BENEMÉRITA
UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA

Evaluación del material compuesto entre grafeno y TiO_2, como removente de CO, por medio de cálculos basados en química computacional cuántica.

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO

DE: LIC. EN INGENIERÍA

MECÁNICA Y ELÉCTRICA

PRESENTA:

Diego Rico Ortega

DIRECTOR:

Dr. Martín Salazar Villanueva

PUEBLA, PUE **NOVIEMBRE 2022**

ÍNDICE

1. Introducción. 3
2. Planteamiento del problema. 9
3. Justificación. 9
4. Objetivo general. 9
   1. Objetivos particulares. 9
5. Marco teórico. 10
   1. Química computacional. 10
   2. Teoría del funcional de la densidad 13
      Aproximación local de la densidad. 14
      Aproximación local de la densidad de espín 15
      Corrección por gradiente 15
6. Metodología computacional. 17
7. Resultados y discusiones. 18
   1. Resultados de DFT en nano-compuesto. 18
   2. Interpretación de resultados. 19
8. Conclusión 23
9. Bibliografía 24

1. Introducción.

La ingeniería desde sus principios ha consistido en manipular los recursos brindados por la naturaleza con el fin de aprovechar su máximo potencial, gracias a esto la ciencia de los materiales ha tenido un gran desarrollo, con el fin de conocer de mejor forma las características de estos y así poder llevar a cabo una selección adecuada.

Existen diferentes tipos de materiales los cuales son divididos por la gran mayoría de los autores de la siguiente manera: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos.

Las características de cada uno de estos materiales radican en la estructura atómica y sus propiedades físicas y químicas.

Donald R. Askeland en su libro *Ciencia e ingeniería de los materiales* menciona que al aplicar un material a un fin determinado este *debe adquirir las propiedades físicas y mecánicas deseadas, debe ser procesado o manufacturado a la forma deseada y debe ser una solución económica al problema* [1].

El carbono es uno de los materiales más antiguos de los que se tienen registros ya que sus antecedentes se remontan al año 3750 a.C. en las culturas egipcias y sumeria donde se registra empleo del carbón natural como combustible. Por lo que se podría considerar que desde hace más de 5000 años de antigüedad el hombre ya tenía conocimiento de la existencia de este material [2].

Considerando que el carbono es uno de los materiales más abundantes en la corteza terrestre, la comunidad científica ha destinado gran parte de sus recursos a la investigación del mismo, con la finalidad de encontrar diferentes aplicaciones que han favorecido al campo de la ingeniería. Por ejemplo, agregar una pequeña cantidad de carbono al hierro para que de esta forma se transformara en acero.

Con el paso del tiempo, después de realizar diversas investigaciones se descubrieron las diferentes formas alotrópicas del carbono, siendo estas: grafito, diamante, fullereno, y grafeno.

En el presente trabajo exploraremos la aplicación del grafeno con ayuda de la química computacional para la absorción de CO en ambientes inmersos de este.

La historia del grafeno se remonta a 2004 cuando dos científicos en Manchester, Andre Geim y Konstantin Novoselov descubrieron el grafeno y motivaron a la comunidad científica a explorarlo a fondo. Se conoce grafeno a una hoja con el espesor de un átomo bidimensional de átomos de carbonos híbridos sp2 unidos por enlaces en una forma coloquialmente conocida como panal de abejas o hexagonal (monocapa) [3].

La investigación dedicada al grafeno aumento rápidamente los últimos años esperando que se desarrollen un mayor número de estudios sobre estos los años siguientes. Lo cual impulsará a una producción en masa de este material debido a la alta demanda que se generará [3].

El grafeno es un material de un particular interés gracias a sus excepcionales características electrónicas, mecánicas, térmicas y ópticas [4]. Esto se debe a sus principales características, este es 200 veces más resistente que el acero. Así mismo presenta un área superficial alta (hasta 2,630 cm^2/g), un módulo de Young de hasta 1 TPa, alta conductividad térmica (hasta 5,000 W/mK) lo que hace que disipe el calor con cierta facilidad, alta movilidad electrónica (200,000 $cm^2/V\ S$), transmitancia óptica de hasta 97% y su estabilidad química [3].

Gracias a esto se han encontrado aplicaciones importantes dentro de los campos de electricidad, electrónica, biomédicos, sensores y dentro del cuidado del medio ambiente como sensor de contaminación [3]. Sin embargo, al ser un material joven se siguen explorando diversas aplicaciones de este en distintos campos de la ingeniería.

La capacidad de que este material pueda detectar otras moléculas y se use en sensores se debe a su particular estructura. Su ambipolaridad significa que electrones donantes o receptores se puedan adherir a las hojuelas de grafeno lo cual fue comprobado en 2007 usando NH_3 y NO_2 [5].

Existen diferentes formas para la obtención de este preciado material, una de ella y con la que se descubrió es “Exfoliación mecánica” el cual consiste en tallar el grafito hasta tener hojuelas delgadas de este. Por medio de una descarga de arco eléctrico, ablación laser,

así como a partir de materiales similares como el óxido de grafeno. Dutta y Saha (2021) mencionan algunas otras formas de obtención de este material por diferentes medios entre los cuales destacan desde el grafito hasta biomasa, desperdicios, hojas de trigo, hongos, entre otros [4]. Sin embargo, las características de este van a variar dependiendo el método por el cual se obtuvo por lo que es necesario conocer la aplicación para así determinar el método de obtención.

Como se ha visto anteriormente el grafeno al ser uno de los materiales con mayor interés dentro de la comunidad científica, se han estudiado las diferentes formas de este, desde membranas de grafeno, nanocintas de grafeno y nanohojuelas de grafeno.

