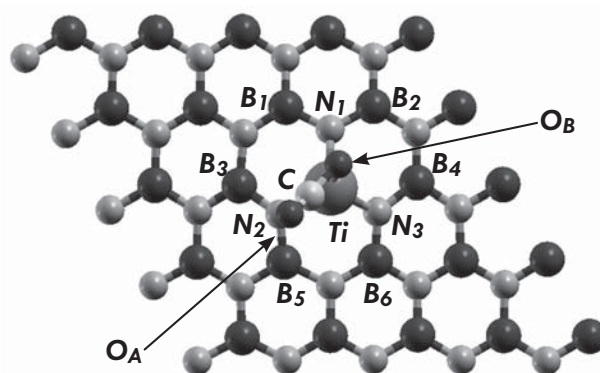


Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1788) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



Cargas Löwdin iniciales

$N_1 = -0.5008$	$B_5 = +0.4326$
$N_2 = -0.5064$	$B_6 = +0.4315$
$N_3 = -0.5133$	$Ti = +1.0342$
$B_1 = +0.4261$	$O_A = -0.2667$
$B_2 = +0.4399$	$C = +0.7969$
$B_3 = +0.4219$	$O_B = -0.2667$
$B_4 = +0.4285$	



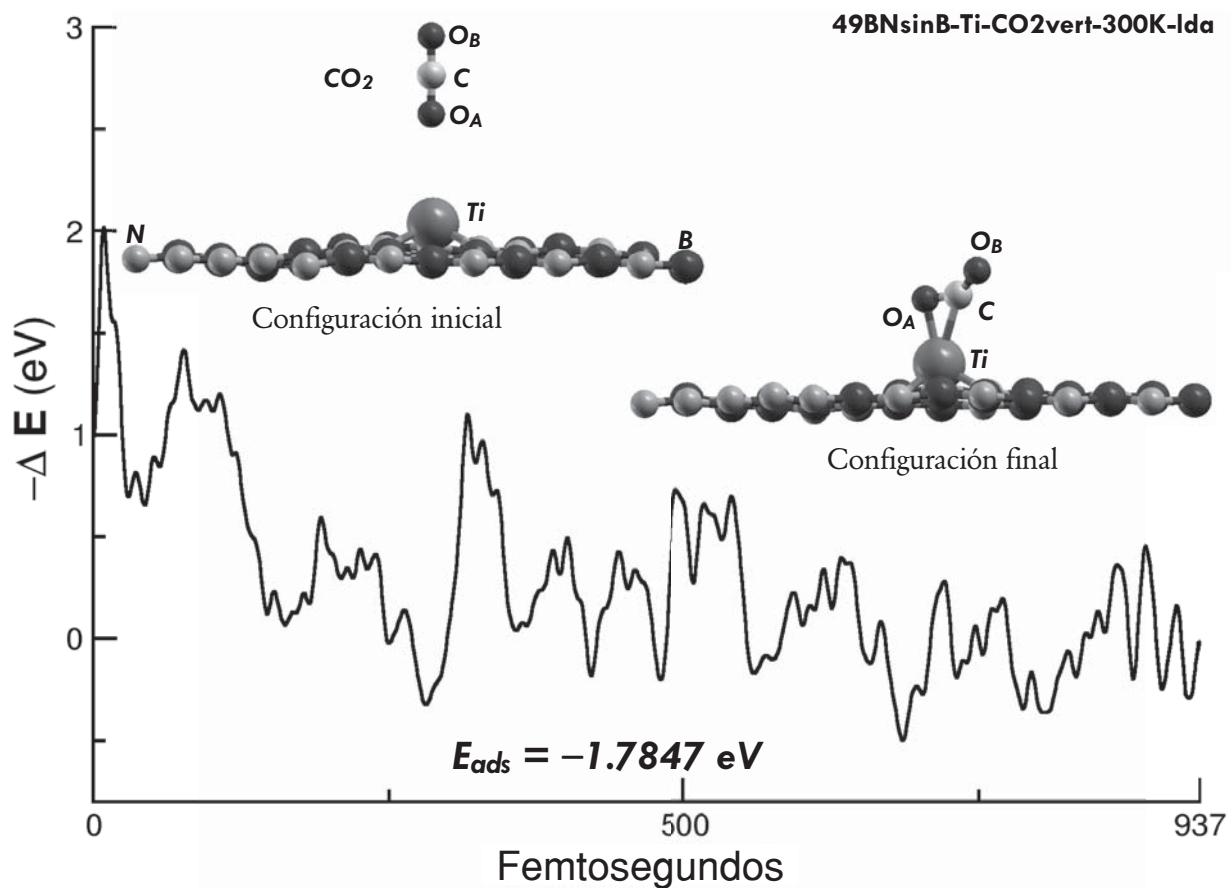
Cargas Löwdin finales

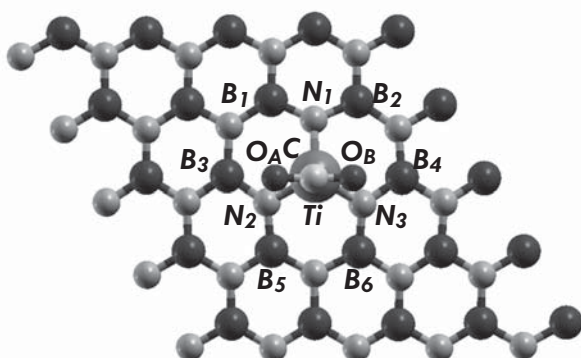
$N_1 = -0.4959$	$B_5 = +0.4362$
$N_2 = -0.4913$	$B_6 = +0.4236$
$N_3 = -0.5028$	$Ti = +1.4043$
$B_1 = +0.4355$	$O_A = -0.2494$
$B_2 = +0.4413$	$C = +0.4438$
$B_3 = +0.4402$	$O_B = -0.3904$
$B_4 = +0.4328$	

Se realizó un análisis poblacional de carga Löwdin para este caso. Se observa una mayor transferencia de carga entre el Ti, los átomos de N cercanos a éste y el CO<sub>2</sub>. Los átomos de B, segundos vecinos del Ti, presentan una transferencia de carga menor.

### C) Caso adicional: CO<sub>2</sub> en posición vertical (MD, LDA a 300K, 937 pasos)

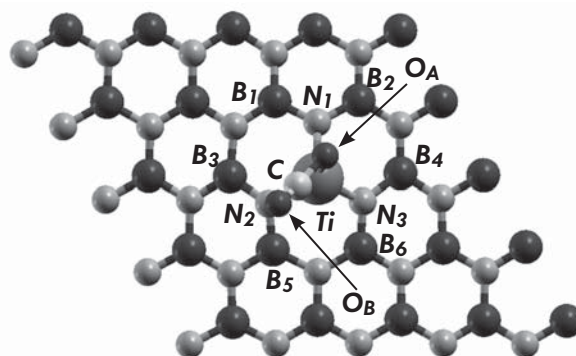
El segundo caso adicional considerado es aquél en el cuál se coloca inicialmente al CO<sub>2</sub> de forma vertical respecto al plano que forma la superficie del hBN. Se realizó un cálculo de MD con los mismos parámetros que en el cálculo anteriores de esta misma sección, bajo la aproximación LDA. Luego de 937 pasos, se observanuevamente el Ti se enlaza con un O y el C del CO<sub>2</sub> sin que este sea disociado. La energía de adsorción es ligeramente mayor al caso anterior.





Cargas Löwdin iniciales

$N_1 = -0.5008$	$B_5 = +0.4326$
$N_2 = -0.5064$	$B_6 = +0.4315$
$N_3 = -0.5133$	$Ti = +1.0342$
$B_1 = +0.4261$	$O_A = -0.2667$
$B_2 = +0.4399$	$C = +0.7969$
$B_3 = +0.4219$	$O_B = -0.2667$
$B_4 = +0.4285$	



Cargas Löwdin finales

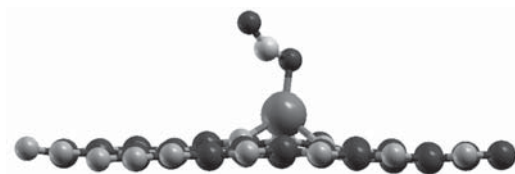
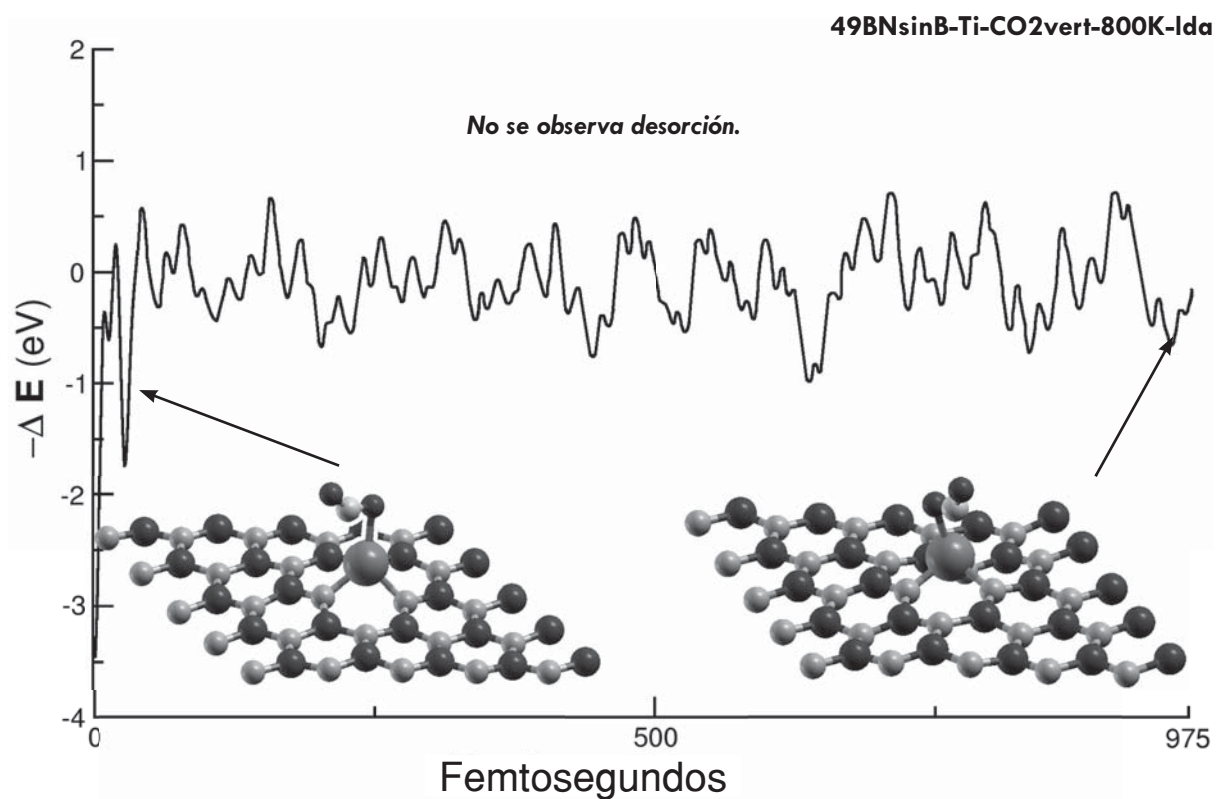
$N_1 = -0.4845$	$B_5 = +0.4358$
$N_2 = -0.4924$	$B_6 = +0.4089$
$N_3 = -0.4952$	$Ti = +1.4293$
$B_1 = +0.4204$	$O_A = -0.2431$
$B_2 = +0.4413$	$C = +0.4569$
$B_3 = +0.4208$	$O_B = -0.3801$
$B_4 = +0.4198$	

Se realizó un análisis poblacional de carga Löwdin para este caso. Los resultados son parecidos al caso original, y se observa una mayor transferencia de carga entre el Ti, los átomos de N cercanos a éste y el CO<sub>2</sub>. Los átomos de B, segundos vecinos del Ti, presentan una transferencia de carga menor.

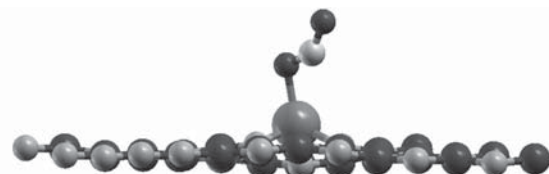


**D) Estudio de la posible desorción (MD, LDA a 800K, 975 pasos)**

Se realiza un cálculo de MD a 800 K (con LDA) a partir de las coordenadas obtenidas en el cálculo MD de 300K al inicio de esta sección. El objetivo es verificar si es posible o no recuperar la molécula de CO<sub>2</sub> adsorbida, a temperaturas altas. Luego de 9475 pasos, el cálculo no muestra desorción del CO.



