

DOI: 10.24275/uama.6738.9285

Universidad
Autónoma
Metropolitana
Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**



CBI DIVISIÓN DE
CIENCIAS BÁSICAS
E INGENIERÍA
UAM - Azcapotzalco

DIVISIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE UN
SISTEMA FORMADO POR *GRAFENO* +
SEMIFULLERENO (C_{30}) DECORADO CON DIFERENTES
METALES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

MÓNICA ARACELI CANALES LIZAOLA

DIRECTORES DE TESIS

DR. JUAN SALVADOR ARELLANO PERAZA

DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS

Ciudad de México, noviembre de 2022

Índice general

Agradecimientos	1
Resumen	2
Introducción	4
1. Estado de arte y antecedentes	7
1.1. Alótropos de Carbono	7
1.2. Estado del arte y antecedentes	9
2. Marco teórico	13
2.1. Teoría de la funcional de la Densidad (DFT)	13
2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	14
3. Sistemas de estudio y método computacional	19
3.1. Moléculas	19
3.2. Nanoestructuras de Carbono	20
3.3. Método Computacional.	21
3.3.1. Validación de los pseudopotenciales	21
3.4. Optimización de Grafeno+ $C_{30penta}$ y Grafeno+ C_{30hexa}	24
4. Estudio de las superficies dopadas con Litio, Titanio y Platino	29
4.1. Superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con los metales Li , Ti y Pt	29
4.1.1. Superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Litio (Li).	29
4.1.2. Superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Titanio (Ti).	32
4.1.3. Superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Platino (Pt).	36
4.2. Superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con los metales Li , Ti y Pt	39
4.2.1. Superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Litio (Li).	39
4.2.2. Superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Titanio (Ti).	42
4.2.3. Superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Platino (Pt).	45
5. Estudio de la adsorción de CO, CO_2, CH_4 y O_3	49
5.1. Resultados de la adsorción de las moléculas contaminantes en las superficies	49
5.1.1. Adsorción de CO , CO_2 , O_3 y CH_4 para la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$	49

5.1.2. Adsorción de CO, CO_2 , O_3 y CH_4 para la superficie de grafeno+ C_{30hexa} .	66
Conclusiones	85
Bibliografía	87

Agradecimientos

Agradezco a CONACYT por apoyar con la beca de doctorado, así como también a DGAPA-UNAM No. IN-111817, a la supercomputadora MIZTLI de la UNAM, al Instituto de Física de la UNAM, la supercomputadora YOLTLA de la UAM, a la supercomputadora ABACUS, del CINVESTAV y al departamento de Ciencias Básicas de la UAM-Azcapotzalco.

A mis asesores Luis Fernando Magaña y Juan Salvador Arellano por todo su apoyo y su infinita paciencia la cual hizo posible finalizar este trabajo. Muchas gracias.

A mis padres que siempre han estado a mi lado brindándome todo su apoyo y cariño incondicional.

Resumen

Utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y el formalismo del pseudopotencial, se realizaron cálculos computacionales ab initio para estudiar un sistema formado por un semifullereno (C_{30}) y una hoja de grafeno (5,5) con vacancias, así como también, predecir las propiedades catalíticas en la adsorción de moléculas contaminantes: CO , CO_2 , CH_4 y O_3 cuando el sistema es decorado con diferentes metales (Li , Ti y Pt). Se consideraron dos configuraciones para el sistema, el semifullereno interactuando con el grafeno con una base hexagonal y la otra con base pentagonal. Encontramos que en las dos configuraciones propuestas el semifullereno se adsorbe a la hoja de grafeno con vacancias. Además, en ambas configuraciones: *grafeno+ $C_{30penta}$* y *grafeno+ C_{30hexa}* , el semifullereno se pudo decorar con un átomo de los metales de Li , Ti y Pt . Así, obtuvimos diferentes superficies, las cuales están formadas por una hoja de grafeno y semifullereno decorado con un metal (*grafeno+ C_{30M}*), el metal funciona como catalizador en la adsorción de las diferentes moléculas contaminantes. Encontramos que la adsorción de las moléculas depende de la forma de la base del semifullereno y del metal. Tenemos que el CO se adsorbe cuando la superficie con base pentagonal está dopada con Ti y cuando la superficie base hexagonal está dopada con Pt . En ambos casos el CO se adsorbe sin disociación. El CO_2 se adsorbe en ambas superficies cuando están dopadas con Li , la adsorción también ocurre sin disociación de la molécula. El O_3 se adsorbe en todas las configuraciones de la superficie. Se observa que cuando la superficie está dopada con Pt ó Ti , el O_3 se disocia en un átomo de O y una molécula de O_2 . El CH_4 no se adsorbe en ningún caso.

Introducción

Si pensamos en las cantidades de gases contaminantes que se concentran en el medio ambiente, ya sean contaminantes primarios que son emitidos directamente al medio ambiente, como el CO o el CO_2 o secundarios que se producen a partir de los primarios por medio de una serie de reacciones fotoquímicas, como el ozono (O_3), observamos que han crecido notablemente debido a la actividad industrial y al uso de combustibles orgánicos, por lo que se vuelve un tema importante para el medio ambiente, controlar la presencia de estos gases en el aire. El ozono, por ejemplo, se ha convertido en la troposfera en un contaminante de primer orden y en el principal protagonista de la contaminación por smog fotoquímico. Además, participa en el calentamiento global del planeta como consecuencia de su contribución al denominado efecto invernadero.

Por otra parte, los avances computacionales han permitido el desarrollo de métodos analíticos modernos que han logrado mejorar la caracterización y modelado de diferentes materiales, haciendo una contribución significativa en el desarrollo de nuevos materiales y a la comprensión tanto de sus propiedades como de sus posibles aplicaciones. Entre las ventajas que encontramos en estos métodos está su bajo costo, en comparación con los métodos experimentales, su poder de predicción y la capacidad de obtener conclusiones que nos pueden dirigir a resultados útiles que pueden contribuir a la búsqueda de nuevos materiales y sistemas eficaces que den soluciones a los diferentes retos, por ejemplo, la contaminación ambiental. En este sentido, nuestro trabajo intenta contribuir a la solución de esta problemática, desarrollando propuestas de nuevos materiales nanométricos que ayuden a la disminución de la contaminación ambiental que es cada vez más urgente.

El objetivo principal de este trabajo es proponer el desarrollo de nuevos materiales capaces de adsorber moléculas contaminantes del aire. Nos centramos en el estudio de la adsorción de distintas moléculas contaminantes por la nueva generación de nanoestructuras de carbono (nanofibras, nanotubos, fullerenos, nano-conos, etc.). Es sabido, que estas estructuras tienen un gran potencial como posibles contenedores de diversos tipos de átomos y moléculas, debido a que presentan nuevas propiedades físicas y químicas, que podrían resultar en nuevas aplicaciones. En particular, nos centramos en el estudio de las propiedades y sus posibles aplicaciones, de sistemas formados por diferentes alótropos de carbono, como el grafeno y los fullerenos C_{60} , especialmente, decorándolos con metales como el titanio, litio y platino, en la adsorción de moléculas contaminantes como CO , CO_2 , O_3 y CH_4 .

Para ello, se utilizaron métodos computacionales ab initio, tomando como base la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT), a través de los códigos Quantum ESPRESSO, y la teoría de pseudopotenciales. Esta metodología permite obtener conclusiones y elaborar predicciones sobre distintos sistemas moleculares que nos puedan dirigir a resultados útiles y comprobables. Los

materiales basados en el fullereno han atraído un considerable interés desde el descubrimiento del C_{60} . El estudio de estos compuestos se centra tanto en su síntesis como en sus aplicaciones. Algunas de estas investigaciones han estado dirigidas a los fragmentos de fullerenos. Estos fragmentos presentan algunas de las propiedades físico-químicas exhibidas por los fullerenos y exhiben otras que son nuevas. De esta manera, podemos tener aplicaciones novedosas de ellas.

Por otro lado, tenemos al grafeno que es un material nanométrico bidimensional, obtenido en 2004 por exfoliación micromecánica del grafito. Es una hojuela casi plana con pequeñas ondulaciones, dando la apariencia de un panal de abejas, con una configuración atómica hexagonal con un grosor de un átomo de carbono (0.1 nm), y del cual se han realizado arduas investigaciones para producirlo a nivel industrial debido a las extraordinarias propiedades que exhibe, tales como: alta conductibilidad térmica y eléctrica, alta elasticidad, alta dureza, alta resistencia (el grafeno es aproximadamente 200 veces más resistente que el acero), además de ser un material prácticamente transparente. Una aplicación del grafeno consiste en utilizar su capacidad de absorber moléculas de gas de la atmósfera, con expectativas muy grandes en el área del control de la contaminación.

En este trabajo estudiamos principalmente las propiedades de adsorción de moléculas contaminantes en un sistema formado por un semi-fullereno, el cual está formado por 30 átomos de carbono, dopado con diferentes metales (Li , Ti y Pt) y anclado a una hoja de grafeno. Las estructuras propuestas se forman considerando dos tipos de semifullerenos, los cuales tienen como su base las dos caras que forman al fullereno: pentagonal y hexagonal. Estos fragmentos de fullereno ofrecen acceso tanto a su superficie cóncava como a la convexa, en contraste con los fullerenos que sólo tienen acceso a la parte convexa. Esto facilita la utilización de los semifullerenos como vehículos recolectores o removedores de diferentes agentes.

En el primer capítulo revisamos el estado de arte de las nuevas propuestas que se han desarrollado sobre superficies parecidas a la nuestra, y las posibles aplicaciones en la tecnología que se han estudiado para este tipo de superficies. Para estudiar las propiedades electrónicas y de adsorción de nuestro sistema necesitamos métodos que nos permitan estudiarlo a nivel cuántico, por lo que en el segundo capítulo se hace una breve introducción de la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT), así como también abordamos el concepto de adsorción. En este capítulo describimos el marco teórico en el que se basa nuestro trabajo. En el tercer capítulo presentamos las nanoestructuras de carbono de las cuales está formada la superficie propuesta para la adsorción de las diferentes moléculas contaminantes. En este capítulo también presentamos a las moléculas contaminantes. Además, presentamos el método computacional utilizado para las diferentes simulaciones. Por último, validamos los pseudopotenciales para cada uno de los sistemas que se estudiaron en este trabajo. En el cuarto presentamos los resultados obtenidos cuando las superficies que proponemos interactúan con los diferentes metales, en el quinto y último capítulo presentamos los resultados obtenidos para la interacción de la superficie dopada con litio, titanio y platino para la adsorción de las moléculas contaminantes. Finalmente presentamos las conclusiones de nuestro trabajo.

Capítulo 1

Estado de arte y antecedentes

Los nanomateriales son en general, el área de más rápido crecimiento en la ciencia e ingeniería en materiales. En particular los nanomateriales de carbono son muy prometedores debido a sus propiedades físicas, químicas y biológicas, mostrando una serie de propiedades únicas que les hace jugar un papel esencial en muchos sectores tanto científicos como industriales. En este capítulo comenzamos haciendo una breve descripción de las principales estructuras de carbono, centrándonos en los alótropos de carbono los cuales, por sus propiedades y su estructura, tienen un papel relevante en nuestra propuesta de superficie. Posteriormente, realizamos una revisión del estado del arte en torno a estas estructuras, mencionando las principales características y propiedades que han sido exploradas en los distintos trabajos de investigación y sus potenciales aplicaciones tecnológicas.

1.1. Alótropos de Carbono

El carbono es considerado un elemento sobresaliente de la tabla periódica, es el elemento base de todos los materiales orgánicos por lo que todas las formas de vida en la Tierra contienen este elemento. Además, dicho elemento puede formar varios compuestos y estructuras tanto a escala macroscópica como nanoscópica debido a la gran afinidad que presenta para enlazarse químicamente con otros átomos, incluyendo otros átomos de carbono. Esto se debe a que su configuración electrónica ($1s^2, 2s^2, 2p^2$) existe en tres diferentes hibridaciones: sp^1 , sp^2 y sp^3 . La diversidad de compuestos y estructuras que resultan al final, tienen una gran variedad de propiedades químicas, físicas y biológicas. Esto convierte al carbono en uno de los elementos más investigados en la ciencia e ingeniería de materiales.

Otra de las propiedades relevantes del carbono es la de formar distintos alótropos en estado sólido, estos consisten en distintos materiales que se crean a partir de los diferentes tipos de hibridación que toma este elemento. La hibridación del enlace de valencia determina las propiedades físicas y químicas de los alótropos del carbono. Por ejemplo, el fullereno ($0D$), los nanotubos de carbono ($1D$) y el grafeno ($2D$) están compuestos de átomos de carbono con hibridación sp^2 , mientras que el diamante ($3D$) tiene hibridación sp^3 [14, 19, 22].

Fullereno

Los fullerenos ocupan un lugar importante en el desarrollo de la ciencia de los nanomateriales, debido a que su descubrimiento dio lugar a un importante avance en el estudio de una gran diversidad de nuevas nanoestructuras derivadas del carbono.

El fullereno C_{60} es descubierto en 1985 durante los experimentos que dirigían Kroto, Curl y Smalley, que ayudarían a comprender los mecanismos por los cuales se forman las moléculas de carbono de cadena larga en el espacio. Observaron que al vaporizar el grafito mediante irradiación láser, se obtiene un grupo de moléculas notablemente estables las cuales constan de 60 átomos de carbono. La molécula C_{60} recibió el nombre de “Buckminsterfullereno” en honor al renombrado arquitecto Buckminster Fuller, quien diseñó las cúpulas geodésicas [26].

El buckyball o buckminsterfullereno es la molécula más abundante de la familia de los fullerenos, su estructura presenta una alta simetría y es notablemente estable debido a su gran energía de cohesión por átomo [9, pg. 60-63]. La estructura del buckyball tiene la forma de un icosaedro regular truncado con 20 caras hexagonales y 12 caras pentagonales, en cuyos vértices se encuentran localizados los 60 átomos de carbono. El fullereno C_{60} tiene dos tipos de enlaces $C - C$: los enlaces dobles (1.40 Å), que unen dos hexágonos [6,6] y los enlaces simples (1.46 Å), entre un hexágono y un pentágono [6,5]. Esta característica en la alternancia de los enlaces determina tanto sus propiedades electrónicas como la capacidad para formar enlaces intermoleculares.

Las diferentes propiedades y estructura única de los fullerenos permiten numerosas aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, en dispositivos optoelectrónicos, catálisis, biomedicina, superconductividad y otros más.

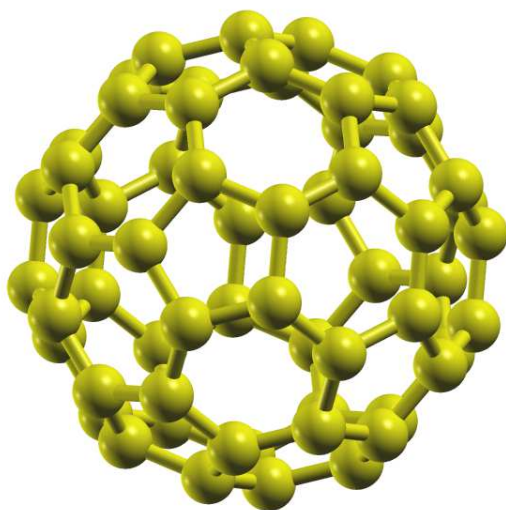


Figura 1.1: Fullereno, C_{60} .

Grafeno

Aunque el grafeno se conoce teóricamente desde principios de 1940, fue hasta el 2004 que Andre Gemi y Konstantin Noveslov, descubrieron que era posible obtener grafeno a partir de la exfoliación de grafito en láminas individuales. Esto se realizó mediante el método llamado exfoliación micromecánica, el cual consiste en la exfoliación de grafito con cinta adhesiva hasta lograr obtener una lámina traslúcida, la cual se vuelve visible en un microscopio óptico si se coloca encima de una lamina de *Si* sobre una capa de $300nm$ de SiO_2 [36].

Este alótropo de carbono presenta una estructura bidimensional ($2D$) donde los átomos de carbono se encuentran distribuidos en una red hexagonal, cada carbono presenta una hibridación sp^2 lo que le permite unirse a otros tres átomos en una estructura trigonal plana, la longitud de los enlaces $C - C$ es 1.42\AA .

Como resultado de su estructura, el grafeno presenta una serie de propiedades únicas que lo hacen atractivo para numerosas y diferentes aplicaciones tecnológicas. Algunas de sus propiedades más sobresalientes son: alta conductividad eléctrica y térmica, alta dureza, transparente y muy flexible, soporta la radiación ionizante, entre otras. Debido a la versatilidad en propiedades, presenta una extensa gama de aplicaciones entre las que destacan, la electrónica, nanomedicina, almacenamiento de información, optoelectrónica, baterías y biotecnología, solo por mencionar algunas [12].

Por otro lado, también nos interesan los avances que se han dado en los trabajos sobre la caracterización y síntesis de los “buckybowls”, hidrocarburos aromáticos en forma de canasta, los cuales tienen la capacidad de imitar algunas de las propiedades físico-químicas exhibidas por los fullerenos. En [42] describen la primera síntesis y caracterización de un hidrocarburo C_{30} , cuyo fragmento de carbono representa la mitad de la superficie de un fullereno C_{60} . A diferencia de los fullerenos, los buckybowls tienen tanto las superficies convexas y cóncavas de carbono insaturado y abiertas, lo que los hace únicos e interesantes para reacciones de unión a metal [11]. Los estudios se han centrado principalmente en los fragmentos más pequeños de C_{60} – fullereno, corannulene ($C_{20}H_{10}$) y sumanene ($C_{21}H_{12}$) los cuales representan una clase de hidrocarburos con potencial para aplicación de nuevos materiales [11]. En los últimos años encontramos distintas líneas de investigación que han tenido un rápido desarrollo y que son de nuestro interés, debido a que todas ellas nos permiten describir de manera general la superficie gráfica propuesta para el estudio de la adsorción de diferentes moléculas contaminantes, así como también la interacción de dicha superficie con los nuevos materiales que se han desarrollado.

1.2. Estado del arte y antecedentes

Los distintos avances que se han dado en la caracterización de nuevos nanomateriales basados en carbono han permitido el desarrollo de distintas propuestas, tanto experimentales como de modelación computacional, que permiten la unión de nuevos materiales a partir de los ya conocidos, obteniendo propiedades que lucen prometedores para distintas aplicaciones. Entre estos, la combinación de grafeno con fullereno, dos tipos de alótopos de carbono con estructuras y propiedades muy distintas, ha despertado el interés de la comunidad científica, sobre todo por la

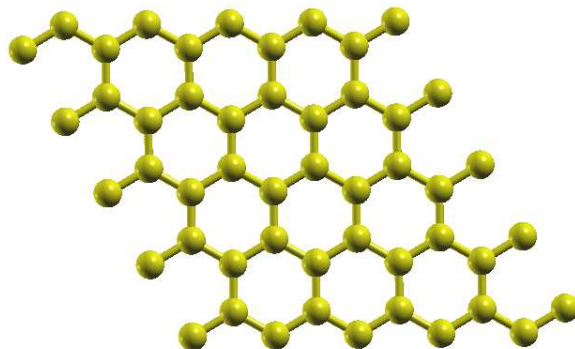


Figura 1.2: Grafeno

gran ventaja que implica la combinación de sus características geométricas y porque la incorporación del fullereno en materiales $2D$ como el grafeno, puede inducir nuevas propiedades como resultado de fuertes interacciones intermoleculares, ampliando de esta forma las posibilidades y funcionalidades de nuevos materiales [5, 30]. En este capítulo mencionamos algunos de estos trabajos que fortalecen la viabilidad de nuestra propuesta de estructura para la adsorción de moléculas contaminantes.

En el 2009 de forma experimental se sintetizó un material híbrido compuesto de una superficie de grafeno y estructuras C_{60} , cada una de estas unidas de forma covalente aproximadamente a cada 130 átomos de carbono del grafeno. Este material, no solo mostró la capacidad de aceptar electrones del C_{60} y una alta capacidad de transporte de electrones del grafeno convirtiéndolo en un material propicio para el uso en celdas solares, sino también la posibilidad de crear materiales compuestos de una superficie de grafeno con otras estructuras como los C_{60} [55]. Posteriormente, esta estructura híbrida fue colocada en una superficie de silicio de forma exitosa con potenciales aplicaciones en películas lubricantes [41], mientras que en otros casos incrementando la cantidad de estructuras de C_{60} se logró la fabricación de transistores de grafeno verticales que muestran un gran potencial en aplicaciones electrónicas [24].

Por su parte, la modelación computacional ha presentado avances en la caracterización de estos materiales híbridos, como por ejemplo el análisis de interacciones débiles entre una hoja de grafeno y fullerenos [46] o el estudio de nuevas estructuras híbridas de fullerenos con hojas de grafeno, donde los fullerenos se pueden encontrar sobre o inmersos en la hoja de grafeno, mostrando potencial uso en aplicaciones nanoelectrónicas [35]. Respecto a estas nanoestructuras híbridas, *grafeno* – C_{60} , se han realizado estudios DFT de su estructura atómica y electrónica, donde se consideran fullerenos completos y fragmentos de fullerenos C_{60} en interacción con una sola capa de grafeno. Mediante el método de Kohn-Sham y la aproximación de pseudopotenciales se ha estudiado el mecanismo de adsorción obteniendo resultados que muestran que dependiendo

la orientación de los fragmentos de fullerenos como la distancia de interacción respecto al plano de carbono sp^2 , dichos fragmentos pueden interactuar con el grafeno a través de mecanismos de fisorción, formar distintas estructuras metaestables o formar fullerenos cerrados debido a la formación de enlaces químicos que se integran a la capa de grafeno. Los cálculos además mostraron que el espectro de energía de estas estructuras difería significativamente de los espectros del grafeno puro y del C_{60} caracterizado por hibridación sp^2 y sp^3 [21]. La formación de estas nanoestructuras híbridas, grafeno fullerenos, también han sido respaldadas por estudios de simulación que contemplan técnicas de simulación de dinámica molecular los cuales han demostrado la formación de estos nanocompuestos abriendo la puerta a futuras aplicaciones biológicas y tecnológicas [8]. Un enfoque que luce con gran potencial de la combinación grafeno fullereno es el diseño de materiales a base de carbono que permitan la inserción de átomos de metal dentro de los fullerenos o fragmentos de éstos, que permitan el mejoramiento en gran medida de las funciones de dichos materiales [30].

En general, se ha observado que la decoración con metales de transición y el dopaje de nanoestructuras de carbono aumenta en gran medida sus propiedades de detección, lo que implica quimisorción en la mayoría de los casos, además muchos de los sistemas muestran un rendimiento cíclico de adsorción-desorción, que los convierte en buenos candidatos para dispositivos de detección. Al igual que con otras nanoestructuras de carbono, recientes estudios han demostrado que el dopaje o la decoración de fullerenos con metales de transición (TM) aumenta sus capacidades de adsorción. En esta dirección, encontramos trabajos que muestran que la combinación de *fullerenos*– C_{60} y óxidos metálicos (MOx) exhiben propiedades sinérgicas ventajosas para la detección de gases como el NO_2 y el CO , los resultados dejan claro que los complejos $MOx-C_{60}$ son adsorbentes mucho más fuertes para el NO_2 y el CO que solo el C_{60} [18]. Por su parte, un estudio DFT sistemático centrado en la decoración TM de un fullereno C_{60} , con $TM = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ y Zn , mostró que el fullereno C_{60} decorado con TM puede ser más sensible al CO y moléculas de NO que los fullerenos prístinos, lo que se refleja cualitativamente en los cambios en la estructura electrónica del sistema combinado [31]. Otro trabajo muestra que el dióxido de nitrógeno (NO_2) se puede adsorber en la superficie exterior de un fullereno C_{70} , cuando este último ha sido previamente dopado con iones TM como Cr^{2+} y Co^{2+} en un proceso inducido por porfirina etiquetado como *PIC70F*. Los cálculos de DFT sugieren que este fullereno tendría una buena detección selectiva de NO_2 en presencia de dióxido de azufre, mostrando también un tiempo de recuperación corto [1].

Otros compuestos, muestran propiedades de almacenamiento de H_2 , como la fullerida de platino $Pt-C_{60}$ [50] o el dopaje de fullerenos con titanio que muestra un aumento en la capacidad de almacenamiento de H_2 . Una forma de hacerlo es dopando sustitutivamente un fullereno C_{60} con un número creciente de átomos de Ti , de uno a seis. Cuando seis átomos de Ti están dopando fullerenos C_{60} de forma sustitutiva etiquetados como Ti_6C_{48} , el almacenamiento de hidrógeno puede ser de hasta 7.7% en peso [17]. También, los átomos de Co que forman grupos compactos en la superficie de un fullereno C_{60} , etiquetado como $C_{60}Co_n$, pueden quimisorber una molécula de H_2 , con diferentes características que se muestran para diferentes valores de n , que van de 1 a 8. Hasta trece moléculas de H_2 pueden ser adsorbidas [13].

Un enfoque diferente de dopar fullerenos es desde el interior, un ejemplo de esto son los metalofullerenos endoédricos (CEM). Estas estructuras se obtienen colocando una estructura de energía más baja de un grupo de metal dentro del fullereno y luego relajando el sistema. Cuando

se consideran los fullerenos C_{60} , los CEM obtenidos de esta manera se etiquetan como $Mn@C_{60}$ y pueden aumentar las actividades de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) del primero. Un estudio exhaustivo de DFT mostró que los campos electromagnéticos como $Mn_5@C_{60}$, $Cu_4@C_{60}$, $Co_2@C_{60}$ y $Ni_4@C_{60}$ tienen las mejores actividades de ORR, lo que a su vez podría ser útil para desarrollar dispositivos de detección capaces de detectar gases contaminantes [6].