La forma más común y básica del grafeno son las membranas de grafeno, ya que esta se podría considerar como una larga hoja de carbonos en forma hexagonal, sin embargo, presenta sus limitaciones para ciertas aplicaciones, debido a la poca maleabilidad de esta por su gran tamaño. Las nanocintas de grafeno se obtienen a partir de las membranas previamente mencionadas, a pesar de que estas presentan un poco más de facilidades para ser manipuladas, continúan presentando algunas limitantes en ciertas aplicaciones.

Las nanohojuleas de grafeno tienen un amplio campo de estudio, al ser de menor tamaño que las nanocintas, aumenta la maleabilidad de estas, lo cual nos ayuda a poder encontrar diferentes estructuras que se pueden hacer con estas, por lo cual abre las posibilidades a un mayor número de aplicaciones [6].

Las propiedades de las nanohojuelas de grafeno van a variar por la forma en la que están los átomos a sus orillas, las dos formas son en zigzag y “armchair” [7].

Las principales aplicaciones del nanografeno son en electrónica, optoelectrónica y sensores [7].

A pesar de que el grafeno es un material que ha despertado un gran interés en la comunidad científica y se ha estudiado, quedan muchas otras posibles aplicaciones por explorar. Al ser un material bidimensional se está explorando la posibilidad de convertirlo en un material tridimensional con la finalidad de ampliar el campo de aplicaciones, sin embargo, aún no se terminan de explorar sus aplicaciones en forma bidimensional.

De igual forma existen variantes de estas tales como el benceno o el coroneno, estas se encuentran dentro del grupo de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Han contribuido de gran forma a la investigación de los nanocompuestos. En el caso del coroneno, este es un compuesto policíclico de estructura $C_{24}H_{12}$, compuesto por un anillo central y seis adyacentes [8]. Sin embargo, existen otros hidrocarburos aromáticos policíclicos de diversos tamaños, desde el más pequeño conocido cono naftaleno el cual son dos anillos aromáticos, hasta el hexabenzocoroneno el cual se conforma por 12 anillos.

El coroneno se puede considerar como un fragmento de grafeno más pequeño en comparación con otros hidrocarburos aromáticos policíclicos, este tiene una estructura electrónica única debido a la deslocalización de sus seis anillos exteriores. En los últimos años los químicos han podido observar las ventajas de estos compuestos π-conjugados los cuales se han usado para desarrollar materiales optoelectrónicos [9].

Cabe destacar que a pesar de que se siguen explorando más usos del coroneno, como ya se mencionó algunos de sus principales aplicaciones son: Como material optoelectrónico, en transistores, dentro del campo de la medicina y para la adsorción de algunas moléculas.

Para continuar con el desarrollo del presente se necesita conocer otro material el cual, al igual que el grafeno ha despertado interés en la comunidad científica, siendo este el dióxido de titanio.

El TiO_2 pertenece a la familia de los óxidos de metales de transición y desde su descubrimiento ha sido un compuesto de gran interés debido a su amplio campo de aplicación en la fotocatálisis, fotovoltaicos, sensores de gas, almacenamiento de energía y ser un material biocompatible [10]. Cerca del 95 % del mineral del titanio es procesado a oxido de titanio, siendo este el material derivado del titanio más utilizado [11].

Diebold (2003) menciona que, gracias a sus aplicaciones y a las características superficiales de este, se cree que podría mejorar el rendimiento y el uso de algunos otros materiales dentro de sus respectivas aplicaciones. [12]

Las superficies de TiO_2 monocristalinos han proveído un amplio campo de estudios para la adsorción de pequeñas moléculas. Gracias a la relajación que se presenta en las partículas de oxígeno en la parte más superficial del TiO_2, es por esto por lo que de igual

forma este material es utilizado en algunas selectivas reacciones químicas de oxidación. Tales como en catalizadores mixtos de vanadio y titanio, o en sistemas de vanadio y TiO_2 [12].

Se han realizado diferentes estudios sobre el TiO_2 aunado a algunos otros materiales. Diebold (2003) puso a prueba un sistema de oro y dióxido de titanio el cual se demostró puede oxidar moléculas tales como el CO. Cabe destacar que ni el TiO_2 ni el Au son particularmente activos por si solos con este. Así mismo se presenta una mejoría en sus propiedades como catalizador [12]. Por lo que se puede observar que ya se tiene antecedentes de la adsorción de CO con TiO_2, en este caso con oro, sin embargo, no ofrece una solución económica por el costo de este.

Las nanopartículas de TiO_2 se han sintetizado por diferentes métodos entre ellos hidrolisis, sol-gel, micro emulsión, y deposición física y química de vapor, entre otras. Siendo entre estas la más utilizada la hidrolisis [11].

Los clusters o cúmulos de TiO_2 son nanoestructuras de este las cuales han despertado el interés científico y se han realizado estudios acerca de su comportamiento en años recientes. Como bien se menciona en su nombre, estas son agrupaciones de moléculas TiO_2.

Chiodo L. et al. (2011) en su obra analizan las diferentes formas que estos cúmulos pueden llegar a tener, segmentándolos de la siguiente manera: Cadena, anillo, rutilo y anatasa. Cabe destacar que dentro cada una de esta clasificación el tamaño de cada una de estas puede variar [10].

Dentro de las diferentes formas que pueden adquirir estos cúmulos, el tamaño de estos variaran, así como la estabilidad, por ejemplo: La estructura de cadena $(TiO_2)_n$ donde n puede variar su tamaño en el rango de n=2-10. Desde el punto de vista energético los preferidos son entre 2 y 5 unidades ya que estos isómeros son los más estables. Mientras que las estructuras de esta misma que tienen de entre 6 y 10 unidades son las más inestables. Mientas que en la estructura de anillo $(TiO_2)_n$ donde n pueden tener un tamaño en el rango de entre 3 y 10 unidades, las estructuras con un tamaño mayor a 6 unidades presentan una mayor estabilidad. En la estructura Rutilo donde el tamaño varía entre 3 y 10 unidades se observó que la estructura con 10 unidades es la más estable. Finalmente, la estructura anatasa encuentra sus isómeros más estables en un tamaño de entre 3 y 9 unidades [10].