Configuración inicial



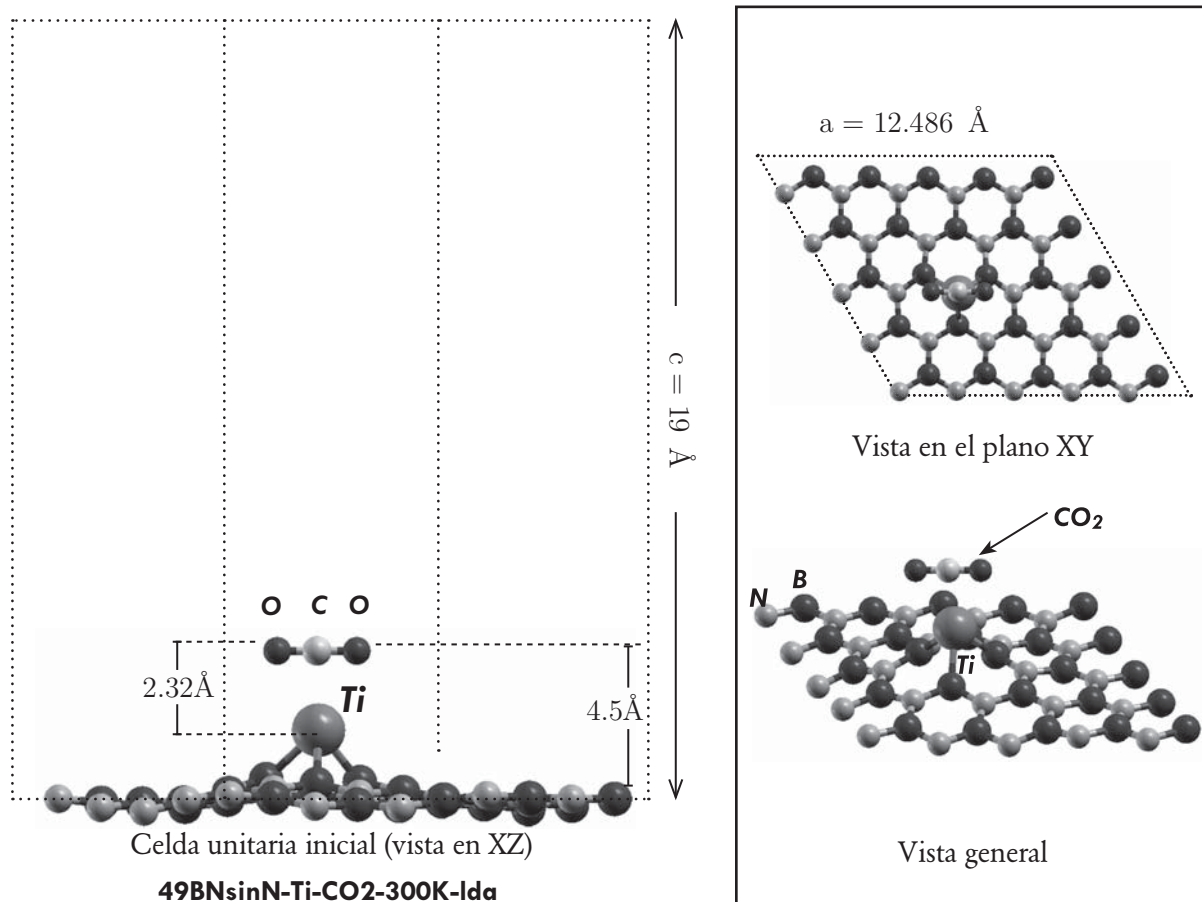
Configuración final



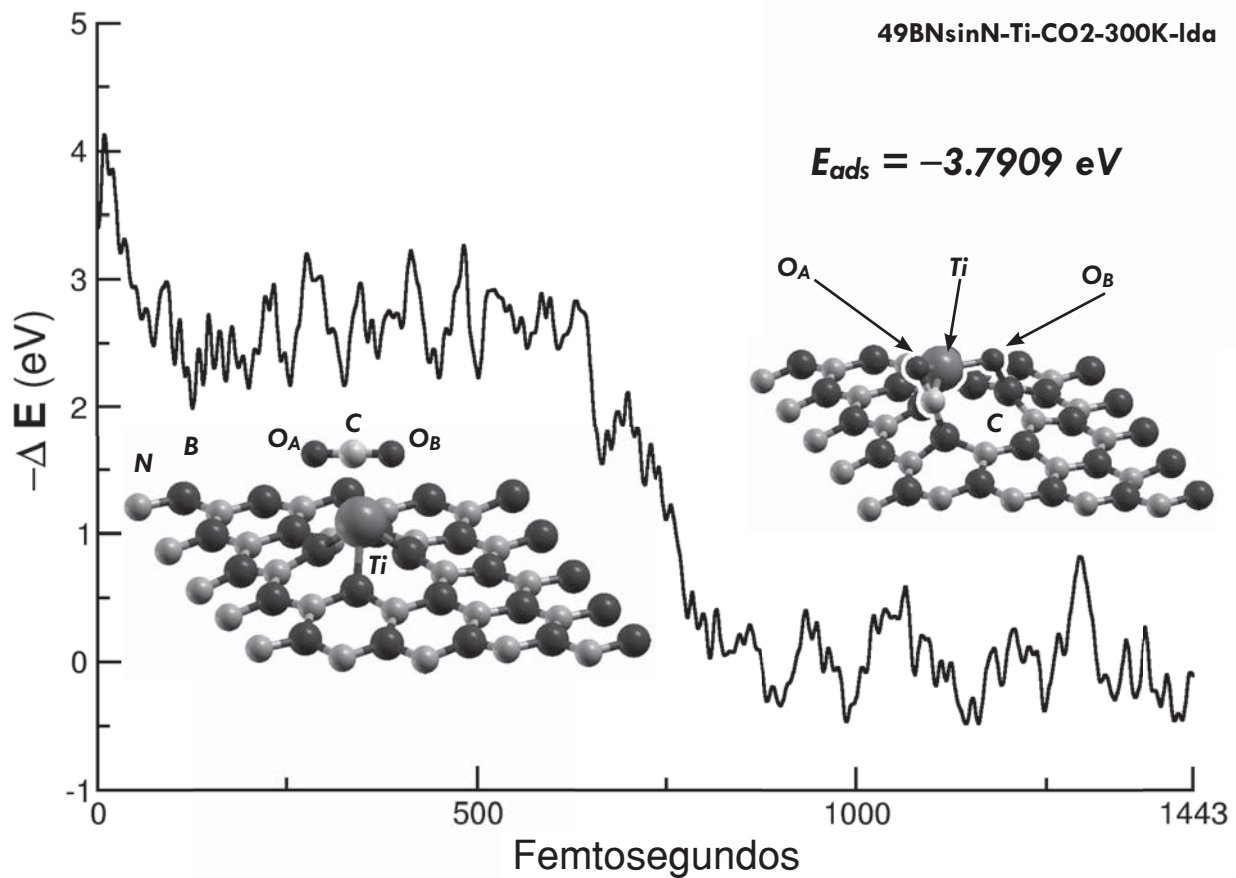
### 3.30 Sistema BNsinN+Ti y molécula de CO<sub>2</sub> (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

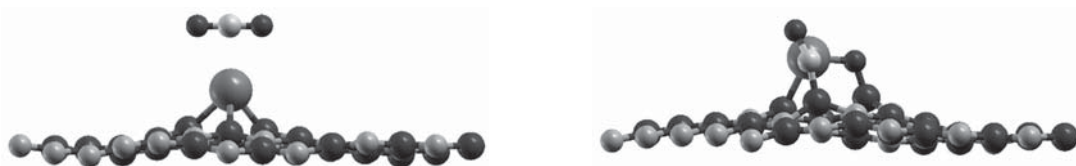
Para terminar esta secuencia, se estudia en esta sección la interacción entre la superficie del hBN con un átomo de Ti absorbido en una vacancia de N (ver sección 3.24) y una molécula de CO<sub>2</sub>. Se realizó un cálculo de MD a 300K con una energía de corte de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e^{-5}$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $4 \times 4 \times 1$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria consta de 49 átomos de hBN, un átomo de Ti en el lugar de la vacancia de N, y los dos átomos de la molécula de CO<sub>2</sub>.



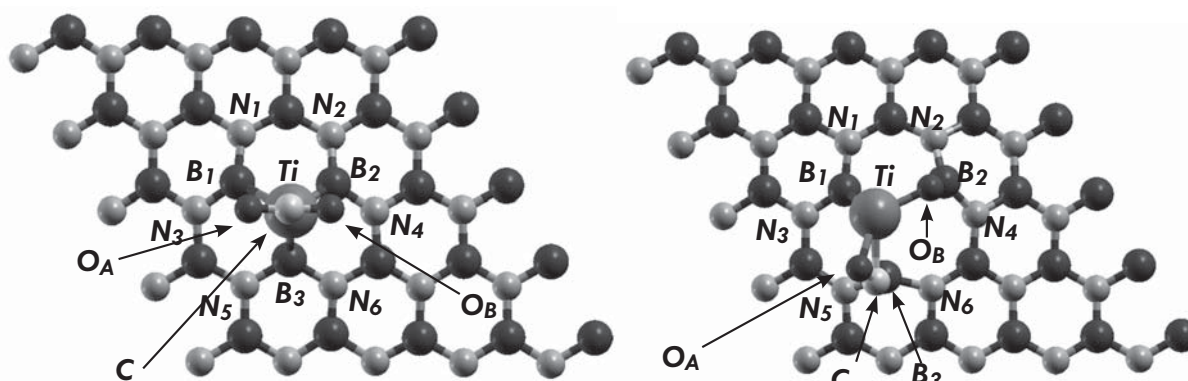
## B) Resultados



Luego de 1443 pasos del cálculo MD, se observa que el Ti absorbido en la vacancia de N del hBN, tiene un efecto catalítico en la adsorción y disociación del  $\text{CO}_2$ . En el proceso participan los átomos de B cercanos al Ti, además de éste.



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 1443) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



Cargas Löwdin iniciales

$B_1 = +0.0882$	$N_5 = -0.3750$
$B_2 = +0.1200$	$N_6 = -0.3707$
$B_3 = +0.0651$	$Ti = +0.8947$
$N_1 = -0.3885$	$O_A = -0.2667$
$N_2 = -0.3763$	$C = +0.7969$
$N_3 = -0.3748$	$O_B = -0.2667$
$N_4 = -0.3784$	

Cargas Löwdin finales

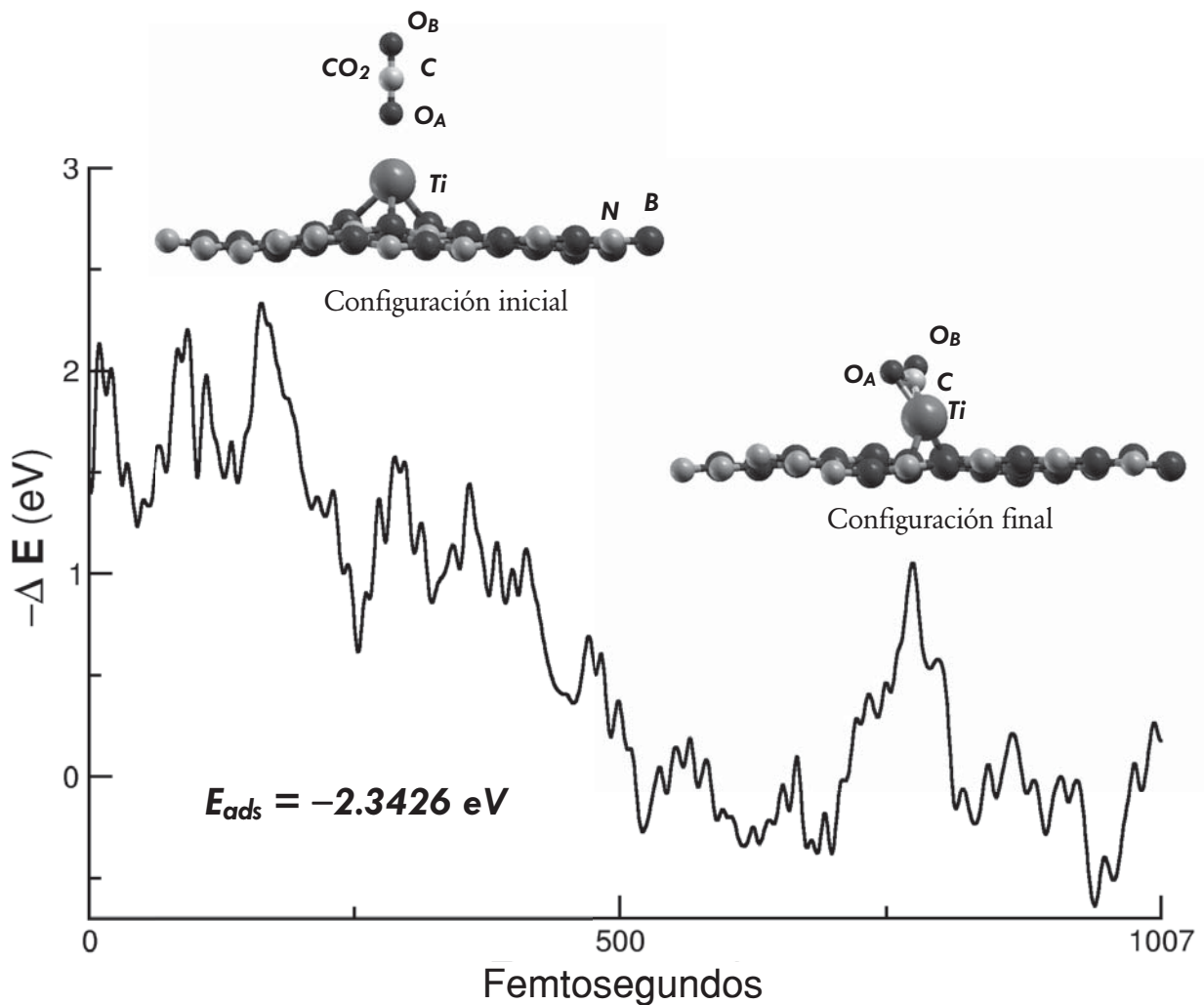
$B_1 = +0.0717$	$N_5 = -0.3801$
$B_2 = +0.5226$	$N_6 = -0.3849$
$B_3 = +0.1731$	$Ti = +1.2405$
$N_1 = -0.3753$	$O_A = -0.3081$
$N_2 = -0.4144$	$C = +0.1017$
$N_3 = -0.3764$	$O_B = -0.5012$
$N_4 = -0.4078$	

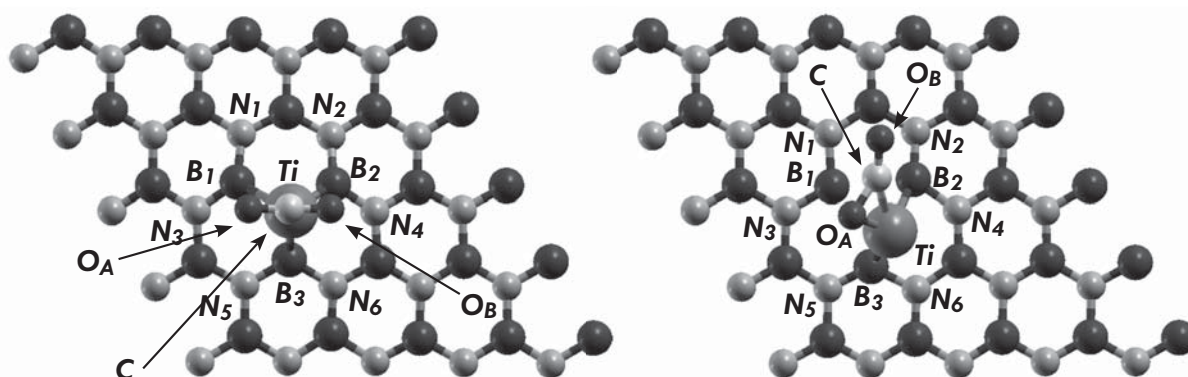
Se realizó un análisis poblacional de carga Löwdin para este caso. Se observa una mayor transferencia de carga entre el Ti, los átomos de N cercanos a éste y el CO<sub>2</sub>. Los átomos de B, segundos vecinos del Ti, presentan una transferencia de carga menor.

### C) Caso adicional: CO<sub>2</sub> en posición vertical (MD, LDA a 300K, 1007 pasos)

Se considera un caso adicional considerado es aquél en el cuál se coloca inicialmente al CO<sub>2</sub> de forma vertical respecto al plano que forma la superficie del hBN. Se realizó un cálculo de MD con los mismos parámetros que en el cálculo anteriores de esta misma sección, bajo la aproximación LDA. Luego de 1007 pasos, el Ti se enlaza con un O y el C del CO<sub>2</sub> sin que este sea dissociado. La energía de adsorción es menor a la del caso anterior.

49BNsinN-Ti-CO2vert-300K-lda





Cargas Löwdin iniciales

$B_1 = +0.0882$	$N_5 = -0.3750$
$B_2 = +0.1200$	$N_6 = -0.3707$
$B_3 = +0.0651$	$Ti = +0.8947$
$N_1 = -0.3885$	$O_A = -0.2667$
$N_2 = -0.3763$	$C = +0.7969$
$N_3 = -0.3748$	$O_B = -0.2667$
$N_4 = -0.3784$	

Cargas Löwdin finales

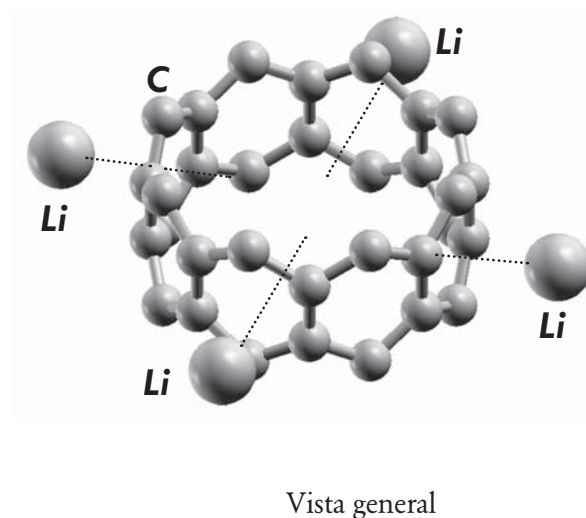
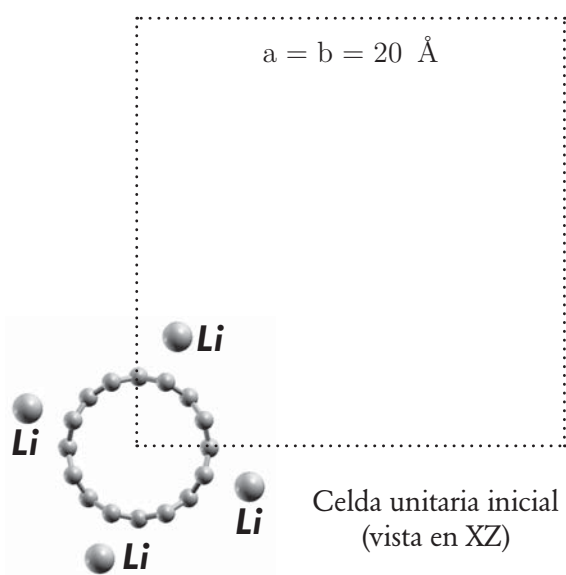
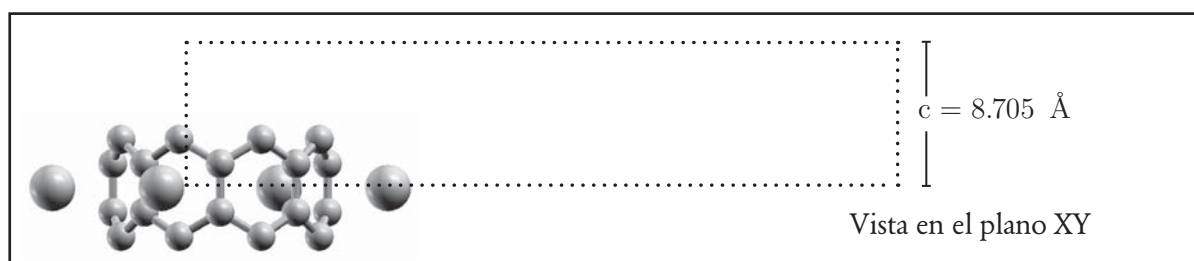
$B_1 = +0.1456$	$N_5 = -0.3824$
$B_2 = +0.5472$	$N_6 = -0.3732$
$B_3 = +0.1007$	$Ti = +1.2307$
$N_1 = -0.3621$	$O_A = -0.3198$
$N_2 = -0.4204$	$C = +0.1198$
$N_3 = -0.3812$	$O_B = -0.5187$
$N_4 = -0.4067$	

Se realizó un análisis poblacional de carga Löwdin para este caso. Los resultados son parecidos a los del primer cálculo de esta sección. Se observa una mayor transferencia de carga entre el Ti, los átomos de N cercanos a éste y el CO<sub>2</sub>. Los átomos de B, segundos vecinos del Ti, presentan una transferencia de carga menor.

