



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Estudio de la adsorción de átomos y dímeros de Ti en popgrafeno.

Autor: Gonzalo Miguel Gómez del Hierro

Tutor/es: Andrés Vega Hierro y Pablo Álvarez Zapatero

Índice de figuras	III
Índice de cuadros	IV
1. Introducción	2
2. Metodología	4
2.1. La teoría del funcional de la densidad (DFT).	4
2.1.1. Potencial de intercambio y correlación.	7
2.2. Procedimiento computacional.	9
2.2.1. Parámetros de entrada de VASP.	10
3. Resultados	13
3.1. Popgrafeno	13
3.2. Decoración con átomos de Ti.	13
3.3. Decoración con átomos de Ti.	14
3.3.1. Un átomo de Ti.	14
3.3.2. Dos átomos de Ti.	15
3.4. Postprocesado.	19
3.4.1. Geometría.	19
3.4.2. Análisis de Bader.	21
3.4.3. Redistribución de carga.	25
3.4.4. Polarización de spin.	25
3.4.5. Energía de ligadura y comparación con el popgrafeno litiado.	26
3.5. Otras estructuras interesantes.	27
4. Conclusiones y perspectivas	34
Bibliografía	36

3.1. Planta y alzado de una lámina de popgrafeno. Los átomos de carbono se muestran en color morado. Celda unidad representada con un rectángulo a rayas. Acotaciones en Å.	14
3.2. Planta y alzado de las configuraciones atómicas convergidas en el mejor de los casos al depositar el átomo de titanio sobre el pentágono o el octógono respectivamente. Las imágenes (c) y (d) exponen ambas configuraciones alcanzadas para el caso <i>bridge</i> . Los átomos de C están representados en color púrpura y los de titanio en color naranja, y la celda unidad queda representada a través de un rectángulo a rayas.	16
3.3. Planta y alzado de la configuración inicial (<i>izquierda</i>) y la configuración atómica convergida (<i>derecha</i>) para la estructura 1.	17
3.4. Planta y alzado de la configuración inicial (<i>izquierda</i>) y la configuración atómica convergida (<i>derecha</i>) para la estructura 2.	18
3.5. Celda unidad de la estructura atómica con el titanio sobre el pentágono, numerada. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	19
3.6. Celda unidad de la estructura atómica con el titanio sobre el octógono, numerada. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	20
3.7. Celda unidad de la estructura 1 numerada. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	20
3.8. Celda unidad de la estructura 2 numerada. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	21
3.9. Desplazamiento de la carga en la primera decoración con dos átomos de titanio por celdilla. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	28
3.10. Distribución de cargas por separado en la primera decoración con dos átomos de titanio por celdilla. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	28
3.11. Desplazamiento de la carga en la segunda decoración con dos átomos de titanio por celdilla. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	29
3.12. Distribución de cargas por separado en la segunda decoración con dos átomos de titanio por celdilla. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	29
3.13. Desplazamiento de la carga en la decoración con un átomo sobre el pentágono. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	30

3.14. Distribución de cargas por separado en decoración con un átomo de titanio sobre el pentágono. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	30
3.15. Desplazamiento de la carga en la decoración con un átomo sobre el octógono. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	31
3.16. Distribución de cargas por separado en la decoración con un átomo de titanio sobre el octógono. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.	31
3.17. Polarización de spin para la estructura con un titanio sobre el octógono. Polarización positiva en color amarillo y negativa en color púrpura.	32
3.18. Polarización de spin para la estructura 1 de dos titanios. Polarización positiva en color amarillo y negativa en color púrpura.	32
3.19. Polarización de spin para la estructura 2 de dos titanios. Polarización positiva en color amarillo y negativa en color púrpura.	32
3.20. Ejemplos de decoraciones más convenientes. Planta y alzado. Átomos de carbono en color púrpura y de titanio en color naranja. Celda unidad representada como un rectángulo a rayas.	33

ÍNDICE DE CUADROS

3.1. Energías en función de la posición y del estado magnético.	15
3.2. Número de electrones alrededor de cada átomo para la estructura 3.5.	23
3.3. Número de electrones y momento magnético alrededor de cada átomo para la estructura 3.6.	23
3.4. Número de electrones y momento magnético de spin alrededor de cada átomo para la estructura 1 (figura 3.7).	24
3.5. Número de electrones y momento magnético de spin alrededor de cada átomo para la estructura 2 (figura 3.8).	24

AGRADECIMIENTOS

A Andrés y Pablo por haberme tutorizado en este trabajo.