Las principales aplicaciones de este material, como se menciona es como un fotocatalizador debido al bajo costo de este. Gracias a esta característica que contienen muchos óxidos semiconductores, tales como el TiO_2, de convertir la luz en energía química utilizable, tienen un amplio campo de aplicación para eliminar contaminación o incluso la producción de electricidad. Sin embargo, este material nos rodea principalmente como pigmento en gran parte de los objetos que usamos en nuestra vida cotidiana.

2. Planteamiento del problema.

El grafeno prístino se ha considerado para remover diversos contaminantes atmosférico, tales como el monóxido de carbono, sin embargo, tanto experimenta y teóricamente se ha revelado que se efectúa un proceso de desorción cunado interactúan estas especies químicas. Debido a esta problemática, se plantea decorar la superficie del grafeno con una molécula de TiO_2 para aumentar la interacción entre ellas. Se espera que al menos sirva este nuevo material compuesto como sensor de monóxido de carbono, y se podría utilizar potencialmente en lugares o industrias que emanen en demasía este compuesto, tal como en la minería.

3. Justificación.

Para realizar investigación experimental sobre este tópico, se necesitaría demasiados recursos e infraestructura, por lo tanto, este trabajo se inclina en estudios teóricos a nivel cuántico que brindan buenos resultados con respecto a los experimentales. Este estudio es in-silico, es decir se da tendencias energéticas sobre como seria el proceso de adsorción, si es que existe y una discusión de su probable aplicación a través de los parámetros cuánticos obtenidos.

4. Objetivo general.

Evaluar la adsorción de CO en el nano-compuesto G–TiO_2 en diferentes geometrías.

1. Objetivos particulares.

- Realizar optimización geométrica de los sistemas aislados.
- Realizar optimización geométrica del G–TiO_2 con CO en diversas posiciones.
- Obtener las gráficas y tablas correspondientes de los parámetros cuánticos.
- Discutir y escribir la tesis.

5. Marco teórico.

1. Química computacional.

Como se mencionó anteriormente en la ingeniería es muy importante conocer las características de los materiales que se utilizaran con un fin especial. Para esto la ciencia de los materiales se apoya en diferentes ciencias, siendo una de estas la química computacional.

La química computacional, nos guía a través de procesos anteriormente experimentales, al análisis de materiales y sus moléculas por computadora. Cabe destacar que esta no está ni cerca de reemplazar a la química teórica o experimental ya que las tres van de la mano. La química teórica se enfoca en desarrollar modelos mientras que la computacional de probar su validez a través de diversos cálculos y conceptos de mecánica cuántica para que dicha validez se experimente físicamente [13].

La química computacional apareció a principios de los años setenta gracias a la industria farmacéutica aunado a la revolución computacional que se está llevando a cabo en dicha época. Esto gracias a que mecánica cuántica aporto a los químicos, modelos cuantitativos con la finalidad de calcular propiedades al ser incorporados a computadoras. Sin embargo, no fue hasta 1985 que se dio la que se considera como la primera definición formal de esta: modelado cuantitativo del comportamiento químico utilizando una computadora y los formalismos de la química teórica (Hopfinger, 1985) [13].

Cuevas, G. & Cortés, F. (2003) en su obra *Introducción a la química computacional* nos mencionan que con ayuda de la información proporcionada por la química teórica se pueden calcular algunas propiedades como:

- Arreglo geométrico de los átomos.
- Energías relativas.
- Propiedades espectroscópicas.
- Dependencia de algunas propiedades con el tiempo.

Como se mencionó anteriormente tanto la química teórica como la computacional van de la mano, ya que la descripción de un sistema químico en computadora requiere de la formulación de un modelo físico. Dicho sistema se puede referir desde una molécula hasta

un conjunto de ellas. De igual forma cabe destacar que la interpretación de resultados es fundamental dentro de esta ciencia.

Existen diferentes metodologías dentro de la química molecular las cuales se dividen de la siguiente forma:

El método ab initio o “desde el principio” son aquellos donde se emplean constantes fundamentales de la física. Este es aplicable cuando se está interesado en las propiedades de una molécula con pocos electrones.

Los métodos estadísticos se aplican para conocer las propiedades de un material como defectos cristalinos o propiedades termodinámicas de un fluido. Para esto es necesario conocer las interacciones entre al menos un par de átomos lo moléculas.

Finalmente están los métodos semi empíricos y la mecánica molecular, estos métodos son aplicables a sistemas moleculares más grandes simplificados.

La mecánica molecular se encarga de aplicar las leyes de la mecánica clásica y se aplican a una molécula especifica, a partir del análisis de las fuerzas de los enlaces los cuales se comparan con resortes nos permite construir una expresión para la energía potencial de esta. Gracias a esto la mecánica molecular nos permite predecir las geometrías en equilibrio y energías relativas. [13]

Las diversas contribuciones de la energía potencial son las siguientes: alargamiento del enlace (V^{alarg}), deformación del ángulo de enlace (V^{def}), deformación fuera del plano (V^{oop}), rotación interna alrededor de un enlace, también conocida como torsión (V^{tor}), interacciones entre estas clases de movimientos también conocidas como el término “cruzado” (V^{cruz}), atracciones y repulsiones de Van Der Waals entre los átomos no enlazados (V^{vdw})e interacciones electrostáticas entre los átomos (V^{elec}). [13]

Estas contribuciones conforman la energía potencial brindándonos la siguiente expresión:

$$V = V^{alarg} + V^{def} + V^{oop} + V^{tor} + V^{cruz} + V^{vdw} + V^{elec}$$

Esta ecuación nos define el campo de fuerzas en mecánica molecular y las derivadas de la energía potencial determinar las fuerzas que actúan en cada átomo.