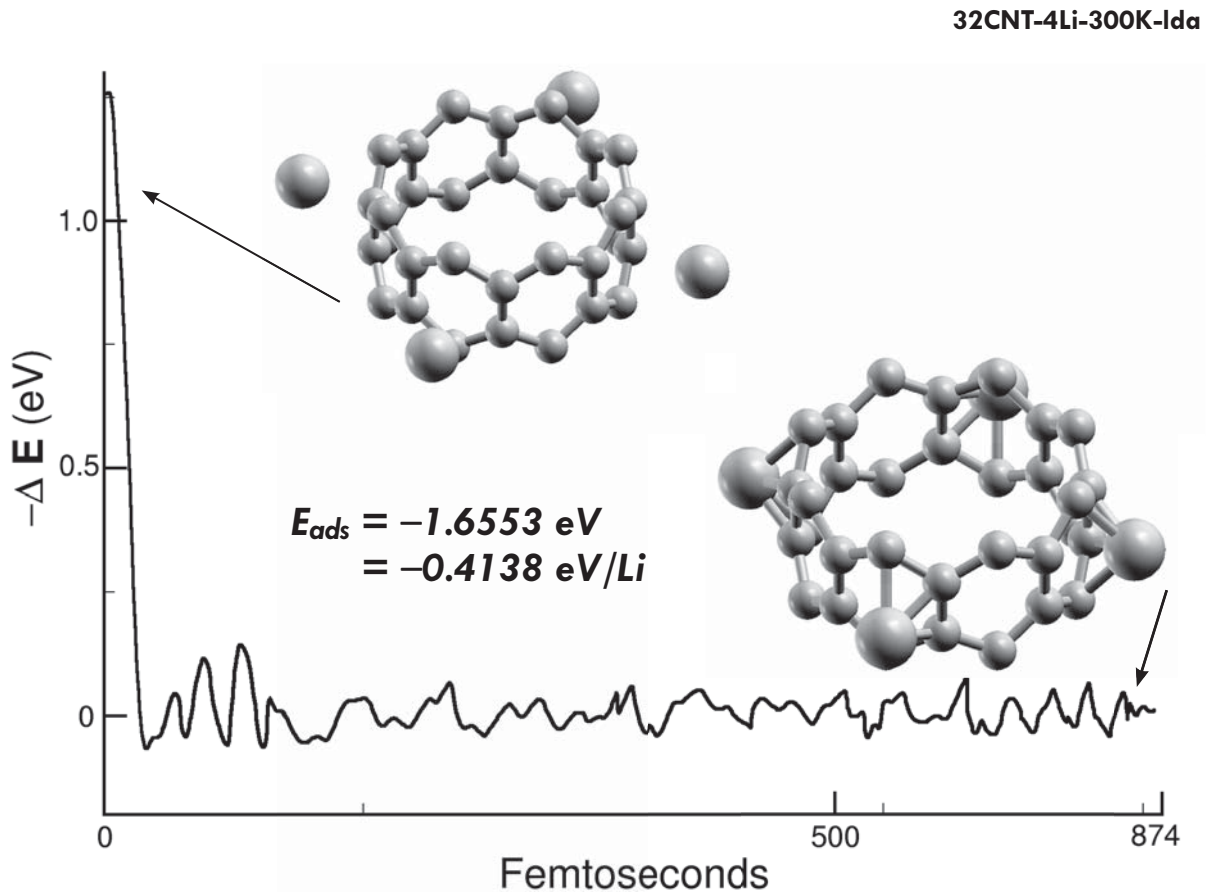
### 3.3 I Interacción entre un átomo de Li y un nanotubo de Carbono (8,0) (LDA)

#### A) Preparación del cálculo.

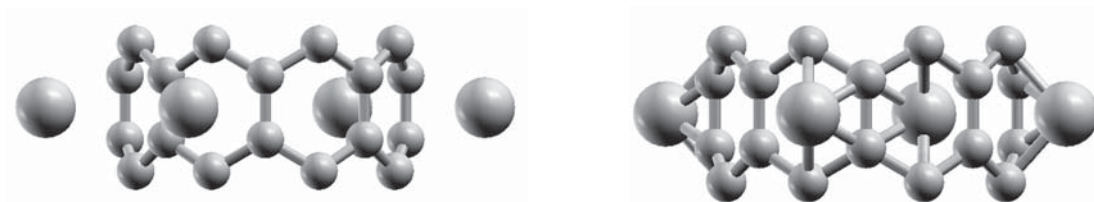
El último caso estudiado en este trabajo es la interacción entre un nanotubo de carbono de quiralidad (8,0), y un átomo de Litio (Li), para lo cual se realizó un cálculo de MD a 300K con una energía de corte de 80 Ry. El criterio de autoconsistencia electrónica fue de  $1.0e^{-5}$  eV, con 40 puntos k en una malla de  $1 \times 1 \times 8$  y un paso temporal de 0.9676 Fs. La celda unitaria consta del nanotubo de carbono con 32 átomos, más cuatro átomos de Li, cerca de los centros de algunos hexágonos del tubo. En la siguiente figura se muestran los parámetros de la celda unitaria.



## B) Resultados



Luego de 874 pasos de MD, los átomos de Li son absorbidos aproximadamente sobre los centros de los hexágonos de átomos de C del nanotubo. El comportamiento cualitativo de la adsorción es lo suficientemente claro, por lo que no se ha repetido el cálculo con GGA. Se reporta la energía de adsorción total del sistema, y la energía de adsorción para cada átomo de Li.



Configuraciones inicial (paso 1) y final (paso 874) del sistema considerado, vistas desde el plano XZ.



Finalmente, se realizó un análisis poblacional de cargas Löwdin, que muestra transferencia de carga sobre los átomos de Li que fueron adsorbidos por el nanotubo de carbono.

Cargas Löwdin iniciales

$$Li_A = 0.0000$$

$$Li_B = 0.0000$$

$$Li_C = 0.0000$$

$$Li_D = 0.0000$$

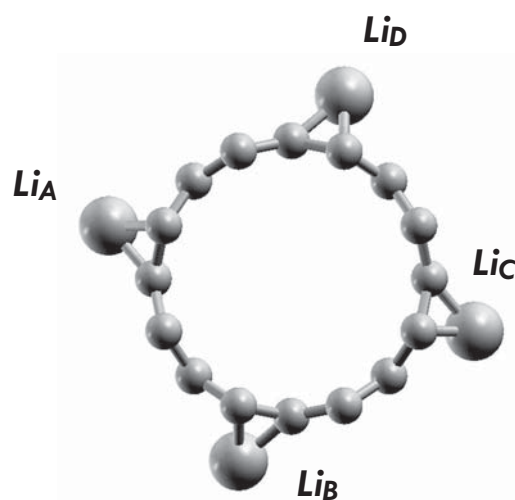
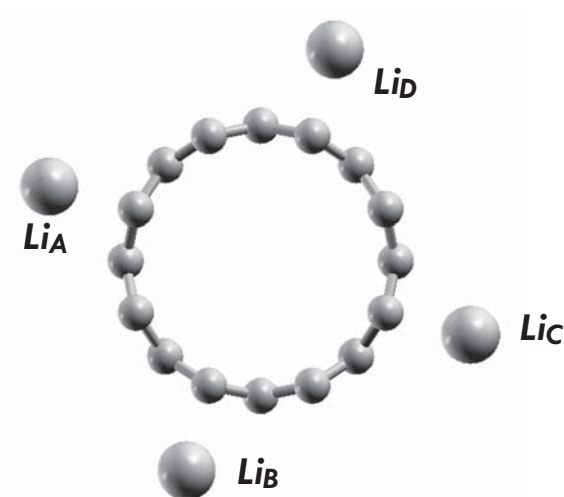
Cargas Löwdin finales

$$Li_A = +0.3964$$

$$Li_B = +0.3912$$

$$Li_C = +0.3947$$

$$Li_D = +0.3927$$



## 3.32 Resumen.

Tabla 3.2. Resumen comparativo de energías de adsorción.

Sección	Superficie analizada	Molécula considerada	Tipo de cálculo	Energía de adsorción (eV)
3.2	BN sin vacancias	O <sub>3</sub> , CO y CO <sub>2</sub>	MD a 300K (LDA)	No hay adsorción
3.3	BN con una vacancia de B	O <sub>3</sub>	MD a 300K (LDA)	-3.7042
3.4			MD a 300K (GGA)	No hay adsorción
3.5		CO	Relajación estructural (LDA)	No hay adsorción
3.6		CO <sub>2</sub>	Relajación estructural (LDA)	No hay adsorción
3.7	BN con una vacancia de N	O <sub>3</sub>	MD a 300K (LDA)	-11.8504
3.8			MD a 300K (GGA)	-9.2305
3.9		CO	Relajación estructural (LDA)	-0.8466
3.10		CO <sub>2</sub>	Relajación estructural (LDA)	No hay adsorción
3.11	BN con una vacancia de B	C	MD a 300K (LDA)	-16.1194
3.12			MD a 300K (GGA)	-14.6034
3.13	BN con una vacancia de N	C	MD a 300K (LDA)	-13.3301
3.14			MD a 300K (GGA)	-12.0269

Continúa en la siguiente página...

Tabla 3.2. (Continuación)

<b>Sección</b>	<b>Superficie analizada</b>	<b>Molécula considerada</b>	<b>Tipo de cálculo</b>	<b>Energía de adsorción (eV)</b>
3.15	BN con C absorbido en el lugar de una vacancia de B	O <sub>3</sub>	MD a 300K (LDA)	-3.0477
3.16			MD a 300K (GGA)	-2.5503
3.17	BN con C absorbido en el lugar de una vacancia de N		MD a 300K (LDA)	-3.5984
3.18			MD a 300K (GGA)	-1.8754
3.19	BN con C en vacancia de B	CO	Relajación estructural (LDA)	No hay adsorción
3.20	BN con C en vacancia de N		Relajación estructural (LDA)	-0.4082
3.21	BN con C en vacancia de B	CO <sub>2</sub>	Relajación estructural (LDA)	No hay adsorción
3.22	BN con C en vacancia de N		Relajación estructural (LDA)	No hay adsorción
3.23	BN con una vacancia de B	Ti	MD a 300K (LDA)	-13.4163
3.24	BN con una vacancia de N		MD a 300K (LDA)	-4.6236
3.25	BN con Ti en vacancia de B	O <sub>3</sub>	Relajación estructural (LDA)	-8.1439
3.26	BN con Ti en vacancia de N		Relajación estructural (LDA)	-12.9347
3.27	BN con Ti en vacancia de B	CO	MD a 300K (LDA)	-1.8937
3.28	BN con Ti en vacancia de N		MD a 300K (LDA)	-0.9093

Continúa en la siguiente página...

Tabla 3.2. (Continuación)

<b>Sección</b>	<b>Superficie analizada</b>	<b>Molécula considerada</b>	<b>Tipo de cálculo</b>	<b>Energía de adsorción (eV)</b>
3.29	BN con Ti en vacancia de B	CO <sub>2</sub>	MD a 300K (LDA)	-1.5070
3.30	BN con Ti en vacancia de N		MD a 300K (LDA)	-3.7909
3.31	Nanotubo de Carbono (8,0)	4 átomos de Li	MD a 300K (LDA)	-0.4138 por átomo

## CAPÍTULO 4

### Conclusiones

Este trabajo aporta conocimientos nuevos sobre el comportamiento de la adsorción de distintas moléculas en hojas de nitruro de boro, grafeno y nanotubos de carbono.

Luego de comprobar que el hBN prístino, sin vacancias ni decoración de átomos externos, no interactúa con las moléculas contaminantes consideradas ( $O_3$ , CO y  $CO_2$ ), se encontró que una vacancia de N tiene un efecto catalítico relacionado con el reacomodo de cargas alrededor de la misma, el cuál facilita la adsorción de  $O_3$  y CO. Sin embargo, este efecto no se presenta en el caso del  $CO_2$ , el cuál sigue sin interactuar con la superficie. Los resultados anteriores fueron calculados utilizando cálculos de MD a 300K o relajaciones estructurales, bajo las aproximaciones LDA y GGA. Una vacancia de B en el hBN no parece tener mayor efecto sobre las moléculas de CO y  $CO_2$ , las cuáles no fueron adsorbidas por la superficie. El caso del  $O_3$  es distinto. Considerando el hBN con vacancia de B, se predice que el  $O_3$  es fisisorbida (con una energía de adsorción baja), cuando se toma la aproximación LDA. No se predice adsorción cuando se toma la aproximación GGA. Es sabido que con LDA se obtienen resultados que tienden a sobre estimar el valor de la energía de adsorción. En cambio, también es sabido con GGA se obtienen resultados que tienden a sub estimar la energía de adsorción y las dos predicciones tienden al mismo resultado para valores grandes de la energía de adsorción. La pregunta de adsorción o no adsorción en este caso en particular (secciones 3.3

y 3.4) se resolvería por medio del experimento.

Se estudió también el efecto que tiene sobre la adsorción de moléculas, el anclaje de un átomo de C en las vacancias. Se observó que el C es fácilmente absorbido por el hBN, ya sea en una vacancia de B o en una de N, bajo la aproximación LDA o GGA, y con una energía de absorción ligeramente menor para el caso de la vacancia de N.

El C mejora un poco la capacidad de adsorción que tiene el hBN cuando se coloca en una vacancia de B. En este caso se observa adsorción del  $O_3$  tanto en cálculos con LDA como con GGA. Sin embargo, los átomos de CO y  $CO_2$  siguen sin ser adsorbidos por el sistema en este caso, de igual modo que cuando no se considera al C.

Cuando el C ocupa el lugar de una vacancia de N, el hBN sigue adsorbiendo al  $O_3$  aunque con una energía aproximadamente tres veces menor que cuando no se incluye al C. En el caso del CO, la inclusión de un C en el lugar de una vacancia de N en el hBN permite que el CO sea adsorbido, con una energía de adsorción de aproximadamente la mitad del valor que en el caso cuando no se considera al C en la vacancia del N. El  $CO_2$  continúa sin ser adsorbido aún con la inclusión del C en la vacancia de N.

Se consideró posteriormente la inclusión de un átomo de Ti, ya sea en la vacancia de B o en la de N, del hBN. El resultado del cálculo en ambos casos, bajo la aproximación LDA, fue efectivamente la adsorción del Ti. La energía de adsorción en este caso, resulta ser tres veces mayor cuando el Ti ocupa la vacancia de B, que cuando ocupa la vacancia de N. Se consideró posteriormente el efecto que ambos sistemas tendrían sobre la adsorción del  $O_3$ , CO y  $CO_2$ .

Para el caso de CO y  $CO_2$  se encontró que el sistema de BN contaminado con Ti sustitucional en vacancias de B o N, es capaz de absorber tanto una molécula de CO como una de  $CO_2$  sin importar la orientación inicial de éstas con respecto de la superficie, a 300K y bajo presión atmosférica. Tomando en cuenta la magnitud de la transferencia de cargas y el cambio en la densidad de estados evaluada en la Energía de Fermi, antes y después del proceso de adsorción, concluimos que el proceso estudiado es de quimisorción.

En el caso del CO, el análisis Löwdin indica que en todos los casos ocurre una polarización del CO de manera que la interacción principal de adsorción se da entre el átomo de C y el átomo de Ti, mediante un flujo de carga del primero de dichos átomos, al segundo. No se observa, sin embargo, disociación del CO en ningún caso. Se observa siempre la irreversibilidad del proceso (incapacidad de recuperar las moléculas a 800K en todos los casos estudiados).

Por otro lado, solamente se presenta disociación de la molécula absorbida, en aquel caso en el cual la superficie de nitruro de boro tiene una vacancia de N y un átomo de Ti ocupando tal vacancia, a 300K y a presión atmosférica. En este caso se observa absorción y disociación de la molécula de CO<sub>2</sub>.

Se concluye nuevamente a partir del análisis de transferencia de carga y de los cambios en la densidad de estados electrónicos evaluada en la energía de Fermi, que se trata de un proceso de quimisorción.

Todos los casos estudiados son sistemas que pueden construirse y perfeccionarse a bajo costo, al estar basados en materiales (nitruro de boro y nanotubos de carbono) ya conocidos y producidos de forma consistente en la industria. Los diversos estudios que se han hecho sobre la materia, sugieren que es posible desarrollar hojas de nitruro de boro contaminadas con Ti sustitucional.