A mis padres, a mi hermano y a todas las personas a las que quiero y me han apoyado durante mis estudios. A mis compañeros de clase Alvarito, Ignacio y Jose por la ayuda que me han dado día a día todo este tiempo.

A Cristina.

Uno de los retos fundamentales de la ciencia y la técnica para el futuro próximo es el desarrollo de alternativas energéticas que sean sostenibles a largo plazo. Entre otras opciones se plantea el uso de hidrógeno (una fuente de energía limpia y abundante) como combustible. Una de las ventajas que podría tener esta alternativa es que el hidrógeno se podría almacenar para ser utilizado mucho tiempo después [19, 6]. Esto supone una serie de retos para la generalización de este tipo de combustible, de manera que pueda ser accesible para la población normal, puesto que a día de hoy las alternativas desarrolladas en base a esta fuente de energía siguen estando lejos del alcance de la persona de a pie. Sin embargo, se postula a futuro, junto con otras alternativas como las baterías de iones metálicos, como un posible sustituto del combustible fósil.

Uno de los problemas principales que aparecen al querer hacer uso de esta fuente de energía es su almacenamiento, puesto que los depósitos de hidrógeno basados en tanques de alta presión no son una opción muy apropiada cuando el objetivo es crear vehículos que usen hidrógeno como combustible, y que son susceptibles de sufrir grandes choques.

Al mismo tiempo, en la ciencia y tecnología de materiales han cobrado una gran importancia los alótropos planos de carbonos por sus extraordinarias y únicas propiedades, así como por sus posibles aplicaciones a nuevas tecnologías. En el problema relativo al almacenamiento de hidrógeno se han investigado varias opciones, pero un camino teórico que es el que ocupa el objetivo final de hacer este trabajo (aunque dentro del mismo no se ha llegado tan lejos), es el estudio de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras de carbono, como pueden ser los nanotubos de carbono [27], grafeno [3, 5], grafeno en pilares [7], y otras muchas más.

Hay una serie de requerimientos bien definidos para que se pueda considerar alguno de estos materiales como un buen candidato para el almacenamiento de hidrógeno para ser usados, por ejemplo, en vehículos que tuvieran una autonomía similar a los de gasolina. Dos de las condiciones establecidas por el Departamento de Energía (DOE) de EEUU para estos materiales son una densidad gravimétrica, esto es la relación entre la energía almacenada en un sistema y su masa, de al menos 4.5 wt % y que la energía de adsorción se encuentre entre la fisioadsorción y la quimioadsorción atómica [15, 8, 12]. En general, se ha observado que estas estructuras de carbonos por sí solas no cumplen dichos requisitos, pero esto cambia cuando son dopadas o decoradas con ciertos elementos, algunos metales de transición, alcalinos o alcalino-térreos han sido observadas

como buenas opciones que no presentan tendencia a agruparse en estos sustratos.

Entre los numerosos materiales 2D propuestos (muchos de las cuales todavía no se han sintetizado) destacan ciertos alótopos de carbono, como el penta-grafeno [20], el *phagraphene* [25] o el *phographene* [9].

Mediante cálculos de primeros principios, Wang et al. proponen en [24, 23] un nuevo alótropo plano, el popgrafeno, formado por anillos 5-8-5 de carbono con una baja energía y con una gran estabilidad mecánica, térmica y dinámica. Dicha predicción teórica fue precedida por un estudio experimental describiendo la formación de defectos lineales 5-8-5 altamente regulares en grafeno, por medio de irradiación electrónica y calentamiento Joule.

En el artículo [2] se estudia también el potencial de esta estructura dopada con átomos de litio, que ya se predijo en [24, 23] como una posibilidad con excelentes características, bajas energías de difusión y lo postulaban como una prometedora opción para su implementación en baterías de iones de litio con un ratio carga/descarga rápido. Además, en [2], Álvarez-Zapatero et al. concluyeron que, aunque el dopaje con litio aumenta la energía de adsorción de átomos de hidrógeno, en este sistema dichas energías se encuentran en el límite inferior del rango establecido como óptimo por el Departamento de Energía (DOE) de EEUU para los nuevos materiales de almacenamiento de hidrógeno [16].