Otros estudios computacionales, proponen nanoestructuras de carbono mixto, también dopadas con metales de transición, para las cuales se determina que los lugares más convenientes para dopar un buckyball, cubriendo las posibilidades de unión de diferentes cationes como Li^+ , Na^+ , K^+ y el ion de metal de transición Cu^+ , es a los lados cóncavos y convexos del cubo y los anillos de la llanta de buckyballs prototípicos [49]. En otros estudios, los autores han investigado el efecto catalítico de Ni , Fe y una aleación de $Fe-Ni$ en la síntesis de nanocarbón (CNO) que contienen metales y han estudiado sus propiedades electroquímicas de almacenamiento de hidrógeno. Descubrieron que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno electroquímico de los CNO es del orden de $Ni@CNOs > Fe_{0.64}Ni_{0.36}@CNOs > Fe_3C@CNOs$. Los $Ni@CNO$ tienen una capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno del 1.42%. Grandes cantidades de defectos, buena conductividad eléctrica y actividad electrocatalítica de las partículas de Ni son responsables de su excelente comportamiento electroquímico [53].

Finalmente, en una línea de investigación más cercana a este trabajo, donde se proponen sistemas grafeno fullerenos dopados para la adsorción de moléculas contaminantes los podemos encontrar en [3], el cual se centra en la unión grafeno-fullereno dopado para la adsorción y considera el dopaje de un semifullereno C_{30} con titanio para adsorber moléculas de CO y CO_2 . Con una exploración que involucró la teoría funcional de la densidad (DFT) y la dinámica molecular de los primeros principios (FPMD) a 300 K y presión atmosférica, encontraron que la adsorción más estable del átomo de titanio en C_{30} ocurre en la superficie cóncava de la molécula. Además, las moléculas consideradas son quimisorbidas, sin disociación. Las energías de adsorción dependen de la orientación inicial de las moléculas con respecto al TiC_{30} . De manera similar, utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT) se estudió la adsorción de una molécula de H_2 en un sistema formado por una capa de grafeno y un semifullereno dopado con Ti . Los cálculos señalaron que el semi-fullereno está unido a la capa de grafeno, con una de las caras hexagonales del primero orientada hacia el segundo. Además, el semi-fullereno quimisorbe el átomo de titanio. En el mismo trabajo, los autores estudiaron la interacción entre la molécula de hidrógeno y el sistema combinado, encontrando que el sistema puede adsorber la molécula de H_2 [4].

Capítulo 2

Marco teórico

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), permite obtener resultados muy precisos en el estudio de sistemas cuánticos de muchas partículas y proporciona una herramienta computacional muy práctica.

En éste capítulo presentamos algunos aspectos importantes del formalismo teórico de la teoría de la funcional de la densidad (DFT).

2.1. Teoría de la funcional de la Densidad (DFT)

El principio fundamental de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es que, cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas interactuando se puede ver como un funcional de la densidad electrónica del estado base. Los resultados de la teoría se encuentran en el trabajo de Hohenberg y Kohn.

La Teoría del Funcional de la Densidad se basa en dos teoremas que fueron demostrados por Hohenberg y Kohn, los cuales se mencionan a continuación.

Teorema I Para cualquier sistema de partículas que interactúan bajo la influencia de un potencial externo $V_{ext}(r)$, el potencial se determina de manera única, salvo por una constante aditiva, por medio de la densidad electrónica $n(r)$ del estado base.

Corolario I Puesto que el hamiltoniano está totalmente determinado, a excepción de un cambio constante de la energía, resulta que las funciones de onda están determinadas para todos los estados (estado base y estados excitados). Por lo tanto, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas en términos de la densidad del estado base.

Teorema II Es posible definir un funcional universal para la energía, en función de la densidad, el cual es válido para cualquier potencial externo. La energía del estado base del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad que minimiza el funcional es la densidad exacta del estado base.

Corolario II El funcional para la energía, por si solo, es suficiente para determinar la energía del estado base y la densidad exacta. En general, los estados excitados de los electrones deben ser determinados por otros medios.

2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

El enfoque de Kohn-Sham consiste en reemplazar el hamiltoniano del sistema electrónico original, por un hamiltoniano de un sistema auxiliar en donde los electrones no interactúan entre sí, el cual se puede resolver con mayor facilidad. Estas ecuaciones de partícula independiente para el sistema que no interactúa se considera soluble mediante métodos numéricos, en donde incluimos todos los términos de interacción en un funcional de intercambio-correlación.

$$H_{KS}^{\rho} \Psi_i^{\rho} = \nabla^2 + V_{KS}^{\rho}$$

La forma en que se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham se puede representar por medio del siguiente esquema (Ver Fig. 2.1)

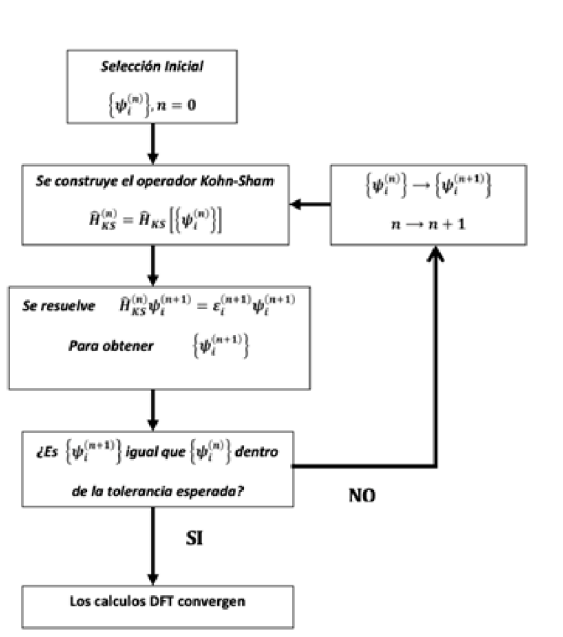


Figura 2.1: Esquema de la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Funcional de intercambio y correlación (LDA y GGA)

El método Kohn-Sham nos pide la forma explícita de la funcional E_{xc} , la cual contiene todos los efectos de intercambio y correlación. Se puede construir una funcional de intercambio y correlación muy precisa, usando el concepto de la aproximación local de la densidad que

encontramos en el gas uniforme de electrones, la cual es la base de casi todas las funcionales actuales. Hoy en día podemos encontrar varias aproximaciones para esta funcional de intercambio y correlación; nosotros sólo presentaremos las aproximaciones más sobresalientes (LDA y GGA).

La Aproximación de Densidad Local LDA

La Aproximación de Densidad Local (LDA) fue la primera propuesta de aproximación para la funcional E_{xc} la cual es formulada en el trabajo de Kohn-Sham, muestra pueden ser utilizadas en estudios de sistemas con densidad electrónica no uniforme (moléculas, sólidos, etc). Encontramos algunas desventajas en esta aproximación, como predice una energía de amarre más fuerte que la real, la predicciones de la brecha en semiconductores es en general más pequeña y no es muy precisa para tratar problemas donde tenemos interacciones de tipo de Van der Waals.

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(r) \epsilon_{xc} dr$$

La Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

Las funcionales de Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA) tienen una gran mejora sobre LDA para muchos casos, por lo que han sido ampliamente usados, las para mejorar los cálculos de DFT en diferentes sistemas. Definimos la funcional de manera general como una funcional que depende tanto de la densidad así como también de su gradiente espacial. Estas funcionales son mejores que las funcionales LDA para átomos y moléculas, ya que mejora las energías de enlace y mejora la descripción de los enlaces de hidrógeno, además predice el carácter ferromagnético del Fe .

$$E^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r))$$

Pseudopotenciales

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

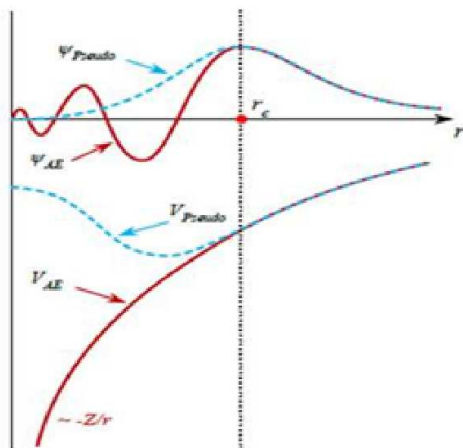


Figura 2.2: Teoría de pseudopotenciales.

Adsorción

La adsorción es el proceso mediante el cual un sólido es capaz de retener partículas en su superficie tras entrar en contacto con ésta. La cantidad central en cualquier descripción de la adsorción es la superficie de energía potencial (PES) del sistema. Esta corresponde a la energía del hiperplano sobre la configuración espacial de las coordenadas atómicas de los átomos involucrados. La PES da directamente la información acerca de las energías y los sitios de adsorción, la frecuencia vibracional de los adsorbatos, los caminos de reacción y la existencia de barreras para la adsorción, la difusión y las reacciones, es decir, ilustran la energía del proceso de adsorción. La adsorción se puede dar de dos formas: en una adsorción física o fisisorción o en una química o quimisorción (Ver Fig. 2.2). En la primera, interviene la fuerza de atracción de van der Waals y la fuerza de repulsión de Pauli, mientras que la segunda, corresponde a la creación de enlaces químicos entre el sustrato y adsorbato. Dicha interacción puede ser clasificada en enlace iónico, metálico o covalente.

En la fisisorción, la forma más débil de adsorción, no se establece un verdadero enlace químico entre la superficie y el adsorbato. La unión es más bien debida a las fuerzas de van der Waals. Aunque esta unión es por lo general débil ($0.1eV$), es de hecho crucial para la unión de una amplia gama de materiales. La interacción de van der Waals es puramente atractiva, sin embargo, más cerca de la superficie está la repulsión de Pauli, la cual es particularmente fuerte para átomos con capas de valencia completa. Por lo tanto, habría un equilibrio entre el corto alcance de la repulsión de Pauli y el largo alcance de la atracción de van der Waals y la interacción química.

En contraste con la fisisorción, en la quimisorción hay enlaces químicos reales, que causan una modificación de la estructura electrónica. Sin embargo, la estructura de bandas no es una herramienta conveniente para la discusión y análisis directo de la naturaleza de los enlaces químicos. A menudo, un análisis de la densidad local de estados, en particular la proyección de densidad de estados (PDOS), es más adecuada para analizar la naturaleza y la simetría de los

enlaces químicos entre el sustrato y adsorbato.

La estructura electrónica de ambos, tanto del sustrato como del adsorbato, es fuertemente perturbada por la interacción. Con el fin de obtener el cambio en la densidad de estados en la quimisorción, se realizan los cálculos completos de la estructura electrónica autoconsistente de la interacción del sistema. Sin embargo, para establecer tendencias cualitativas y el mecanismo básico, es a menudo muy útil describir un sistema complejo por un hamiltoniano con un número limitado de parámetros.

Capítulo 3

Sistemas de estudio y método computacional

En este capítulo presentamos las nanoestructuras de carbono que utilizamos para formar el sistema que dopamos con diferentes metales para el estudio de la adsorción de moléculas contaminantes.

3.1. Moléculas

Monóxido de Carbono (CO)

A la molécula de CO se le conoce como contaminante primario, ya que desencadena una serie de reacciones fotoquímicas que producen otros contaminantes, denominados secundarios. El CO , es producido principalmente por procesos naturales como la actividad volcánica, aunque su concentración en la atmósfera ha aumentado debido a la actividad humana. El CO podría contribuir al calentamiento global y al efecto invernadero. Forma también parte de la estructura del humo del tabaco.

Dióxido de Carbono (CO_2)

La molécula de CO_2 es un contaminante responsable de una parte del efecto invernadero que contribuye al calentamiento global. Al igual que al CO se le considera un contaminante primario. Las concentraciones de este gas en la atmósfera han crecido notablemente debido a la actividad industrial y al uso de combustibles fósiles, por lo que es importante controlar las emisiones de este gas en el aire.

Ozono (O_3)

El ozono es una molécula compuesta por tres átomos de oxígeno, la cual se ha convertido en la troposfera en un contaminante de primer orden. El ozono se forma por reacciones fotoquími-

cas en presencia de contaminantes precursores como óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles. Mientras que en la troposfera, el ozono evita el paso de la luz ultravioleta a la superficie terrestre, a nivel del suelo es considerado un contaminante del aire. El aumento de las concentraciones de ozono debido a la actividad industrial provoca que en la troposfera el ozono actúe como gas efecto invernadero. Es el principal protagonista de la contaminación por smog fotoquímico y participa con un porcentaje considerable en el calentamiento global del planeta.

Metano (CH_4)

El metano (CH_4) es un hidrocarburo alcano no polar que se presenta en forma de gas a temperatura y presión ordinarias. El metano es un hidrocarburo saturado donde cada uno de los átomos de hidrógeno está unido a un átomo de carbono a través de un enlace covalente. Constituye el 97 % del gas natural y es muy peligroso, ya que es fácilmente inflamable y explosivo. En la naturaleza se produce como producto final de la putrefacción anaeróbica de las plantas. El metano es un gas de efecto invernadero que contribuye al calentamiento global del planeta Tierra.

3.2. Nanoestructuras de Carbono

En este trabajo se proponemos una superficie compuesta por dos nanoestructuras de carbono: un semifullereno C_{30} y una hoja de grafeno (5,5) con 6 vacancias.

Semifullereno C_{30}

Los materiales basados en el fullereno han atraído un considerable interés desde el descubrimiento del C_{60} . El estudio de estos compuestos se centra tanto en su síntesis como en sus posibles aplicaciones. Algunos de estos estudios han sido dirigidos a investigar la derivación de los fragmentos de fullerenos, los cuales tienen la capacidad de imitar algunas de las propiedades físico-químicas exhibidas por los fullerenos y mostrar otras nuevas. El sistema que proponemos es la mitad de un fullereno C_{60} , en el cual consideramos dos diferentes geometrías del fullereno: uno con base pentagonal y otro con base hexagonal.

Grafeno

Este nanomaterial ha recibido una enorme atención de la comunidad científica desde su aparición, debido a la gran variedad de propiedades físico-químicas que exhibe. El grafeno presenta una estructura bidimensional constituido sólo por átomos de carbono distribuidos en una red hexagonal. Para nuestro estudio es necesario considerar el grafeno con 6 vacancias para que el semifullereno se puede adsorber sobre éste.

3.3. Método Computacional.

Para todos los cálculos que se realizaron en este trabajo utilizamos la aproximación GGA para las energías de intercambio y correlación, en la expresión de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), utilizando un pseudopotencial de conservación de norma tipo Martins-Troullier. Dependiendo de los recursos de computo disponibles, los cálculos fueron relajaciones estructurales, todos los cálculos son no-relativistas y sin espín polarizado. Todos los cálculos se realizaron con el paquete de códigos de Quantum ESPRESSO.

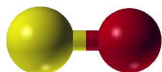
En todos los cálculos consideramos los estados electrónicos de valencia para el Carbono (C) $2s^2, 2p^2$; Litio (Li) $2s^1$; Titanio (Ti) $3d^7 4s^2$; Platino (Pt) $5d^9 6s^1$; Oxígeno (O) $2s^2 2p^4$; Hidrógeno (H) $1s^1$. La energía de corte para nuestra base de ondas planas fue de 80 Ry (aprox. 1100 eV) y el umbral de convergencia para la energía fue de 0.01 meV. La energía de adsorción está definida por

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

3.3.1. Validación de los pseudopotenciales

Primero realizamos una optimización geométrica para cada una de las nanoestructuras, metales y moléculas con el propósito de validar nuestros pseudopotenciales, comparando los resultados obtenidos con los experimentales.

Moléculas

Monóxido de Carbono (CO)

Distancia de enlace $C - O$ obtenida: 1.287 Å (PP's GGA).

Valor experimental: 1.299 Å.

Dióxido de Carbono (CO_2)

Obtuvimos que la distancia de enlace $O - C$ es de: 1.152 Å y 1.162 Å respectivamente.

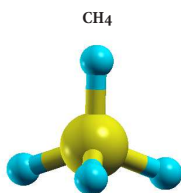
Su valor experimental es de 1.1630 Å (PP's GGA).

Ozono (O_3)

El ángulo que se obtuvo entre las moléculas de $O - C - O$ es de 179.96° y el valor experimental es de 180°.

Distancia de enlace $O - O$ obtenida: 1.271 Å y 1.276 Å (PP's GGA). Valor experimental: 1.278 Å.

Ángulo $O - O - O$: 118.635 Å (PP's GGA). Valor experimental: 116.78 Å.

Metano (CH_4)

Distancia de enlace promedio obtenida $C - O$: 1.087 Å (PP's GGA). Valor experimental: 1.09 Å.

Ángulo promedio $O - C - O$: 109.760°.

Valor experimental: 109.5°.

Optimización geométrica del semifullereno (C_{30})

Se realizó una relajación optimización del semifullereno considerando dos configuraciones como: semifullereno con base pentagonal $C_{30penta}$ y semifullereno con base hexagonal C_{30hexa} . En la figura se muestran las estructuras de cada configuración después de la optimización geométrica. En la Figura (a,b) se muestra la optimización del C_{30} con base pentagonal ($C_{30penta}$) y en (c,d) se muestra la optimización del C_{30} con base hexagonal (C_{30hexa}).

Tenemos que la longitud de los enlaces de $C - C$ para la estructura de $C_{30penta}$ en la base es de 1.444 Å, la longitud de los demás enlaces C-C es en promedio de 1.375 Å. Para la estructura

C_{30hexa} obtuvimos que la longitud de los enlaces $C - C$ en la base 1.485\AA y para los demás enlaces es de 1.436\AA . La longitud promedio de los enlaces del C_{60} es de 1.444\AA .

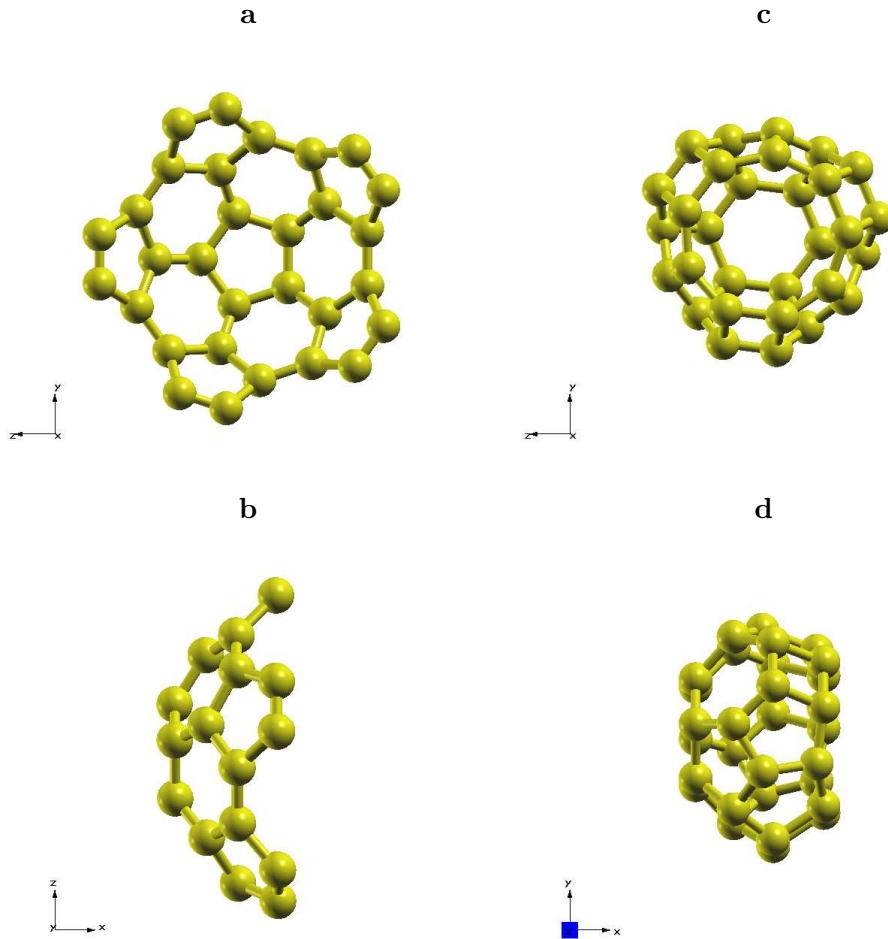


Figura 3.1: Las dos configuraciones propuestas para el semifullereno C_{30} después su optimización geométrica. Base pentagonal ($C_{30penta}$)(a,c) y base hexagonal (C_{30hexa}) (c,d), las cuales se consideran como la base de la superficie propuesta.

Optimización geométrica del grafeno (5,5) con 6 vacancias

Como se mencionó anteriormente para lograr la adsorción de los semifullerenos sobre la hoja de grafeno compuesta por 50 átomos necesitamos considerar a la hoja con 6 vacancias. Realizamos una optimización de la hoja de grafeno con 6 vacancias. Obtuvimos que la distancia de los enlaces $C - C$ alrededor de las vacancias sean diferentes que los enlaces que se encuentran

en el grafeno prístino, como se observa en la Figura 3.2. Las distancias de los enlaces de carbono alrededor de las vacancias son en promedio para las que se marcan con color rojo de 1.403 Å y para las marcadas en color azul de 1.452 Å, los demás enlaces en el grafeno son de 1.420 Å, del mismo tamaño que los del grafeno prístino.

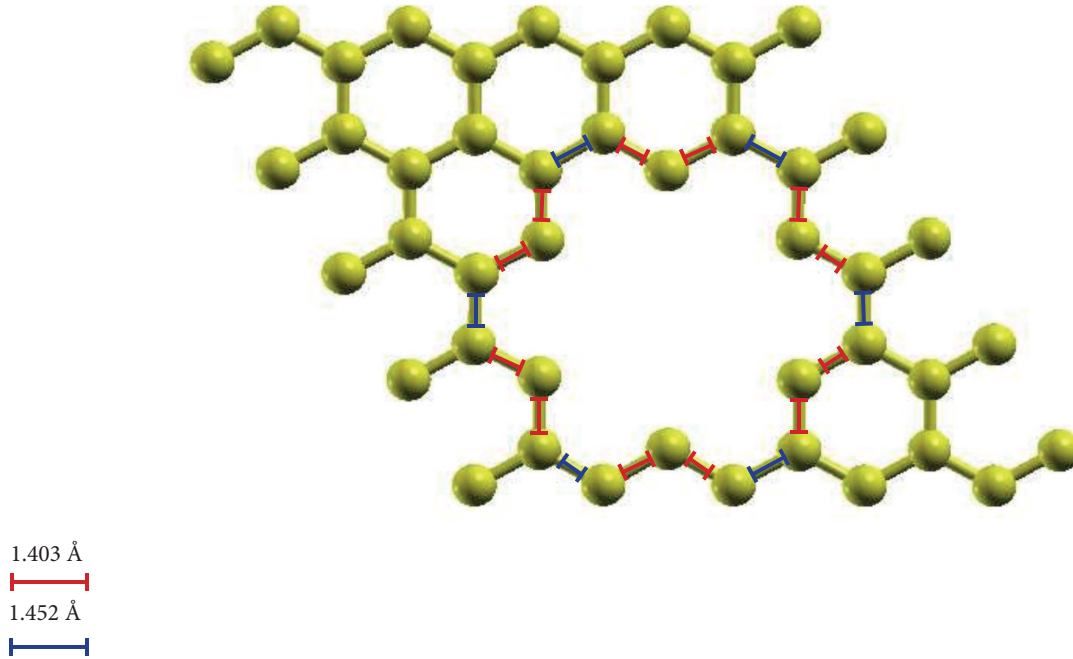


Figura 3.2: Optimización geométrica de la hoja de grafeno (5,5) con 6 vacancias. Las distancias de los enlaces de carbono alrededor de las vacancias se marcan con color rojo son de 1.403 Å y para las marcadas en color azul de 1.452 Å, los demás enlaces en el grafeno son de 1.420 Å.

3.4. Optimización de Grafeno+ C_{30pent} y Grafeno+ C_{30hex}

El sistema que proponemos es un sistema formado por un semifullereno (C_{30}) el cual interactúa con una hoja de grafeno (5,5) con 6 vacancias. Consideramos dos configuraciones del sistema : el semifullereno con base pentagonal y semifullereno con base hexagonal. Como resultado se obtuvo que ambas configuraciones del semifullereno interactúan fuertemente con la capa de grafeno (5,5).

La estabilidad de ambas se puede confirmar debido a los valores de la energía de adsorción del semifullereno en el grafeno: 15.29 eV y 16.41 eV, para la base pentagonal y la base hexagonal, respectivamente.