En el caso del nanotubo de carbono, se encontró la estabilidad de la adsorción de átomos de litio a 300 K y a presión atmosférica. La energía de adsorción fue de  $-0.4138$  eV. Estos resultados fueron el primer paso para estudiar aplicaciones posteriores de adsorción. En particular, se estudió la adsorción de hidrógeno y su variación con el incremento de litio absorbido.

Cuando se incrementa la cantidad de litio absorbido, va incrementándose el porcentaje en peso de hidrógeno molecular adsorbido. Se encontró que en un solo nanotubo con litio absorbido, se puede almacenar un máximo de 7.6% de hidrógeno en peso. Sin embargo, para un manojo de nanotubos el porcentaje de adsorción de hidrógeno disminuye a sólo 2.7%. (ver Apéndice D).

Del mismo modo, se sabe que el litio tiene gran afinidad química con las superficies de carbono, de manera que también es posible desarrollar sistemas



tubulares de carbono contaminados con Litio. Los resultados de este trabajo permiten desarrollar un conocimiento más amplio de las propiedades de adsorción de partículas contaminantes en estructuras de nitruro de boro, así como los efectos que ciertos átomos catalíticos, en este caso el carbono, el titanio y el litio, tienen sobre dichas propiedades. Aún faltan muchos casos interesantes por estudiar, como por ejemplo, completar totalmente los casos de estudio con cálculos MD a 800K para comprobar si las moléculas adsorbidas pueden recuperarse a altas temperaturas, o incluir otro tipo de moléculas contaminantes de interés. Este trabajo constituye el primer paso del autor, en ese sentido.

## APÉNDICE A

### Densidades de Estados

La densidad de estados (DOS) de un sistema se refiere al número de estados por intervalo de energía para cada nivel de energía, que están disponibles para ser ocupados. Un valor alto de la DOS en un nivel energético específico significa que hay más estados disponibles para ser ocupados. Una DOS de cero indica que no pueden ocuparse estados a ese nivel de energía.

Los eigenvalores de Kohn-Sham surgen como parámetros de Lagrange durante la minimización del funcional de energía. No necesariamente tienen algún significado físico, sin embargo, con frecuencia se interpretan como una primera aproximación para el espectro de excitación del sistema considerado. Con ayuda del concepto de *conexión adiabática* se puede mostrar que los eigenvalores de Kohn-Sham representan una aproximación a “orden cero” en la interacción electrón-electrón, para las energías de excitación de todo el sistema interactuante [54, 96]. Pero, ya que la interacción electrón-electrón no es pequeña, tampoco es claro qué tan cerca del límite exacto se encuentra esta aproximación. Además, los eigenvalores de Kohn-Sham calculados, contienen un error sistemático debido a que sólo pueden utilizarse formas aproximadas del funcional de correlación e intercambio en cálculos prácticos. Aún así, usualmente puede obtenerse un buen entendimiento físico del sistema en estudio a partir de un análisis de los estados de Kohn-Sham.

La densidad de estados se define como

$$d(E) = \sum_n \delta(E - \epsilon_n) \quad (\text{A.1})$$

donde la suma corre sobre todos los eigenvalores de Kohn-Sham  $\epsilon_n$ .

Se puede obtener más información sobre las bandas y la hibridación entre distintos estados de momento angular, a través de la *densidad de estados proyectados* (PDOS). En este caso, las funciones de onda de Kohn-Sham  $|\varphi_n\rangle$  se proyectan sobre un conjunto de funciones de onda ortogonalizadas  $|ilm\rangle$ , donde  $i$  indica el sitio atómico correspondiente, y  $lm$  son los números cuánticos de momento angular usuales. La densidad de estados correspondiente se calcula como:

$$d_{ilm}(E) = \sum_{n,occ} \delta(E - \epsilon_n) |\langle ilm|\varphi_n\rangle|^2 \quad (\text{A.2})$$

La PDOS corresponde a una descomposición de los estados Kohn-Sham en términos de los orbitales atómicos locales.

Las variaciones locales, usualmente debidas a distorsiones del sistema original, se llaman densidad local de estados (LDOS). Aunque la DOS de un sistema no perturbado sea igual a cero, la LDOS puede ser diferente de cero debido a la presencia de un potencial local.

## APÉNDICE B

# Cargas atómicas parciales

### B.1. Clasificación de metodologías

Es de suma importancia para muchas de las metodologías numéricas el calcular las interacciones eléctricas como interacciones de carga-carga centradas en los átomos, de modo que se han desarrollado varios métodos para asignar cargas parciales precisas a los átomos. Mas el concepto de carga atómica parcial no está bien definido. Se pueden definir procedimientos no ambiguos haciendo uso de operadores mecanico-cuánticos bien definidos para calcular la carga atómica parcial, y tales procesos están en principio sujetos a la comprobación experimental. Sin embargo, no hay un acuerdo general sobre la “mejor” forma para calcular cargas parciales atómicas. Esta falta de acuerdo es inevitable debido al uso de las cargas atómicas parciales en distintos contextos y en diferentes modelos cuantitativos y cualitativos dentro de las distintas ramas de investigación. Como la carga atómica no es una observable mecánico-cuántica (dentro de una molécula), no hay razón para esperar que un sólo método determine cargas que resulten óptimas para todos los propósitos [70].

Para una molécula con  $n$  electrones y  $n/2$  orbitales ocupados, la densidad electrónica en el punto ( $r$ ) está dada por:

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^{n/2} |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{B.1})$$

Los análisis de población son métodos matemáticos para dividir una función de onda o densidad electrónica en cargas sobre cada átomo. Condensan la carga nuclear y la densidad electrónica en una carga atómica parcial, esto ayuda a entender la reactividad, tipos de enlace, etc. Los métodos que permiten calcular cargas atómicas pueden clasificarse en cuatro diferentes clases:

- Cargas de clase I

No están determinadas por la mecánica cuántica sino por algún método arbitrario o intuitivo. Por ejemplo, para una molécula diatómica neutral, se puede escoger el valor de  $q$  tal que, al combinarlo con la longitud de enlace experimental  $r_e$ , cause que el momento dipolar clásico  $qr_e$  sea igual al valor experimental.

Esta clase de cargas ha sido muy popular debido a la velocidad con que pueden computarse en principio, y su utilización es común en sistemas de miles de moléculas.

- Cargas de clase II

Incluye modelos que calculan cargas atómicas directamente desde la función de onda cuántica obtenida después de un cálculo. Involucran una división directa de la función de onda molecular en contribución atómicas siguiendo algún esquema arbitrario.

En esta categoría se encuentran los análisis de población de Mulliken y Löwdin. Éste último es el utilizado a lo largo de este trabajo. La rapidez con que se pueden calcular las cargas de clase II les ha permitido mantenerse como herramientas útiles para el análisis cualitativo.

- Cargas de clase III

En lugar de ser determinadas a partir de un análisis arbitrario de la función de onda misma, estas se computan basadas en el análisis sobre alguna observable física que es *calculada* a partir de la función de onda. Por ejemplo, la obtención de las cargas atómicas al ajustar el potencial electrostático, el momento dipolar molecular, etc.

- Cargas de clase IV

Las cargas de clase II y clase III están derivadas a partir del análisis de funciones de onda *calculadas* y observables físicas *calculadas*, de manera que si el nivel de teoría utilizado contiene errores para la cantidad particular calculada, las cargas parciales reflejarán dichos errores. Las cargas de tipo IV buscan corregir dichos errores al derivarse partiendo de una carga precursora (de tipo II o III) de manera que se reproduzca alguna observable *experimentalmente determinada*.

Ejemplos de estos métodos son el CM<sub>1</sub> (Charge model 1) y el CM<sub>2</sub> (Charge model 2), entre otros.

## B.2. Análisis de población de Mulliken (1955)

Conceptualmente es muy simple: los electrones se dividen entre los átomos de acuerdo al grado en que las distintas funciones base de orbitales atómicos (AO) contribuyen a la función de onda total [97].

A partir del número total de electrones, y expandiendo la función de onda en su conjunto base de AO, se tiene

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_j^{electrones} \int d\mathbf{r}_j \psi_j(\mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_j) \\
 &= \sum_j^{electrones} \sum_{r,s} \int d\mathbf{r}_j c_{jr} \varphi(\mathbf{r}_j) c_{js} \varphi_s(\mathbf{r}_j) \\
 &= \sum_j^{electrones} \left( \sum_r c_{jr}^2 + \sum_{r \neq s} c_{jr} c_{js} S_{rs} \right) \quad (\text{B.2})
 \end{aligned}$$

donde  $r$  y  $s$  son los índices de la función base AO  $\varphi$ ,  $c_{jr}$  es el coeficiente de la función base  $r$  en el orbital molecular  $j$ , y  $S$  es el elemento de matriz de traslape,

$$S_{rs} = \int d\mathbf{r} \varphi_r \varphi_s$$

En la última línea de la Ec. B.2 resultan dos sumas. Considerando la primer suma, los electrones asociados con una sólo función base pueden verse como pertenecientes al átomo en el que la función base reside. Para la segunda suma, que representa los electrones “compartidos” entre funciones base, Mulliken sugirió que dichos electrones pueden dividirse de igual modo entre los dos átomos en los que residen las funciones base  $r$  y  $s$ .

De modo que si se quiere calcular la población atómica  $N_k$  de cierto grupo de átomos  $k$ , siguiendo esta prescripción y dividiendo las funciones base sobre dichos átomos, la Ec. B.2 se vuelve

$$N_k = \sum_j^{\text{electrones}} \left( \sum_{r \in k} c_{jr}^2 + \sum_{r,s \in k, r \neq s} c_{jr} c_{js} S_{rs} + \sum_{r \in k, s \notin k} c_{jr} c_{js} S_{rs} \right) \quad (\text{B.3})$$

La carga atómica parcial Mulliken se define, por tanto, como

$$q_k = Z_k - N_k \quad (\text{B.4})$$

donde  $Z$  es la carga nuclear y  $N_k$  se calcula de acuerdo a la Ec. B.3.

Sin embargo, este método ignora la electronegatividad relativa entre átomos. Además, las cargas parciales Mulliken son muy sensibles al tamaño del conjunto base: para conjuntos base pequeños, sí provee de una representación aproximada de la distribución de carga tridimensional en una molécula; pero para conjuntos base grandes, puede producir resultados indeseables, como números de ocupación negativos u orbitales con más de 2 electrones.

### B.3. Análisis de población de Löwdin (1970)

Buscando corregir los defectos del método Mulliken, Löwdin propuso transformar primero las funciones base AO,  $\varphi$ , en un conjunto ortonormal de funciones base  $\chi$  con un sistema simétrico de ortogonalización [70, 98, 99]

$$\chi_r = \sum_s S_{rs}^{-1/2} \varphi_s \quad (\text{B.5})$$



donde  $r$  y  $s$  corren sobre el número total de funciones base, y  $\mathbf{S}^{-1/2}$  es la inversa de la raíz cuadrada de la matriz de traslape. Los orbitales moleculares  $\phi$  expresados en términos del nuevo conjunto base ortonormal, son

$$\begin{aligned}\phi_j &= \sum_r a_{jr} \chi_r \\ &= \sum_r \sum_s S_{rs}^{1/2} c_{jr} \chi_r\end{aligned}\tag{B.6}$$

El análisis Löwdin, utilizado en este trabajo, resulta ser más estable que el Mulliken, aunque requiere de una mayor capacidad de cómputo. En este método ya no resultan orbitales con más de 2 electrones aunque los resultados todavía son dependientes de la base, como es el caso de todos los métodos de las cargas de clase II. Las cargas Löwdin pueden volverse inestables utilizando conjuntos bases demasiado grandes, aunque se han propuesto renormalizaciones para reducir dichos efectos.

## APÉNDICE C

### Códigos utilizados

#### C.1. Paquete QE

En este trabajo se utilizó el programa QUANTUM-ESPRESSO (QE) [100], un conjunto integrado de códigos computacionales para el cálculo de estructura electrónica, basados en la DFT, ondas planas y pseudopotenciales (conservadores de norma, ultrasuaves, etc.). Está disponible de manera gratuita bajo los términos de la licencia GNU (véase [www.quantum-espresso.org](http://www.quantum-espresso.org)).

La base de los códigos, escritos principalmente en Fortran-90, C y Fortran-77, es el uso de las condiciones de frontera periódicas. Estas últimas permiten manejar de forma práctica los sistemas cristalinos infinitos, con una convergencia muy eficiente en el límite termodinámico para sistemas como líquidos o materiales amorfos. Los sistemas finitos pueden considerarse con el uso de superceldas.

En este trabajo se hizo uso mayormente de los siguientes códigos del QE:

##### C.1.1. Programa 'ld1.x'

Utilizado para generar pseudopotenciales, a través de tres etapas principales:

1. Calcular funciones de onda de todos los electrones (AE) para una configuración de referencia, para el átomo en estudio. El código resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham para el átomo libre.

2. Construir pseudo-funciones suaves para los electrones de valencia. A partir de ellas se obtiene el pseudopotencial, invirtiendo la ecuación radial de Schrödinger para la pseudo-función de onda en la energía correspondiente.
3. Probar la transferabilidad del pseudopotencial obtenido al comparar cálculos AE con cálculos de pseudopotencial para algunas configuraciones electrónicas distintas a la de referencia utilizada para generar el pseudopotencial.

El formato del archivo del pseudopotencial generado por este código, tiene la terminación "nombre de archivo".UPF.

### C.1.2. Programa 'pw.x'

El principal programa del paquete QE, realiza el cálculo autoconsistente (scf) de la energía total utilizando el método de pseudopotencial y ondas planas. El archivo de entrada contiene varias etiquetas que especifican los detalles del cálculo realizado. Los parámetros están separados por comas y agrupados en distintas categorías llamadas "namelists". Además, el archivo contiene varios "CARDS" escritos en letras mayúsculas.

Este código permite realizar pruebas de convergencia con respecto a la energía de corte de las ondas planas o con respecto a la densidad de puntos  $k$ , calcular parámetros de red, estructura de bandas, etc. Con éste código, de igual manera, se realizan los cálculos de dinámica molecular con temperatura.

### C.1.3. Programas 'dos.x' y 'projwfc.x'

El postprocesamiento de datos se lleva a cabo con estos dos programas. El primero recolecta todos los eigenvalores del archivo de salida del pw.x realizando la suma de acuerdo a la Ec. A.1 para calcular la DOS, eventualmente utilizando gaussianas extendidas en lugar de funciones  $\delta$  para tomar en cuenta el muestreo finito de la densidad.

El cálculo de la PDOS y del análisis poblacional de Löwdin se lleva a cabo con el código `projwfc.x` [54, 100], después de haber realizado cálculos `scf` con el código `pw.x`. Las gráficas obtenidas a partir de los archivos de salida, fueron visualizadas y se les dio formato con el programa **Xmgrace**, el cuál está disponible para su descarga de forma gratuita, en la página [plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/](http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/).

## C.2. Ejemplo de Archivo de entrada

A continuación se muestra el archivo de entrada del primer caso analizado en este trabajo, aquél de la interacción entre el hBN con una vacancia de B, y una molécula de O<sub>3</sub>, utilizando la aproximación LDA. El cálculo se trata de una MD a 300K. Puede encontrarse una descripción detallada de las opciones mostradas, en la página de internet [www.quantum-espresso.org/input-syntax](http://www.quantum-espresso.org/input-syntax).