Entre los dopantes que han sido estudiados en sistemas de carbono, los metales de transición se encuentran entre los más adecuados con vistas a incrementar la energía de adsorción de H_2 y que ésta se encuentre en el rango entre fisiadsorción y quimiadsorción atómica, que es lo óptimo para permitir que el almacenamiento y la descarga de hidrógeno se ciclen en condiciones ambientales.

El objetivo de este trabajo es investigar sobre la adsorción de átomos de titanio en popgrafeno, como un paso previo a su potencial para almacenar hidrógeno. Para ello se utiliza la DFT y en particular su implementación en *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP).

El estudio de cualquier sistema físico a través de sus constituyentes atómicos implica tener en cuenta los fenómenos cuánticos que aparecen entre ellos. Para ello, entre otros métodos, encontramos los llamados de primeros principios o *ab initio*, basados en resolver la ecuación de Schrödinger. En este apartado vamos a presentar de manera somera las herramientas en las que se ha sustentado y que han permitido llevar a cabo el presente trabajo. Estas son la teoría del funcional de la densidad (DFT) y su implementación computacional a través del programa *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP).

2.1. La teoría del funcional de la densidad (DFT).

En mecánica cuántica, la información referente a un sistema dado está contenida en su función de onda Ψ , que depende en general de $3N$ coordenadas en un sistema sin polarización de espín (siendo N el número de partículas del sistema)¹. Una de las hipótesis que se asume en la construcción de la mecánica cuántica es que el estado físico de un sistema con N_n núcleos y N_e electrones es un autoestado del operador hamiltoniano, lo que se expresa a través de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (2.1.1)$$

donde las coordenadas \vec{R}_i indican las posiciones de los núcleos y las coordenadas \vec{r}_j las de los electrones.

Considerando un sistema aislado y unidades atómicas ($\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$), el hamiltoniano más genérico toma la forma:

$$H = -\sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \quad (2.1.2)$$

donde los dos primeros términos representan la energía cinética de núcleos y electrones respectivamente, y los tres últimos son, por orden, las interacciones electrostáticas núcleo-núcleo, electrón-electrón y núcleo-electrón. Se denota por M_A la masa atómica del núcleo A y Z_A su número atómico.

¹No incluimos en esta discusión los grados de polarización de espín por simplicidad, puesto que en la derivación original de la DFT ciertamente no fueron considerados.

Esta ecuación es irresoluble de manera exacta para la gran mayoría de sistemas, y en la ínfima minoría en que se puede resolver de manera analítica la ecuación de Schrödinger, es sumamente complicado. Dicho esto, el objetivo sigue siendo resolver la ecuación 2.1.1, por ello es necesario hacer aproximaciones que simplifiquen el problema. La primera es la conocida aproximación de Born-Oppenheimer, que trata de descomponer el movimiento electrónico del nuclear, basada en que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones de manera que estos últimos se mueven mucho más rápido que los primeros, es decir, los electrones se desplazan como si los núcleos estuvieran fijos en cada instante. Esto se traduce en que se puede descomponer el problema, y en consecuencia la función de onda del sistema, en dos subproblemas (dos funciones de onda), siendo una referente a las posiciones nucleares y otra a la electrónicas dependientes de dichas posiciones nucleares:

$$\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \Psi^e(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \cdot \Psi^N(\{\vec{R}\}) \quad (2.1.3)$$

dando lugar a dos ecuaciones de onda que se resuelven por separado:

$$H^e \Psi^e(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E^e(\{\vec{R}\}) \Psi^e(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (2.1.4)$$

$$H^N \Psi^N(\{\vec{R}\}) = E(\{\vec{R}\}) \Psi^N(\{\vec{R}\}) \quad (2.1.5)$$

Para cada configuración nuclear, se puede obtener la distribución y energía electrónica $E^e(\{\vec{R}\})$ resolviendo la ecuación 2.1.4. Una vez obtenido este valor, la ecuación 2.1.5 rige la dinámica nuclear.

Aún después de realizar esta aproximación, resolver 2.1.4 sigue siendo muy costoso en la mayoría de los casos. En las asignaturas de mecánica cuántica en el grado se han visto algunos métodos para simplificar este cálculo, como el método de Hartree o el método de Hartree-Fock.