En cada campo de fuerzas estudiado por la mecánica molecular se aplica un numero (código) a cada átomo según el grupo al que pertenece y en función de su número atómico, carga y ambiente molecular. Cada tipo corresponde a diferentes características y comportamientos.

Dentro de esta disciplina es fundamental conocer las coordenadas atómicas, así como la conectividad de los átomos, es decir, determinar a qué átomo o átomos esta unido cada átomo de la molécula para poder clasificarlo correctamente y elegir los parámetros adecuados [13].

La conectividad de los átomos se puede expresar con las siguientes relaciones: átomos 1,2 que están unidos el uno al otro, átomos 1,3 separados por dos enlaces, átomos 1,4 separados por tres enlaces y así sucesivamente.

La mecánica molecular funciona bajo el supuesto de que estos parámetros y las constantes de fuerza puedan transferirse de una molécula a otra lo cual es necesario para poder obtener un campo de fuerza útil y que nos proporciones resultados confiables. Una vez que se tenga la información pertinente esta se introduce a la computadora y si estos son adecuados nos arrojara resultados cercanos a los experimentales [13].

Se debe distinguir entre un campo de fuerzas que es definido por la ecuación para V y el programa de mecánica molecular, el cual es un sistema computacional que usa el campo de fuerza para realizar los cálculos.

La mecánica molecular forma parte de la química computacional, estas son ciencias complementarias la cuales nos ayudan a analizar una pequeña porción de un material de forma no experimental, pero si cercana, facilitando así al ingeniero la selección y análisis de cualquier material.

Gracias a la química computacional podemos llevar a cabo simulaciones de experimentos los cuales serían demasiado costosos dentro de un laboratorio o casi imposibles de realizar.

2. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad tiene su origen en 1964 cuando Hohenberg y Kohn probaron un teorema el cual indicaba que, para moléculas con estados basales no degenerados, la energía en estado basal, función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas por la densidad electrónica. Gracias a esto se llegó a la conclusión que la energía en estado basal es funcional de la densidad electrónica. $E_0 = E_0[\rho_0]$ [14].

Esta teoría se basa en una reformulación electrónica del problema en término de la densidad electrónica en lugar de en la función de onda. La base de este es el teorema de Hohenberg-Kohn, el modelo de Kohn-Sham y la función de intercambio y correlación [12].

Hohenberg y Kohn demostraron que la densidad electrónica determina tanto el potencial externo, el número de electrones, la función de onda y la energía molecular. Esto querría decir que con la densidad electrónica podrían describir al sistema.

Teniendo el antecedente del hamiltoniano puramente electrónico el cual es la suma de la energía cinética, potencial entre el núcleo y los electrones, y el potencial de repulsión entre electrones la cual se escribe como: $E = T + V_{ne} + V_{ee}$ [10]. Se encuentra que todos estos términos son dependientes de la densidad [13]. Lo que se representa en la siguiente expresión:

$$E_0 = E_V[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]$$

Kohn y Sham propusieron considerar un sistema de referencia de n electrones, con la finalidad de encontrar el termino ρ_0 ya que dicho sistema experimentara el mismo potencial externo de tal manera que la densidad sea igual la densidad electrónica del sistema en cuestión [13]. Teniendo en cuenta lo previamente mencionado, la ecuación anterior se podría reescribir de la siguiente forma.

$$E_0 = E_V[\rho_0] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1.2}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

Donde los términos $\Delta T[\rho]$ y $\Delta V_{ee}[\rho_0]$ son desconocidos. Sin embargo, se incluyen en el funcional de intercambio y correlación. El cual cuenta con la energía de correlación

cinética, la energía de intercambio y la energía de correlación coulombica. Sustituyendo tenemos:

$$E_0 = E_V[\rho_0] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1.2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]$$

En este punto de la teoría del funcional de densidad se presenta en el término E_{XC} de la ecuación anterior ya que este término no se conoce, sin embargo, se han desarrollado diferentes métodos para la aproximación de este funcional siendo estas la aproximación local de la densidad (LDA), aproximación local de la densidad de espín (LSDA) y la corrección por gradiente (GGA).

Aproximación local de la densidad

Como ya se mencionó, la aproximación local de la densidad es un método para encontrar el Funcional $E_{XC}[\rho]$ en la cual Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad ρ varia de forma lenta con la posición dicho funcional estará dado por la expresión:

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

Donde la integral corre sobre todo el espacio y $\varepsilon_{XC}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas hipotético, homogéneo y con densidad ρ. Al considerar la derivada del funcional E_{XC}^{LDA} se tiene:

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta\rho} = \varepsilon_{XC}(\rho(r)) + \rho(r)\frac{\partial\varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial\rho}$$

Dentro de esta se puede separar E_{XC} como la suma de la parte de intercambio y correlación, resultando de la siguiente forma:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho)$$

$\varepsilon_X(\rho)$ esta definida por la siguiente relación:

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\left(\rho(r)\right)^{1/3}$$

La parte de correlación, correspondiente a $\varepsilon_C(\rho)$ ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados por Vosko, Wilk, y Nussar [11]. Una vez definidos estos términos, nos permite obtener el valor de V_{XC}^{LDA}.