Nombre del archivo: **BNsinB-O3-300K-lda.in**

```
&control
  calculation='md',
  pseudo_dir = './',
  outdir='./tmp/',
  prefix='BNsinB-O3-300K-lda',
  tprnfor=.TRUE.,
  dt=20.0,
  nstep=3500,
/
&system
 ibrav= 4,
  celldm(1)=18.92668,
  celldm(3)=1.05671,
  nat=34 , ntyp= 3, ecutwfc =80.0,
  nosym=.TRUE.,
  occupations='smearing',
  smearing='methfessel-paxton',
  degauss=0.05D0,
/
&electrons
```

```
    diagonalization='david',
    conv_thr = 1.0e-5,
    mixing_mode='local-TF',
    mixing_beta = 0.1,
    electron_maxstep= 1000,
/
&ions
  pot_extrapolation = "second_order",
  wfc_extrapolation = "second_order",
  ion_temperature='rescaling',
  tempw=300,
  tolp = 20,
/
ATOMIC_SPECIES
  B 10.80 B-pz-vbc.UPF
  N 14.00 N-pz-vbc.UPF
  O 16.00 O-pz.UPF
ATOMIC_POSITIONS { angstrom }
N      -0.015919814  -0.018521897   0.423104489
N       2.454161908  -0.088045270   0.441483121
B       1.221991441   0.678578951   0.444177247
N       1.174186482   2.072984191   0.421442952
B       3.648948054   0.768089154   0.423111942
N      -1.206815059   2.151672918   0.621922906
B       0.080847622   2.897020712   0.625893517
N      -2.497230112   4.381848783   0.429258692
N      -0.009504212   4.352077363   0.817859691
B      -1.244758110   5.075623559   0.562071799
N      -1.234050725   6.477832842   0.557221824
B       1.203631692   5.132089821   0.752263322
N      -3.734617329   6.473214017   0.363667000
B      -0.015658025   7.279921388   0.616684000
B      -2.500971969   7.186025607   0.466138715
N       4.987091478  -0.001135791   0.492434486
N       7.574631082  -0.019443633   0.528984037
B       6.290317852   0.698902276   0.482929736
N       6.296235866   2.161315036   0.447940302
B       8.792692923   0.762647678   0.470347040
N       3.829669006   2.150662680   0.311233109
```

B	7.563704016	2.904861604	0.458339245
B	5.047894587	2.873308454	0.367728125
N	4.969022822	4.315856110	0.321547487
B	3.690374076	5.048039301	0.329442436
N	3.786255373	6.541820322	0.333771916
B	6.202499240	5.046906910	0.363925343
N	1.244710958	6.567255219	0.736409807
B	5.047840538	7.247871513	0.354348359
B	2.500490911	7.218002709	0.569430564
N	2.462826243	4.444431662	0.728580364
O	1.905079432	4.702007079	3.000000000
O	2.505065762	3.445608363	3.000000000
O	3.897065762	3.445608363	3.000000000

K\_POINTS { automatic }  
4 4 1 0 0 0

# APÉNDICE D

## **Artículo 1**



# Variation of hydrogen adsorption with increasing Li doping on carbon nanotubes

E. Rangel, J. M. Ramirez-de-Arellano, and L. F. Magana\*

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

Received 13 August 2010, revised 17 October 2010, accepted 3 November 2010

Published online 9 December 2010

**Keywords** carbon nanotubes, density functional theory, doping, hydrogen, lithium, molecular dynamics

\*Corresponding author: e-mail fernando@fisica.unam.mx, Phone: +52-55-56225122, Fax: +52-55-56225011

Density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) were used to study hydrogen adsorption on the external surface of single-walled carbon nanotubes decorated with Li. We considered doping ratios of  $C_{64}Li$ ,  $C_8Li$ , and  $C_4Li$ . We found that these systems could store up to 0.77, 3.7, and 7.6 wt.% hydrogen, respectively, at atmospheric pressure and 300 K. The

latter case satisfies the requirement for technological applications. However, experimentally, carbon nanotubes are in bundles. Therefore, we studied a bundle of nanotubes each with coverage  $C_4Li$ , under the same conditions. We found that the hydrogen storage capacity is drastically reduced to 2.7 wt.%. This figure is very similar to experimental results.

© 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**1 Introduction** The problem of hydrogen storage is currently of great interest. It has received a great deal of attention, and it is the aim of many applied and fundamental investigations. Hydrogen is the cleanest fuel. Its use could solve the urban pollution problem. However, this gas is difficult to store safely at low cost. The storage of hydrogen in a safe and efficient way is very important in its use as fuel aboard a vehicle [1]. Thus, hydrogen storage in solid materials is desired. For practical applications, it is required to have a hydrogen storage capacity of 6 wt.% or more [1, 2]. A considerable effort has been focused on hydrogen storage on doped carbon nanotubes [3–12]. In particular, there are experimental reports of hydrogen adsorption on lithium-doped carbon nanotubes [6–9]. We found some contradictory results among these works. An adsorption capacity of 20 wt.% hydrogen on lithium-doped carbon nanotubes was reported [5]. Under the same conditions, in Ref. [6] an account of a hydrogen storage capacity of only 2.5 wt.% was given. The discrepancy was attributed to the presence of water molecules [6] in the experiments performed in Ref. [5]. Furthermore, in Ref. [7] no hydrogen storage capacity was reported for the same systems.

On the other hand, there are theoretical studies of the hydrogen adsorption of the same systems [4, 9, 10, 13–20]. In these works, the focus was on the interaction between the hydrogen molecule and the doped nanotube. In Ref. [9] a lithium coverage of  $C_{15}Li$  for a single-walled (10, 0) carbon nanotube was considered. The reported maximum hydrogen

adsorption capacity was 1.27 wt.% at 10 MPa and 300 K for this system. For the same pressure and temperature and a bundle of 61 nanotubes, 0.024 wt.% for the  $H_2$  storage capacity was reported. However, in all these investigations the variation of the maximum capacity of hydrogen adsorption on carbon nanotubes when the lithium doping is changed was not considered. We could find neither experimental nor theoretical works in the literature on the variation of the maximum capacity of hydrogen adsorption of these systems when the lithium doping is changed.

The aim of this work is to study the hydrogen adsorption dependence on Li coverage on single-walled (8, 0) carbon nanotubes and bundles. The Li atoms are not located at substitutional sites. They are adsorbed above a hexagon of the nanotube. We considered several values for Li coverage,  $C_{64}Li$ ,  $C_8Li$ , and  $C_4Li$ , at 300 K and ambient pressure. We found that the system with the largest capacity to store hydrogen (7.6 wt.%) was  $C_4Li$ . Then, we formed a bundle of nanotubes, each with coverage  $C_4Li$ , under the same conditions and studied its capacity to store  $H_2$  at ambient pressure and 300 K.

**2 Method** Density functional theory (DFT) [21] with molecular dynamics (MD) [22, 23], within the Born–Oppenheimer approximation and the Quantum Espresso code [24], were used. In Ref. [22] the implementation of *ab initio* MD within the framework of plane-wave pseudo potential DFT is given in detail, including diagonalization

and minimization techniques as required for the Born–Oppenheimer variant. In Ref. [23] a plane-wave ultra soft pseudo potential implementation of first-principles MD, which is well suited to model large molecular systems, is presented.

We performed our calculations using the local density approximation (LDA) [25]. We used LDA because it has been shown with highly accurate quantum Monte Carlo calculations that the adsorption of hydrogen on carbon nanotubes [26] is more accurately described by LDA than the generalized gradient approximation (GGA) [27].

For exchange–correlation energies, the Perdew–Zunger expression [28] was used. We employed ultra-soft pseudo potentials [28] and considered for hydrogen as valence electronic states  $1s$ , and for carbon we used  $2s^2 2p^2$ . In the case of lithium, we considered  $2s^1$ .

Using the hydrogen pseudo potential, we obtained by energy minimization for the length of the hydrogen molecule bond  $0.766 \text{ \AA}$ . The corresponding experimental value is  $0.742 \text{ \AA}$  [29]. In the same way, with the lithium pseudo potential we obtained for the length of the crystalline lithium bond  $3.49 \text{ \AA}$ . The experimental value is  $3.51 \text{ \AA}$  [30]. In the same manner, with the carbon pseudo potential, the result of the calculation of carbon bond length in the pristine nanotube is  $1.426 \text{ \AA}$ . The experimental value is  $1.44 \text{ \AA}$  [31].

Non-relativistic, spin-polarized, and non-spin-polarized calculations were performed. The results were the same for both spin-polarized and non-spin-polarized calculations. This fact implies that we have a non-magnetic system. The cut-off energy was  $350 \text{ eV}$ , and we took five points within the Monkhorst–Pack special  $k$  point Scheme [32]. The threshold energy convergence was  $0.1 \text{ meV}$ . All these values were sufficient for a good convergence in the numerical procedure.

We started with the calculation of the optimized equilibrium location of a Li atom adsorbed on the external wall of the nanotube. Afterwards, we studied the adsorption of hydrogen molecules on a single decorated nanotube. Then, we studied the capacity of a bundle of these nanotubes to store molecular hydrogen. Finally, we calculated the effect of temperature on hydrogen adsorption.

**3 Results and discussion** We considered a 64-atom carbon nanotube, which is  $8.70 \text{ \AA}$  long, and one Li atom ( $C_{64}Li$ ) located initially above the center of a carbon hexagon on the external part; see Fig. 1. The system was represented using a tetragonal super cell with dimensions  $a = 20 \text{ \AA}$ ;  $b = 20 \text{ \AA}$ ;  $c = 8.70 \text{ \AA}$  with periodic boundary conditions. In this way, we have infinitely long nanotubes and the distance between the centers of two neighboring nanotubes is  $20 \text{ \AA}$ . We found that the Li atom adsorbs above a hexagon. This is the most stable position of the adsorbed Li atom on the nanotube.

Then, we performed the calculations for  $C_8Li$ . For this case, in our super cell we placed the lithium decoration using two rings of carbon hexagons. The lithium decoration on each of the two decorated rings of carbon hexagons is the



**Figure 1** Optimized configuration using LDA of a single-walled carbon nanotube with one adsorbed Li atom with coverage  $C_{64}Li$ .

following. We distributed four lithium atoms on each ring. In this way, if we put a lithium atom above one hexagon of the ring, in the adjacent hexagon we put none. We left in the middle of the two decorated rings another ring of carbon hexagons with no lithium decoration. Thus, in the infinitely long nanotube we have periodically one ring of hexagons with lithium decoration followed immediately by one ring of hexagons with no lithium atoms.

Thereafter, we considered the case  $C_4Li$ . We used the same super cell. In order to augment further the lithium doping, we increased from four to eight the lithium atoms placed on each of the two decorated rings of hexagons of the system  $C_8Li$ . In this way, we have one lithium atom above each of the eight hexagons located in the same ring. Thus, in the infinitely long nanotube we have periodically one ring of hexagons with eight lithium atoms followed by one ring of hexagons with no lithium atoms.

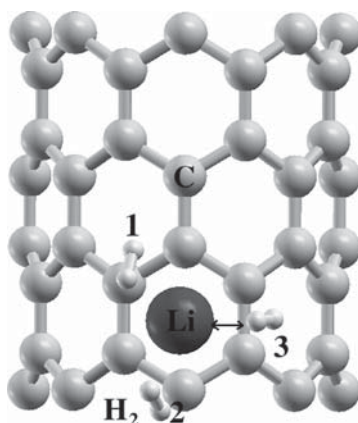
The adsorption energy was defined as  $\Delta E = E(\text{nanotube} + Li) - [E(\text{nanotube}) + E(Li)]$ ; here  $E(\text{nanotube} + Li)$  is the energy of the final optimized configuration;  $[E(\text{nanotube}) + E(Li)]$  is the energy of the initial system, which corresponds to the nanotube alone with no interaction with the lithium atom plus the energy of the lithium atom alone. The magnitude of the adsorption energy of the lithium atom on the nanotube decreases when the lithium doping increases. The value for this energy is  $2.11$ ,  $1.65$ , and  $1.60 \text{ eV}$  for  $C_{64}Li$ ,  $C_8Li$ , and  $C_4Li$ , respectively. The distance from the adsorbed lithium atom to the center of the carbon hexagon of the nanotube is nearly the same in all three cases. The values for this distance in  $\text{\AA}$  are  $1.526$ ,  $1.532$ , and  $1.552$  for  $C_{64}Li$ ,  $C_8Li$ , and  $C_4Li$ , respectively. These results are consistent with reports from other authors [4, 9, 16, 19]. In Ref. [4] the value for the magnitude of the adsorption energy of one lithium atom on a  $(4, 4)$  carbon nanotube is  $1.09 \text{ eV}$ . In the same reference, the distance from the lithium atom to the center of the hexagon is  $1.75 \text{ \AA}$ . In Ref. [9] the magnitude of the adsorption energy is  $2.04 \text{ eV/Li}$ ; the distance from the Li atom to the center of the hexagon is  $1.6 \text{ \AA}$ . These results are for a  $(10, 0)$  nanotube. In Ref. [16] the reported magnitude of

the adsorption energy is 1.71 eV/Li and the distance from the lithium atom to the center of the hexagon is 1.79 Å. In this reference, an armchair (5, 5) nanotube was considered. In Ref. [19] these values are 1.70 eV/Li and 2.10 Å, respectively. These values are for an (8, 0) nanotube.

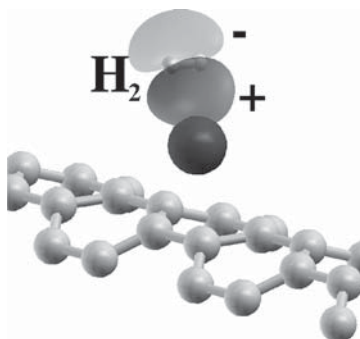
We tried to have larger lithium doping. Thus, we added lithium atoms to the system C<sub>4</sub>Li. We placed eight additional lithium atoms along each one of the empty rings of carbon. In this manner, we had one lithium atom above every carbon hexagon of the nanotube. This represents lithium doping of C<sub>8</sub>Li<sub>3</sub>. With this configuration, we found that some lithium atoms belonging to adjacent rings of carbon hexagons bind to their nearest lithium neighbors. Lithium chains are formed along the nanotube. In this way, the system becomes unstable. We found also that the lithium chains do not adsorb hydrogen molecules. Bearing this in mind, we made our decorations avoiding the binding of lithium atoms. We considered C<sub>4</sub>Li as the largest lithium doping on the nanotube.

On the other hand, from a Löwdin population analysis we found in all three cases that the lithium atom transfers electronic charge to the nanotube. This result is also consistent with the reports in Refs. [4, 9, 16, 19]. It occurs that the larger the lithium coverage of the nanotube the smaller the electronic charge transfer from the Li atom to the nanotube. This fact explains the decrease on the lithium adsorption energy when the lithium coverage is increased. In this manner, the lithium atom has a positive net charge. This charge is +0.57, +0.39, and +0.27 for C<sub>64</sub>Li, C<sub>8</sub>Li, and C<sub>4</sub>Li, respectively.

Then, we started to explore the capacity of isolated decorated nanotubes to adsorb hydrogen molecules. The (8, 0) single-walled nanotube has 64 C atoms. We started with C<sub>64</sub>Li. By optimization, we found that up to three hydrogen molecules are adsorbed around the Li atom. This means 0.77 wt.% hydrogen. The adsorption energy is 0.224 eV/H<sub>2</sub>. The average distance Li–H<sub>2</sub> is 2.06 Å (Fig. 2). These results are similar to those reported in Refs. [6, 9]. We also calculated the adsorption energy of one hydrogen molecule



**Figure 2** Optimized configuration (using LDA) of a carbon nanotube with three hydrogen molecules around an adsorbed Li atom.



**Figure 3** Charge-density difference for the adsorption of H<sub>2</sub> on a Li-doped nanotube.

on a pristine (8, 0) single-walled carbon nanotube. We obtained 0.087 eV; this result agrees with experimental results reported in Refs. [5, 24]. From these results, clearly the adsorbed lithium atom favors the hydrogen adsorption. This happens because of the electronic charge transfer from the lithium atom to the carbon atoms of the nanotube that induces a strong polarization on the hydrogen molecule as shown in Fig. 3, where two surfaces are shown. One corresponds to  $\Delta\rho = -0.007 e\text{\AA}^3$  (which is shown in light gray). The second corresponds to  $\Delta\rho = +0.007 e\text{\AA}^3$  (which is shown in dark gray), where  $\Delta\rho = \rho(\text{nanotube} + \text{Li} + \text{H}_2) - \rho(\text{nanotube} + \text{Li}) - \rho(\text{H}_2)$  and  $e$  is the electronic density.

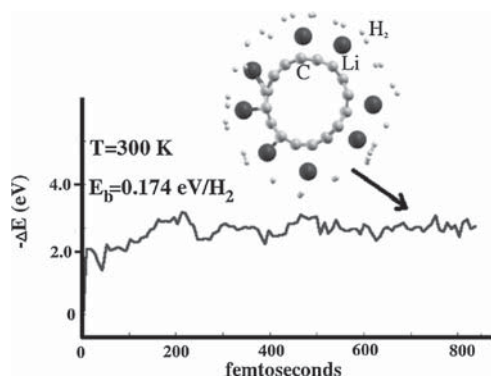
Afterwards, the hydrogen adsorption was studied for C<sub>8</sub>Li. By optimization we found again that up to three hydrogen molecules are adsorbed around the lithium atom. This means 5.5 wt.% hydrogen. The adsorption energy is 0.222 eV/H<sub>2</sub>, which is very similar to that of the case C<sub>64</sub>Li. Subsequently, we studied the hydrogen adsorption for the case C<sub>4</sub>Li with the same procedure. We found again that up to three hydrogen molecules are adsorbed around each lithium atom. This means 9.8 wt.% hydrogen. The adsorption energy for this case is 0.166 eV/H<sub>2</sub>. Notice that the magnitude of the adsorption energy is reduced by 25%. This is related to the fact that we have mentioned above that the larger the lithium coverage of the nanotube the smaller the electronic charge transfer from the lithium atom to the nanotube. From here, a weaker interaction with the hydrogen molecule is expected when the lithium coverage increases.