En el caso que nos ocupa, se sigue el método del funcional de la densidad. En este método se renuncia a la obtención explícita de la función de onda y en su lugar se toma como objetivo calcular la densidad electrónica, que define el estado del sistema:

$$n(\vec{r}) = N_e \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{N_e}. \quad (2.1.6)$$

La estructura electrónica de un sistema está descrita entonces por una ecuación de onda que verifique la siguiente expresión:

$$H \Psi(\{\vec{r}\}) = (T + U + V) \Psi(\{\vec{r}\}) = E \Psi(\{\vec{r}\}) \quad (2.1.7)$$

donde:

$$T = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2}, \quad U = \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad V = v_{ext}(\vec{r}), \quad (2.1.8)$$

donde los operadores T y U son independientes del sistema de estudio (representan la energía cinética y el potencial electrostático), mientras que el termino V incluye las interacciones de los electrones con los núcleos atómicos, así como el efecto de cualquier otra fuerza externa.

La validez de la DFT reside inicialmente en los teoremas de Hohenberg-Kohn:

Teorema 2.1.1 (Primer teorema). Existe una correspondencia exacta entre la densidad $n(\vec{r})$ y el potencial V de un sistema físico, es decir, la densidad determina de forma única el potencial V , salvo por una constante.

De este teorema se sigue, puesto que el hamiltoniano queda determinado salvo por un desplazamiento rígido en la energía por la densidad, que esta también determina la función de onda y cualquier otra propiedad del sistema.

Teorema 2.1.2 (Segundo teorema). La densidad $n(\vec{r})$ que minimiza la energía del sistema es la densidad exacta del estado fundamental del sistema. Por lo tanto, el conocimiento del funcional

$$E[n] = \min_n \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \min_n \langle \Psi | T + U + V | \Psi \rangle = \min_n (F[n] + V[n]) \quad (2.1.9)$$

es suficiente para determinar la densidad del estado fundamental del sistema, donde:

$$V[n] = \int n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.1.10)$$

$$F[n] = \min_n \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle. \quad (2.1.11)$$

La forma del funcional $V[n]$ depende del sistema y es conocida a partir del potencial externo. Por su parte, aunque no conocemos la forma explícita del funcional $F[n]$ sabemos que ha de ser independiente al sistema de estudio.

Con esta metodología se puede resolver el problema de determinar la densidad que minimiza la energía a través del conocimiento de sendos funcionales $F[n]$ y $V[n]$.

Kohn y Sham propusieron otro método más sencillo, cuya idea básica consiste en sustituir el hamiltoniano de N_e partículas interactuantes por el de un sistema de N_e partículas independientes H_{ind} , asumiendo que ambos sistemas reproducen la misma densidad. Esta idea se traduce en las siguientes expresiones, la primera de las cuales recoge la idea de que el problema se pueda considerar un problema de partículas independientes, cuyo estado cuántico cumpla la ecuación de Schrödinger para un hamiltoniano adecuado, y la segunda recoge la hipótesis de que ambos planteamientos reproducen la misma densidad electrónica.

$$H_{ind}\psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.1.12)$$

$$\sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 = n(\vec{r}) \quad (2.1.13)$$

Pues bien, en general será mucho más sencillo resolver las ecuaciones que definen el estado de una partícula bajo el efecto de un potencial efectivo $v_{eff}(\vec{r})$ que incluya todos los efectos de interacción que sufra esa partícula, incluida la influencia del antes mencionado potencial externo. Recapitulando, dijimos que a través de la DFT abandonamos la intención de calcular la función de onda explícita del sistema, y nos centramos en calcular la densidad electrónica. Dicha densidad sabemos a través de los teoremas de Hohenberg-Kohn que identifica de manera unívoca el estado fundamental. Por ser esto así, los estados cuánticos que halleemos para cada partícula (función de onda ψ_i y energía ε_i) no tendrán sentido físico, y solo nos sirven para reproducir dicha densidad electrónica.

En la práctica se llevan a cabo cálculos autoconsistentes, es decir, se toma una densidad inicial a través de la que se pueda calcular H_{ind} , puesto que la densidad reproduce toda la información del sistema. Resolvemos el hamiltoniano al que hemos llegado y obtenemos unas nuevas funciones de onda ψ_i y con ellas una nueva densidad, y se itera el proceso. Normalmente el

criterio de convergencia se establece a través de la diferencia de energía entre pasos. Una vez el proceso converja es evidente que la densidad a la que lleguemos tiene una energía que es mínima (que la diferencia de energía entre dos pasos sea tan pequeña como fijemos es un reflejo de que la diferencial de la energía sea *pequeña* a través de una norma que se considerase adecuada). Por los teoremas de Hohenberg-Kohn implica que habríamos llegado al estado fundamental de nuestro sistema.