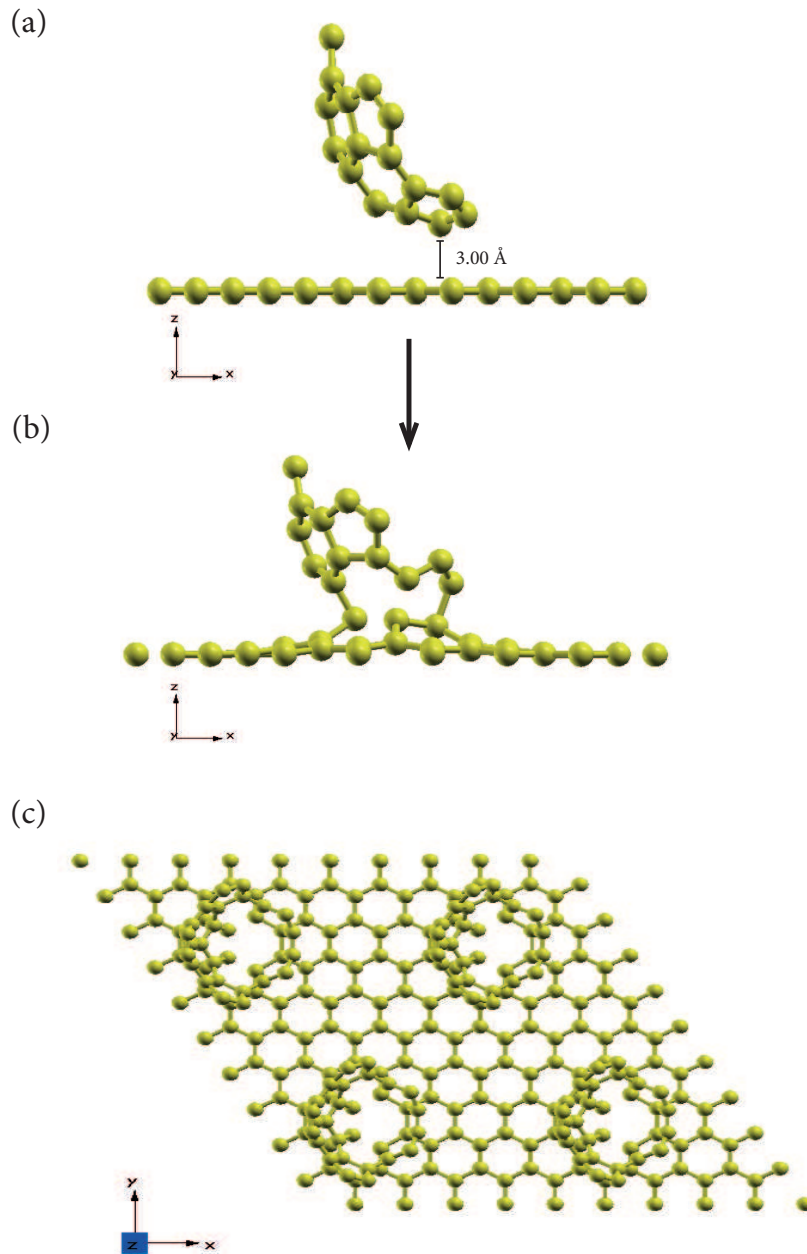
Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ 

Figura 3.3: Adsorción del semifullereno C_{30} con base pentagonal (grafeno+ $C_{30penta}$) en la hoja de grafeno con 6 vacancias. En la figura se muestra (a) la configuración del sistema inicial del sistema, (b) la configuración final de la superficie después de la adsorción.(c) Vista de cuatro celdas unitarias de la superficie.

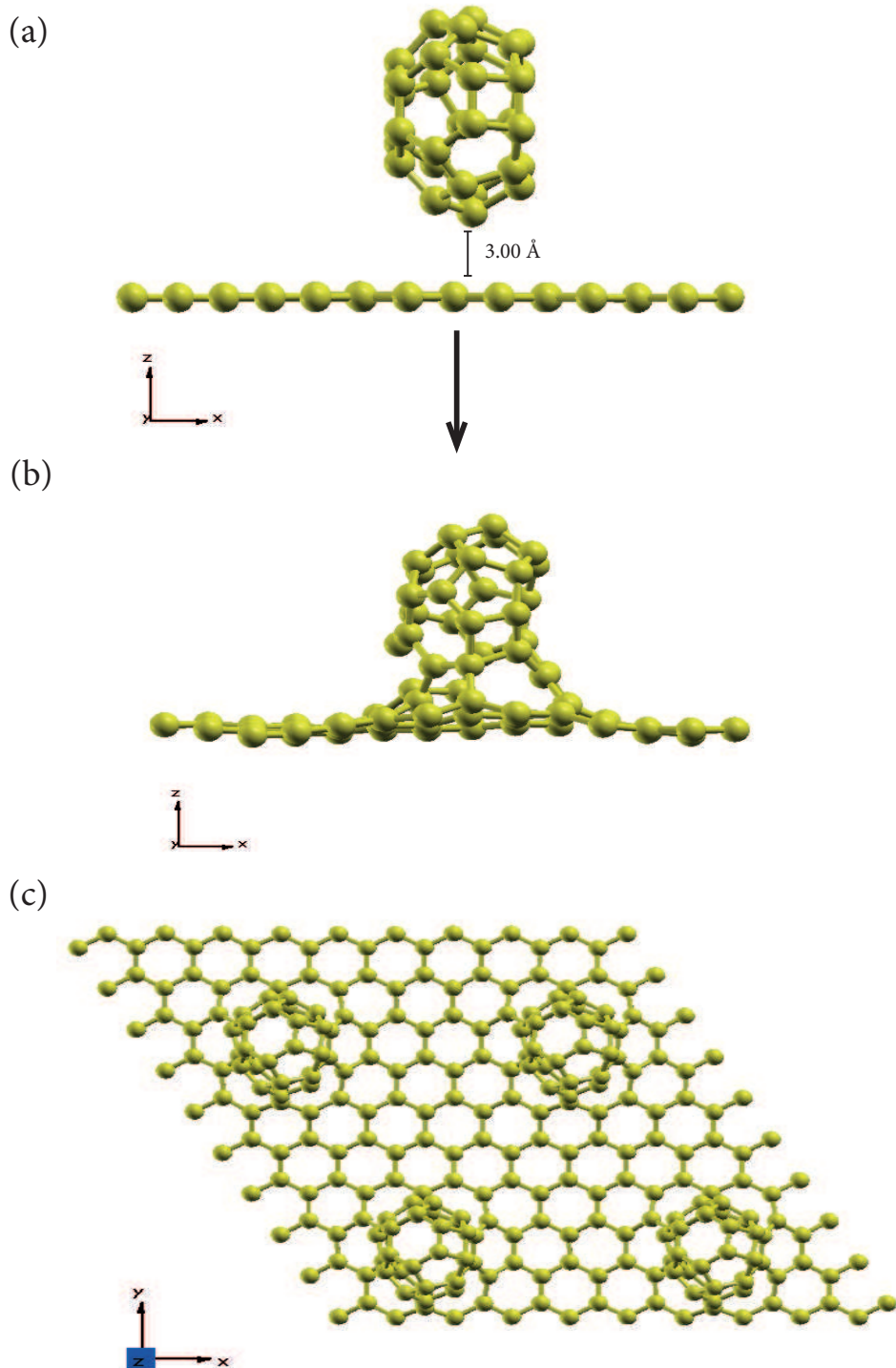
Superficie grafeno+ C_{30hexa} 

Figura 3.4: Adsorción del semifullereno C_{30} con base hexagonal (grafeno+ C_{30hexa}) en la hoja de grafeno con 6 vacancias. En la figura se muestra (a) la configuración del sistema inicial (b) la configuración final de la superficie después de la adsorción. (c) Vista de cuatro celdas unitarias de la superficie.

Capítulo 4

Estudio de las superficies dopadas con Litio, Titanio y Platino

Las superficies propuestas para este estudio forman diferentes sistemas cuando interaccionan con los átomos de *Li*, *Pt* y *Ti*. Estos sistemas los podemos considerar muy estables, debido a que en todas estas superficies los átomos considerados son quimisorbidos. A continuación se muestran los resultados obtenidos una vez que las superficies de carbono (pentagonal y hexagonal) se hicieron interaccionar con los diferentes metales: *Li*, *Pt* y *Ti*.

4.1. Superficie de grafeno+ C_{30pent} dopada con los metales *Li*, *Ti* y *Pt*.

A continuación mostramos los resultados obtenidos cuando hacemos interactuar los diferentes metales: *Li*, *Ti* y *Pt* con la superficie formada por grafeno y el semifullereno con base pentagonal.

4.1.1. Superficie de grafeno+ C_{30pent} dopada con un átomo de Litio (*Li*).

En la Figura 4.1 se muestra la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural de la superficie cuando ésta interactúa con el átomo de *Li*. Se consideró una configuración inicial en donde el átomo de litio se encuentra a una distancia inicial de 3.27 Å del plano definido por la apertura del semifullereno y a una distancia de 5.27 Å del grafeno. El átomo de litio queda ligado a un carbono del C_{30} , la longitud del enlace es de 2.06 Å, la distancia inicial entre el átomo de carbono y el *Li* es de 4.41 Å. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -3.686eV$, lo que nos indica una fuerte interacción con la superficie.

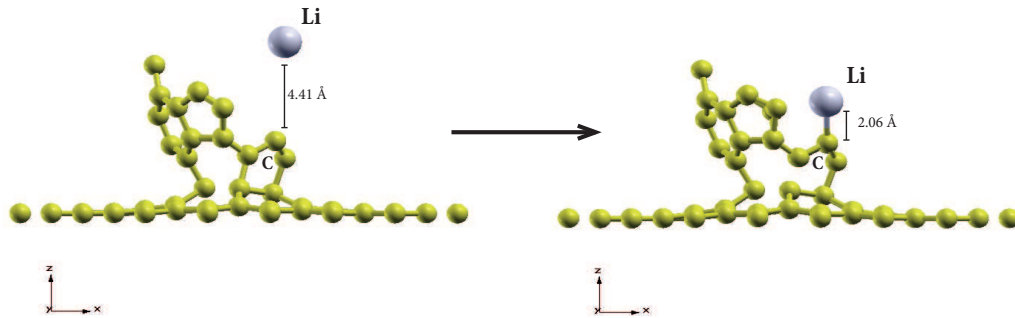


Figura 4.1: Celda unitaria de la superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Li . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural de la superficie grafeno+ $C_{30penta}$ interactuando con del átomo de Li . La energía de adsorción es de $E_{ads} = -3.686eV$.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ $C_{30penta}$ dopado con Li

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con el átomo de litio. Graficamos la PDOS y obtuvimos la carga de los átomos que se indican en la Figura 4.2. Para el caso del litio consideramos el orbital $2s$ y para el carbono de la superficie que se liga al litio el orbital $2p$.

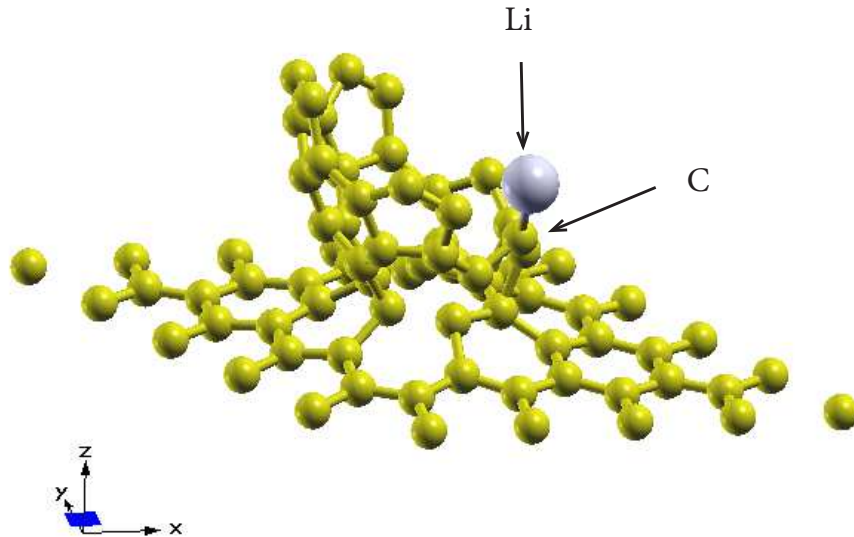


Figura 4.2: Superficie grafeno+C_{30penta} dopada con *Li*. Los átomos de *C* y *Li* que se consideraron para graficar la PDOS y obtener las cargas Löwdin.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación los estados del orbital *p* del carbono se encuentran distribuidos a lo largo de todo el intervalo de energía. La mayoría de los estados del orbital *s* del litio se encuentran principalmente alrededor de la energía de Fermi.

Después de la relajación estructural se observa una hibridación del orbital *s* del litio y *p* del carbono en un intervalo de energía entre $-3.5 eV$ y $-0.5 eV$, por debajo de la energía de Fermi y una hibridación más débil de los orbitales *s* y *p* alrededor de la energía de Fermi ($0 eV$). Además, hay un desplazamiento de la mayoría de los estados del orbital *s* del litio por arriba de la energía de Fermi, ver Figura 4.3.

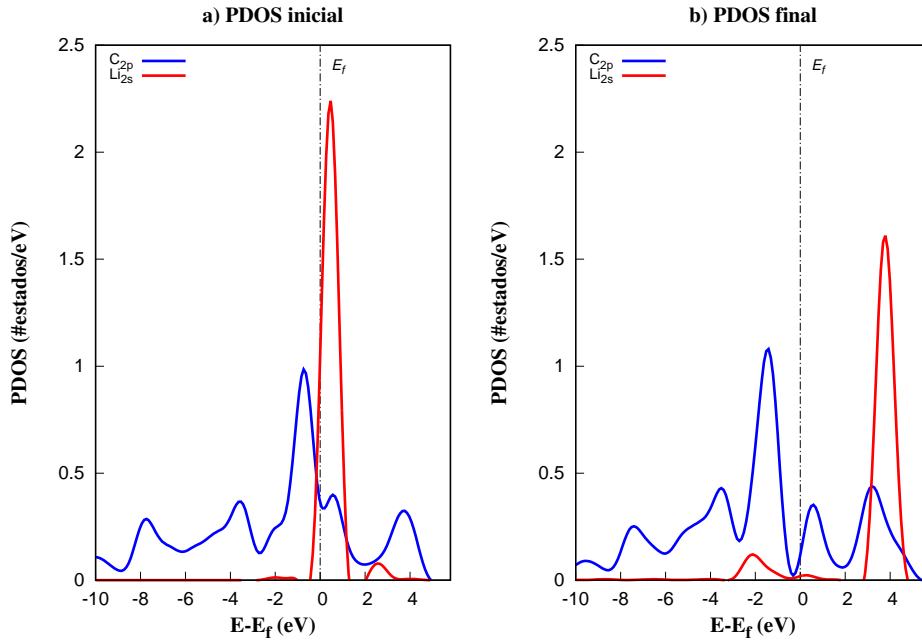


Figura 4.3: PDOS antes y después de la adsorción del átomo de Li sobre la superficie grafeno+ $C_{30penta}$. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial de la superficie grafeno+ $C_{30penta}$ y el átomo de litio. b) PDOS final de la superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con el átomo de litio.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 4.1 se muestran las cargas Löwdin (Q) antes y después de la adsorción del litio sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
C	3.9401 e	3.9396 e	-0.0005 e
Li	2.2615 e	2.2054 e	-0.0561 e

Tabla 4.1: Carga inicial y final (Q)

El átomo de Li transfiere 0.0561 e de carga a la superficie. El átomo de Li se quimisorbe en la superficie donde queda ligado a un átomo del $C_{30penta}$.

4.1.2. Superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Titanio (Ti)

4.1. SUPERFICIE DE GRAFENO+ $C_{30PENTA}$ DOPADA CON LOS METALES LI, TI Y PT.33

En la Figura 4.4 se muestra la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural de la superficie cuando ésta interactúa con el átomo de Ti . En la configuración el átomo de titanio (Ti) se encuentra a una distancia inicial del plano definido por la apertura del semifullereno de 3.34 Å y a una distancia del grafeno de 5.25 Å. La distancia inicial promedio entre los átomos de carbono y el Ti es de 4.77 Å, en la figura sólo indicamos la distancia al átomo de la superficie más cercano. El átomo de Ti se adsorbe sobre la superficie y queda ligado a 4 átomos del $C_{30penta}$. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -8.082 eV$, lo que implica que hay una fuerte interacción del átomo de Ti con la superficie.

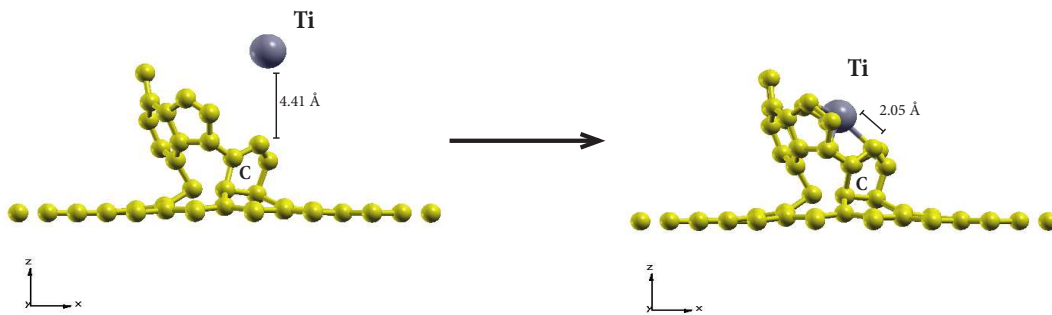


Figura 4.4: Celda unitaria de la superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Ti . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural de la superficie interactuando con el átomo de Ti . El átomo de Ti se adsorbe con una energía de adsorción de $E_{ads} = -8.082 eV$.

PDOS Y Cargas Löwdin del sistema Grafeno+ $C_{30penta}$ + Ti

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS) antes y después de la interacción de la superficie con el Ti , así como también las cargas Löwdin. Al igual que el estudio de la superficie dopada con litio, en el estudio de la superficie dopada con Ti , indicamos en la figura cuales son los átomos que tomamos en cuenta para graficar la PDOS. Para el caso del titanio se consideraron los orbitales $3d$ y $4s$, de la superficie consideramos los orbitales $2p$ de los átomos de carbono que quedan ligados al átomo de titanio, ver Figura 4.5.

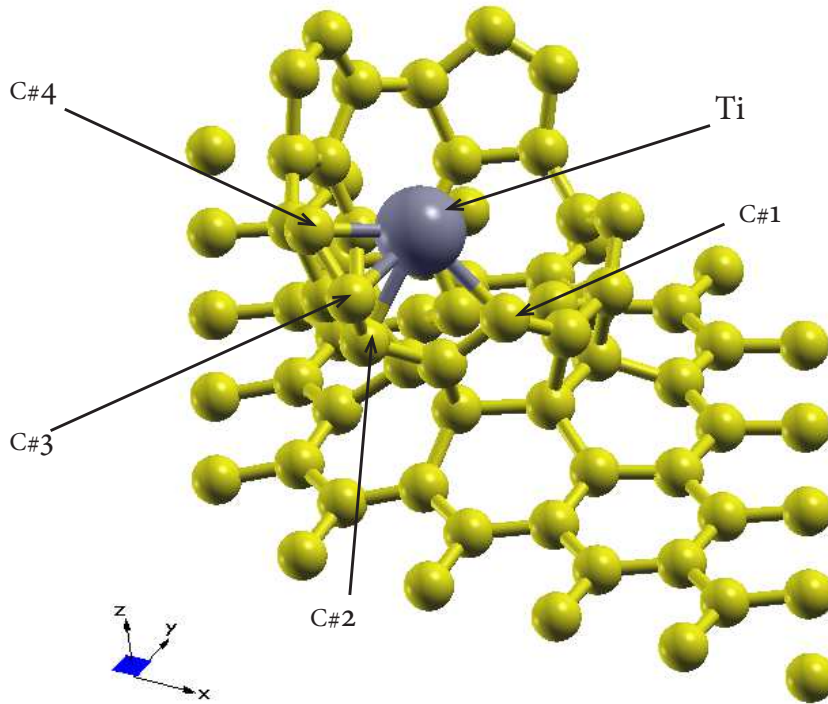


Figura 4.5: Superficie dopada con *Ti*. En la figura se indican los átomos de carbono que se consideran para graficar la PDOS y obtener las cargas Lówdin.

PDOS

Analizamos la PDOS antes y después de la relajación estructural. Antes de la relajación se observa que en el sistema hay una gran contribución de los orbitales *p* del carbono alrededor de la energía de Fermi. Los orbitales *s* y *d* del átomo de *Ti* se encuentran principalmente después de la energía de Fermi.

Después de la relajación estructural se observa que entre $-4 eV$ y $4 eV$ la hibridación de los orbitales *s* y *d* del *Ti* con los orbitales *p* de los carbonos con una mayor contribución del orbital del *C#1* y *C#2* antes de la energía de Fermi y en gran medida una contribución de los orbitales del *C#1* y *C#4* después de la energía de Fermi.

4.1. SUPERFICIE DE GRAFENO+C₃₀PENTA DOPADA CON LOS METALES LI, TI Y PT.35

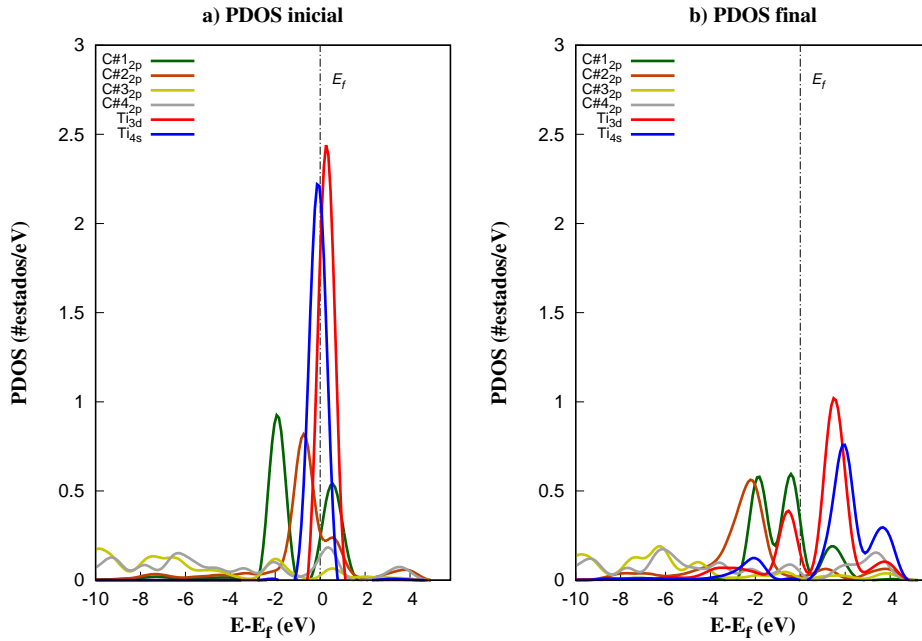


Figura 4.6: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción del átomo de *Ti* sobre la superficie grafeno+C_{30penta}. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial de la superficie base pentagonal y el átomo de titanio. b) PDOS final de la superficie grafeno+C_{30penta} y el *Ti* cuando se adsorbe en la superficie.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 4.2 se muestra las cargas Löwdin (Q) antes y después de la adsorción del titanio sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
C	3.9346 e	3.9034 e	-0.0312 e
C	3.9365 e	3.9909 e	0.0544 e
C	4.0060 e	4.0210 e	0.0150 e
C	3.9994 e	4.0646 e	0.0652 e
Ti	11.5558 e	10.9429 e	-0.6129 e

Tabla 4.2: Carga inicial y final (Q)

El átomo de titanio transfiere 0.6129 e de carga a la superficie, mientras algunos de los átomos de carbono con los que queda ligado el átomo de *Ti* ganan carga debido a esta interacción. El átomo de *Ti* se quimisorbe sobre la superficie, en donde queda ligado con varios átomos del semifullereno.

4.1.3. Superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Platino (Pt)

Se consideró una configuración inicial donde el átomo de platino (Pt) se encuentra a una distancia inicial del plano definido por la apertura del semifullereno de 3.36 \AA y a una distancia del grafeno de 5.24 \AA . La distancia inicial promedio entre los átomos de carbono y el Pt es de 4.60 \AA , en la Figura 4.7 sólo indicamos la distancia inicial al átomo de la superficie más cercano. El átomo de Pt se adsorbe sobre la superficie y queda ligado a 2 átomos del $C_{30penta}$. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -5.982 \text{ eV}$, lo que implica que hay una fuerte interacción del átomo de Pt con la superficie. En la Figura 4.7 se muestra la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural de la superficie interactuando con el átomo de Pt .

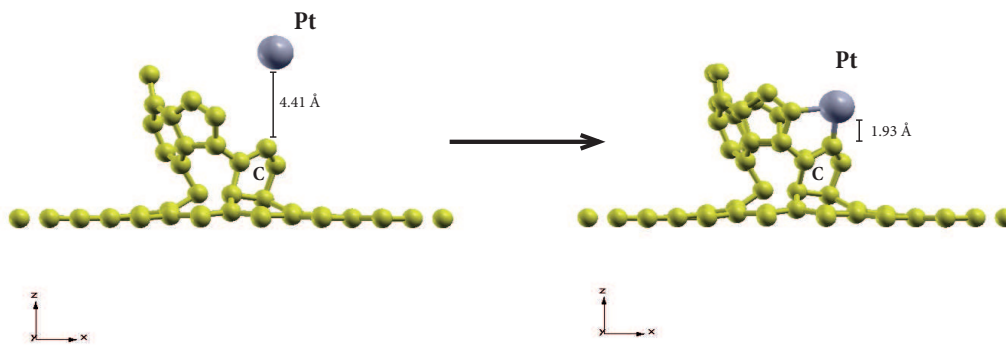


Figura 4.7: Gráfica de la relajación estructural del sistema grafeno+ $C_{30penta}$ dopado con un átomo de Platino. La grafica nos muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final del sistema. Encontramos que el átomo de Pt es adsorbido con una energía de adsorción de $E_{ads} = -5.982 \text{ eV}$.