We define the adsorption energy as

$$E(\text{nanotube} + m\text{Li} + n\text{H}_2) - [E(\text{nanotube} + m\text{Li}) + nE(\text{H}_2)].$$

Here  $E(\text{nanotube} + m\text{Li} + n\text{H}_2)$  is the final state of the system with  $n$  molecules of H adsorbed around  $m$  atoms of lithium.  $E(\text{nanotube} + m\text{Li}) + nE(\text{H}_2)$  is the initial energy of the system, with no interaction between the hydrogen molecules and the system formed by the nanotube with the adsorbed lithium atoms.

We must mention that the size of the super cell we considered for our calculations was large enough to avoid

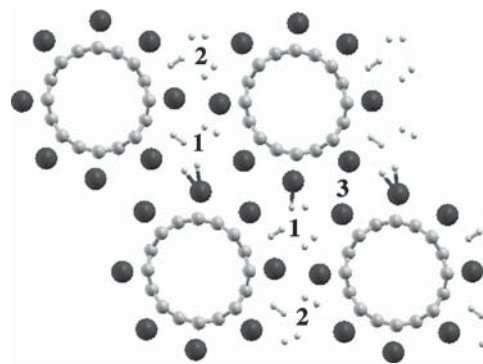


**Figure 4** Time evolution for a nanotube with a doping of  $C_4Li$ . The calculation was performed using LDA and MD with a time step of one femtosecond at 300 K and atmospheric pressure.

non-desired interactions between lithium atoms from adjacent nanotubes.

Thereafter, we studied the effect of temperature on each system. In this way, each system was allowed to follow an evolutionary process with MD to reach equilibrium. This was done for 300 K and atmospheric pressure, which in our calculations is equivalent to zero pressure. In order to have the system at the given temperature, we used the velocity rescaling method. The used time step was one femtosecond. At this temperature, only the nanotube with coverage  $C_{64}Li$  retains the three adsorbed hydrogen molecules. The system with coverage  $C_8Li$  desorbs some hydrogen and retains 3.7 wt.%. For the case  $C_4Li$ , we have that it retains 7.6 wt.% hydrogen. This latter figure is above the minimum required by the U.S. Department of Energy (DOE) for hydrogen storage capacity. In Fig. 4, we show the corresponding results for  $C_4Li$ . We show in this figure the evolution with time of the system energy until equilibrium is reached. Notice that this result is for an isolated decorated nanotube. For comparison, we applied MD to a pristine (8, 0) single-walled carbon nanotube under the same conditions and found that it retains no hydrogen molecules.

Subsequently, we considered a bundle of nanotubes where each one has lithium doping of  $C_4Li$ . First, we optimized this system at the ambient pressure. For this, we considered a variable unit cell of hexagonal shape. At each vertex of the unit cell, a nanotube was located. Periodic conditions were considered. The cut-off energy was 350 eV, and we took 68 points within the Monkhorst–Pack special  $k$  point Scheme [32]. The threshold energy convergence was 0.1 meV. We checked that all these values were sufficient for a good convergence in the numerical procedure. The optimized distance between the nanotubes is 12.2 Å, measured from the center of each one. In Fig. 5, we show the optimized system with the corresponding unit cell. From Löwdin population analysis, we found that the lithium atom has a net positive charge of +0.17. Note that the smallest electronic charge transfer from the lithium atom to the nanotube occurs within a bundle. The smallest value of the adsorption energy per hydrogen molecule occurs when we

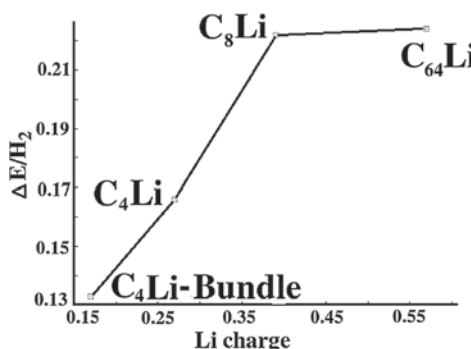


**Figure 5** Bundle of nanotubes, each one with coverage  $C_4Li$  and adsorbed hydrogen, at atmospheric pressure and 300 K.

have a bundle of nanotubes. Then, by optimization of the system at the atmospheric pressure, we found that up to three hydrogen molecules are adsorbed simultaneously in zones marked with numbers 1 and 2. No hydrogen molecules are adsorbed in the zone marked with number 3. The total adsorbed hydrogen is 2.7 wt.%. The adsorption energy is 0.133 eV/ $H_2$ . Afterwards, we studied the effect of temperature on this system. The system was allowed to follow an evolutionary process with MD to reach equilibrium at 300 K. The amount of adsorbed hydrogen at this temperature remains at 2.7 wt.%. This result is similar to the experimental result reported in Ref. [6]. Notice that, in contrast, the amount of adsorbed hydrogen in an isolated decorated nanotube is 7.6 wt.%.

In Fig. 6, we show the variation of the adsorption energy per molecule with the net charge of a lithium atom. We can see that the adsorption energy decreases when the net charge of a lithium atom decreases. The net charge of a lithium atom decreases when the lithium doping on the nanotube increases.

**4 Summary and conclusions** DFT and MD were used to study the variation of hydrogen adsorption with lithium coverage on (8, 0) single-walled carbon nanotubes. We considered atmospheric pressure and 300 K. We found that the lithium atom adsorbs above a hexagon and transfers



**Figure 6** Variation of the adsorption energy with the net charge of a Li atom for several values of Li doping.



electronic charge to the nanotube. In this way, the lithium atom has positive charge. When the lithium coverage of the nanotube is increased, the charge of the lithium atom decreases. This fact has an influence on the value of the hydrogen adsorption energy. In this way, when the lithium coverage of the nanotube increased the hydrogen adsorption energy decreased. The adsorption of molecular hydrogen increased when we increased the lithium doping. We found that the nanotube with the highest hydrogen storage capacity had the largest lithium doping ( $C_4Li$ ). This nanotube adsorbs 7.6 wt.% hydrogen at atmospheric pressure and 300 K.

The location of lithium atoms we have chosen over the nanotube is the most adequate to obtain the maximum hydrogen uptake of the system. Thus, our results may be considered as some kind of upper bound for the hydrogen adsorption on lithium-decorated single nanotubes.

We could find neither experimental nor theoretical works in the literature on the variation of the maximum capacity of hydrogen adsorption of these systems when the lithium doping is changed.

Experimentally, carbon nanotubes are in bundles. Thus, we calculated under the same conditions the hydrogen adsorption on a bundle of  $C_4Li$  nanotubes. We found that the hydrogen capacity is only 2.7 wt.%. This result is very similar to the maximum experimental value reported for hydrogen adsorption in Li-doped carbon nanotubes [6].

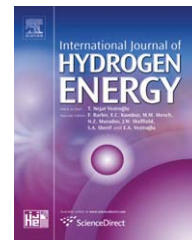
**Acknowledgements** We acknowledge Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México and partial financial support by grant IN-111807. We also thank Kan Balam Super-Computing Center for technical assistance.

## References

- [1] L. Schlappbach and A. Zuttel, *Nature* **414**, 353 (2001).
- [2] U.S. Department of Energy, DOE Hydrogen Program, Annual Program Report 2006.
- [3] M. C. Coelho, E. Titus, G. Cabral, V. Neto, J. C. Madaleno, Q. H. Fan, A. C. M. Sousa, and J. Gracio, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 4023 (2008).
- [4] I. Cabria, M. J. López, and J. A. Alonso, *J. Chem. Phys.* **123**, 204721 (2005).
- [5] P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, *Science* **285**, 91 (1999).
- [6] R. T. Yang, *Carbon* **38**, 623 (2000).
- [7] F. E. Pinkerton, B. G. Wicke, C. H. Olk, G. G. Tibbets, G. P. Meisner, M. S. Meyer, and J. F. Herbst, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9460 (2000).
- [8] S. Challet, P. Azais, R. J. Pellenq, O. Isnard, J. L. Soubeyroux, and L. Duclaux, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 541(2004).
- [9] J. H. Cho and C. R. Park, *Catal. Today* **120**, 407 (2007).
- [10] A. K. Sabir, W. Lu, C. Roland, and J. Bernholc, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 086226 (2007).
- [11] E. Rangel, G. Ruiz Chavarria, L. F. Magana, and J. S. Arellano, *Phys. Lett. A* **373**, 2588 (2009).
- [12] Z. Zhou, X. Gao, J. Yan, and D. Song, *Carbon* **44**, 939 (2006).
- [13] W. Q. Deng, X. Xu, and W. A. Goddard, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166103 (2004).
- [14] Z. H. Zhu, G. Q. Lu, and S. C. Smith, *Carbon* **42**, 2509 (2004).
- [15] I. Cabria, M. J. López, and J. A. Alonso, *J. Chem. Phys.* **128**, 144704 (2008).
- [16] E. C. Lee, Y. S. Kim, Y. G. Jin, and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **66**, 073415 (2002).
- [17] O. Maresca, R. J. M. Pellenq, F. Marinelli, and J. Conard, *J. Chem. Phys.* **121**, 12548 (2004).
- [18] N. Hu, X. Sun, and A. Hsu, *J. Chem. Phys.* **123**, 044708 (2005).
- [19] P. Dubot and P. Cenedese, *Phys. Rev. B* **63**, 241402 (2001).
- [20] R. J. M. Pellenq, F. Marinelli, J. D. Fuhr, F. F. Alonso, and K. Refson, *J. Chem. Phys.* **129**, 224701 (2008).
- [21] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [22] D. Marx and J. Hutte, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. NIC Series, Vol. 1, edited by J. Grotenndorst (John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000), p. 301.
- [23] P. Giannozzi, F. de Angelis, and R. Car, *J. Chem. Phys.* **120**, 5903 (2004).
- [24] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [25] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [26] Y. Okamoto and Y. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3470 (2001).
- [27] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, J. H. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [28] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [29] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [30] D. R. Lide (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, Boca Raton, FL, 2000).
- [31] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [32] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).

# APÉNDICE E

## **Artículo 2**

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

# Hydrogen adsorption around lithium atoms anchored on graphene vacancies

E. Rangel, J.M. Ramírez-Arellano, I. Carrillo, L.F. Magana\*

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

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 11 May 2011

Received in revised form

2 August 2011

Accepted 8 August 2011

Available online 1 September 2011

### Keywords:

Hydrogen storage

Graphene

Lithium

Vacancies

## ABSTRACT

Density functional theory and molecular dynamics were used to study the interaction of a lithium atom with a vacancy inside a graphene layer. It was found that the lithium atom is adsorbed on this vacancy, with a binding energy much larger than the lithium cohesive energy. Then, the adsorption of hydrogen molecules around lithium atoms was studied. We found that at 300 K and atmospheric pressure, this system could store up to 6.2 wt.% hydrogen, with average adsorption energy of 0.19 eV per molecule. Thus, this material satisfies the gravimetric capacity requirements for technological applications. A complete desorption of hydrogen occurs at 750 K. However, a multilayer of this system would be required for practical reasons. Under atmospheric pressure and at 300 K, we found that a system made of multiple layers of this material is stable. The storage capacity remained at 6.2 wt.%, but all adsorbed molecules were dissociated. The average adsorption energy becomes 0.875 eV/H.

Copyright © 2011, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

There has been recently considerable theoretical and experimental research focused on hydrogen storage in solids. In particular, in the last decade, several works approached the problem of hydrogen storage on graphene (see, for example [1–9]). These efforts are motivated by the goal of achieving hydrogen storage in a safe and efficient way as fuel aboard a vehicle. It is well established that for practical applications, it is required to have a hydrogen storage capacity of 6 wt. % or more [10].

On the other hand, the effect of vacancy defects in graphene on metal binding and hydrogen adsorption has been investigated. It is reported that the metal dispersion on the defective graphene is improved with respect to the dispersion on the pristine graphene. This occurs particularly for alkaline-earth metals. For atoms of these metals, the binding energy on

vacancy defects in graphene is much larger than the cohesive energy in the metal. The results of the investigation suggest that systems made of metal atoms on graphene vacancies can be active hydrogen adsorption sites to be utilized for hydrogen storage [6]. On the other hand, transition metals have a strong tendency to form clusters. This property of transition metals diminishes their hydrogen storage capability, and the dispersion of transition metals on graphene is difficult to obtain [6].

In this work, the interaction of a lithium atom with a graphene vacancy was studied. Then, the adsorption of hydrogen molecules around the lithium atom adsorbed on the graphene vacancy was investigated at the temperature of 300 K and at the atmospheric pressure. We started our calculations with a relatively low density of vacancies in graphene. First, one vacancy per seventeen carbon atoms with a lithium atom adsorbed on each vacancy,  $C_{17}Li$  was considered. Afterward,

\* Corresponding author. Tel.: +52 5556225122; fax: +52 5556225011.

E-mail address: [fernando@fisica.unam.mx](mailto:fernando@fisica.unam.mx) (L.F. Magana).



the number of vacancies with adsorbed lithium atoms was increased to the possible maximum, one vacancy per seven carbon atoms,  $C_7Li$ .

Thereafter, we studied under atmospheric pressure and 300 K a system made of multiple lithium-doped graphene layers with adsorbed hydrogen molecules.

## 2. Method

Density functional theory (DFT), with the local density approximation (LDA) [11], molecular dynamics (MD) [12,13], within the Born-Oppenheimer approximation, and the Quantum Espresso code [14] were used. For exchange-correlation energies, the Perdew-Zunger expression [15] was utilized. We made use of a norm conserving Troullier-Martins's pseudo potentials [16], in the fully separable form of Kleinman-Bylander [17], and considered for hydrogen as valence electronic states 1s, and for carbon we used  $2s^22p^2$ . In the case of lithium, we considered  $2s^1$ .

We used LDA because it has been shown with highly accurate quantum Monte Carlo calculations [18] that the adsorption of hydrogen on carbon nanotubes is more accurately described by LDA than the general gradient approximation (GGA) [19].

Non-relativistic, spin polarized and non-spin polarized calculations were performed. The results were the same for both spin polarized and non-polarized calculations. This fact implies that we have a non-magnetic system. The cut-off energy was 1360 eV, and we took 34 k points within the Monkhorst-Pack special k point scheme [27]. The threshold energy convergence was  $10^{-4}$  eV.

In order to validate our pseudo potentials, the following calculations were carried out. We calculated by energy minimization the length of the hydrogen molecule bond and obtained 0.766 Å. The corresponding experimental value is 0.742 Å [21]. In this manner, it was obtained for the length of the lithium bond 3.49 Å (the experimental value is 3.51 Å [21]) and for the cohesive energy, 1.9 eV (the experimental value is 1.63 [22]). Using the same approach we obtained for the carbon bond-length in graphite 1.408 Å, and for the interlaminal distance, 3.320 Å (the experimental values are 1.415 Å and 3.350 Å, respectively [21]).

Then, the interaction of a lithium atom with a graphene vacancy was studied. We started considering one vacancy per seventeen carbon atoms and one lithium atom. The system was represented with a hexagonal unit cell with  $a = b = 7.312$  Å and  $c = 20$  Å and periodic conditions. The magnitude of  $c$  was large enough to avoid non desired interactions among adjacent layers along this direction.

Thereafter, the number of vacancies with adsorbed lithium atoms was increased to one vacancy per seven carbon atoms ( $C_7Li$ ), which is the possible maximum. We used a new hexagonal unit cell with  $a = b = 4.87$  and  $c = 20$  Å.

For the definition of the adsorption energy of the lithium atom on the vacancy we used  $\Delta E = E[(\text{graphene} + Li)] - [E(\text{graphene}) + E(Li)]$ ; here  $E[(\text{graphene} + Li)]$  is the energy of the final optimized configuration;  $E(\text{graphene}) + E(Li)$  is the energy of the initial system, plus the energy of lithium alone with no interaction between them.

We used for the adsorption energy of hydrogen molecules:

$$\Delta E = E[(\text{graphene} + Li + nH_2)] - [E(\text{graphene} + Li) + E(nH_2)];$$

here  $n$  is the number of hydrogen molecules;  $E[(\text{graphene} + Li + nH_2)]$  is the energy of the final optimized configuration;  $E(\text{graphene} + Li) + E(nH_2)$  is the energy of the initial system, which is the lithium-doped graphene alone plus the energy of  $n$  hydrogen molecules alone with no interaction between them.

From the threshold energy convergence in the numerical calculation which we mentioned above ( $10^{-4}$  eV), the corresponding convergence value for the adsorption energy was around  $3.0 \times 10^{-4}$  eV.

## 3. Results and discussion

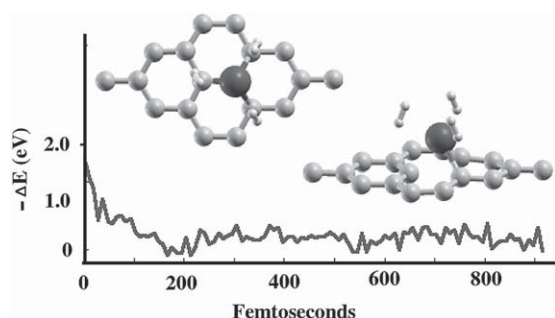
The system was optimized, and it was found that the lithium atom is adsorbed on the graphene vacancy. The graphene layer with the vacancy defect was slightly distorted by the adsorption of the lithium atom. The calculated value of the lithium-carbon distance is 2.09 Å.