Se sale de los objetivos del texto el saber bajo qué condiciones se podría asegurar que estos procesos realmente convergen, y simplemente se asumirá que en los cálculos realizados a través de VASP, la convergencia o no convergencia del proceso (algo más complicado que lo que se ha comentado) implica la viabilidad de existencia del sistema, y que si verdaderamente existe un mínimo de energía, este se alcanzará.

2.1.1. Potencial de intercambio y correlación.

Dentro del potencial electrostático U , que postulamos como una parte común de todos los problemas, hay contribuciones que no podemos conocer de manera explícita. Incluye el potencial por interacción coulombiana usual, pero también ha de contener la corrección por autointeracción, intercambio y correlación de Coulomb. De la misma manera hay contribuciones a la energía cinética que dependen de esos efectos.

Consideramos la energía cinética del sistema completo. Esta se puede escribir de la forma:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (2.1.14)$$

donde n es la densidad electrónica del sistema, $T_s[n]$ es la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes como en 2.1.12 y $T_c[n]$ es la diferencia entre la energía real y $T_s[n]$, efecto de las correlaciones entre los electrones.

Análogamente, la energía electrostática $U[n]$ se puede escribir como:

$$U[n] = U_H[n] + U_{xc}[n], \quad (2.1.15)$$

donde:

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.1.16)$$

es la energía de interacción electrostática entre una densidad $n(\vec{r})$ (energía potencial de Hartree), y $U_{xc}[n]$ es la diferencia entre la energía electrostática real y $U_H[n]$, debida a los fenómenos de intercambio (principio de exclusión de Pauli) y de correlación entre los electrones.

Bajo lo anterior, definimos la energía de intercambio y correlación como:

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + U[n] - U_H[n] = T_c[n] + U_{xc}[n], \quad (2.1.17)$$

de forma que la energía total del sistema queda como sigue:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n]. \quad (2.1.18)$$

²El subíndice *xc* alude a *exchange and correlation*, mientras que el subíndice *c* solo a *correlation*. El subíndice *H* hace referencia a *Hartree*.

En virtud de los teoremas de Hohenberg-Kohn, la densidad del estado fundamental de este sistema será la que minimice la energía total:

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n(\vec{r})} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (2.1.19)$$

donde hemos definido el potencial de Hartree $v_H(\vec{r})$:

$$v_H(\vec{r}) = \frac{\partial U_H[n]}{\partial n(\vec{r})} \quad (2.1.20)$$

y suponemos que existe $v_{xc}(\vec{r})$ tal que:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\vec{r})} \quad (2.1.21)$$

que recibe el nombre de potencial de intercambio y correlación.

Ahora, por analogía con la ecuación de Schrödinger para un sistema de partículas no inter-actantes 2.1.12, la reciente expresión 2.1.19 implica que

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n(\vec{r})} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}) \quad (2.1.22)$$

y por tanto

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}). \quad (2.1.23)$$

Como hasta este punto no se ha hecho ninguna aproximación sobre el hamiltoniano, la resolución de la ecuación 2.1.19 daría como resultado la obtención exacta de la densidad electrónica del estado fundamental. El problema es que en la gran mayoría de los casos el potencial de intercambio y correlación no es conocido, por lo que hará falta realizar algún tipo de aproximación para obtener su expresión.

Puesto que el efecto del potencial de intercambio y correlación es tender a alejar los electrones entre sí, introducimos el concepto de hueco de intercambio y correlación, $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ como la reducción de la probabilidad de encontrar un electrón en \vec{r}' cuando exista uno en \vec{r} . Entonces:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.1.24)$$

donde se verifica:

$$\int n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = -1 \quad (2.1.25)$$

En general resulta complicado obtener una expresión para E_{xc} o v_{xc} , pero en torno a ellos se pueden exigir condiciones, como la impuesta en la anterior ecuación, de manera que se garantice hasta cierto punto el sentido físico de nuestras aproximaciones.

La aproximación más sencilla a E_{xc} es considerar que depende solamente de la densidad electrónica en cada punto. Esta es la llamada *Local Density Approximation* (LDA). En esta aproximación se toma como punto de partida la densidad electrónica de un gas homogéneo y se obtienen buenos resultados, incluso para sistemas cuya densidad difiere mucho de ese punto de partida, en cierta medida porque hay una sobreestimación de los efectos de intercambio y una subestimación del efecto de correlación que se compensan.