Aproximación local de la densidad de espín

Este método es similar a la aproximación local de la densidad, sin embargo, esta ofrece mejores resultados ya que en este se considera el funcional E_{XC} dependerá de las dos densidades, ya que se separa la densidad electrónica según el espín. Por lo que:

$$E_{XC} = E_{XC}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]$$

Los cálculos en este método se realizan de la misma forma que en el método de la aproximación local de densidad, separando cada uno de los espines [13].

Corrección por gradiente

La corrección por gradiente añade la variación de la densidad electrónica la cual no se toma en consideración en el método de la aproximación local de la densidad ni en la aproximación local de la densidad de espin, eso se logra incluyendo el gradiente ρ^{α}y ρ^{β}de la siguiente forma.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}] = \int f(\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}, \nabla\rho^{\alpha}, \nabla\rho^{\beta})dr$$

Donde f es una función de la densidad de espín y sus gradientes. Las letras GGA hacen referencia a la aproximación de gradiente generalizado. Este se divide en las partes de intercambio y correlación de la siguiente forma:

$$E_{XC}^{GGA} = E_{X}^{GGA} + E_{C}^{GGA}$$

Existen diferentes aproximaciones para cada uno de estos términos de correlación e intercambio, cada uno haciendo algunas consideraciones teóricas y en algunos parámetros empíricos [11].

Por ejemplo, algunos de los funcionales de intercambio más utilizados son el de Perdew y Wang del 86 (PW86) y el Becke del 88 (B88). Mientras que de correlación existen algunos como el Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew del 86 (P86), entre otros [13].

Sin embargo, un funcional de intercambio puede ser combinado con un funcional de correlación. Por ejemplo, la expresión BLYP/6-31G nos indica que se utiliza el funcional de intercambio Becke 1988, y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr, y los orbitales de Kohn-Sham se expanden con un conjunto de bases 6-31G.

Estos funcionales denominados híbridos son utilizados comúnmente dentro de la comunidad científica por ejemplo el funcional B3LYP es de los mas utilizados en la actualidad. Existen otros funcionales híbridos tales como el B3PW91 y el B1B96. Estos funcionales híbridos nos brindan buenos resultados en la energía de atomización. Es importante considerar que se debe ocupar el funcional adecuado a la propiedad de interés [12].

Los resultados tan aproximados atribuidos a este método lo hacen el más usado a pesar de su simplicidad [13].

La teoría del funcional de la densidad ha sido empleada para estudiar las propiedades del grafeno con anterioridad, así como del TiO_2 gracias a que nos permite conocer la estructura electrónica de estos en una forma eficiente, así como no ser tan demandante en términos computacionales.

6. Metodología computacional.

Se comenzó a partir del punto de energía más bajo, las características estructurales y electrónicas del sistema fueron exploradas haciendo uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [15]. Este se implementó en el código DMol3. Se eligió el método de corrección por gradiente (GGA) para describir la interacción de intercambio-correlación, empleando la expresión de Perdew-Wang del 91 (PWA) [16]. Se selecciono la corrección DFT-D, gracias a su facilidad de describir interacciones de largo alcance en la adsorción de ácido nítrico con clústeres de $(TiO_2)_{19}$, así como la optimización del sistema completo [17].

Se selecciono un conjunto de bases, las cuales consisten en una base numérica doble (4s y 3d) con una función polarizada (4p) y se realizaron cálculos a nivel "all-electron". Los criterios de convergencia para la optimización se fijaron en 1×10^{-5} eV Å^{-1} para la energía de gradiente y 5×10^{-4} Å para desplazamiento atómico. La densidad de carga se convergió en 1×10^{-6} lo cual permite una convergencia total de energía de 1×10^{-5} eV. Se utilizo un corte orbital de 5.2 Å para generar el conjunto de base numérica. Todos los cálculos se realizaron sin restricciones de espín, lo cual permite que se establezcan las geometrías de menor energía. Los gaps electrónicos de las estructuras de menor energía se calcularon con base en la diferencia de energía en los niveles HOMO y LUMO.

7. Resultados y discusiones.

En el presente capítulo se presenta la interacción que se tiene del nano-compuesto con el monóxido de carbono, empezando por únicamente el prístino, para posteriormente analizar el comportamiento de este agregando el cumulo de TiO_2 en diferentes posiciones. De esta forma, después de llevar a cabo el análisis de cada una de estas se podrá determinar el mejor modelo para la aplicación deseada.