PDOS Y Cargas Löwdin del sistema Grafeno+ $C_{30penta}$ +Pt

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con el átomo de platino. Graficamos la PDOS y obtuvimos las cargas Löwdin de los átomos que se indican en la Figura 4.8. Para el caso del átomo de platino consideramos los orbitales $3d$ y $4s$, de la superficie consideramos los orbitales $2p$ de los carbonos que se ligan con el átomo de Pt .

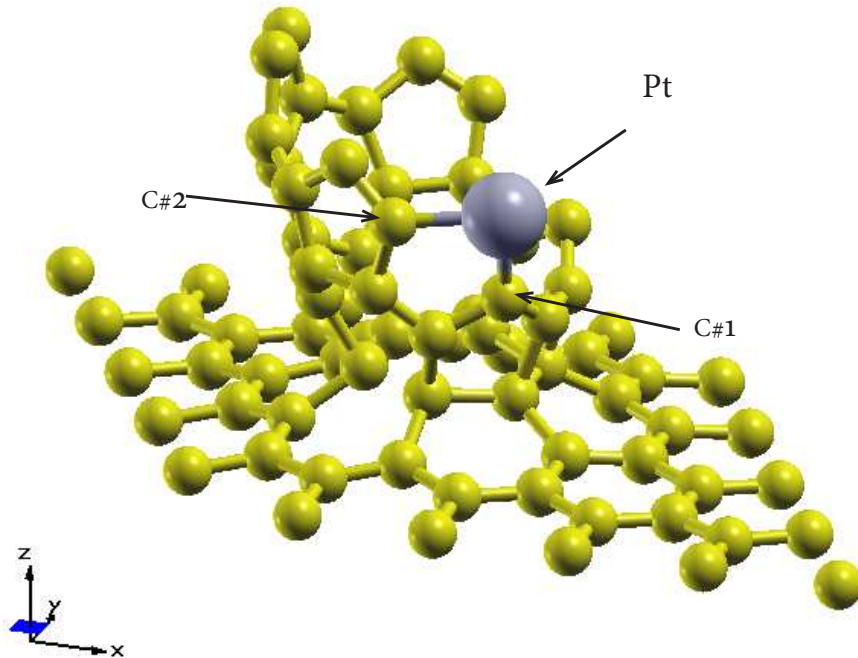


Figura 4.8: Superficie dopada con Pt. Átomos que se consideran para graficar la PDOS y obtener las cargas Löwdin.

PDOS

Analizamos la PDOS antes y después de la relajación estructural. Antes de la relajación se observa que los orbitales s y d del Pt se encuentran principalmente alrededor de la energía de Fermi. Los orbitales p de los carbonos se encuentran distribuidos a lo largo de todo el intervalo de energía, con una mayor contribución de los estados alrededor de la energía de Fermi. Después de la relajación estructural se observa que entre los intervalos de $-8eV$ y $-2eV$ y de $-1 eV$ y $3 eV$ hay una hibridación de los orbitales p del $C\#1$ con los orbitales d y s , con una menor contribución del orbital s . Alrededor de el valor de $-2 eV$ también se observa del una hibridación débil de los orbitales d y s del Pt con el orbital p del átomo $C\#2$, ver Figura 4.9.

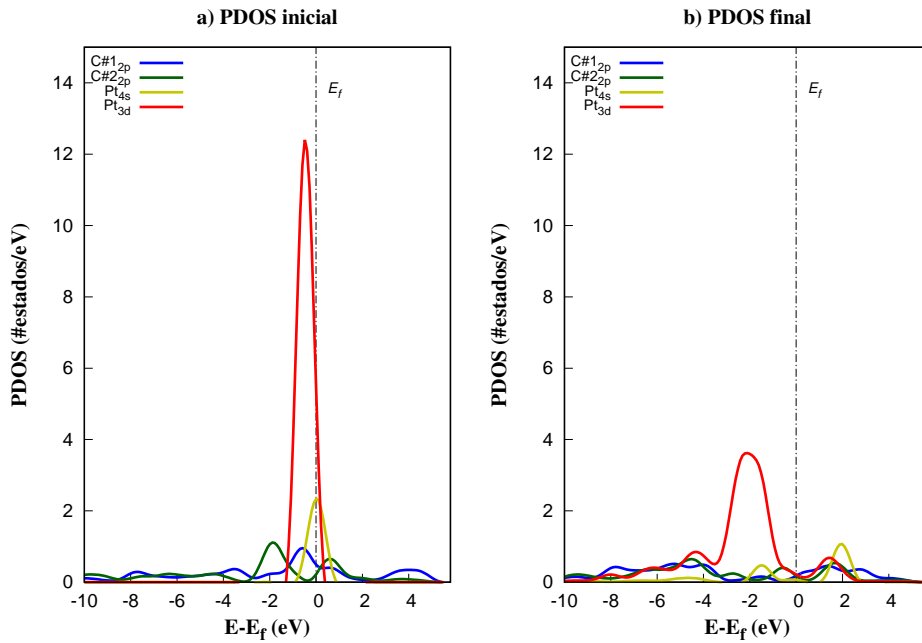


Figura 4.9: . Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción del átomo de Pt sobre la superficie grafeno+C_{30penta}. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial de la superficie base pentagonal y el átomo de platino. b) PDOS final de la superficie grafeno+C_{30penta} y el Pt cuando éste se adsorbe en la superficie.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 4.3 se muestra las cargas Löwdin (Q) antes y después de la adsorción del platino sobre la superficie.

átomos	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
C	3.9301 e	3.9173 e	-0.0128 e
C	3.9654 e	3.9403 e	-0.0251 e
Pt	17.9960 e	17.6050 e	-0.3910 e

Tabla 4.3: Carga inicial y final (Q).

El átomo de platino transfiere 0.3910 e de carga a la superficie. El átomo de Pt se quimisorbe sobre el semifullereno, en donde queda ligado a dos átomos de carbono.

4.2. Superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con los metales Li , Ti y Pt .

De manera análoga a continuación mostramos los resultados obtenidos cuando hacemos interactuar los diferentes metales: Li , Ti y Pt con la superficie formada por grafeno y el semifullereno con base hexagonal.

4.2.1. Superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Litio (Li).

Se consideró una configuración inicial donde el átomo de litio se encuentra a una distancia inicial del plano definido por la apertura del semifullereno de 3.37 \AA y a una distancia del grafeno de 4.57 \AA . En la Figura 4.10 se muestra la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural de la superficie cuando interactúa con el átomo de Li . El átomo de Li forma un enlace de 2.03 \AA con un átomo del C_{30hexa} , la distancia inicial entre el el átomo de carbono y el Li es de 3.09 \AA . La energía de adsorción es de $E_{ads} = -1.551 \text{ eV}$, lo que nos indica una fuerte interacción con la superficie.

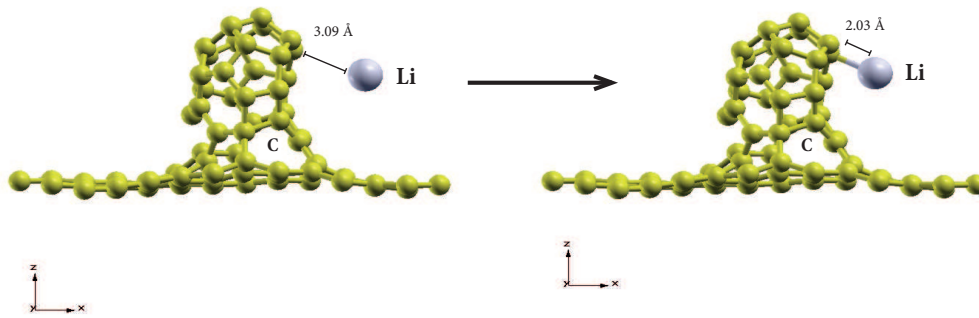


Figura 4.10: Gráfica de la relajación estructural del sistema grafeno + C_{30hexa} dopado con un átomo de Li . La grafica nos muestra la (a) configuración inicial y (b) final del sistema. Encontramos que el átomo de Li es adsorbido con una energía de adsorción de $E_{ads} = -1.551 \text{ eV}$.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ C_{30hexa} + Li

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con el átomo de litio.

Graficamos la PDOS y obtuvimos la carga de los átomos que se indican en la Figura 4.11. Para el caso del litio consideramos el orbital $2s$ y para el carbono de la superficie que se liga al átomo de litio el orbital $2p$.

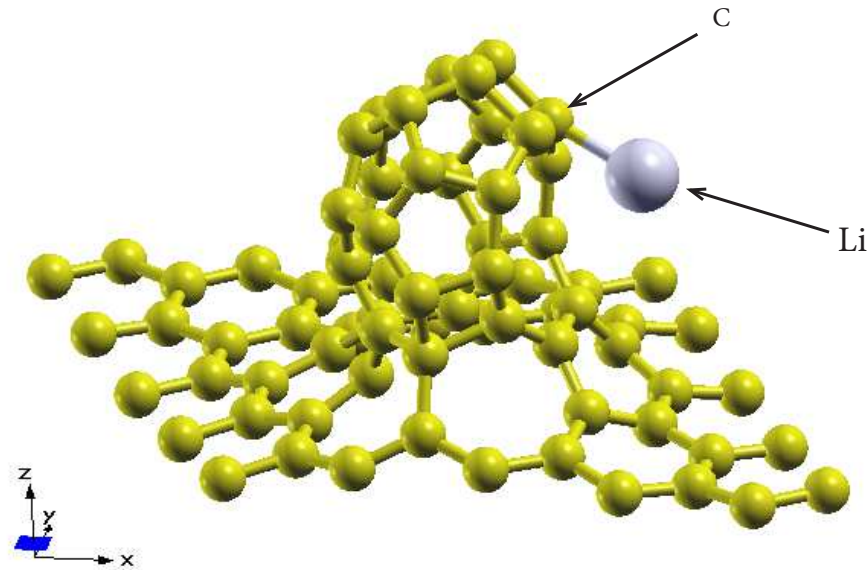


Figura 4.11: Superficie dopada con Li. Átomos que se consideran para graficar la PDOS y obtener las cargas Löwdin.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación los estados del orbital p del carbono se encuentran distribuidos a lo largo de todo el intervalo de energía. La mayoría de los estados del orbital s del litio se encuentran principalmente alrededor de la energía de Fermi.

Después de la relajación estructural se observa una hibridación del orbital s del litio y p del carbono en un intervalo de energía alrededor de $4 eV$, por arriba de la energía de Fermi y una hibridación más débil de los orbitales s y p alrededor de $-2 eV$. Además, hay un desplazamiento de la mayoría de los estados del orbital s del litio por arriba de la energía de Fermi, ver Figura 4.12.

4.2. SUPERFICIE DE GRAFENO+C_{30HEXA} DOPADA CON LOS METALES LI, TI Y PT.41

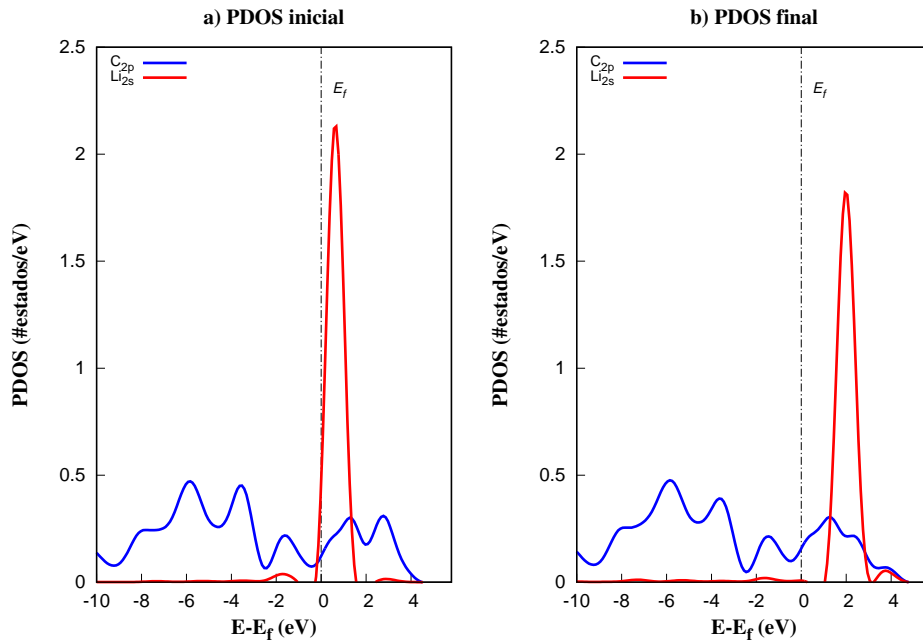


Figura 4.12: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción del átomo de Li sobre la superficie grafeno+C_{30hexa}. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial de la superficie base hexagonal y el átomo de Litio. b) PDOS final de la superficie grafeno+C_{30hexa} y el litio cuando se adsorbe en la superficie.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 4.4 se muestra las cargas Löwdin (Q) antes y después de la adsorción del litio sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
C	4.0346 e	4.1314 e	0.0968 e
Li	2.1329 e	2.0965 e	-0.0364 e

Tabla 4.4: Cargas inicial y final (Q).

El átomo de Litio se quimisorbe a la superficie sobre un átomo de carbono, se puede observar que el átomo de Li transfiere 0.0364 e de carga a la superficie cuando éste se adsorbe en la superficie.

4.2.2. Superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Titanio (Ti).

Se consideró una configuración inicial donde el átomo de titanio (Ti) se encuentra a una distancia inicial del plano definido por la apertura del semifullereno de 3.34\AA y a una distancia del grafeno de 4.57\AA . La distancia inicial promedio entre los átomos de carbono y el Ti es de 3.21\AA , en la Figura 4.13 sólo indicamos la distancia al átomo de la superficie más cercano. El átomo de Ti se adsorbe sobre la superficie y queda ligado con 2 átomos del C_{30hexa} . La energía de adsorción es de $E_{ads} = -5.435eV$, lo que implica que hay una fuerte interacción del átomo de Ti con la superficie. En la Figura 4.13 se muestra la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural de la superficie cuando interactuó con el átomo de Ti .

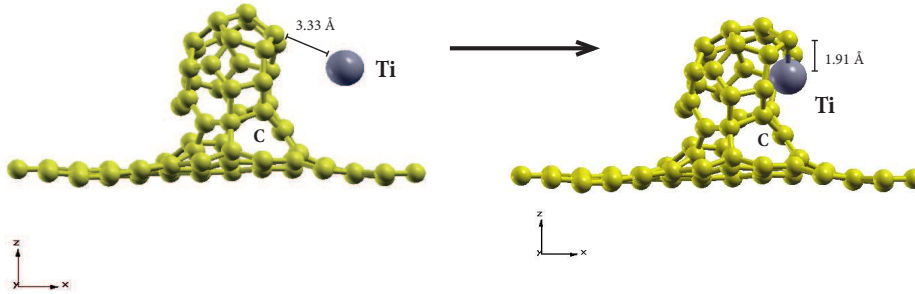


Figura 4.13: Relajación estructural del sistema grafeno+ C_{30hexa} dopado con un átomo de Titanio. La figura nos muestra la configuración inicial y final del sistema. Encontramos que el átomo de Ti es adsorbido con una energía de adsorción de $E_{ads} = -5.435eV$.

PDOS y cargas Löwdin del sistema grafeno+ C_{30hexa} + Ti

Calculamos las PDOS antes y después de la interacción de la superficie con el Ti , así como también las cargas Löwdin. En el análisis de la superficie dopada con Ti , indicamos en la Figura 4.14 cuales son los átomos que tomamos en cuenta para graficar la PDOS. Para el caso del Titanio se consideraron los orbitales $3d$ y $4s$, de la superficie consideramos los orbitales $2p$ de los dos átomos de carbono que se ligan con el átomo de Ti .

4.2. SUPERFICIE DE GRAFENO+C₃₀HEXA DOPADA CON LOS METALES LI, TI Y PT.43

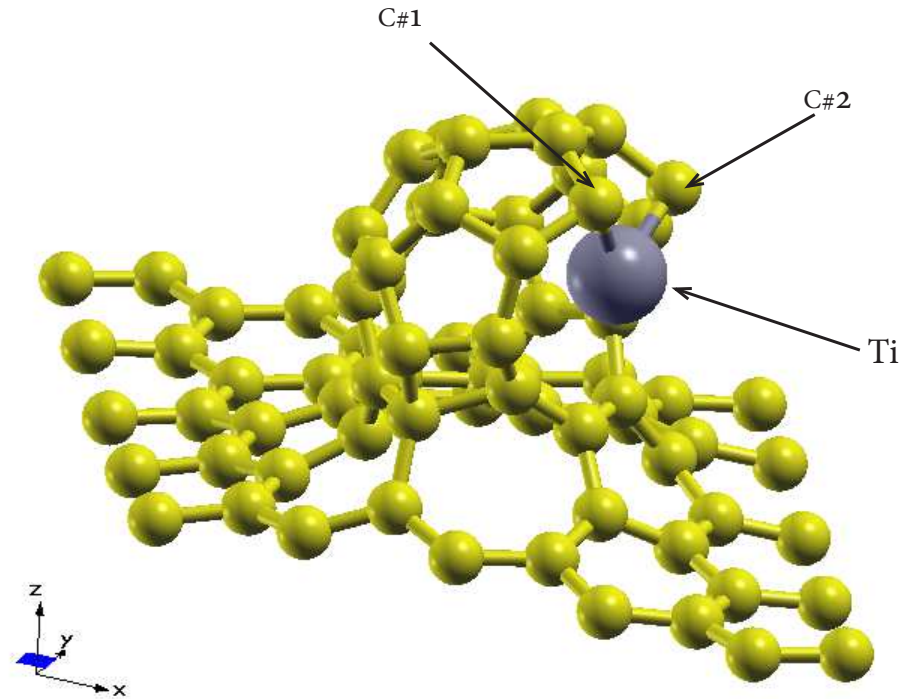


Figura 4.14: Superficie dopada con *Ti*. Átomos que se consideran para graficar la PDOS y obtener las cargas Löwdin.

PDOS

Analizamos la PDOS antes y después de la relajación estructural. Antes de la relajación se observa que en el sistema los orbitales *p* de los carbonos de la superficie se distribuyen por todo el intervalo de energía donde la mayor contribución de los estados se encuentra por debajo de la energía de Fermi. Los orbitales *s* y *d* del átomo de *Ti* se encuentran principalmente alrededor de la energía de Fermi. Después de la relajación estructural se observa una hibridación de los orbitales *s* y *d* del *Ti* con los orbitales *p* de los carbonos, en mayor medida con el C#1 alrededor de $-2eV$. Por arriba de la energía de Fermi alrededor de $5eV$ se tiene una hibridación más débil de los orbitales *d* y *p* en mayor medida con el C#1, ver Figura 4.15.

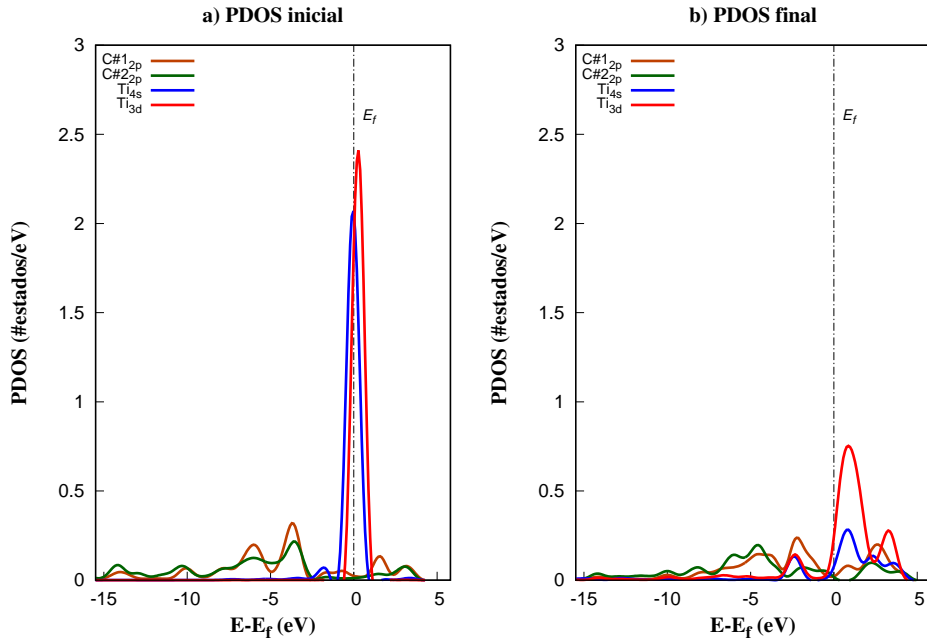


Figura 4.15: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción del átomo de Ti sobre la superficie grafeno+ C_{30hexa} . La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial de la superficie base hexagonal y el átomo de titanio. b) PDOS final de la superficie grafeno+ C_{30hexa} y el Ti cuando se adsorbe en la superficie.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 4.5 se muestra la carga (Q) antes y después de la adsorción del titanio sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
C	4.0202 e	4.2007 e	0.1805 e
C	4.0155 e	4.2362 e	0.2207 e
Ti	11.5269 e	10.9090 e	-0.6179 e

Tabla 4.5: Carga inicial y final (Q).

El átomo de titanio transfiere 0.6179 e de carga a la superficie y los dos átomos de carbono ganan carga debido a esta interacción. El átomo de Ti se adsorbe sobre la superficie en donde queda ligado a dos átomos de carbono del C_{30hexa} .

4.2.3. Superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Platino (Pt).

Se consideró una configuración inicial donde el átomo de platino (Pt) se encuentra a una distancia inicial del plano definido por la apertura del semifullereno de 3.34\AA y a una distancia del grafeno de 4.57\AA . La distancia inicial promedio entre los átomos de carbono y el Pt es de 3.21\AA , en la Figura 4.16 sólo indicamos la distancia al átomo de la superficie más cercano. El átomo de Pt se adsorbe sobre la superficie y queda ligado a 2 átomos del C_{30hexa} . La energía de adsorción es de $E_{ads} = -4.706\text{eV}$, lo que implica que hay una fuerte interacción del átomo de Pt con la superficie. En la Figura 4.16 se muestra la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural de la superficie cuando interactúa con el átomo de Pt.

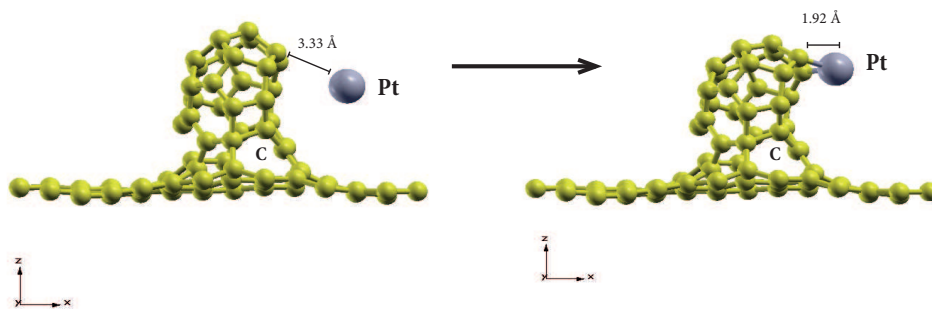


Figura 4.16: Relajación estructural del sistema grafeno + C_{30hexa} dopado con un átomo de platino. La figura nos muestra la configuración inicial y final del sistema. Encontramos que el átomo de Pt es adsorbido con una energía de adsorción de $E_{ads} = -4.706\text{eV}$.

PDOS Y Cargas Löwdin del sistema Grafeno+ C_{30hexa} +Pt.

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con el átomo de platino. Graficamos la PDOS y obtuvimos la carga de los átomos que se indican en la Figura 4.17. Para el caso del átomo de platino consideramos los orbitales $3d$ y $4s$, de la superficie consideramos los orbitales $2s$ de los carbonos que se ligan con el Pt.

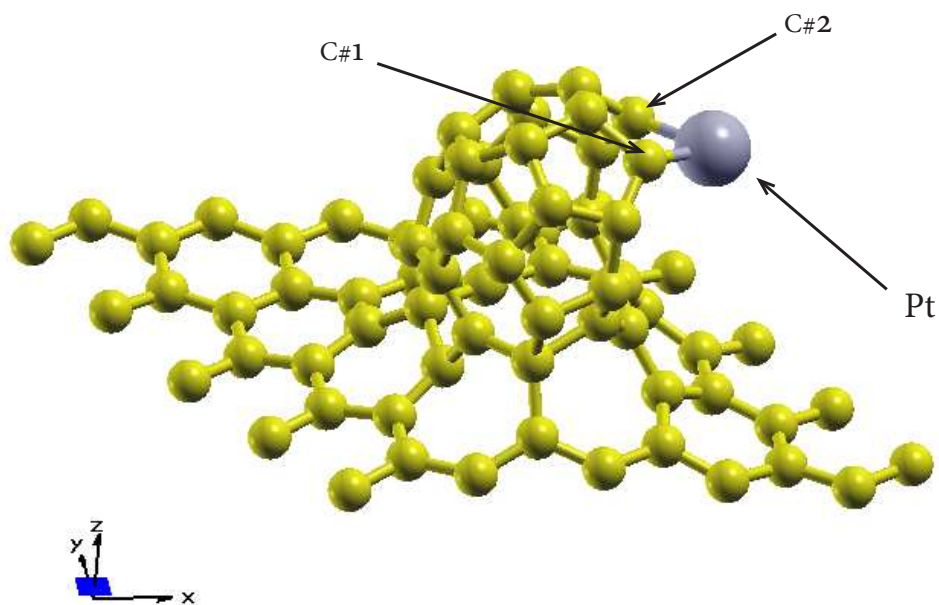


Figura 4.17: Superficie dopada con Pt. Átomos que se consideran para graficar la PDOS y obtener las cargas Löwdin.