We also calculated the binding energy of lithium on both pristine and defective graphene with a vacancy. The magnitude of the adsorption energy of the lithium atom on pristine graphene is 1.02 eV, and on defective graphene with a vacancy is 2.94 eV. On the other hand, our result for the lithium cohesive energy is 1.9 eV. It is worth mentioning that other authors, using LDA, obtained values around 2.0 eV for the lithium cohesive energy [23]. It is known that LDA over estimates the cohesive energy of lithium metal [23]. The experimental value is 1.63 eV [22]. Thus, the lithium binding energy to pristine graphene is smaller than its cohesive energy, which may result in lithium clustering on pristine graphene. Clearly, the vacancy increases the lithium binding energy to the system so significantly as to exceed the lithium cohesive energy. In this way, the lithium atoms can be dispersed on defective graphene layers with vacancies.

In the system  $C_{17}Li$ , there is an electronic charge transfer from the lithium atom to the carbon atoms. From a Löwdin population analysis, we found that the lithium atom has a net positive charge of +0.50. The nearest carbon atoms to the lithium atom present a net negative charge. This charge favors the interaction between the hydrogen molecules and the region of the graphene layer around the lithium atom. The illustration of electron density distribution for the doped graphene system is shown in the Fig. 2.

Then we started to explore the capacity of this system to adsorb hydrogen molecules. For one molecule, we obtained in our optimized calculation adsorption energy of 300 meV. On the other hand, our result for the adsorption energy of one hydrogen molecule on a pristine graphene layer is 84 meV, which is in good agreement with experimental [5,24,25] and theoretical results [2]. Clearly, the lithium atom anchored on the graphene vacancy favors the adsorption of the hydrogen molecule.

It is found that in the optimized system the single lithium atom anchored on the graphene vacancy can bind up to three hydrogen molecules (Fig. 1). The average adsorption energy is 0.286 eV/ $H_2$ . It is necessary to mention that the adsorption energy of hydrogen molecules is not linear. For the first

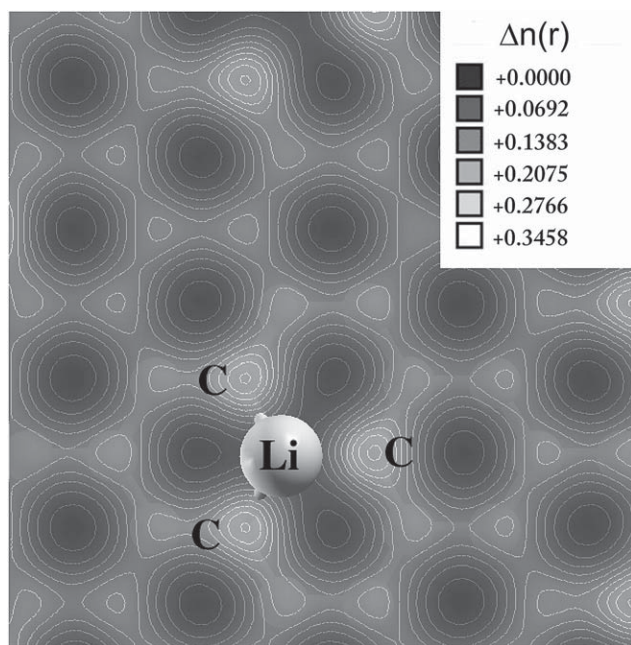


**Fig. 1** – Time evolution at 300 K and atmospheric pressure, of the system  $C_{17}Li$ . The initial state is the optimized system. The calculation was performed using LDA and MD with a time step of 1 fs. At the end, three hydrogen molecules remained adsorbed. We have 2.8 wt.% adsorbed hydrogen.

molecule, the adsorption energy is 0.300 eV, for the second: 0.396 eV, and for the third: 0.162 eV.

After, we allowed the system to follow an evolutionary process using molecular dynamics with a temperature of 300 K at the atmospheric pressure and a time step of 1 fs. In order to have the system at the given temperature, we used the velocity rescaling method. The three hydrogen molecules remained adsorbed in the system. The adsorption energy is 0.180 eV/ $H_2$ , and we have 2.8 wt.% adsorbed hydrogen.

Then, a larger lithium coverage ( $C_7Li$ ) was explored. The adsorption energy of the lithium atom on the graphene vacancy for this case is 2.93 eV, which is very similar to the case  $C_{17}Li$ . From a Löwdin population analysis, we found for this case that the lithium atom has a positive charge of +0.43, which is a bit smaller than for the previous case.



**Fig. 2** – Electron density distribution ( $e/u.a^3$ ) in the defective graphene layer with vacancies. The lithium coverage is  $C_{17}Li$ .

Afterward, we explored the capacity of this system to adsorb hydrogen molecules around each lithium atom. We found that this system adsorbs also three hydrogen molecules. This means 6.2 wt.% hydrogen with average adsorption energy of 0.289 eV/ $H_2$ . Again, the adsorption energy of hydrogen molecules is not linear. The adsorption energy for the first molecule is 0.330 eV, for the second: 0.350 eV, and for the third: 0.187 eV.

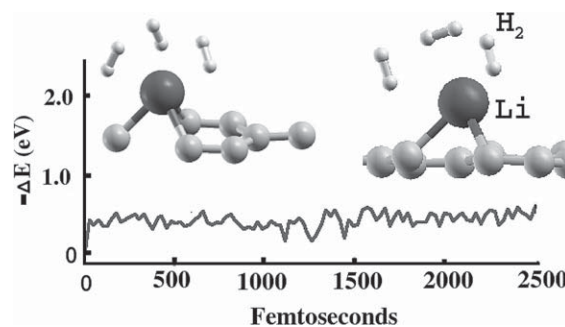
From above, we can see that the effect of the transformation from  $C_{17}Li$  to  $C_7Li$  implies changes on the magnitudes of the adsorption energies of each hydrogen molecule.

It is interesting to notice that the adsorption energy is very similar to the hydrogen adsorption energy of the  $C_{17}Li$  case, despite the decrement of charge transfer from the lithium atoms to graphene. This fact can be understood realizing that the density of lithium sites, which are attraction centres for the hydrogen molecules, is more than doubled when the lithium concentration is increased. Thus, the effect of charge transfer reduction is compensated. In this way, the total attractive force on the hydrogen molecule is slightly increased, and the resulting adsorption energy is a bit larger.

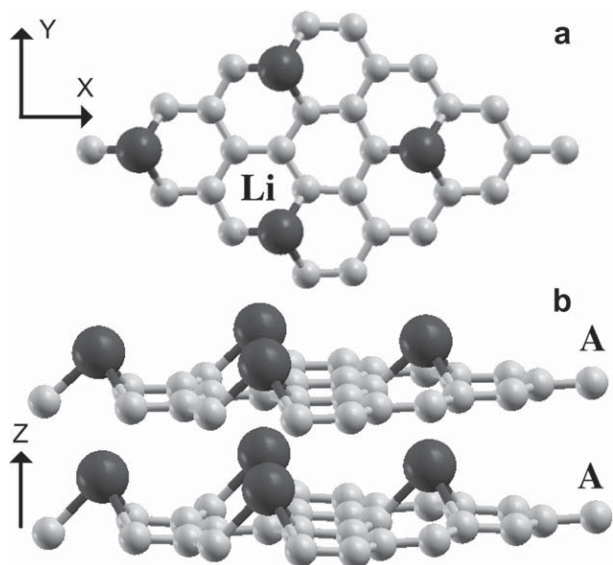
Then, we allowed the system to follow an evolutionary process using molecular dynamics with a temperature of 300 K and a time step of 1 fs as we show in the Fig. 3. The three hydrogen molecules remained adsorbed on the system with adsorption energy of 0.19 eV/ $H_2$ .

It is found that at 500 K only one hydrogen molecule remains clearly adsorbed in both  $C_{17}Li$  and  $C_7Li$ . Fig. 7 shows this desorption process for  $C_7Li$ . At around 750 K all hydrogen molecules are desorbed from both  $C_{17}Li$  and  $C_7Li$ .

Subsequently, a system made of  $C_7Li$  graphene multiple layers with adsorbed hydrogen molecules was studied. We considered two stacking sequences for the multilayer system. These are illustrated in Figs. 4 and 5. The equilibrium inter-layer distance is not the same for the two sequences. Let us call  $z_0$  the separation between two layers in the first sequence (see Fig. 4). In this way, if the coordinates of an atom on the first layer (A) are  $(x, y, z)$ , the coordinates for the equivalent atom on the next upper layer are  $(x, y, z + z_0)$ . We call this sequence AA. The stacking is built repeating this sequence along  $z$ . The stacking pattern will be AA...A. In the second



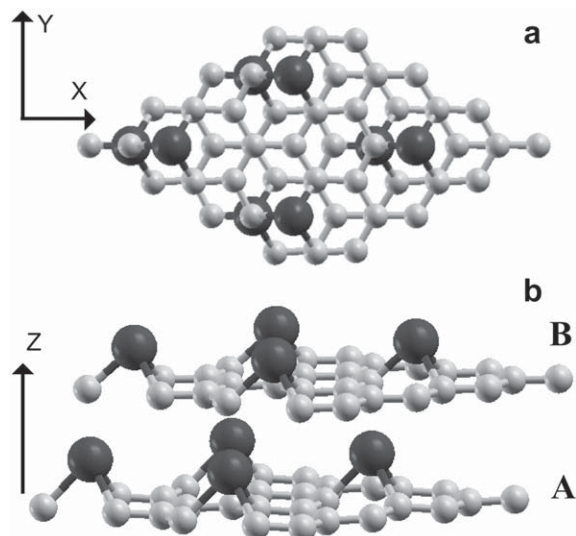
**Fig. 3** – Time evolution at 300 K and atmospheric pressure, of the system  $C_7Li$ . The initial state is the optimized system. The calculation was performed using LDA and MD with a time step of 1 fs. At the end three hydrogen molecules remained adsorbed. We have 6.2 wt.% adsorbed hydrogen.



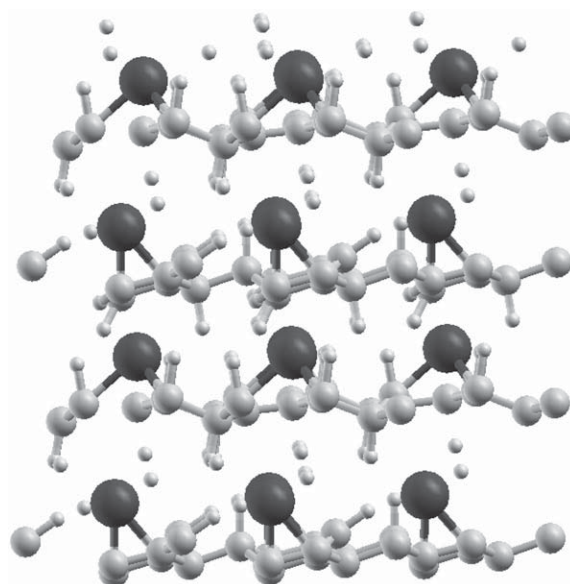
**Fig. 4 – First stacking sequence (AA) for the multilayer system. The lithium coverage is  $C_7Li$ . The upper part of this figure is the view of the stacking from above.**

sequence (see Fig. 5), let  $z_0$  be the separation between layers, and  $x_0$  the carbon–carbon bond length. In this way, if the coordinates of an atom on the first layer (A) are  $(x, y, z)$ , the coordinates for the equivalent atom on the next upper layer (B) are  $(x + x_0, y, z + z_0)$ . We call this sequence AB. The stacking is built repeating this sequence along  $z$ . The stacking pattern will be ABAB...AB.

First, the distance between two  $C_7Li$  layers was optimized at the atmospheric pressure. We performed this calculation with no hydrogen molecules. We considered the two different stacking sequences. For the first sequence, we obtained an equilibrium distance of 3.52 Å and for the second 3.67 Å. We also calculated the interlayer distance in pure graphite, and we obtained 3.32 Å. The corresponding experimental value is



**Fig. 5 – Second stacking sequence (AB) for the multilayer system. The lithium coverage is  $C_7Li$ . The upper part of this figure is the view of the stacking from above.**

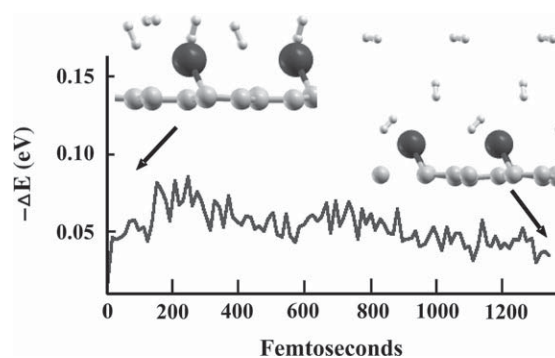


**Fig. 6 – Hydrogen adsorption for the second stacking (AB) sequence. The lithium coverage is  $C_7Li$ . We have 6.2 wt.% adsorbed hydrogen at the atmospheric pressure. All the hydrogen molecules are dissociated.**

3.35 Å [21]. We took 64 k points within the Monkhorst-Pack special k point scheme [20].

Then, we placed three hydrogen molecules around each anchored lithium atom, and optimized the system at the atmospheric pressure. This calculation was performed for the two stacking sequences. The multilayer system with the first stacking sequence does not retain any hydrogen molecules. The second one retains 6.2 wt.% hydrogen with all molecules dissociated (see Fig. 6) at 300 K. The hydrogen adsorption energy becomes 0.875 eV/atom. The process of desorption for this value of adsorption energy is difficult.

The results for hydrogen adsorption in the multilayer system are a consequence of changes on the charge transfer from the lithium atom to carbon atoms and on the reactivity of the layers. It is known [26,27] that a simple measure of the reactivity is the local density of states at the Fermi energy



**Fig. 7 – Time evolution at 500 K and atmospheric pressure, of the system  $C_7Li$ . The initial state is the equilibrium state at 300 K. Only one hydrogen molecule remains clearly adsorbed. The calculation was performed using LDA and MD with a time step of 1 fs.**



(LDOS( $E_F$ )). For comparison, we first calculated the value of LDOS( $E_F$ ) on a carbon atom for pristine graphene and we obtained 0.215/eV.

For the first stacking sequence, the charge transfer from the lithium atom to carbon atoms decreases from 0.43 for a single layer to 0.17 (−60%). The value of LDOS( $E_F$ ) on the lithium atom changes from 0.036/eV for the single layer to 0.041/eV (+13.9%). For carbon atoms the value of LDOS( $E_F$ ) goes from 0.238/eV for the single layer to 0.255/eV (+7%). Clearly, when we pass from the single layer to the first stacking sequence, there is a strong decrement on charge transfer from the lithium atoms to carbon atoms, and we have a small increment on the reactivity on the lithium atom and on the carbon atoms. As a consequence, no hydrogen molecules are retained.

In the case of the second stacking sequence, the charge transfer from the lithium atom to carbon atoms is 0.21 (−51% with respect to the single layer). On the lithium atom, the LDOS( $E_F$ ) changes to 0.053/eV (+47% with respect to the single layer). For carbon atoms, the value of LDOS( $E_F$ ) changes to 0.542/eV (+128% with respect to the single layer). Thus, when we go from the single layer to the second stacking sequence, there is a less severe decrement of charge transfer from the lithium atom to carbon atoms. The reactivity increases strongly (2.28 times) on carbon atoms, and it has a large increment on the lithium atom. The consequence is that all adsorbed hydrogen is retained but all molecules are dissociated. Thus, the use of multiple graphene layers with anchored lithium atoms on graphene vacancies is not adequate for the storage of molecular hydrogen.

Finally, we should mention that we also calculated the interaction of a hydrogen molecule with a graphene vacancy. We found that the hydrogen molecule is not adsorbed on the vacancy. This result is similar to the one in [28].

#### 4. Conclusion

It was found that a lithium atom is adsorbed on a graphene vacancy, with a binding energy much larger than the lithium cohesive energy. In this way, the lithium dispersion on the defective graphene is enhanced with respect to the dispersion on the pristine graphene. Then, we found that the lithium atoms anchored on the graphene vacancies at 300 K, and atmospheric pressure could store up to 6.2 wt.% hydrogen, with average adsorption energy of 0.19 eV per molecule. Thus, this material satisfies the gravimetric capacity requirements for technological applications. At around 750 K, all hydrogen molecules are desorbed. Under atmospheric pressure and at 300 K, we found that a system made of multiple layers of this material is stable. The storage capacity remained at 6.2 wt %, but all adsorbed molecules were dissociated. The adsorption energy becomes 0.875 eV/H.