1. Resultados de DFT en nano-compuesto.

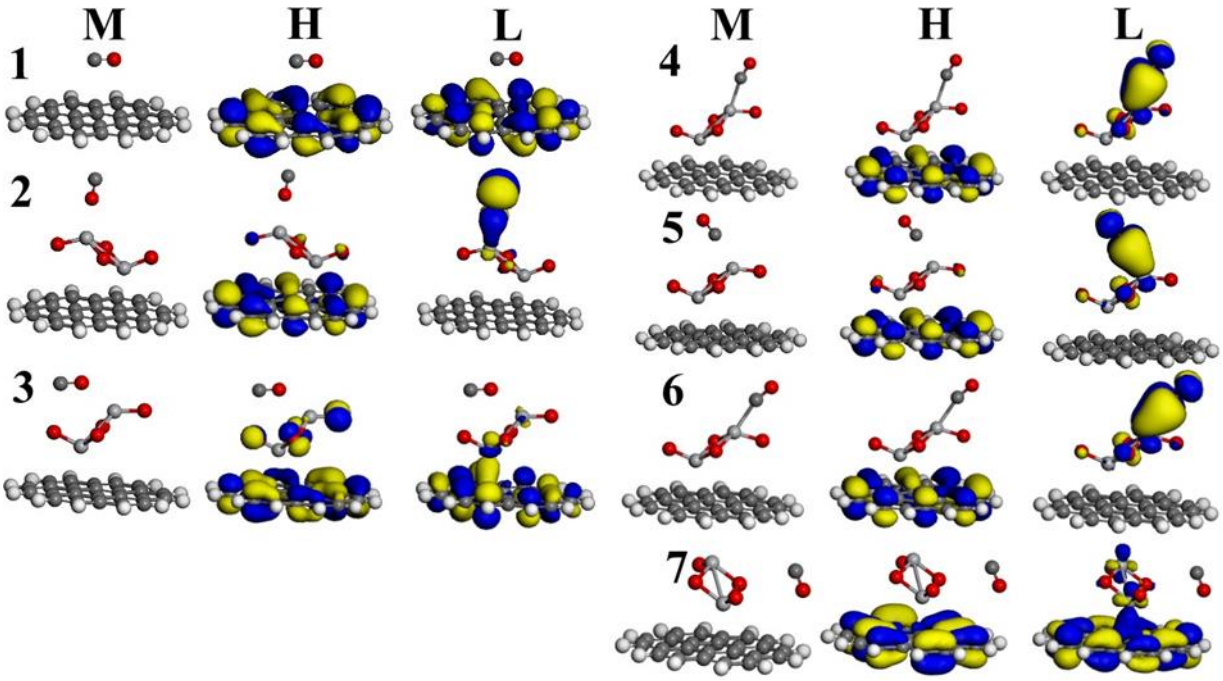

Figura 1. Se presentan siete modelos de corónenos adsorbiendo CO, el numero 1 es el prístino y a partir del segundo, son con el cumulo de $(TiO_2)_2$. Las esferas de color gris oscuro, gris claro, blanco y rojo están asociados a átomos de carbono, titanio, hidrogeno y oxígeno, respectivamente.

	E_{ads} (eV)	Eg (eV)	$Q(O_c)$	$Q(Ti_c)$	Q(C)	Q(O)
Modelo 1	0.17	2.86			0.070	-0.074
Modelo 2	0.07	1.98	-0.654	1.419	0.131	-0.118
Modelo 3	-0.25	2.73	-0.653	1.405	0.163	-0.171
Modelo 4	-0.34	2.28	-0.631	1.396	0.073	-0.067
Modelo 5	-0.70	1.81	-0.651	1.342	0.078	-0.036
Modelo 6	-0.72	2.34	-0.633	0.399	0.072	-0.076
Modelo 7	0.17	2.73	-0.862	−	0.088	-0.093

Tabla 1. Los valores de energía de adsorción (E_{ads}), energía de gap electrónico (Eg), carga del átomo de oxigeno ($Q(O_c)$) y titanio del cumulo semiconductor ($Q(Ti_c)$), carga del átomo de carbono (Q(C)) y oxigeno (Q(O)) de la molécula CO, son mostrados. Las unidades de Q para los átomos considerados son **e**.

2. Interpretación de resultados.

Para el caso prístino, la interacción generada con la molécula de monóxido de carbono hace que ésta se localice de forma horizontal al coroneno, esto genera un efecto ligero de desorción, pues está asociado un valor de 0.17 eV debido a la energía de adsorción (E_{ads}), tal como se puede apreciar en la Tabla 1. Esta interacción genera un valor de gap electrónico de 2.86 eV en el sistema, es decir el comportamiento electrónico es del tipo semiconductor, el cual se puede describir a través de la iso-superficies electrónicas HOMO y LUMO. Estas se pueden observar en la Figura 1, modelo 1. Se puede ver el apilamiento de enlaces $\pi^*-\pi^*$ sobre los generados por átomos de carbono que están en la periferia del coroneno para el HOMO y perpendicularmente a esos enlaces, se observa una distribución electrónica similar. Sin embargo, debido a que no se observa alguna distribución sobre la molécula de CO, indica que no hay interacción entre esta y el coroneno, lo cual es corroborado con el valor de energía de adsorción (desorción). La transferencia de carga electrónica (Q) también corrobora este fenómeno, puesto que el átomo de carbono de la molécula de CO solo cede 0.070 **e** y el de oxígeno gana -.074 **e**, esta transferencia denota solo el enlace que existe entre el C−O de la molécula. Por lo tanto, esta transferencia es muy tenue, prácticamente la exhibida por los casos prístinos, por lo cual no hay interacción química entre estas dos especies.

En el modelo 2, la molécula de CO está orientada desde el átomo de oxígeno hacia el cúmulo de dióxido de titanio en forma casi perpendicular, está interacción genera un valor de energía de adsorción (0.07 eV) la cual es casi diez veces menor que el caso prístino, y se

atribuye a una muy ligera desorción. El comportamiento electrónico mostrado también está dentro del rango semiconductor (1.98 eV) y los orbitales frontera corroboran dicha información. Así, la distribución electrónica del HOMO muestra una mezcla de enlaces $\pi^*-\pi^*$ sobre el coroneno, mientras que sobre los átomos de oxígeno del cumulo semiconductor se visualizan ligeros enlaces $\pi-\pi$, respectivamente. El LUMO está distribuido prácticamente sobre el átomo de titanio y la molécula de CO, sobre el átomo de titanio y del oxígeno se apilan enlaces $\sigma^*-\sigma^*$ y sobre el átomo de carbono enlaces $\pi^*-\pi^*$. Este comportamiento genera una muy ligera interacción entre el nano-compuesto y la molécula de CO.