PDOS

Analizamos la PDOS antes y después de la relajación estructural. Antes de la relajación se observa que los orbitales s y d Pt se encuentran principalmente alrededor de la energía de Fermi. Los orbitales p de los carbonos se encuentran distribuidos a lo largo de todo el intervalo de energía que estudiamos.

Después de la relajación estructural se observa entre los valores de $-6eV$ y $-4eV$ una hibridación de los orbitales d y s con los orbitales p de los carbonos y se tiene una débil hibridación de los orbitales s y d del Pt con los orbitales cerca del valor de $5 eV$ por arriba de la energía de Fermi. Además, se puede observar que los orbitales s y d del Ti se desplazan por debajo de la energía de Fermi, ver Figura 4.18.

4.2. SUPERFICIE DE GRAFENO+C_{30HEXA} DOPADA CON LOS METALES LI, TI Y PT.47

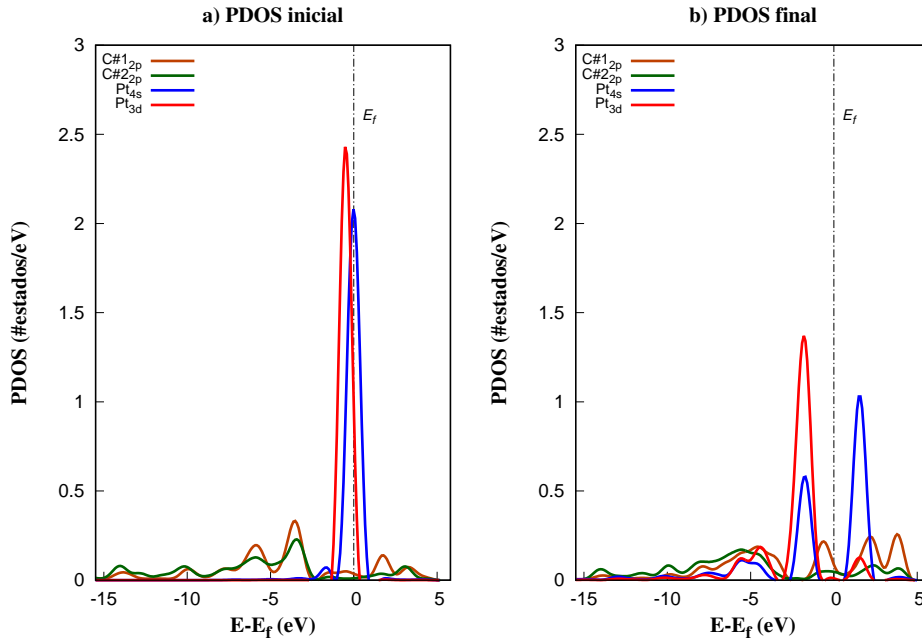


Figura 4.18: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción del átomo de *Pt* sobre la superficie grafeno+C_{30hexa}. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial de la superficie base hexagonal y el átomo de platino. b) PDOS final de la superficie grafeno+C₃₀ base hexagonal y el *Pt* cuando éste queda adsorbido en la superficie.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 4.6 se muestra las cargas Löwdin (Q) antes y después de la adsorción del platino sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
C	3.9528 e	4.0678 e	0.1150 e
C	3.9325 e	4.0600 e	0.1275 e
Pt	18.1520 e	17.6379 e	-0.5141 e

Tabla 4.6: Carga inicial y final (Q).

El átomo de platino transfiere 0.5141 e de carga a la superficie y los dos átomos de carbono ganan carga debido a esta interacción. El átomo de Pt se quimisorbe sobre la superficie, en donde queda ligado con dos átomos de carbono.

Capítulo 5

Estudio de la adsorción de CO , CO_2 , CH_4 y O_3

Anteriormente se formaron las estructuras dopadas con los diferentes metales: Li, Ti, Pt, para las dos configuraciones de nuestro sistema: Sistema $C_{50} - C_{30}$ pentagonal y Sistema $C_{50} - C_{30}$ hexagonal. Obtuvimos seis diferentes estructuras las cuales interactúan, cada una, con las moléculas de CO , CO_2 , CH_4 y O_3 . Encontramos la configuración mínima para cada una de ellas. En esta sección presentamos los resultados obtenidos para cada una de las moléculas contaminantes propuestas.

5.1. Resultados de la adsorción de las moléculas contaminantes en las superficies

A continuación, mostramos los resultados obtenidos para la adsorción de las moléculas contaminantes para cada superficie dopada con los diferentes metales. Encontramos que la adsorción de las moléculas contaminantes depende tanto de la geometría de la superficie como el metal con el que está dopada.

5.1.1. Adsorción de CO , CO_2 , O_3 y CH_4 para la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$

Primero mostramos los resultados que se obtienen para la superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Li, Ti y Pt para cada una de las moléculas contaminantes. En cada una de las superficies también presentamos un análisis de las proyecciones de la densidad de estados (PDOS) y las cargas Löwdin.

Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopado con Li

Molécula de monóxido de carbono (CO)

La Figura 5.1 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de monóxido de carbono (CO) sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con *Li*. La distancia

inicial entre la molécula de CO y el átomo de Litio es de 3.11 \AA , la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.12 \AA . La molécula de CO no se adsorbe en el sistema.

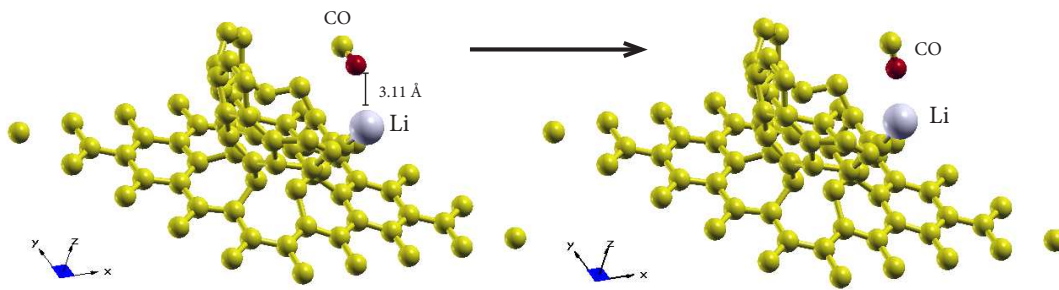


Figura 5.1: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Li interactuando con la molécula de CO . La figura muestra la configuración inicial y final del sistema de la relajación estructural. La molécula CO no se adsorbe en la superficie.

Molécula de bióxido de carbono (CO_2)

La Figura 5.2 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de dióxido de carbono (CO_2) sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Li. La distancia inicial entre la molécula de CO_2 y el átomo de Litio es de 3.17 \AA , la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.12 \AA . La molécula de CO_2 se liga al átomo de litio formando un enlace con el O de 2.01 \AA . La molécula se adsorbe sin disociación al átomo de litio, con una energía de adsorción de $E_{ads} = -0.373 eV$.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

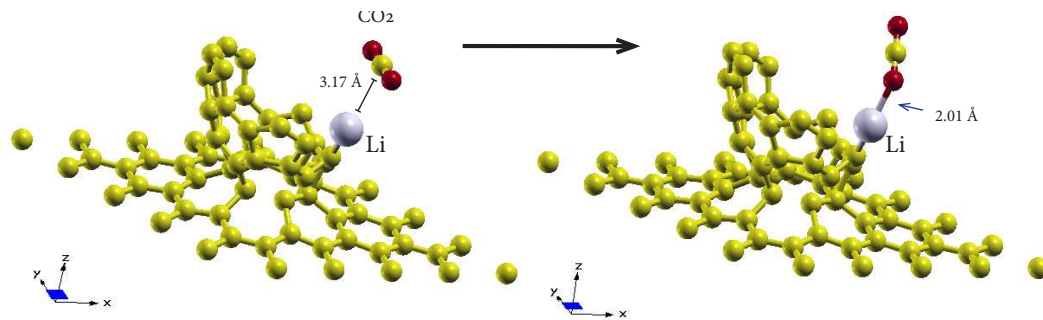


Figura 5.2: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Li interactuando con la molécula de CO_2 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de CO_2 se adsorbe sobre el Li con una energía de adsorción de $E_{ads} = -0.373 eV$, la adsorción de la molécula de CO_2 ocurre sin disociación.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ $C_{30penta}$ +Li + CO_2

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con la molécula de CO_2 . Para la gráfica de la PDOS consideramos el orbital $2p$ para el átomo de litio y los orbitales $2p$ de los átomos que forman a la molécula de dióxido de carbono.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación, los estados de los orbitales p de la molécula se encuentran principalmente distribuidos por debajo de la energía de Fermi, por arriba de la energía de Fermi encontramos que la mayor contribución de los estados son del orbital p del átomo de carbono. La mayoría de los estados del orbital s del litio se encuentran por arriba de la energía de Fermi.

Después de la relajación estructural se observa que entre los valores de $-11eV$ y $-12eV$ hay una hibridación del orbital s del litio y los orbitales p de la molécula de CO_2 . Por arriba de la energía de Fermi tenemos una hibridación de los orbitales p y s alrededor de $3eV$. Ver Figura 5.3

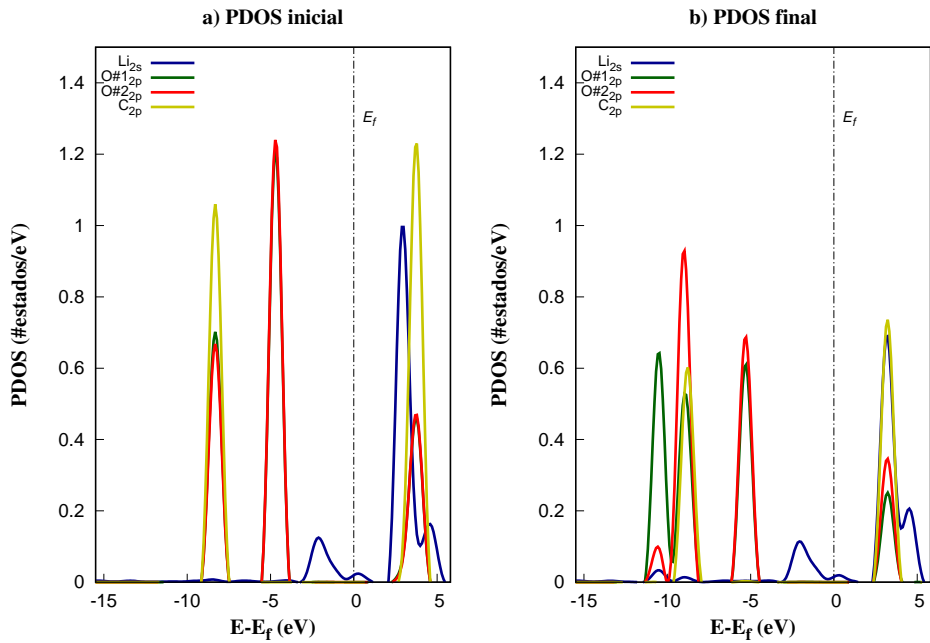


Figura 5.3: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción de la molécula de CO_2 sobre la superficie grafeno+ $C_{30penta}$ +Li. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial y b) PDOS final de la superficie grafeno+ $C_{30penta}$ +Li cuando el CO_2 se adsorbe en el átomo de Li.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 5.1 se muestra la carga (Q) antes y después de la adsorción de la molécula de CO_2 sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
Li	2.2244 e	2.2503 e	0.0259 e
O	6.2286 e	6.1810 e	-0.0476 e
O	6.2344 e	6.2930 e	0.0586 e
C	3.2848 e	3.2270 e	-0.0578 e

Tabla 5.1: Carga inicial y final (Q)

La molécula de CO_2 se quimisorbe sobre el átomo de Li , el átomo de litio gana carga y mientras los átomos de carbono y oxígeno de la molécula de CO_2 más cercanos al Li transfieren a la superficie una carga de 0.0578 e y 0.0476 e respectivamente.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

Molécula de ozono (O_3)

La Figura 5.4 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de ozono (O_3) sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con el átomo de Li. La distancia inicial entre la molécula de O_3 y el átomo de Litio es de 3.02 Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.15 Å. La molécula se liga al átomo de litio formando un enlace con el O de 2.18 Å. La molécula de O_3 queda adsorbida sin disociación en el Li, con una energía de adsorción de $E_{ads} = -1.777 eV$.

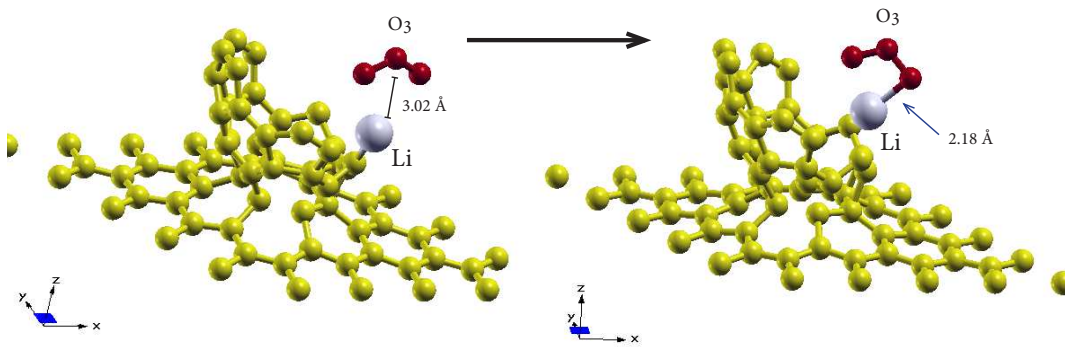


Figura 5.4: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Li interactuando con la molécula de O_3 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -1.777 eV$. La adsorción de la molécula de O_3 ocurre sin disociación.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ $C_{30penta}$ +Li + O_3

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con la molécula de O_3 . Para la gráfica de la PDOS consideramos el orbital $2p$ para el átomo de litio y los orbitales $2p$ de los átomos que forman a la molécula de ozono.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación, los estados de los orbitales p de la molécula se encuentran principalmente distribuidos por debajo de la energía de Fermi. La mayoría de los estados del orbital s del litio se encuentran por arriba de la energía de Fermi.

Después de la relajación estructural se observa que entre los valores de $-9eV$ y $-4eV$ hay una hibridación débil del orbital s del litio y los orbitales p de la molécula de O_3 , también observamos que alrededor de $-2.5eV$ hay una hibridación de los orbitales p y s del litio con una mayor contribución de los estados del orbital p del $O\#3$. Por arriba de la energía de Fermi hay una hibridación de los orbitales s y los orbitales p del $O\#1$ y del $O\#2$ alrededor de $5eV$. Ver Figura 5.5

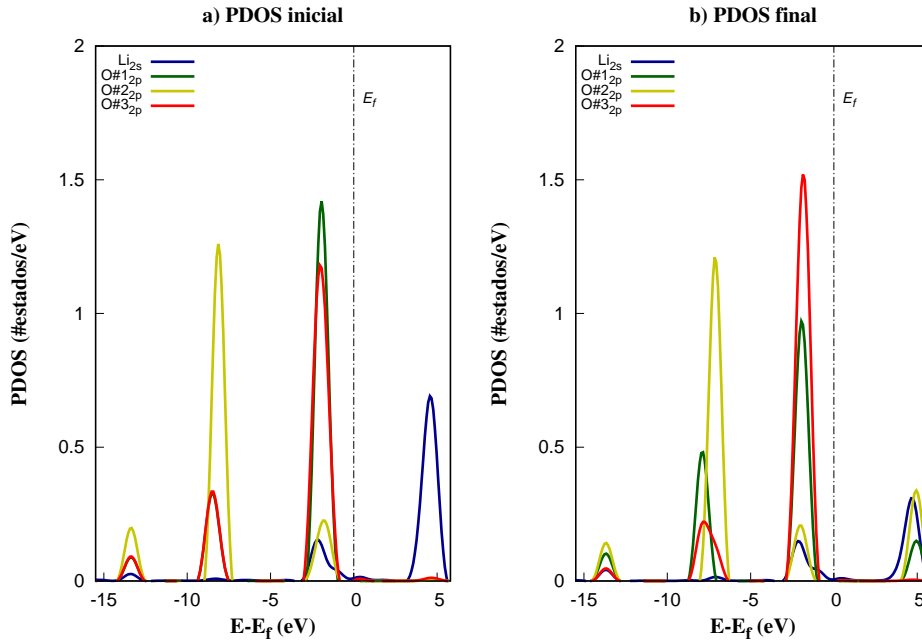


Figura 5.5: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción de la molécula de O_3 sobre la superficie grafeno+ $C_{30penta}$ +Li. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial y b) PDOS final de la superficie grafeno+ $C_{30penta}$ +Li después de que el O_3 se adsorbe en el átomo de Li .

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 5.2 se muestra la carga (Q) antes y después de la adsorción de la molécula de O_3 sobre la superficie.

La molécula de O_3 se quimisorbe sobre el átomo de Li . Observamos que tanto el átomo de litio y los átomos de la molécula de O_3 ganan carga, esto es, la superficie transfiere carga tanto al átomo de litio como a la molécula de ozono.

Molécula de metano (CH_4)

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
Li	2.2694 e	2.2846 e	0.0152 e
O	6.2233 e	6.3127 e	0.0894 e
O	5.6171 e	5.7069 e	0.0898 e
O	6.2159 e	6.2734 e	0.0575 e

Tabla 5.2: Carga inicial y final (Q)

La Figura 5.6 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de metano (CH_4) sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Li. La distancia inicial entre la molécula de CH_4 y el átomo de Litio es de 3.34Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.13Å. La molécula de CH_4 no se adsorbe en el sistema.

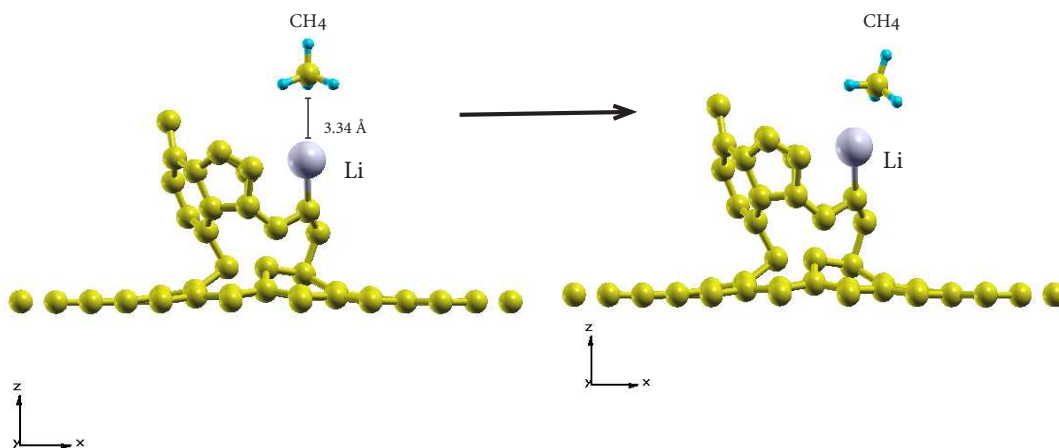


Figura 5.6: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Li interactuando con la molécula de CH_4 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relación estructural. La molécula de metano no se adsorbe en la superficie.

Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopado con Ti

Molécula de monóxido de carbono (CO)

La Figura 5.7 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula del monóxido de carbono (CO) sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Ti. La distancia inicial entre la molécula de CO y el átomo de Titanio es de 4.18 Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.15 Å. La molécula de CO se liga al átomo de titanio formando

un enlace con el carbono de 2.10 Å. La molécula se adsorbe sin disociación con una energía de adsorción de $E_{ads} = -1.21 eV$.

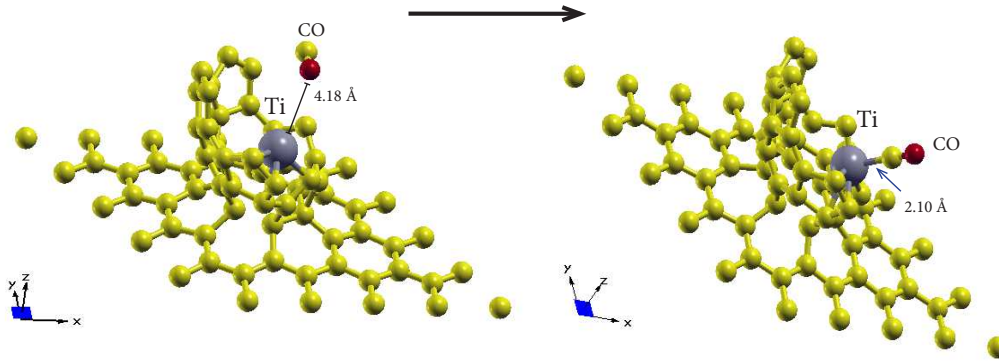


Figura 5.7: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Ti interactuando con la molécula de CO. La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -1.21 eV$. La adsorción de la molécula de CO ocurre sin disociación.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ $C_{30penta}$ +Ti+CO

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con la molécula de CO. Para la gráfica de la PDOS consideramos los orbitales 4s y 3d del átomo de titanio y los orbitales 2p de los átomos que forman a la molécula de monóxido de carbono.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación, tenemos que para los orbitales p de la molécula de CO que se encuentran por debajo de la energía de Fermi se tiene una mayor contribución del orbital p del O que del C, mientras por arriba de la energía de Fermi se tiene que el orbital p del C tiene una mayor contribución que el orbital p del O. Para el Ti se tiene que los estados de los orbitales 3d y 4s del titanio se encuentran en su mayoría alrededor de la energía de Fermi.

Después de la relajación estructural se observa que entre los valores de $-10eV$ y $0eV$ hay una hibridación de los orbitales s,d del titanio con el orbital p del carbono. Por arriba de la energía de Fermi, entre los valores de $1eV$ y $4eV$, tenemos una hibridación del orbital d del titanio y los orbitales p del CO. Ver Figura 5.8.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

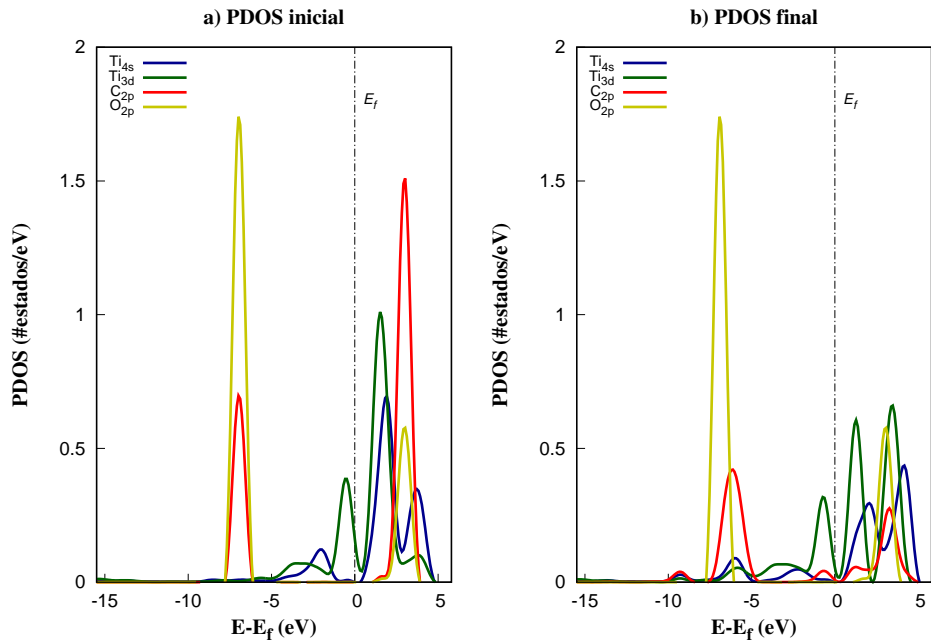


Figura 5.8: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción de la molécula de CO sobre la superficie grafeno+C_{30penta}+Ti. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial y b) PDOS final de la superficie grafeno+C_{30penta}+Ti después de que el CO se adsorbe en el átomo de Ti.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 5.3 se muestra la carga (Q) antes y después de la adsorción de la molécula de CO sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
Ti	10.9495	11.0101	0.0606
O	6.0527	6.0686	0.0159
C	3.7734	3.7865	0.0131

Tabla 5.3: Carga inicial y final (Q)

Los átomos tanto de titanio como los que componen la molécula de CO ganan carga durante la interacción. La molécula de CO se adsorbe en la superficie y queda ligada al átomo de Ti.

Molécula de dióxido de carbono (CO₂)

La Figura 5.9 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de dióxido de carbono (CO_2) sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Ti. La distancia inicial entre la molécula de CO_2 y el átomo de titanio es de 3.20\AA , la distancia entre la molécula a la hoja de grafeno es de 7.13\AA . La molécula de CO_2 no se adsorbe en el sistema.

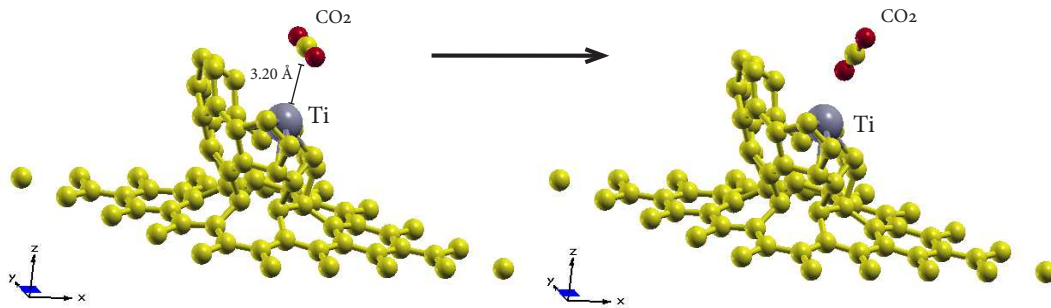


Figura 5.9: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Ti interactuando con la molécula de CO_2 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relación estructural. La molécula de dióxido de carbono no se adsorbe en la superficie.