Otra aproximación, más costosa, es la *Generalized Gradient Approximation* (GGA), que consiste en incluir en el potencial v_{xc} la dependencia con el gradiente de la densidad en cada punto de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r})v_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (2.1.26)$$

Ahora que hemos comentado un poco como se trabajan esos términos de intercambio y correlación, ha llegado el momento de introducir en nuestra discusión los pseudopotenciales que son otro paso de simplificación del problema, o al menos de reducción del costo operativo. Cuando se llevan a cabo los cálculos, se hace patente la imposibilidad de considerar la totalidad de las partículas constituyentes de los átomos que conformen nuestro sistema. Así, se puede hacer la aproximación de considerar los electrones del core congelados (de forma que solo los de valencia entran en juego en el cálculo) bajo el efecto de un potencial efectivo, o pseudopotencial, que incluye la interacción tanto con el núcleo atómico como con los electrones del core.

En este trabajo se han utilizado los potenciales *Projector Augmented Wave* (PAW), de los que se hablará un poco más en la siguiente sección.

Resulta importante también el hecho de que la solución se va a obtener de manera numérica, puesto que en casi ningún caso se va a poder llegar a una solución analítica para las funciones de onda de la ecuación de Khon-Sham 2.1.12. Dicha resolución numérica implica tener que almacenar un valor para cada punto del espacio, o por lo menos, para cada punto definido en una red tridimensional suficientemente fina. Este tratamiento es muy poco eficiente, y resulta mucho más fácil expandir la función de onda en una base de estados. Como viene siendo habitual en el mundo de las ecuaciones diferenciales, las soluciones analíticas de las mismas se expresan a través de una cantidad finita o infinita de coeficientes que vienen referidos a un sistema ortonormal y completo. En el caso computacional, dicha infinitud supondría un problema, por ello, normalmente se acorta esa base de estados a través de un criterio habitualmente energético. De manera que el problema se reduce ahora a encontrar coeficientes de manera que:

$$\psi_i = \sum_{k=1}^N c_{ik}\varphi_k. \quad (2.1.27)$$

Así solo tendríamos que almacenar dichos coeficientes.

Se emplean distintas bases en función de los sistemas. Un ejemplo podrían ser las ondas planas, aunque el hecho de que su soporte no sea localizado suponga un problema (se extienden por todo el espacio). Otra opción sería considerar que pudiéramos expresar estas funciones de onda ψ_i como una combinación lineal de las funciones de onda de cada átomo individual (*Linear Combination of Atomic Orbitals*-LCAO). Esta última sí es una base localizada, en el sentido de que los soportes de los elementos que la forman son acotados. Tiene el inconveniente de que depende del sistema de estudio, al contrario que una base de ondas planas, y su precisión tampoco evoluciona de manera sistemática (considerar más orbitales no tiene por qué implicar una mayor precisión) puesto que en este caso el éxito está sujeto a la validez de la hipótesis de que las funciones ψ_i se puedan tomar como combinación lineal de orbitales atómicos, lo cual si bien no suena descabellado, no está garantizado ni mucho menos.

2.2. Procedimiento computacional.

En esta sección se va a hablar un poco sobre el marco computacional en el que están desarrollados los cálculos bajo los que se obtienen los resultados expuestos en el capítulo siguiente,

además de una descripción de cómo hemos empleado la herramienta para ello.

En la sección anterior hemos hablado de ciertas aproximaciones en el marco teórico a la hora de abordar los problemas. Dedicemos algo de tiempo ahora a centrar qué aproximaciones se han utilizado en la implementación computacional usada en este trabajo.

Como se ha dicho varias veces, los cálculos se han llevado a cabo en *VASP*, que resuelve las ecuaciones de Kohn y Sham en el marco de la DFT usando una base de ondas planas para expandir la función de onda, tomando una energía de corte máxima de 520 eV. Por otro lado, los efectos de intercambio y correlación han sido descritos a través de un funcional tipo GGA, en particular el de Perdew, Burke y Erzenhoff (PBE). La interacción entre el core y los electrones ha sido tratada a través de la aproximación *projector augmented wave* (PAW), considerando los espacios de valencia como 2s2p para los átomos de C ($4 e^-$) y 3s3p3d4s para el Ti ($12 e^-$). De manera análoga a como Álvarez-Zapatero et al. hicieron en [2], tomamos una rejilla $13 \times 13 \times 1$ para integrar en la zona de Brillouin. La periodicidad en la dirección perpendicular a las láminas de popgrafeno viene definida por una distancia entre láminas de 20 Å, suficiente para que podamos garantizar la no interacción entre réplicas de distintas celdas unidad en dicha dirección.