Para el Modelo 3, se muestra una transición de desorción a adsorción, de acuerdo al valor de la energía de adsorción (-0.25 eV) este está dentro del rango de fisisorción. A pesar del valor pequeño, este sistema compuesto (coroneno+cumulo semiconductor) puede sensar la presencia de moléculas de CO y tener potenciales aplicaciones en ambientes que estén inmersos en la generación de monóxido de carbono. En dicho modelo a comparación del Modelo 2 se puede observar como la molécula de CO está colocada de forma horizontal con respecto al coroneno, y el cumulo de TiO_2 igual vio afectada su posición ya que ahora se encuentra colocada en forma de espejo con la orientación del modelo 2. El valor obtenido de gap electrónico (2.73eV) nos indica al igual que los anteriores está dentro del rango de semiconductor. Este valor casi es la participación del cúmulo semiconductor prístino (2.5eV). En el HOMO podemos observar un comportamiento con enlaces $\pi^*-\pi^*$ en el coroneno, mientras que en los átomos de oxígeno de nuestro semiconductor se observan enlaces $\pi-\pi$ sin embargo dichos enlaces se notan más fuertes en comparación con los anteriores. Podemos observar que el LUMO se encuentra completamente distribuido sobre el coroneno y los átomos de Ti de nuestro semiconductor; sobre el coroneno se presentan enlaces $\pi^*-\pi^*$ y sobre el átomo de Ti más cercano al coroneno se presentan enlaces $\pi-\pi$. Indicándonos que dichos enlaces en los átomos de Ti generan en este modelo una transición de una desorción a una ligera adsorción en el modelo.

En el modelo 4 se sigue manteniendo la adsorción con un valor de -0.34eV, este valor sigue estando dentro del rango de la fisisorción sin embargo aumento más en comparación con el Modelo 3. La molécula de CO se colocó de forma casi perpendicular a nuestro

semimetal, sin embargo, esta vez orientado desde el átomo de carbono, después de la optimización geométrica. Manteniendo la orientación del cumulo de TiO_2 igual que en modelo previamente descrito. El HOMO sigue mostrando enlaces $\pi*-\pi*$ únicamente en el coroneno. El LUMO se concentra en el cumulo de TiO_2 y la molécula de CO. Se pueden observar enlaces de tipo $\pi-\pi$, esto sobre los átomos de oxígeno de nuestro nano-compuesto y el átomo de titanio más cercano al CO es el que muestra un enlace de tipo $\sigma-\sigma$. Asimismo, en la molécula de CO se observa una interacción con el compuesto TiO_2 junto con los enlaces $\pi-\pi$. Gracias a esto se puede observar como la interacción entre la nanopartícula y el CO es mayor progresivamente en nuestros modelos.

Para el modelo 5 solo rotó la orientación de la molécula de CO en forma de espejo a la posición del modelo 4, manteniendo el átomo de C más cercano a nuestro cumulo de TiO_2. Sin embargo, este ligero cambio nos muestra una adsorción de -0.70eV, siendo un valor dos veces mayor que en el modelo anterior, este número nos indica que se ha pasado de una fisio adsorción a una quimio adsorción. Su gap electrónico tiene un valor de 1.81 eV lo cual quiere decir que el comportamiento electrónico igual en los modelos anteriores sigue siendo de un semiconductor. En la figura se puede observar como en el HOMO los enlaces en el coroneno siguen teniendo forma $\pi*-\pi*$ aunque esta vez, diferentes a los modelos previamente descritos podemos observar de igual forma algunos pequeños enlaces tipo $\pi-\pi$ en los átomos de oxígeno aparecen sobre este sistema. Por otra parte, en el nivel LUMO sigue generando una interacción entre la muestra de TiO_2 y la molécula de CO, estos sobre el sustrato de coroneno. De igual forma que en el modelo 4 se observan enlaces $\pi-\pi$ en los átomos de oxígeno del cumulo de dióxido de titano. Se sigue observando una interacción entre el átomo de titanio con enlaces $\sigma-\sigma$ y enlaces $\pi-\pi$ en nuestro cumulo al igual que en el modelo anterior. Demostrándonos la interacción entre estos dos.

En la tabla se puede observar que en el modelo 6 incremento la energía de adsorción, siendo la más alta que se presentó en el modelo con un valor de -0.72 eV. El gap electrónico del modelo tiene un valor de 2.34 eV el cual sigue dentro de los semiconductores. Observando la figura del modelo 6 podemos notar como la molécula de CO fue posicionada con el átomo de carbono perpendicular al semimetal, pero en esta ocasión un poco más cercana a un átomo de titanio. Al igual que el TiO_2 se puede observar que el ángulo que se

genera en el enlace O−Ti−C es menor con respecto al generado en el modelo 4. Podemos observar en la figura 1, modelo 6 en el HOMO enlaces apilados, de forma similar a los modelos analizados previamente, enlaces de tipo $\pi^*-\pi^*$ únicamente sobre el coroneno, contrario a lo que se observó en el modelo anterior (modelo 5), en donde no se logran ver enlaces en el TiO_2. Posteriormente en el mismo modelo, pero en la iso-superficie LUMO podemos observar al igual que en modelos previamente analizados, enlaces tipo $\pi-\pi$ se apilan sobre los átomos de O del semimetal. En el átomo de Ti más cercano al CO podemos ver un enlace $\sigma-\sigma$ y en la molécula de CO enlaces $\pi-\pi$.

Finalmente, en el modelo 7 se puede observar en la tabla que el valor de la energía de adsorción vuelve a ser positiva, con un valor de 0.17 eV lo cual en realidad nos indica una desorción y un gap electrónico de 2.73 eV lo cual corresponde al comportamiento de un semi conductor. Para este modelo se observa en el HOMO, una cantidad de enlaces $\pi^*-\pi^*$ se ven apilados sobre el coroneno. Podemos observar como la estructura de nuestro cumulo ha rotado de forma dando un giro de 90 grados sobre el eje x por lo que ahora lo podemos observar de frente al coroneno y la molécula de CO ahora está a un lado de esta, a 180 grados de forma perpendicular con respecto al coroneno. Sin embargo, en el LUMO solo se puede observar una ligera interacción entre el coroneno y nuestro cumulo gracias a los enlaces $\pi^*-\pi^*$ que siguen estando presentes en este, los enlaces de tipo $\pi-\pi$ presentes en los átomos de titanio de nuestro cumulo. A pesar de ello, el sistema ya no puede presenciar la molécula de CO al estar en una posición diferente. Sin embargo, del LUMO se pude observar que entre los átomos de carbono y el titanio hay posibilidad de que otra especie química llegue a interactuar con este nanocompuesto.