Molécula de ozono (O_3)

La Figura 5.10 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de ozono sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Ti. La distancia inicial entre la molécula de O_2 y el átomo de Titanio es de 2.98\AA , la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.4\AA . La molécula de O_3 se disocia en un átomo de O y una molécula de O_2 , ambos se ligan al átomo de titanio. La molécula se absorbe a la superficie, con una energía de adsorción de $E_{ads} = -6.3953eV$.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

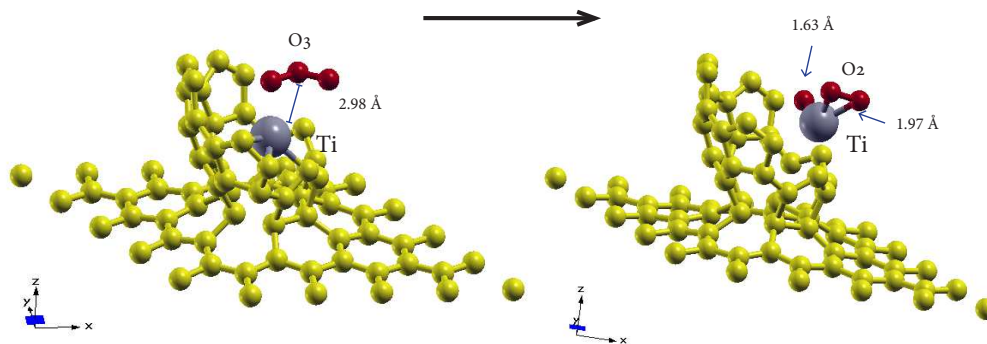


Figura 5.10: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Ti interactuando con la molécula de O_3 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de O_3 se disocia en un átomo de O y una molécula de O_2 . La molécula se adsorbe sobre el Ti. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -6.3953eV$.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ $C_{30penta}$ +Ti + O_3

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con la molécula de O_3 . Para la gráfica de la PDOS consideramos los orbitales $4s$ y $3d$ del átomo de titanio y los orbitales $2p$ de los átomos que forman a la molécula de ozono.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación, los orbitales p de la molécula de O_3 se encuentran principalmente por debajo y alrededor de la energía de Fermi. Para el Ti se tiene que los estados de los orbitales $3d$ y $4s$ se encuentran en su mayoría por arriba de la energía de Fermi.

Después de la relajación estructural se observa que por debajo de la energía de Fermi entre los valores de $-6 eV$ y $-4 eV$ y alrededor de $-2 eV$ se tiene una hibridación de los orbitales s , d del titanio con el orbital p del $O\#3$. Por arriba de la energía de Fermi, alrededor del valor de $-5 eV$, tenemos una hibridación de los orbitales d y s del titanio con los orbitales p de la molécula de oxígeno y del átomo de O. Ver Figura 5.11.

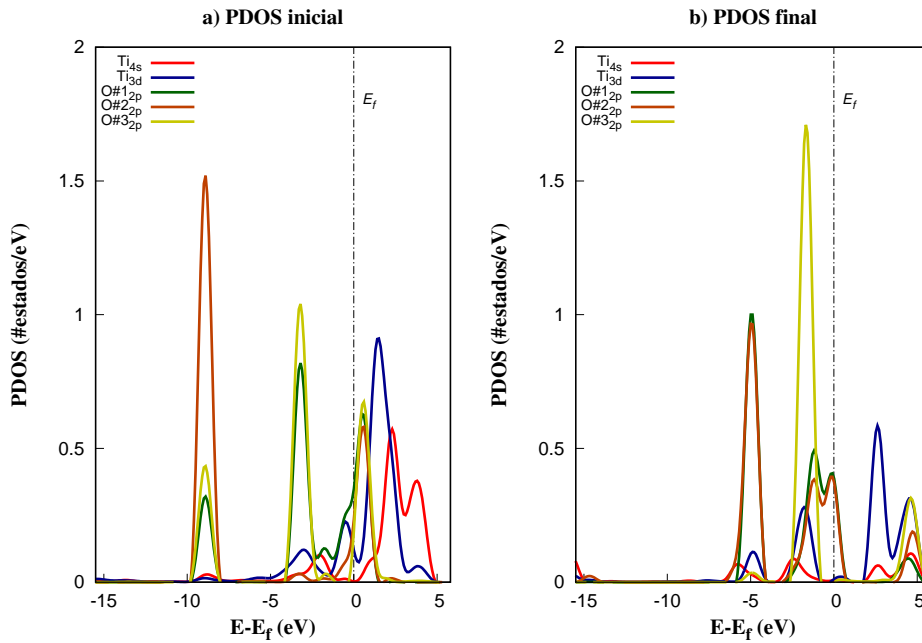


Figura 5.11: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción de la molécula de ozono sobre la superficie grafeno+C_{30penta}+Ti. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial y b) PDOS final de la superficie grafeno+C_{30penta}+Ti después de que el O₃ se adsorbe en el átomo de Ti.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 5.4 se muestra la carga (Q) antes y después de la adsorción de la molécula de CO sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
Ti	10.9208 e	10.9705 e	0.0497 e
O	6.2310 e	5.9608 e	-0.2702 e
O	5.6702 e	5.9597 e	0.2895 e
O	6.1905 e	6.3095 e	0.119 e

Tabla 5.4: Carga inicial y final (Q)

El átomo de oxígeno ligado al átomo de titanio transfiere una carga de 0.2702 e al titanio, mientras que la molécula de O₂ gana carga. El átomo de O se quimisorbe en el átomo de Ti.

Molécula de metano (CH₄)

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

La Figura 5.12 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de metano (CH_4) sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Ti. La distancia inicial entre la molécula de CH_4 y el átomo de titanio es de 4.21Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 8Å. La molécula de CH_4 no se adsorbe en el sistema.

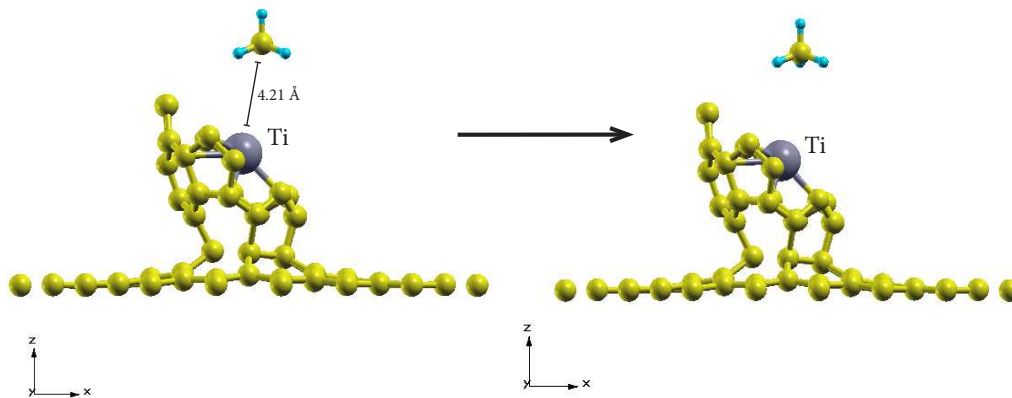


Figura 5.12: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Ti interactuando con la molécula de CH_4 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de metano no se adsorbe en la superficie.

Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopado con Pt

Molécula de monóxido de carbono (CO)

La Figura 5.13 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de monóxido de carbono (CO) sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Pt. La distancia inicial entre la molécula de CO y el átomo de Litio es de 4.11Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 8.1Å. La molécula de CO no se adsorbe en el sistema.

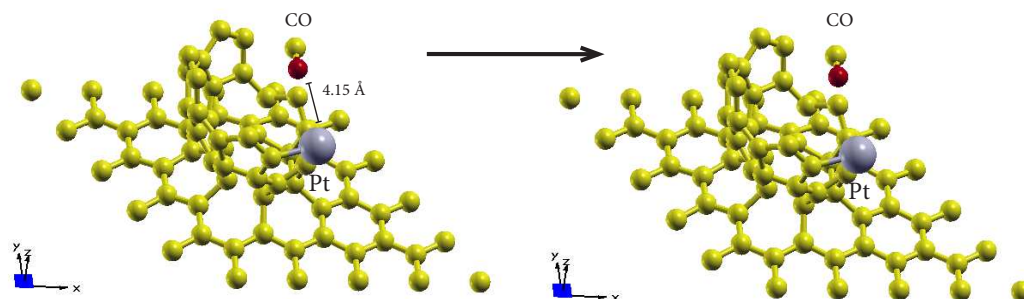


Figura 5.13: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Pt interactuando con la molécula de CO. La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de monóxido de carbono no se adsorbe en la superficie.

Molécula de dióxido de carbono (CO_2)

La Figura 5.14 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de dióxido de carbono (CO_2) sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Pt. La distancia inicial entre la molécula de CO_2 y el átomo de titanio es de 2.95 Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.3 Å. La molécula de CO_2 no se adsorbe en el sistema.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

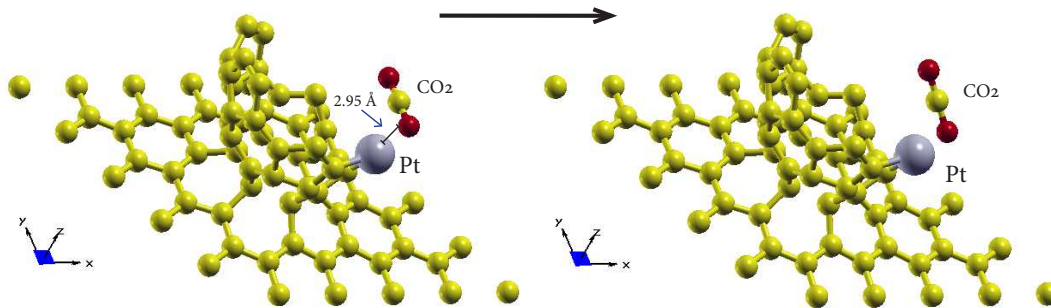


Figura 5.14: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Pt interactuando con la molécula de CO_2 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de dióxido de carbono no se adsorbe en la superficie.

Molécula de ozono (O_3)

La Figura 5.15 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de ozono sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Pt. La distancia inicial entre la molécula de O_3 y el átomo de Pt es de 3.60Å , la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 8.3Å . La molécula de O_3 se disocia en un átomo de O y una molécula de O_2 , el átomo de oxígeno se liga a un átomo de carbono de la superficie formando un enlace de 1.22Å , mientras que la molécula de oxígeno se liga al átomo de platino con un enlace de 2.04Å . La energía de adsorción es de $E_{ads} = -0.8521\text{ eV}$.

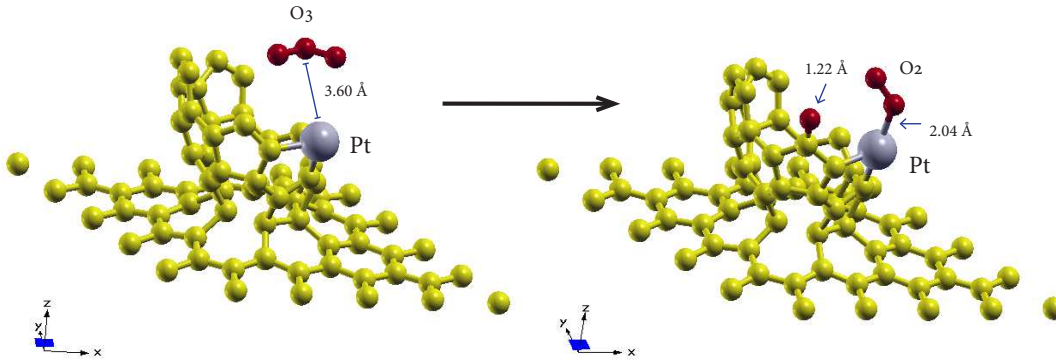


Figura 5.15: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Pt interactuando con la molécula de O_3 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de O_3 se disocia en un átomo de O y una molécula de O_2 . El átomo de O se liga a un átomo de carbono sobre C_{30} mientras que la molécula de O_2 se liga al átomo de Platino. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -0.8521 eV$.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ $C_{30penta}$ +Pt + O_3

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con la molécula de O_3 . Para la gráfica de la PDOS consideramos los orbitales $4s$ y $3d$ del átomo de platino y los orbitales $2p$ de los átomos que forman a la molécula de ozono.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación, los orbitales p de la molécula de O_3 se encuentran principalmente por debajo y alrededor de la energía de Fermi. Para el átomo de Pt se tiene que los estados de los orbitales $3d$ y $4s$ se encuentran en su mayoría alrededor de la energía de Fermi. En el átomo de carbono la mayoría de los estados del orbital p se encuentran alrededor de la Energía de Fermi.

Después de la relajación estructural se observa que por debajo de la energía de Fermi alrededor de $-15eV$ tenemos una hibridación débil de los estados de los orbitales s , d del Pt, p del C con los estados del orbital p del $O\#1$. Entre los valores de $-8eV$ y $-6eV$ se tiene una hibridación de los orbitales s , d del Pt con los estados del orbital p del $O\#1$ y $O\#3$, también alrededor de $-5eV$ tenemos una hibridación del orbital p del carbono con el orbital p del $O\#2$, entre los valores de $-1eV$ a $5eV$ se tiene una hibridación de los orbitales s , d del platino con los estados de los orbitales p de los átomos $O\#1$ y $O\#3$. Ver Figura 5.16.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

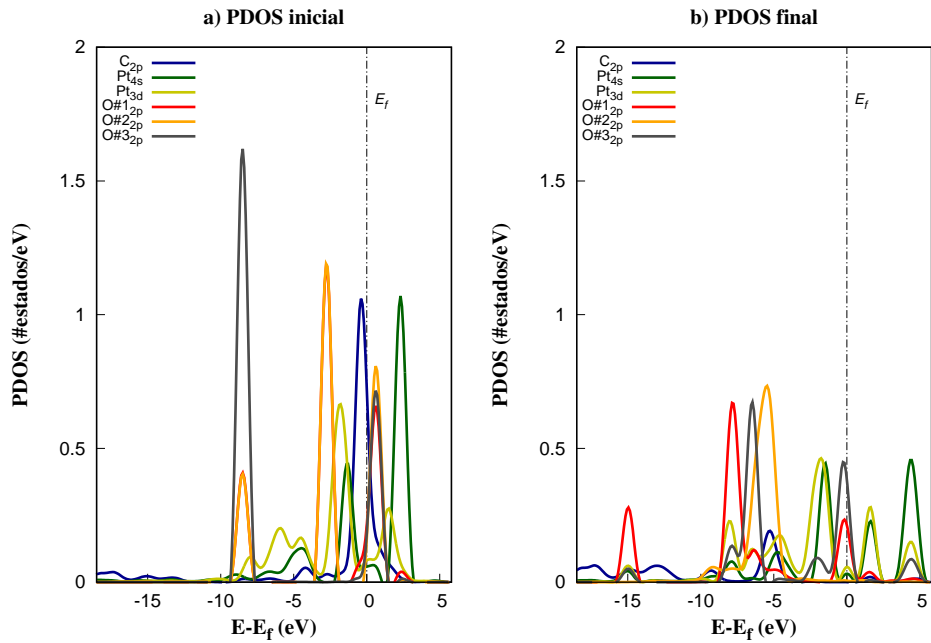


Figura 5.16: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción de la molécula de ozono sobre la superficie grafeno+C_{30penta}+Pt. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial y b) PDOS final de la superficie grafeno+C_{30penta}+Pt después de que el O₃ se adsorbe en la superficie.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 5.5 se muestra la carga (Q) antes y después de la adsorción de la molécula de O₃ sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
C	3.9232 e	3.9213 e	0.0019 e
Pt	17.5931 e	17.4046 e	-0.1885 e
O	6.2292 e	6.1085 e	-0.1207 e
O	5.5958 e	6.0498 e	0.4540 e
O	6.1603 e	6.2728 e	0.1125 e

Tabla 5.5: Carga inicial y final (Q)

El átomo de O que queda ligado al C de la superficie transfiere 0.1207 e de carga a la superficie, la molécula de O₂ gana carga mientras que el átomo de Pt transfiere -0.1885 e de carga. El ozono se adsorbe con disociación sobre la superficie y el átomo de Pt.

Molécula de metano (CH_4)

La Figura 5.17 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de metano (CH_4) sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Pt. La distancia inicial entre la molécula de CH_4 y el átomo de Litio es de 3.18 Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7 Å. La molécula de CH_4 no se adsorbe en el sistema.

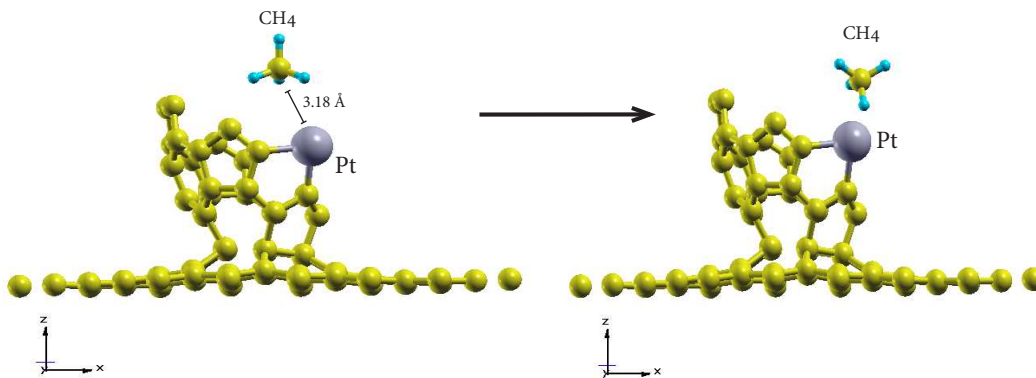


Figura 5.17: Superficie grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con un átomo de Pt interactuando con la molécula de CH_4 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de metano no se adsorbe en la superficie.

5.1.2. Adsorción de CO , CO_2 , O_3 y CH_4 para la superficie de grafeno+ C_{30hexa}

De manera análoga presentamos los resultados que se obtienen para la superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con Li, Ti y Pt para cada una de las moléculas contaminantes. En cada uno de las superficies también presentamos un análisis de las proyecciones de la densidad de estados (PDOS) y las cargas Löwdin.

Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopado con Li

Molécula de monóxido de carbono (CO)

La Figura 5.18 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de monóxido de carbono (CO) sobre la superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con Li. La distancia inicial entre la molécula de CO y el átomo de Litio es de 2.49Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.12Å. Aunque la molécula de CO se adsorbe al átomo de litio este se desprende de la superficie. La molécula de CO no se adsorbe en la superficie dopada.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

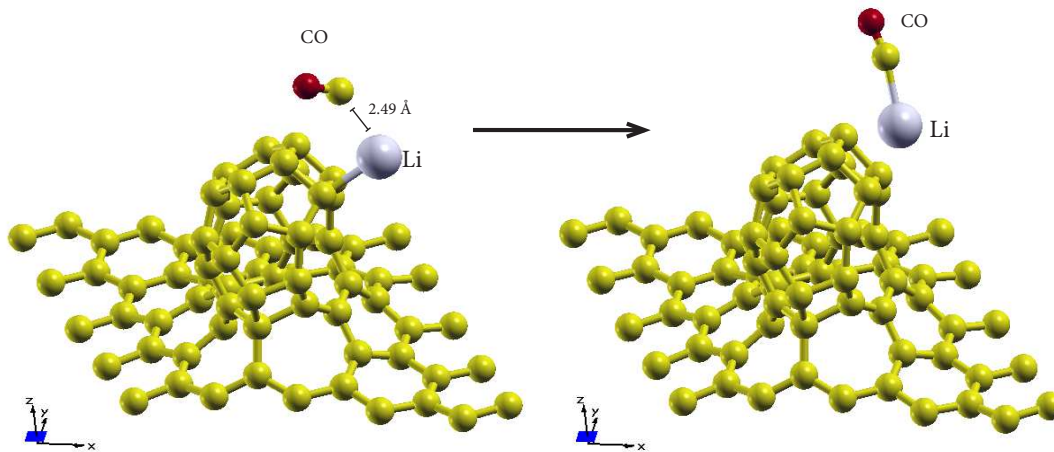


Figura 5.18: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Li interactuando con la molécula de CO. La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de monóxido de carbono no se adsorbe en la superficie.

Molécula de dióxido de carbono (CO_2)

La Figura 5.19 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula del dióxido de carbono sobre la superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con Li. La distancia inicial entre la molécula de CO_2 y el átomo de Li es de 3.11 Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.15 Å. La molécula de CO_2 se liga al átomo de litio formando un enlace con un átomo de O de 1.95 Å. La molécula se adsorbe sin disociación al átomo de litio, con una energía de adsorción de $E_{ads} = -0.6491$ eV.

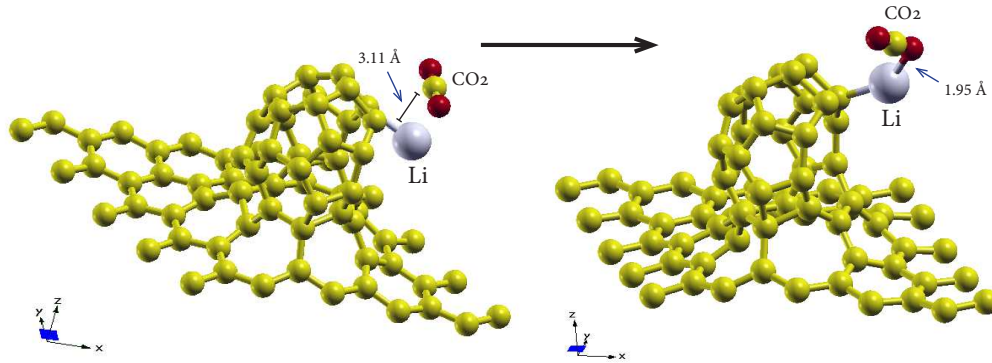


Figura 5.19: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Li interactuando con la molécula de CO_2 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula se adsorbe sin disociación con una energía de adsorción de $E_{ads} = -0.6491eV$.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ C_{30hexa} +Li + CO_2

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con la molécula de CO_2 . Para la gráfica de la PDOS consideramos el orbital $2p$ para el átomo de litio y los orbitales $2p$ de los átomos que forman a la molécula de dióxido de carbono.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación, los estados de los orbitales p de la molécula se encuentran principalmente distribuidos por debajo de la energía de Fermi, por arriba de la energía de Fermi encontramos que la mayor contribución de los estados son del orbital p del átomo de carbono. La mayoría de los estados del orbital s del litio se encuentran por arriba de la energía de Fermi. Después de la relajación estructural se observa que entre los valores de $-12.5eV$ y $-9.5eV$ hay una débil hibridación del orbital s del litio y los orbitales p de la molécula de CO_2 . Por arriba de la energía de Fermi entre los valores $1eV$ y $3eV$ tenemos una hibridación de los orbitales p del CO_2 y el orbital s del Li. Ver Figura 5.20.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

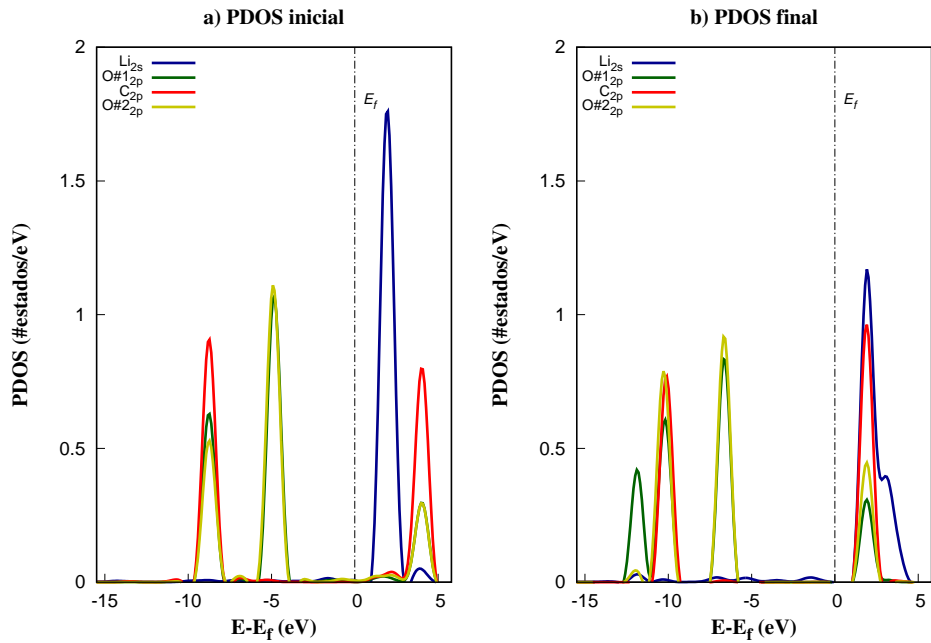


Figura 5.20: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción de la molécula de ozono sobre la superficie grafeno+C_{30hexa}+Li. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial y b) PDOS final de la superficie grafeno+C_{30hexa}+Li después de que el CO₂ se adsorbe en la superficie.