La descripción del funcional de PBE utilizado se puede encontrar en el artículo [17] y la información relativa al pseudopotencial utilizado (PAW) se puede encontrar en el artículo [4], teniendo en cuenta que los potenciales PAW distribuidos por *VASP* fueron generados por G. Kreese siguiendo la metodología expuesta en [13].

Como guía para esta introducción teórica se ha seguido el texto [11, Pág 19-30].

2.2.1. Parámetros de entrada de VASP.

En esta subsección vamos a hacer un recorrido por los parámetros de entrada que hemos establecido de manera general para los cálculos en *VASP*. Si bien se señalarán a título anecdótico los nombres técnicos que toma cada parámetro en *VASP*, lo que nos interesa en esta sección es recoger de manera informativa qué elecciones hemos tomado como punto de partida en los cálculos, qué implicaciones tienen y por qué se han escogido así.

La determinación de este punto de partida de los cálculos es fundamental para la consecución exitosa del proceso autoconsistente, puesto que la mayor fuente de errores en los cálculos ejecutados a través de *VASP* proviene de una elección poco cuidadosa del algoritmo y punto de partida del mismo. En una etapa preliminar del trabajo se dedicó tiempo a ver cuáles eran los parámetros de entrada apropiados para la estructuras con las que se han trabajado.

- En todos los cálculos se parte de cero, esto quiere decir que no se parte de unas funciones de onda que obtuviéramos previamente, y por ello en una primera iteración la densidad de carga que toma *VASP* es una superposición de las densidades de carga atómicas de los átomos de nuestra estructura. (*ISTART=0*, *ICHARG=2*)
- En cuanto al algoritmo de minimización electrónica, se escoge una mezcla de los algoritmos Davidson y RMM-DIIS. En este caso, se utiliza Davidson para la fase inicial, y luego *VASP* cambia a RMM-DIIS. Posteriormente, para cada actualización iónica, se realiza un barrido con el algoritmo Davidson para cada paso iónico (excepto el primero).

Esta elección es clave para mantener el balance entre precisión y tiempo de cómputo. El algoritmo *Blocked-Davidson* (EDDAV) se utiliza en este caso en una primera iteración

en cada paso electrónico. Este algoritmo trata de utilizar funciones de onda de prueba y minimizar el valor esperado del hamiltoniano para ellas solo para un cierto número de bandas. Por otro lado el algoritmo RMM-DIIS es más veloz, pero menos estable que el EDDAV, de ahí que se haga esta mezcla. [14, 18]

Estos algoritmos tienen un trasfondo puramente matemático, y la elección de uno u otro en el contexto trabajado solo viene sujeto al balance precisión-éxito-tiempo deseado. (*ALGO=Fast*)

- Una vez culminada la etapa de minimización electrónica, se actualizan las posiciones de los iones. En nuestro caso, cómo se mueven ahora los iones vendrá ligado al algoritmo comentado en el punto anterior. Se emplea un algoritmo Quasi-Newton, en el que se busca el estado de mínima energía moviendo los iones en direcciones determinadas por las fuerzas y el tensor de esfuerzos del sistema. Este algoritmo es el RMM-DIIS [18]. (*IBRION=1*)
- El siguiente parámetro a tener en cuenta define las ligaduras geométricas que se han de respetar en la relajación y ejecución del proceso autoconsistente. También determina si se calcula o no el tensor de esfuerzos en cada paso. En nuestro procedimiento experimental, se han llevado a cabo relajaciones de las estructuras en tres pasos:
 - (1) En un primer paso se relajan solo posiciones atómicas, manteniendo fijos el volumen y la forma de la celdilla. (*ISIF=2*)
 - (2) Luego se relajan posiciones y forma de la celdilla, pero manteniendo fijo el volumen. (*ISIF=4*)
 - (3) Por último se relajan de nuevo solo las posiciones de los iones. (*ISIF=2*)

Una de las causas de que llevemos a cabo la relajación en tres pasos bien diferenciados es que el punto de partida (la geometría atómica que damos a *VASP*), no tiene por qué acercarse a la geometría que va a ser convergida, y está basado en colocar los átomos de manera simétrica y en posiciones que pudieran ser interesantes, a distancias que sean de la magnitud habitual en problemas de este tipo.