#### Acknowledgment

We thank Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México,

partial financial support by Grant IN-100111 and we also thank Kan Balam Super-Computing center the technical assistance.

#### REFERENCES

- [1] Miura Y, Kasai H, Diño WA, Sugimoto T. Effective pathway for hydrogen atom adsorption on graphene. *J Phys Soc Jpn* 2003;72:995–7.
- [2] Arellano JS, Molina LM, Rubio A, Alonso JA. Density functional study of adsorption of molecular hydrogen on graphene layers. *J Chem Phys* 2000;112:8114–9.
- [3] Okamoto Y, Miyamoto Y. Ab initio investigation of physisorption of molecular hydrogen on planar and curved graphenes. *J Phys Chem B* 2001;105:3470–4.
- [4] Lai-Peng M, Zhong-Shuai W, Li J, Er-Dong W, Wen-Cai R, Hui-Ming C. Hydrogen adsorption behavior of graphene above critical temperature. *Int J Hydrogen Energ* 2009;34:2329–32.
- [5] Srinivas G, Zhu Y, Piner R, Skipper N, Ellerby M, Ruoff R. Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon* 2010;48:630–5.
- [6] Kim G, Jhi S, Lim S, Park N. Effect of vacancy defects in graphene on metal anchoring and hydrogen adsorption. *Appl Phys Lett* 2009;94:173102–3.
- [7] Ataca B, Aktürk E, Ciraci S. Hydrogen storage of calcium adsorbed on graphene: first-principles plane wave calculations. *Phys Rev B* 2009;79:41406–14.
- [8] Hong-Lae P, Sung-Chul Y, Yong-Chae C. Hydrogen adsorption on li metal in boron-substituted graphene: an ab initio approach. *Int J Hydrogen Energ* 2010;35:3583–7.
- [9] Sigal A, Rojas M, Leiva EPM. Interferents for hydrogen storage on a graphene sheet decorated with nickel: a DFT study. *Int J Hydrogen Energ* 2011;36:3537–46.
- [10] DOE hydrogen program, annual program report. U.S. Department of Energy; 2006.
- [11] Parr RG, Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford: Oxford University Press; 1989. pp. 76–77.
- [12] Marx D, Hutte J. Modern methods and algorithms of quantum chemistry. In: Grotendorst J, editor. NIC Series, vol. 1. Jülich: John von Neumann Institute for Computing; 2000. p. 301–449.
- [13] Giannozzi P, De Angelis F, Car RJ. First principles molecular dynamics with ultra soft pseudo potentials: parallel implementation and application to extended bioinorganic systems. *Chem Phys* 2004;120:5903–15.
- [14] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys Condens Matter* 2009;21:395502–19.
- [15] Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B* 1981;23:5048–79.
- [16] Troullier N, Martins JL. Efficient pseudo potentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B* 1991;43:1993–2006.
- [17] Gonze X, Kackell P, Scheffler M. Ghost states for separable, norm conserving, ab initio pseudo potentials. *Phys Rev B* 1990;41:12264–7.
- [18] Kim YH, Zhao YF, Williamson A, Heben MJ, Zhang SB. Nondissociative adsorption of H<sub>2</sub> molecules in light-element-doped fullerenes. *Phys Rev Lett* 2006;96:016102–4.
- [19] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B* 1992;46:6671–87.
- [20] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13:5188–92.

- [21] Lide DR, editor. Handbook of chemistry and physics. Boca Raton, FL: CRC; 2000. p. 9–16.
- [22] Kittel C. Introduction to solid state physics. New York: Wiley; 1986. p. 96.
- [23] Aydinol MK, Kohan AF, Ceder G, Cho K, Joannopoulos J. Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides. *Phys Rev B* 1997;56:1354–65.
- [24] Brown CM, Yildirim T, Newmann DA, Heben MJ, Dillon AC, Alleman JL, et al. Quantum rotation of hydrogen in single wall carbon nanotubes. *Chem Phys Lett* 2000;329:311–6.
- [25] Narehood DG, Pearce JV, Ecklund PC, Sokol PE, Lechner RE, Pieper J, et al. Diffusion of H<sub>2</sub> adsorbed on single walled carbon nanotubes. *Phys Rev B* 2003;67(2054):5–9.
- [26] Yang W, Parr RG. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc Natl Acad Sci USA* 1985;82:6723–6.
- [27] Hammer B, Norskov JK. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surf Sci* 1995;343:211–20.
- [28] Allouche A, Ferro Y. Dissociative adsorption of small molecules at vacancies on the graphite (0001) surface. *Carbon* 2006;44:3320–7.

# Bibliografía

- [1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56, 1991.
- [2] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446:60, 2007.
- [3] G. Delepierre, R. Mahfouz, F.J. Cadete Santos Aires, and J. Dijon. Green backlighting for tv liquid crystal display using carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.*, 108:044308, 2010.
- [4] A. Schindler, J. Brilla, N. Fruehauf, J.P. Novak, and Z. Yaniv. Solution-deposited carbon nanotube layers for flexible display applications. *Physica E*, 37:119, 2007.
- [5] L. Wang, H.W. Zhang, et al. Single-walled carbon nanotubes filled with bimetallic alloys: Structures and buckling behaviors. *J. Appl. Phys.*, 103:083519, 2008.
- [6] K. Kajiwara and Y. Saito. *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications*, page 577. Elsevier, 2006.
- [7] R.K. Pandyan et al. Hydrogen storage in MgH<sub>2</sub> coated single walled carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:3007, 2011.
- [8] S.Y. Lee and S.J. Park. Influence of CO<sub>2</sub> activation on hydrogen storage behaviors of platinum-loaded activated carbon nanotubes. *Journal of Solid State Chemistry*, 183:2951, 2010.
- [9] E. Liua et al. Enhanced electrochemical hydrogen storage capacity of multi-walled carbon nanotubes by TiO<sub>2</sub> decoration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:6739, 2011.
- [10] D. Silambarasana et al. Experimental investigation of hydrogen storage in single walled carbon nanotubes functionalized with borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:3574, 2011.
- [11] B. Assfour, S. Leoni, G. Seifert, and I.A. Baburin. Packings of carbon nanotubes—new materials for hydrogen storage. *Adv Mater.*, 23:1237, 2011.

- [12] K.S. Novoselov, A.K. Geim, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666, 2004.
- [13] A.K. Geim and K.S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6:183, 2007.
- [14] O. Vaughan. Graphene production: From nanotubes to nanoribbons. *Nature Nanotechnology*, 4:283, 2009.
- [15] E. Dervishi et al. Large-scale graphene production by RF-cCVD method. *Chem Commun (Camb)*, 27:4061, 2009.
- [16] D.R. Kauffman and A. Star. Graphene versus carbon nanotubes for chemical sensor and fuel cell applications. *Analyst*, 135:2790, 2010.
- [17] Neil W. Ashcroft, I. Mermin, and N. David. *Solid state physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [18] G. Garcia-Naumis. Premio nobel 2010: el descubrimiento del grafeno. *El Gluon*, 14:2, 2010.
- [19] G. Gumbs and D. Huang. Electronic and photonic properties of graphene layers and carbon nanoribbons. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368:5353, 2010.
- [20] M.J. Allen, V.C. Tung, and R.B. Kaner. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem Rev.*, 110:132, 2010.
- [21] A.C. Dale et al. An overview of graphene in energy production and storage applications. *Journal of Power Sources*, 196:4873, 2011.
- [22] S. Das Sarma, S. Adam, E. Hwang, and E. Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Reviews of Modern Physics*, 83:407, 2011.
- [23] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials*, 3:404, 2004.
- [24] C. R Dean et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotech*, 5:722, 2010.
- [25] J. Xue et al. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials*, 10:282, 2011.
- [26] Y. Sakai, T. Koretsune, and S. Saito. Electron structure and stability of layered superlattice composed of graphene and boron nitride monolayer. *Phys Rev B*, 83:205434, 2011.
- [27] W.Q. Han et al. Convert graphene sheets to boron nitride and boron nitride-carbon sheets via a carbon-substitution reaction. *App Phys Lett*, 98:203112, 2011.



- [28] K. Yuge. Phase stability of boron carbon nitride in a heterographene structure: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 79:144109, 2009.
- [29] Z.F. Zhou, I. Bello, M. K. Lei, et al. Synthesis and characterization of boron carbon nitride films by radio frequency magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 129:334, 2000.
- [30] C. Kimura et al. Atomic bonds in boron carbon nitride films synthesized by remote plasma-assisted chemical vapor deposition. *Diamond and related materials*, 18:478, 2009.
- [31] H.Y. Wu et al. Carbon doped nitride cages as competitive candidates for hydrogen storage materials. *Chemical Communications*, 46:883, 2010.
- [32] R. Chen et al. Arsenic (V) adsorption on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-coated boron nitride nanotubes. *Colloid Interface Sci*, 359:261, 2011.
- [33] H. Choi, Y. C. Park, Y. H. Kim, and Y. S. Lee. Ambient carbon dioxide capture by boron-rich boron nitride nanotube. *J. Am. Chem. Soc.*, 133:2084, 2011.
- [34] R. G. Parr and W. Yang. *Density Functional Theory of atoms and molecules*. Oxford Science Publications, 1989.
- [35] P. Hohenberg and W. W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [36] F. Nogueira, A. Castro, and M.A.L. Marques. *A Tutorial on Density Functional Theory*, pages 218–256. Springer, 2003.
- [37] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287, 1959.
- [38] D. Marx and J. Hutter. Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation. In J. Grotendorst, editor, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, NIC Series, pages 301–449. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000.
- [39] D. Sebastiani. *Development of a new ab initio approach for NMR chemical shifts in periodic systems*. Phd thesis, Universität Stuttgart, 2001.
- [40] Ira.N. Levine. *Química Cuántica*. Pearson Educación, 2001.
- [41] W. Jones and N. March. *Theoretical Solid State Physics*. Dover Publications Inc., 1973.
- [42] S. Ciraci, S. Dag, T. Yildirim, O. Gülseren, and R. T. Senger. Functionalized carbon nanotubes and device applications. *J. Phys.:Condens. Matter*, 16:R901, 2004.
- [43] C. Liu and C. Hui-Ming. Carbon nanotubes for clean energy applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38:R231, 2005.

- [44] A. Kokalj. *J. Mol. Graphics Modelling*, 17:176, 1999. Código de visualización xcrsden, disponible en <http://www.xcrsden.org/>.
- [45] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [46] P. A. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 26:376, 1930.
- [47] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.
- [48] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.
- [49] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [50] J. P. Perdew. In P. Ziesche and H. Eschrig, editors, *Electronic Structure of Solids '91*, page 11. Akademic Verlag, Berlin, 1991.
- [51] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 54:16533, 1996.
- [52] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1396, 1997.
- [53] John P. Perdew, Kieron Burke, A. Zupan, and K. Burke. Nonlocality of the density functional for exchange and correlation: Physical origins and chemical consequences. *J. Chem. Phys.*, 108:1522, 1998.
- [54] C. Ederer and R. Kovacik. Introduction to density functional theory. Lecture in PDF of the Trinity College Dublin - School of Physics, 2010.
- [55] Walter A. Harrison. *Pseudopotentials in the Theory of Metals*. W. A. Benjamin, Inc., 1966.
- [56] C. Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, 57:1169, 1940.
- [57] H. Hellman. A new approximation method in the problem of many electrons. *J Chem Phys*, 3:61, 1935.
- [58] B. J. Austin, V. Heine, and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 127:276, 1962.
- [59] M. H. Cohen and V. Heine. *Phys. Rev.*, 122:1821, 1961.
- [60] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425, 1982.

- [61] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, 26:4199, 1982.
- [62] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494, 1979.
- [63] N. Troullier and J. L. Martins. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Commun.*, 74:613, 1990.
- [64] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993, 1991.
- [65] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C*, 13:L189, 1980.
- [66] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892, 1990.
- [67] B. J. Alder and T.E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. *J. Chem. Phys.*, 31:459, 1959.
- [68] S.Ñosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52:255, 1984.
- [69] W.G.. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695, 1985.
- [70] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry : Theories and Models*. Wiley, England, second edition, 2004.
- [71] World Health Organization. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. Report on a WHO Working Group, January 2003.
- [72] Rising ozone levels pose challenge to u.s. soybean production, scientists say. World Wide Web electronic publication, 2003. <http://earthobservatory.nasa.gov/Newsroom/view.php?old=2003073015111>.
- [73] D. Goldberg and Y. Bando. Boron nitride nanotubes. In H. S. Nalwa, editor, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, pages 395–408. American Scientific Publishers, 2004.
- [74] M. Schwartz. *Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes*. CRC Press, 2002.
- [75] L. Song, L. Ci, H. Lu, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Letters*, 10:3209, 2010.
- [76] R. J. Baierle, P. Piquini, T. M. Schmidt, and A. Fazzio. Hydrogen adsorption on carbon-doped boron nitride nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 110:21184, 2006.
- [77] R. J. Baierle, T. M. Schmidt, and A. Fazzio. Adsorption of CO and NO molecules on carbon doped boron nitride nanotubes. *Solid State Commun.*, 142:49, 2007.

- [78] M.U. Kahaly and U.V. Waghmare. Electronic structure of carbon doped boron nitride nanotubes: a first-principles study. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8:4041, 2008.
- [79] M. Mirzaei. The carbon-doped (4,4) boron nitride nanotube: A computational nmr approach. *Physica E*, 41:883, 2009.
- [80] O.L. Krivanek, M.F. Chisholm, V. Nicolosi, et al. Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy. *Nature*, 464:571, 2010.
- [81] K.M. Bulanin, A.V. Alexeev, D.S. Bystrov, et al. Ir study of ozone adsorption on SiO<sub>2</sub>. *J Phys Chem B*, 98:5100, 1994.
- [82] K. M. Bulanin, J. C. Lavalley, and A. A. Tsyganenko. Infrared study of ozone adsorption on TiO<sub>2</sub> (anatase). *J. Phys. Chem.*, 99:10294, 1995.
- [83] K.M. Bulanin, J.C. Lavalley, and A.A. Tsyganenko. Infrared study of ozone adsorption on CaO. *J Phys Chem B*, 101:2917, 1997.
- [84] K.M. Bulanin, J.C. Lavalley, J. Lamotte, et al. Infrared study of ozone adsorption on CeO<sub>2</sub>. *J Phys Chem B*, 102:6809, 1998.
- [85] B. Akdim, T. Kar, et al. Density functional theory calculations of ozone adsorption on sidewall single-wall carbon nanotubes with stone-wales defects. *Chem. Phys. Lett.*, 445:281, 2007.
- [86] S. Picozzi, L. Lozzi, S. Santucci, et al. Ozone reactivity with carbon nanotubes: experimental and theoretical studies. *Sensors*, 1:436, 2003.
- [87] S. Picozzi, S. Santucci, L. Lozzi, et al. Ozone adsorption on carbon nanotubes: The role of stone-wales defects. *J. Chem. Phys.*, 120:7147, 2004.
- [88] S. Picozzi, S. Santucci, L. Lozzi, et al. Ozone adsorption on carbon nanotubes: ab initio calculations and experiments. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22:1466, 2004.
- [89] Pikulev. V. B. et al. Peculiarities of ozone adsorption on a porous silicon surface at low temperature. *Physica Status Solidi C*, 4:2116, 2007.
- [90] G. Lee, B. Lee, J. Kim, and K. Cho. Ozone adsorption on graphene: ab initio study and experimental validation. *J. Phys. Chem. C*, 113:14225, 2009.
- [91] Y.H. Zhang et al. Effectos of dopant and defect on the adsorption of carbon monoxide on fraphitic boron nitride sheet: A first-principles study. *Chem Phys Lett*, 484:266, 2010.
- [92] S. Nigam and C. Majumder. CO oxidation by BN-Fullerene cage: Effect of impurity in the chemical reactivity. *ACS Nano*, 2:1422, 2008.
- [93] R. S. Pease. An X-ray study of boron nitride. *Acta Crystallogr.*, 5:356, 1952.
- [94] D.R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*. CRC, Boca Raton, Fl., 2000.

- [95] T. Tanaka and Y. Morino. Coriolis interaction and anharmonic potential function of ozone from the microwave spectra in the excited vibrational states. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 33:538, 1970.
- [96] A. Görling. Density-functional theory for excited states. *Phys. Rev. A*, 54:3912, 1996.
- [97] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO MO molecular wave functions. *J. Chem. Phys.*, 23:1833, 1955.
- [98] L.S. Cusachs and P. Politzer. On the problem of defining the charge on an atom in a molecule. *Chem. Phys. Lett.*, 1:529, 1968.
- [99] P. O. Löwdin. On the nonorthogonality problem. *Adv. Quantum Chem.*, 5:185, 1970.
- [100] P. Gianozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J.Phys.:Condens.Matter*, 21:395502, 2009.