Cargas Lödwin

En la siguiente Tabla 5.6 se muestra la carga (Q) antes y después de la adsorción de la molécula de CO₂ sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
Li	2.2244 e	2.2503 e	0.0259 e
O	6.2286 e	6.1810 e	-0.0476 e
O	6.2344 e	6.2930 e	0.0586 e
C	3.2848 e	3.2270 e	-0.0578 e

Tabla 5.6: Carga inicial y final (Q)

Molécula de ozono (O₃)

La Figura 5.21 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de ozono (O₃) sobre la superficie de grafeno+C_{30hexa} dopada con el átomo de Li. La distancia inicial entre

la molécula de O_3 y el átomo de Litio es de 3.26 \AA , la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.35 \AA . La molécula de ozono se liga al átomo de litio formando un enlace con el O de 1.81 \AA y se mantiene cerca de la superficie. La molécula de O_3 queda adsorbida sin disociación en el Li, con una energía de adsorción de $E_{ads} = -2.119 \text{ eV}$.

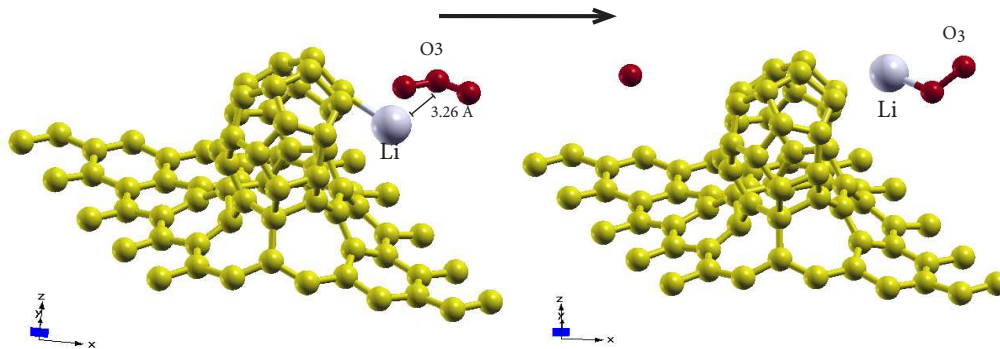


Figura 5.21: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Li interactuando con la molécula de O_3 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. El ozono se adsorbe sobre el litio sin disociación. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -2.119 \text{ eV}$.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

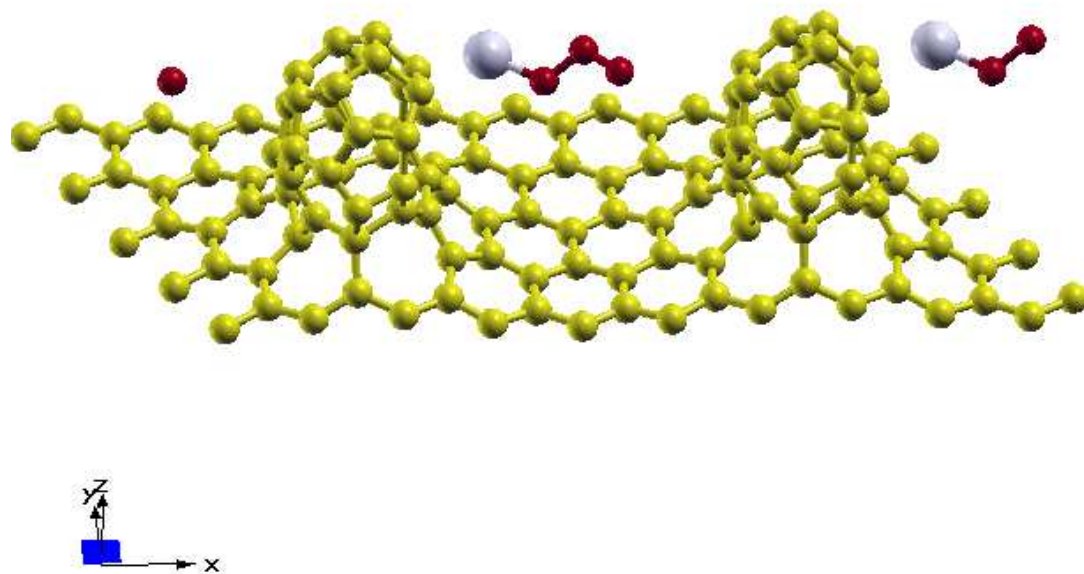


Figura 5.22: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Li interactuando con la molécula de O_3 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -2.119eV$.

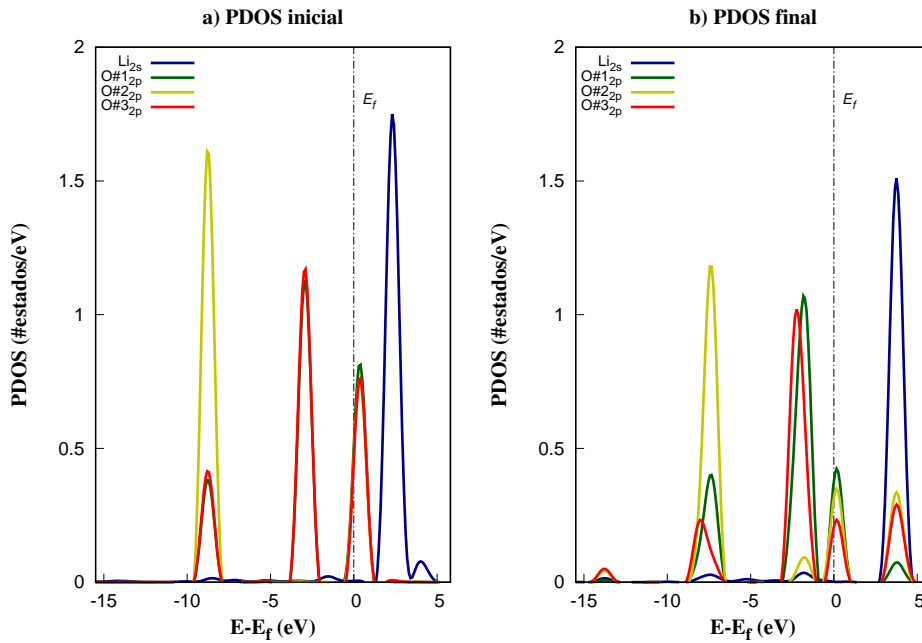


Figura 5.23: Proyección de la densidad de estados antes y después de la adsorción de la molécula de ozono sobre la superficie grafeno+ C_{30hexa} +Pt. La energía de Fermi está centrada en el cero. a) PDOS inicial y b) PDOS final de la superficie grafeno+ C_{30hexa} +Pt después de que el O_3 se adsorbe en la superficie.

Cargas Lödwin

En la siguiente Tabla 5.7 se muestra la carga (Q) antes y después de la adsorción de la molécula de O_3 sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
Li	$2.1075e$	$2.1620e$	0.0545
O	$6.2354e$	$6.1586e$	-0.0768
O	$5.6498e$	$5.7404e$	0.0906
O	6.2331	$6.5076e$	0.2745

Tabla 5.7: Carga inicial y final (Q)

El átomo de litio gana carga y el átomo de la molécula de O_3 que se liga con el átomo de litio transfiere carga. La molécula de O_3 se quimisorbe sobre el átomo de Li.

Molécula de metano (CH_4)

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

La Figura 5.24 muestra la configuración inicial y final de la interacción de la molécula de metano (CH_4) sobre la superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con Li. La distancia inicial entre la molécula de CH_4 y el átomo de Litio es de 3.22\AA , la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7. Después de la relajación el átomo de Li se desprende de la superficie y la molécula de CH_4 se aleja de ésta. La molécula de metano no se adsorbe sobre la superficie.

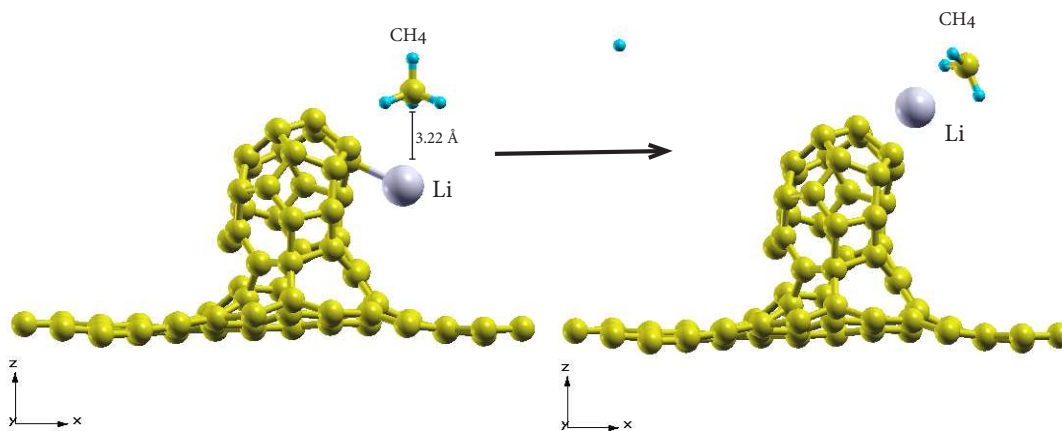


Figura 5.24: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Li interactuando con la molécula de CH_4 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de metano no se absorbe en la superficie.

Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopado con Ti

Molécula de monóxido de carbono (CO)

La Figura 5.25 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de monóxido de carbono sobre la superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con Ti. La distancia inicial entre la molécula de CO y el átomo de Ti es de 3.00\AA , la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.85\AA . La molécula de CO no se adsorbe en la superficie dopada con titanio.

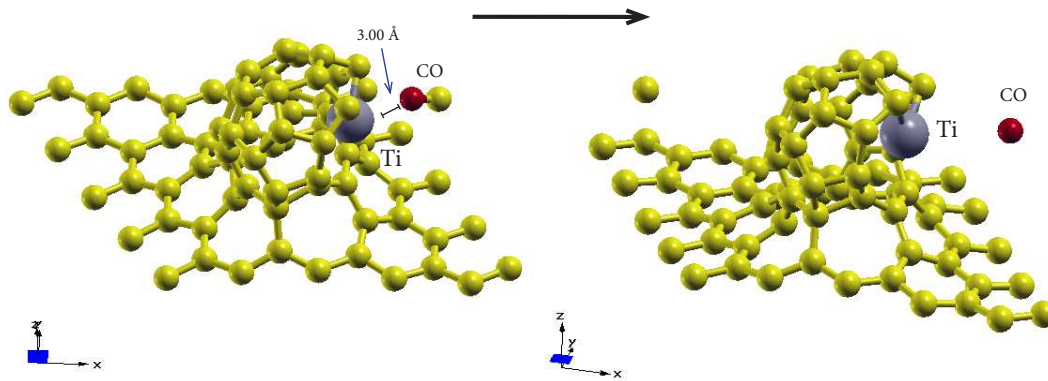


Figura 5.25: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Ti interactuando con la molécula de CO. La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de CO no se adsorbe en la superficie.

Molécula de dióxido de carbono (CO_2)

La Figura 5.26 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de dióxido de carbono (CO_2) sobre la superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con Ti. La distancia inicial entre la molécula de CO_2 y el átomo de titanio es de 3.99Å , la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7Å . La molécula de CO_2 no se adsorbe en el sistema.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

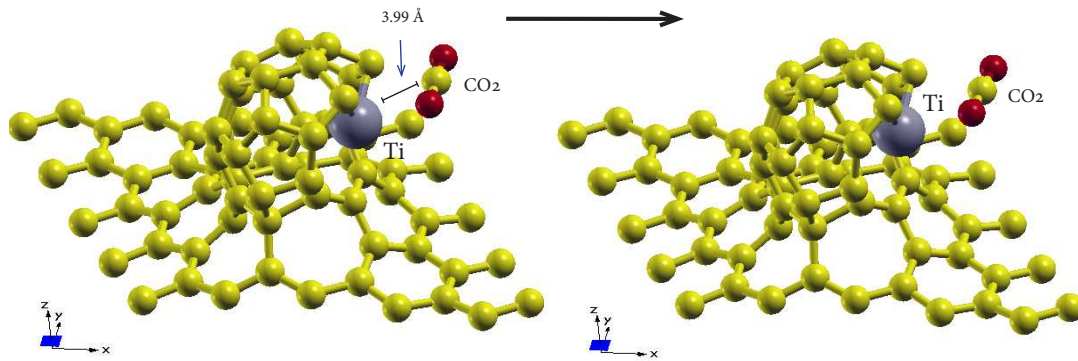


Figura 5.26: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Ti interactuando con la molécula de CO_2 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de dióxido de carbono no se adsorbe sobre la superficie.

Molécula de ozono (O_3)

La Figura 5.27 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de ozono sobre la superficie de grafeno+ $C_{30penta}$ dopada con Ti. La distancia inicial entre la molécula de O_3 y el átomo de Ti es de 3.97 Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 6.90 Å. La molécula de O_3 se disocia en un átomo de O y una molécula de O_2 , el átomo de oxígeno se liga a un átomo de carbono de la superficie formando un enlace de 1.21Å, mientras que la molécula de O_2 se mantiene cerca de la superficie. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -0.8214 eV$.

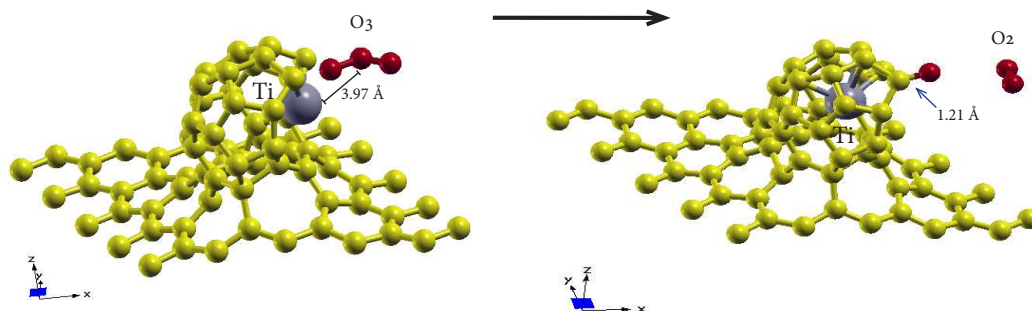


Figura 5.27: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Ti interactuando con la molécula de O_3 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de O_3 se disocia en un átomo de O y una molécula de O_2 . El átomo de O se liga a un átomo de carbono sobre C_{30} mientras que la molécula se mantiene cerca de la superficie. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -0.8214eV$.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ C_{30hexa} +Ti + O_3

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con la molécula de O_3 . Para la gráfica de la PDOS consideramos el orbitales $4s$ y $3d$ del átomo de titanio y los orbitales $2p$ de los átomos que forman a la molécula de ozono.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación, los orbitales p de la molécula de O_3 se encuentran principalmente por debajo de la energía de Fermi. Para el Ti se tiene que los estados de los orbitales $3d$ y $4s$ del titanio se encuentran en su mayoría alrededor de la energía de Fermi. El orbital p del átomo de carbono se distribuye por todo el intervalo de energías.

Después de la relajación estructural se observa que entre los valores $-2eV$ y $1eV$ tenemos una hibridación del orbital p del carbono con el orbital p del átomo de $O\#3$. Por arriba de la energía de Fermi, entre los valores de $2eV$ y $4eV$ tenemos una hibridación de los orbitales p,s y d de los átomos de carbono y el titanio con el orbital del $O\#1$. Ver Figura 5.28

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

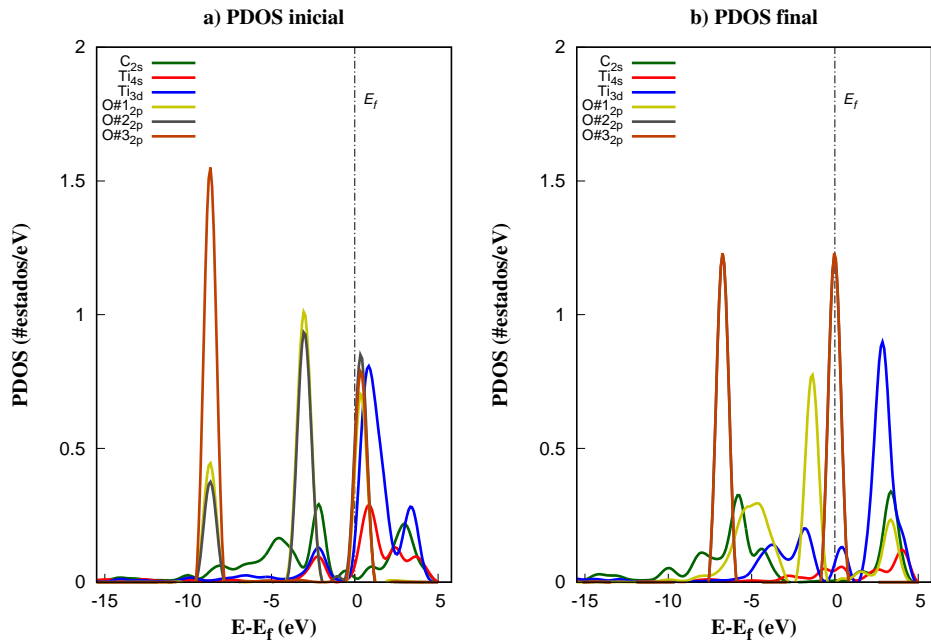


Figura 5.28: PDOS para el sistema con base hexagonal dopado con Ti y la molécula de O_3 . En las dos gráficas se muestran las proyecciones para los estados $3d$ y $2p$ para el átomo de Ti y para el átomo C de la superficie donde hay un enlace con un átomo de O de la molécula.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 5.8 se muestra la carga (Q) antes y después de la adsorción de la molécula de O_3 sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
C	$4.1108 e$	$3.6090 e$	$-0.5018 e$
Ti	$10.9119 e$	$10.9657 e$	$0.0538 e$
O	$6.2097 e$	$5.9654 e$	$-0.0643 e$
O	$5.6291 e$	$5.9622 e$	$0.3331 e$
O	$6.1567 e$	$6.3020 e$	$0.1453 e$

Tabla 5.8: Carga inicial y final (Q)

La molécula se disocia y uno de los O se enlaza con un átomo de C que se encuentra en el semifullereno de la superficie. El átomo de C y un O transfieren una carga de $-0.5018e$ y $-0.0643e$ a la superficie respectivamente, mientras el átomo de Ti y la molécula de O_2 ganan carga.

Molécula de metano (CH₄)

La Figura 5.29 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de metano (CH₄) sobre la superficie de grafeno+C_{30hexa} dopada con Ti. La distancia inicial entre la molécula de CH₄ y el átomo de Titanio es de 3.36Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.8Å. La molécula de CH₄ no se adsorbe en la superficie dopada.

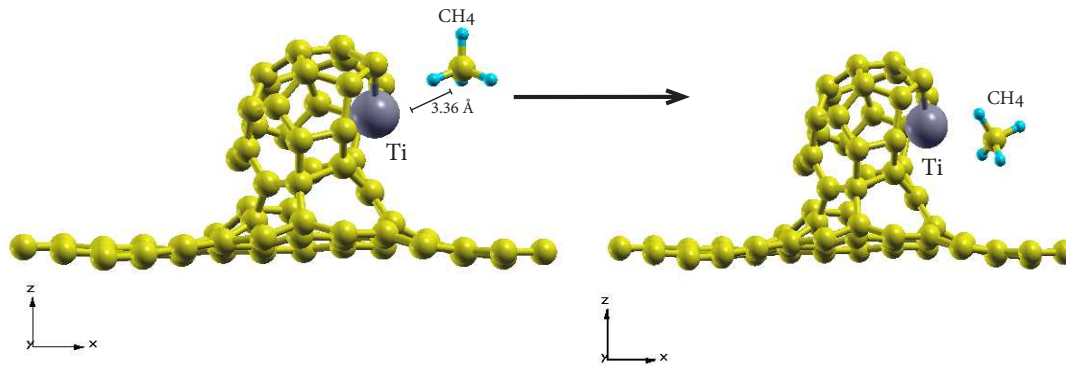


Figura 5.29: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Ti interactuando con la molécula de CH₄. La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de metano no se absorbe en la superficie dopada.

Superficie grafeno+C_{30hexa} dopado con Pt

Molécula de monóxido de carbono (CO)

La Figura 5.30 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de CO sobre la superficie de grafeno+C_{30hexa} dopada con Pt. La distancia inicial entre la molécula de CO y el átomo de Pt es de 2.99Å, la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 8.5Å. La molécula de CO se liga al átomo de platino formando un enlace con un átomo de O de 1.92Å. La molécula se adsorbe sin disociación al átomo de platino, con una energía de adsorción de $E_{ads} = -1.756eV$.

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

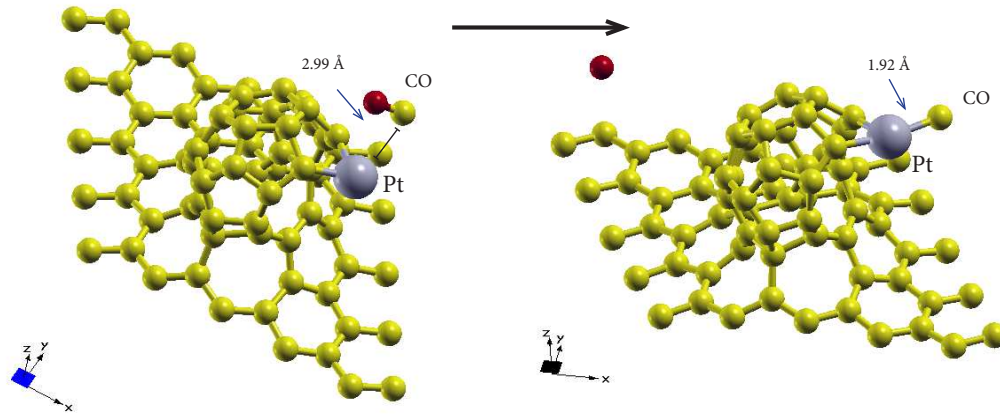


Figura 5.30: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Pt interactuando con la molécula de CO_2 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -0.373eV$. La molécula de CO se liga en el átomo de Pt sin disociación.

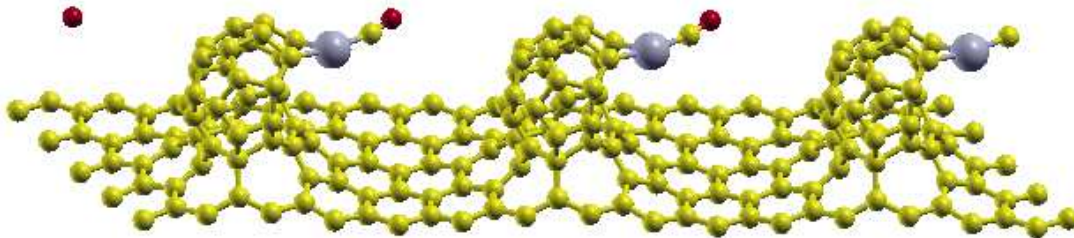


Figura 5.31: Repetición de las celdas unitarias de la superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Pt interactuando con la molécula de CO.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ C_{30hexa} +Pt+CO

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con la molécula de CO. Para la gráfica de la PDOS consideramos los orbitales $4s$ y $3d$ del átomo de platino y los orbitales $2p$ de los átomos que forman a la molécula del monóxido de carbono.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación, los orbitales p de la molécula de CO se encuentran distribuidas por todo el intervalo de energía, tenemos una mayor contribución de los estados del orbital p del O por debajo de la energía de Fermi y una mayor contribución de los estados del orbital p del C por arriba de la energía de Fermi. Para el átomo de Pt tenemos que principalmente los estados de los orbitales d y s se distribuyen alrededor de la energía de Fermi.

Después de la relajación estructural, podemos ver que por debajo de la energía de Fermi tenemos que alrededor de -10.5 eV tenemos una hibridación débil de los orbitales s , d del platino con el orbital del O, también tenemos una hibridación de los orbitales d del platino y el orbital p del O alrededor de -4 eV. Por arriba de la energía de Fermi tenemos entre los valores de 3 eV y 5 eV una hibridación del orbital s del platino con los orbitales p de los átomos de C y O. Ver Figura 5.32.

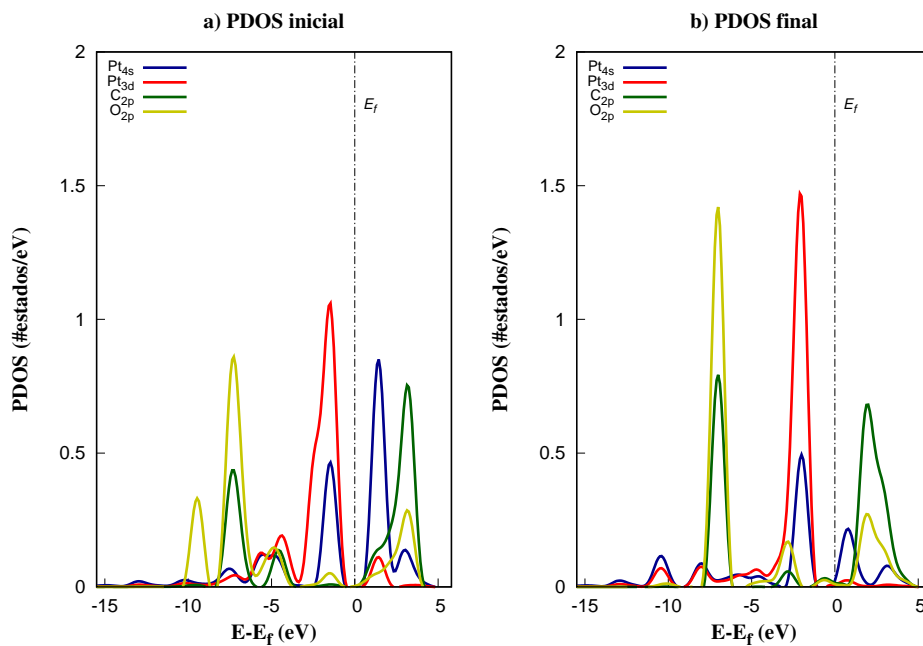


Figura 5.32: PDOS para el sistema con base hexagonal dopado con Pt y la molécula de CO. En las dos graficas inferiores se muestran las proyecciones para los estados $4s, 3d$ y $2p$ del Pt y CO.