8. Conclusión

Se realizaron cálculos basados en la metodología DFT para interpretar la interacción del nano-compuesto conformado por el grafeno y el cumulo de dióxido de titanio, de este anterior estudio, se obtuvieron diferentes resultados según las diferentes variables que se aplicaron a este, es decir las diferentes geometrías de interacción entre estos dos sistemas. El estudio se aplicó a siete diferentes disposiciones geométricas del nano-compuesto en busca de la mayor interacción con el CO.

Cabe destacar que se comprobó que el grafeno por sí solo no es capaz de interactuar con el CO, es inerte ante este gas de efecto invernadero, de esta manera al contrario de la adsorción que se busca entre ellos se presentó un valor de desorción. Sin embargo, una vez decorando la superficie del grafeno con el cumulo de dióxido de titanio (TiO_2), por lo tanto, se presenta una transición de desorción a quimiosorción; es decir, este valor de desorción empieza a disminuir hasta convertirse en uno de adsorción. Dicho valor se fue disminuyendo a partir del punto de una fisisorción en el modelo 3 en el cual se obtuvo un valor de -0.25 eV indicándonos que en este punto el nano-compuesto puede sensar el CO. Posteriormente el parámetro de este valor de fisisorción se mantuvo hasta los modelos 5 y 6. Encontrando el valor más alto de adsorción en el modelo 6 donde se puede observar la mayor interacción entre el nano-compuesto y el CO, obteniendo una energía de adsorción de -0.72 eV.

Esto demuestra que adornando el grafeno en su superficie con un cumulo de TiO_2 este puede interactuar con el monóxido de carbono fungiendo como removente de este, abriendo la posibilidad a su implementación. Sin embargo, a pesar de esta interacción queda por explorar el comportamiento del nano-compuesto bajo las diferentes condiciones de trabajo en la industria que se encuentra inmersa bajo la producción de CO, debido a que, en una reacción química a gran escala, hay muchas más especies químicas presentes.

9. Bibliografía

[1] Ciencia e ingeniería de los materiales 3ra. Edición, Donald R. Askeland, International Thomson editors.

[2] Palacios, J. (2019, enero). Elementos químicos: El carbono, C. Boletín de la Sociedad Química de México. Vol. 1, pp. 15-17.

[3] Lee, X. et al. (2018). Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. Julio 04, 2022, de ScienceDirect. Sitio web: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1876107018306060?via%3Dihub

[4] Saha, J. & Dutta, A.. (2021). A Review of Graphene: Material Synthesis from Biomass Sources. Julio 11, 2021, de Springer Nature Sitio web: https://link.springer.com/article/10.1007/s12649-021-01577-w

[5] Allen, M., Tung, V., & Kaner, R. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. Agosto 16, 2022., de American Chemical Society Sitio web: https://doi.org/10.1021/cr900070d

[6] Snook, I. & Barnard, A.. (2011). Theory, Experiment and Applications of Graphene Nano-Flakes. Julio 13, 2021, de CSIRO Sitio web: https://publications.csiro.au/rpr/download?pid=csiro:EP105898&dsid=DS2

[7] Meng, J., Shi, D., & Zhang, G.. (2014). A review of nanographene: growth and applications. Julio 13, 2021, de World Scientific Sitio web: https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984914300099

[8] Zabula, A. V. & Petrukhina, M. A. (2013). Structural Perspective on Aggregation of Alkali Metal Ions with Charged Planar and Curved Carbon π-Surfaces. Advances in Organometallic Chemistry, 375-462. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407692-1.00003-5

[9] Wu, D., Zhang, H., Liang, J., Ge, H., Chi, C., Wu, J., Liu, S. H. & Yin, J. (2012, 5 diciembre). Functionalized Coronenes: Synthesis, Solid Structure, and Properties. The Journal of Organic Chemistry, 77(24), 11319-11324. https://doi.org/10.1021/jo302093t

[10] Chiodo, L., Salazar, M., Romero, A.et al. . (2011). Structure, electronic, and optical properties of TiO2 atomic clusters: An ab initio study.. Julio 16, 2022., de American Institute of Physics. Sitio web: https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3668085

[11] Rahimi, N., Pax, R.A., & Gray, E.M.. (2016). Review of functional titanium oxides. I: TiO2 and its modifications. Julio 18, 2022., de ScienceDirect. Sitio web: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079678616300139

[12] Diebold, U. (2003, 1 marzo). Structure and properties of TiO 2 surfaces: a brief review. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 76(5), 681-687. https://doi.org/10.1007/s00339-002-2004-5

[13] Cuevas, G. & Cortés, F. (2003). Introducción a la química computacional. Universidad de Chile: Fondo de cultura económica.

[14] Vanin, M. (2011). Electronic and chemical properties of graphene-based structures: A density functional theory study. Technical University of Denmark.

[15] Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964, 9 noviembre). Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 136(3B), B864-B871. https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864

[16] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996, 28 octubre). Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters, 77(18), 3865-3868. https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865

[17] Tkatchenko, A. & Scheffler, M. (2009, 20 febrero). Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. Physical Review Letters, 102(7). https://doi.org/10.1103/physrevlett.102.073005