Cargas Löwdin

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

En la siguiente Tabla 5.9 se muestra la carga (Q) antes y después de la adsorción de la molécula de CO sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
Pt	17.5897 e	17.4532 e	-0.1365 e
C	3.8220 e	3.8304 e	0.0084 e
O	6.0751 e	6.0989 e	0.0238 e

Tabla 5.9: Carga inicial y final (Q)

El CO se quimisorbe sin disociación en el átomo de Pt. El átomo de Pt transfiere $-0.1365e$ mientras la molécula de CO gana carga debido a la interacción con la superficie.

Molécula de dióxido de carbono (CO_2)

La Figura 5.33 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de dióxido de carbono (CO_2) sobre la superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con Pt. La distancia inicial entre la molécula de CO_2 y el átomo de titanio es de 3.02\AA , la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.8\AA . La molécula de CO_2 no se adsorbe en la superficie dopada.

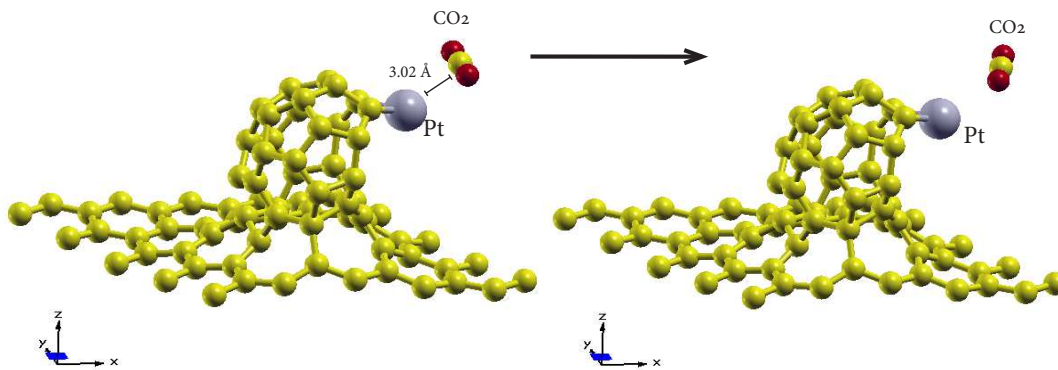


Figura 5.33: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Pt interactuando con la molécula de CO_2 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de dióxido de carbono no se adsorbe en la superficie dopada.

Molécula de ozono (O_3)

La Figura 5.34 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de ozono sobre la superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con Pt. La distancia inicial entre la molécula de O_3 y el átomo de Pt es de 3.18\AA , la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno es de 7.21\AA . La molécula de O_3 se disocia en un átomo de O y una molécula de O_2 , el átomo de oxígeno se liga al átomo de platino formando un enlace de 2.01\AA , mientras que la molécula de oxígeno O_2 se mantiene cerca de la superficie sin ser adsorbida. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -1.43eV$.

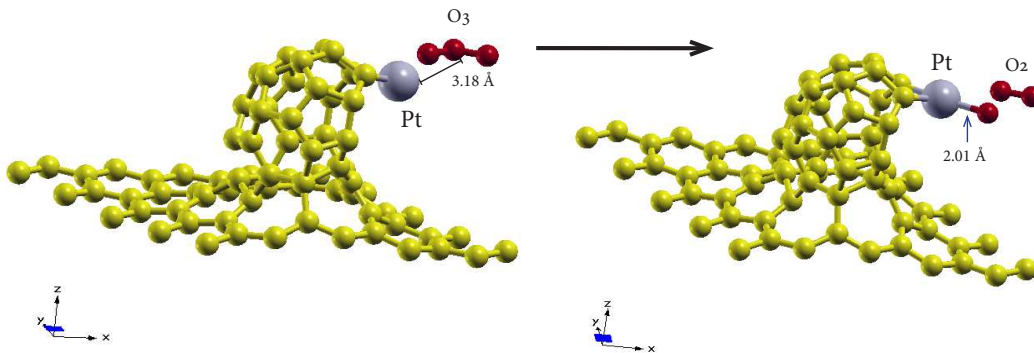


Figura 5.34: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Pt interactuando con la molécula de O_3 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La energía de adsorción es de $E_{ads} = -0.373eV$.

PDOS y cargas Löwdin del sistema Grafeno+ C_{30hexa} +Pt + O_3

Calculamos la proyección de la densidad de estados (PDOS), así como también las cargas Löwdin de la configuración inicial y final de la superficie interactuando con la molécula de O_3 . Para la gráfica de la PDOS consideramos los orbitales $4s$ y $3d$ del átomo de platino y los orbitales $2p$ de los átomos que forman a la molécula de ozono.

PDOS

Al analizar la proyección de la densidad de estados (PDOS) de la configuración del sistema antes y después de la relajación estructural se observa que, antes de la relajación, los estados de los orbitales p de la molécula de O_3 se encuentran en mayor medida por debajo de la y alrededor de la energía de Fermi. Para el átomo de Pt tenemos que principalmente los estados de los orbitales d y s se distribuyen alrededor de la energía de Fermi. Después de la relajación estructural, podemos ver que por debajo de la energía de Fermi tenemos que entre los valores de $-10eV$ y $0eV$ tenemos que hay hibridación de los orbitales s y d con los orbitales p de los

5.1. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS CONTAMINANTES EN LAS SUPERFICIES

átomos de O , específicamente en $-8eV$, $-5eV$ y $-1.5eV$. Por arriba de la energía de Fermi tenemos que muy cerca de $0eV$ tenemos una hibridación débil del orbital s del platino y p de los átomos de O y una hibridación débil entre los orbitales d y p alrededor de $4eV$.

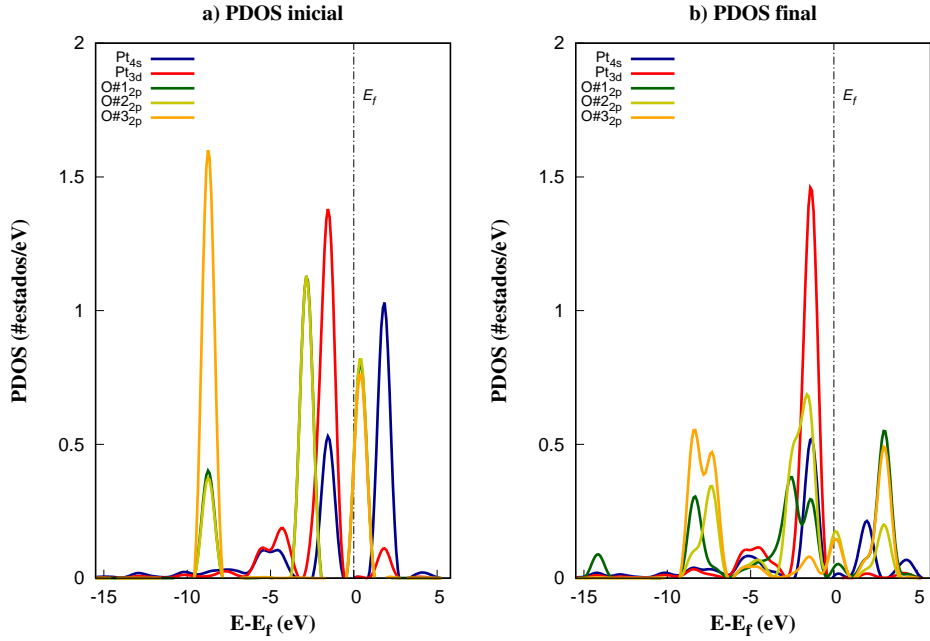


Figura 5.35: PDOS para el sistema con base hexagonal dopado con Pt y la molécula de O_3 . En las dos graficas se muestran las proyecciones para los estados $4s$, $3d$ y $2p$ para el átomo de Pt y para el átomo O que se adsorbe en la superficie.

Cargas Löwdin

En la siguiente Tabla 5.10 se muestra la cargas Löwdin (Q) antes y después de la adsorción de la molécula de O_3 sobre la superficie.

átomo	$Q_{inicial}$	Q_{final}	ΔQ
Pt	$17.6221 e$	$17.4011 e$	$-0.2210 e$
O	$6.2174 e$	$6.1177 e$	$-0.0997 e$
O	$5.6397 e$	$5.7706 e$	$0.1309 e$
O	$6.2170 e$	$6.4286 e$	$0.2116 e$

Tabla 5.10: Carga inicial y final (Q)

Tanto el átomo de Pt como el átomo de O que se liga al platino transfieren carga a la superficie.

Molécula de metano (CH_4)

La Figura 5.36 muestra la configuración inicial y final de la adsorción de la molécula de metano (CH_4) sobre la superficie de grafeno+ C_{30hexa} dopada con Pt. La distancia inicial entre la molécula de CH_4 y el átomo de platino es de 3.35\AA , la distancia entre la molécula a la hoja de grafeno es de 7\AA . La molécula de CH_4 no se adsorbe en el sistema.

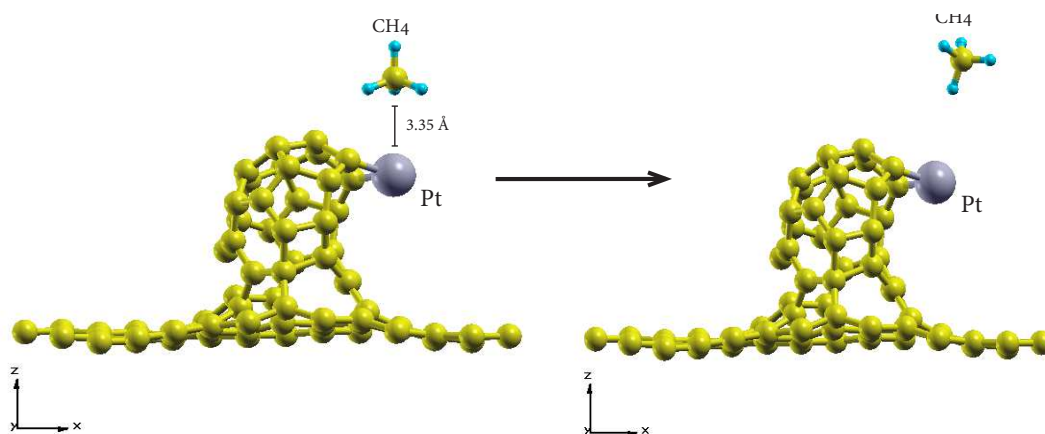


Figura 5.36: Superficie grafeno+ C_{30hexa} dopada con un átomo de Pt interactuando con la molécula de CH_4 . La figura muestra (a) la configuración inicial y (b) la configuración final de la relajación estructural. La molécula de metano no se absorbe en la superficie.

Conclusiones

En este trabajo por medio de simulaciones computacionales estudiamos la adsorción de diferentes moléculas contaminantes sobre las superficies de *grafeno*(5,5) + *semifullereno* (C_{30}) considerando dos configuraciones del semifullereno: base pentagonal y base hexagonal. Ambas superficies se doparon con diferentes metales: Litio, Titanio y Platino, los cuales funcionaron como catalizadores en la adsorción de las diferentes moléculas contaminantes, CO , CO_2 , O_3 y CH_4 .

Como primer resultado del trabajo encontramos que las dos configuraciones del semifullereno, con base pentagonal y con base hexagonal, fueran adsorbidas por la hoja de grafeno con 6 vacancias con energías de adsorción de $-15.29 eV$ y $16.41 eV$ respectivamente, lo que nos indica que hay una interacción muy fuerte y podemos considerar a las dos superficies bastante estables.

Ambas superficies se pudieron dopar con los metales de *Li*, *Ti* y *Pt*. Para la superficie *grafeno* + $C_{30penta}$ obtuvimos que las energías de adsorción, para cada metal, son $-3.686 eV$ para el litio, $-8.082 eV$ para el titanio y $-5.982 eV$ para el platino. Para la superficie de *grafeno* + C_{30hexa} obtuvimos que las energías de adsorción son $-1.551 eV$ para litio, $-5.435 eV$ para titanio y $-4.706 eV$ para el platino. En todos los casos los metales transfieren carga a la superficie. En ambas superficies se obtiene que los metales se quimisorben sobre el semifullereno, siendo las de menor energía las superficies dopadas con litio.

En general observamos que la adsorción de las moléculas contaminantes depende de la configuración geométrica de la superficie y del metal con el que fue dopada, obteniendo para cada molécula los siguientes resultados.

Para la molécula de monóxido de carbono (CO) encontramos que sólo se adsorbe en dos casos, la superficie *grafeno* + $C_{30penta}$ dopada con *Ti* y la superficie *grafeno* + C_{30hexa} dopada con *Pt*, en ambas el CO se adsorbe en el *Ti* sin disociación de la molécula. Las energías de adsorción son: $-1.21eV$ y $-0.373eV$, respectivamente.

Para la molécula de dióxido de carbono (CO_2) obtuvimos que se adsorbe en ambas superficies sólo si se encuentra dopada con *Li*, con energías de adsorción de, $-0.67eV$ para la superficie *grafeno* + $C_{30penta}$, y $-0.54eV$ para la superficie *grafeno* + C_{30hexa} . La molécula de CO_2 se adsorbe sobre el litio sin disociación de la molécula.

Para la molécula de ozono (O_3) encontramos que se adsorbe en todas las superficies dopadas. Además tenemos que, en las superficies dopadas con átomos de *Ti* y *Pt*, el O_3 siempre se disocia en un átomo de oxígeno (O) y una molécula de oxígeno (O_2). Cuando la superficie está dopada con *Li*, el O_3 se adsorbe sobre el litio sin disociación de la molécula. Las energías de adsorción que obtuvimos para cada una de las superficies dopadas son para la superficie *grafeno* + $C_{30penta}$ dopada: $-1.777eV$ para *Li*, $-6.3953eV$ para *Ti* y $-0.8521eV$ para *Pt*. Para

la superficie *grafeno* + C_{30hexa} dopada: $-2.119eV$ para *Li*, $-0.82eV$ para *Ti*, $-1.43eV$ para *Pt*.

Finalmente, se obtuvo que para la molécula de metano (CH_4) no se adsorbe en ninguna de las superficies dopadas por lo que se debe estudiar más a fondo.

Bibliografía

- [1] Sattar Arshadi and F. Anisheh. Theoretical study of cr and co- porphyrin-induced c70 fullerene: a request for a novel sensor of sulfur and nitrogen dioxide. <http://dx.doi.org.pbidi.unam.mx:8080/10.1080/17415993.2017.1298767>, 38:357–371, 7 2017.
- [2] Sukang Bae, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, Young Jin Kim, Kwang S. Kim, Barbaros Özyilmaz, Jong Hyun Ahn, Byung Hee Hong, and Sumio Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* 2010 5:8, 5:574–578, 6 2010.
- [3] M. Canales, J. M. Ramírez de Arellano, and L. F. Magana. Interaction of a ti-doped semi-fullerene (tic30) with molecules of co and co2. *Journal of Molecular Modeling*, 22:1–5, 9 2016.
- [4] M. Canales-Lizaola, J. S. Arellano, and L. F. Magaña. Hydrogen molecule adsorption on a ti-doped graphene+ semi-fullerene surface. *Journal of Physics: Conference Series*, 1221:012081, 6 2019.
- [5] Muqing Chen, Runnan Guan, and Shangfeng Yang. Hybrids of fullerenes and 2d nanomaterials. *Advanced Science*, 6:1800941, 1 2019.
- [6] Xin Chen, Hui Zhang, and Nanjun Lai. Endohedral metallofullerenes mn@c60 (m = mn, co, ni, cu; n = 2–5) as electrocatalysts for oxygen reduction reaction: a first-principles study. *Journal of Materials Science*, 55:11382–11390, 9 2020.
- [7] Juan Luis Delgado, M. Ángeles Herranz, and Nazario Martín. The nano-forms of carbon. *Journal of Materials Chemistry*, 18:1417–1426, 3 2008.
- [8] J Meena Devi. Simulation of graphene–fullerene nanohybrid structure. *Bulletin of Materials Science*, 42:75, 4 2019.
- [9] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, 1996.
- [10] Eduardo H.L. Falcao and Fred Wudl. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82:524–531, 6 2007.

- [11] Alexander S. Filatov and Marina A. Petrukhina. Probing the binding sites and coordination limits of buckybowls in a solvent-free environment: Experimental and theoretical assessment. *Coordination Chemistry Reviews*, 254:2234–2246, 9 2010.
- [12] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials* 2007 6:3, 6:183–191, 3 2007.
- [13] Estefanía Germán, Julio A. Alonso, Ewald Janssens, and María J. López. C60con complexes as hydrogen adsorbing materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46:20594–20606, 6 2021.
- [14] Yury Gogotsi. Not just graphene: The wonderful world of carbon and related nanomaterials. *MRS Bulletin*, 40:1110–1121, 12 2015.
- [15] Axel Groß. *Theoretical surface science: A microscopic perspective*. Springer Berlin Heidelberg, 2 edition, 2009.
- [16] Yingang Gui, Xiao Peng, Kai Liu, and Zhuyu Ding. Adsorption of c2h2, ch4 and co on mn-doped graphene: Atomic, electronic, and gas-sensing properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 119:113959, 5 2020.
- [17] Jun Guo, Zhiguo Liu, Suqin Liu, Xuehui Zhao, and Kelong Huang. High-capacity hydrogen storage medium: Ti doped fullerene. *Applied Physics Letters*, 98:023107, 1 2011.
- [18] Sanaz Haghgoo and A.-Reza Nekoei. Metal oxide adsorption on fullerene c₆₀ and its potential for adsorption of pollutant gases; density functional theory studies. *RSC Advances*, 11:17377–17390, 2021.
- [19] Andreas Hirsch. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, 9:868–871, 11 2010.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864, 11 1964.
- [21] Olga Holodova, Natalia Prutsakova, Tatiana Zhdanova, Anatoliy Lavrentyev, Igor Ershov, and Victor Ilyasov. First principles study of the atomic and electronic structure in graphene-fullerene hybrid systems. *Letters on Materials*, 10:365–370, 2020.
- [22] Nikola Slepíčková Kasálková, Petr Slepíčka, and Václav Švorčík. Carbon nanostructures, nanolayers, and their composites. *Nanomaterials*, 11:2368, 9 2021.
- [23] Zahra Khodadadi. Evaluation of h2s sensing characteristics of metals-doped graphene and metals-decorated graphene: Insights from dft study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 99:261–268, 5 2018.
- [24] Kwanpyo Kim, Tae Hoon Lee, Elton J.G. Santos, Pil Sung Jo, Alberto Salleo, Yoshio Nishi, and Zhenan Bao. Structural and electrical investigation of c60-graphene vertical heterostructures. *ACS Nano*, 9:5922–5928, 6 2015.

- [25] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133, 11 1965.
- [26] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 11 1985.
- [27] Falko Langenhorst and Marcello Campione. Ideal and real structures of different forms of carbon, with some remarks on their geological significance. *Journal of the Geological Society*, 176:337–347, 3 2019.
- [28] Seul-Yi Lee and Soo-Jin Park. Comprehensive review on synthesis and adsorption behaviors of graphene-based materials. *Carbon letters*, 13:73–87, 4 2012.
- [29] K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, and S. Cottenier. Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: An overview by means of the ground-state elemental crystals. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39:1–24, 1 2014.
- [30] Wei Liu, Jing yao Liu, Jing Xia, Hai qing Lin, and Mao sheng Miao. Bubble-wrap carbon: an integration of graphene and fullerenes. *Nanoscale*, 10:11328–11334, 2018.
- [31] A. M. El Mahdy. Density functional investigation of co and no adsorption on tm-decorated c60 fullerene. *Applied Surface Science*, 383:353–366, 10 2016.
- [32] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 4 2004.
- [33] Anna Moisala, Albert G. Nasibulin, Sergei D. Shandakov, Hua Jiang, and Esko I. Kauppinen. On-line detection of single-walled carbon nanotube formation during aerosol synthesis methods. *Carbon*, 43:2066–2074, 8 2005.
- [34] Albert G. Nasibulin, Peter V. Pikhitsa, Hua Jiang, David P. Brown, Arkady V. Krasheninnikov, Anton S. Anisimov, Paula Queipo, Anna Moisala, David Gonzalez, Günther Lientschnig, Abdou Hassanien, Sergey D. Shandakov, Giulio Lolli, Daniel E. Resasco, Mansoo Choi, David Tománek, and Esko I. Kauppinen. A novel hybrid carbon material. *Nature Nanotechnology 2007 2:3*, 2:156–161, 2 2007.
- [35] Sonay Neshani, Mohammad Taghi Ahmadi, and Meisam Rahmani. Theoretical analysis on the electronic properties of bubble-wrap carbon nanostructure: fullerene-doped graphene. *Journal of Computational Electronics*, 21:214–226, 2 2022.
- [36] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 10 2004.
- [37] Marquidia Pacheco, Joel Pacheco, Ricardo Valdivia, Alfredo Santana, Xin Tu, Doroteo Mendoza, Hilda Frias, Lourdes Medina, and Jaime Macias. Green applications of carbon nanostructures produced by plasma techniques. *MRS Advances 2017 2:49*, 2:2647–2659, 9 2017.

- [38] Robert G. Parr and Weitao. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [39] Pei Pei, Michael B. Whitwick, Sahida Kureshi, Mark Cannon, Grace Quan, and Erik Kjeang. Hydrogen storage mechanism in transition metal decorated graphene oxide: The symbiotic effect of oxygen groups and high layer spacing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45:6713–6726, 2 2020.
- [40] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865, 10 1996.
- [41] Jibin Pu, Yufei Mo, Shanhong Wan, and Liping Wang. Fabrication of novel graphene–fullerene hybrid lubricating films based on self-assembly for mems applications. *Chemical Communications*, 50:469–471, 12 2013.
- [42] Peter W. Rabideau, Atteye H. Abdourazak, Haskell E. Folsom, Zbigniew Marcinow, Andrzej Sygula, and Renata Sygula. Buckybowls; synthesis and ab initio calculated structure of the first semibuckminsterfullerene. *Journal of the American Chemical Society*, 116:7891–7892, 8 1994.
- [43] Peter W. Rabideau and Andrzej Sygula. Buckybowls: Polynuclear aromatic hydrocarbons related to the buckminsterfullerene surface. *Accounts of Chemical Research*, 29:235–242, 1996.
- [44] Ehab Salih and Ahmad I. Ayes. Co-doped zigzag graphene nanoribbon based gas sensor for sensitive detection of h₂s: Dft study. *Superlattices and Microstructures*, 155:106900, 7 2021.
- [45] Mehak Singla and Neena Jaggi. Enhanced hydrogen sensing properties in copper decorated nitrogen doped defective graphene nanoribbons: Dft study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 131:114756, 7 2021.
- [46] M. Svec, P. Merino, Y. J. Dappe, C. González, E. Abad, P. Jelínek, and J. A. Martín-Gago. Van der waals interactions mediating the cohesion of fullerenes on graphene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86:1214071–1214075, 9 2012.
- [47] Andrzej Sygula. Chemistry on a half-shell: Synthesis and derivatization of buckybowls. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011:1611–1625, 3 2011.
- [48] Juan M.D. Tascón. *Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier Ltd, 2012.
- [49] Dolly Vijay, Hidehiro Sakurai, V. Subramanian, and G. Narahari Sastry. Where to bind in buckybowls? the dilemma of a metal ion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:3057–3065, 2 2012.
- [50] X. L. Wang and J. P. Tu. Characterization and hydrogen storage properties of pt–c60 compound. *Applied Physics Letters*, 89:064101, 8 2006.

- [51] You Xie, Song Cao, Xiu Wu, Bing Yi Yu, Li Yong Chen, and Jian Min Zhang. Density functional theory study of hydrogen sulfide adsorption onto transition metal-doped bilayer graphene using external electric fields. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 124:114252, 10 2020.
- [52] Michio Yamada, Takeshi Akasaka, and Shigeru Nagase. Endohedral metal atoms in pristine and functionalized fullerene cages. *Accounts of Chemical Research*, 43:92–102, 1 2010.
- [53] Chenguang Zhang, Jiajun Li, Chunsheng Shi, Chunnian He,ENZUO Liu, and Naiqin Zhao. Effect of ni, fe and fe-ni alloy catalysts on the synthesis of metal contained carbon nano-onions and studies of their electrochemical hydrogen storage properties. *Journal of Energy Chemistry*, 23:324–330, 5 2014.
- [54] Tong Zhang, Hao Sun, Fengdi Wang, Wanqiao Zhang, Shuwei Tang, Junmei Ma, Hongwei Gong, and Jingping Zhang. Adsorption of phosgene molecule on the transition metal-doped graphene: First principles calculations. *Applied Surface Science*, 425:340–350, 12 2017.
- [55] Xiaoyan Zhang, Yi Huang, Yan Wang, Yanfeng Ma, Zunfeng Liu, and Yongsheng Chen. Synthesis and characterization of a graphene-c60 hybrid material. *Carbon*, 47:334–337, 1 2009.