- En función del paso en el que nos encontremos del proceso de relajación descrito, habrá que escoger un valor máximo de las energías de la base de ondas planas así como de los potenciales PAW para que la densidad se pueda alcanzar de manera precisa. Siguiendo las recomendaciones que da *VASP* cuando se usan pseudopotenciales PAW, cuando solo se relajan posiciones iónicas se escoge un valor máximo de 400 eV (definido por la presencia de átomos de carbono), y cuando se relaje también la forma de la celdilla esta energía máxima será de 520 eV, puesto que *VASP* recomienda tomar en este caso 1.3 veces la energía anterior. (*ENCUT*)
- Otros parámetros de interés son el número de pasos electrónicos e iónicos que se llevan a cabo como mínimo y como máximo en cada cálculo. Como se ha dicho, en cada iteración se converge la densidad electrónica hacia el mínimo, y luego se desplazan los iones en distancias adecuadas fijadas por el tipo de algoritmo, para reiterar este procedimiento. Están definidos para que haya un tiempo de cómputo máximo que sea razonable (para que no entremos en un bucle infinito) y de manera que no sean tantos como para que los algoritmos empleados pudieran resultar problemáticos. (*NELMIN, NELM, NSW*)
- Para mejorar la convergencia del proceso iterativo se define un número de pasos iónicos no consistentes al principio. Esto es porque las densidades asociadas a los orbitales en los primeros pasos suelen ser erráticas, por lo que es recomendable realizar un cierto

número de pasos previos manteniendo fijo el hamiltoniano inicial del sistema, que suele venir determinado por la superposición de las densidades atómicas de los elementos de nuestro sistema.

- Como se comentó en la parte de teoría de la DFT, estos procesos iterativos suelen tomar como condición de salida una valor referencia de diferencia de energías entre dos etapas. En nuestro caso, como se realiza por un lado un cálculo iterativo para la densidad electrónica en cada paso geométrico, y por otro lado un proceso iterativo para dichos pasos geométricos, hay que dar dos condiciones de salida. Para la relajación electrónica se toma un valor de diferencia de energía entre dos pasos consecutivos de $1 \cdot 10^{-4}$ eV; mientras que para la relajación iónica se toma como condición que la fuerza máxima sobre los iones de la estructura sea menor en magnitud que 0.01 eV/Å. (*EDIFF*, *EDIFFG*)
- También en la relajación puede resultar útil introducir condiciones de simetría. En nuestro caso no se fija la necesidad de simetría, pero sí se considera que se cumple $\psi_k = \psi_{-k}^*$, y se reduce el muestreo en la zona de Brillouin acorde a eso. (*ISYM*)

A lo largo de este capítulo se van a exponer los resultados a los que hemos llegado en la parte computacional. Para ello, se va a llevar a cabo una presentación deductiva del procedimiento, es decir, se van a exponer los resultados en orden cronológico, justificando en cada paso el por qué del planteamiento del mismo y de los pasos que le seguirán.

Primeramente se reflejarán los resultados obtenidos directamente a través de los cálculos ejecutados en *VASP*, por así decirlo, en bruto. Y posteriormente se expondrán resultados y análisis correspondientes a una etapa de postprocesado y obtenidos enteramente a partir de los anteriores, como puede ser el análisis de Bader [22, 21] que nos proporcionará en detalle la carga electrónica y momento magnético presente en cada átomo en la estructura.

3.1. Popgrafeno

Como primer paso para el desarrollo computacional de este trabajo, se busca la estructura más estable para este alótropo plano de carbonos. En realidad, lo que queremos hacer en este momento simplemente es corroborar de nuevo la validez de la configuración atómica de popgrafeno que tenemos como referencia. Para ello construimos y relajamos la estructura del popgrafeno expuesta en el artículo [2]. El objetivo es encontrar la configuración más estable que tienen los carbonos al nivel de precisión al que se van a realizar todos los cálculos, puesto que como premisa de este trabajo ya es conocido que este alótropo de carbonos en octógonos y pentágonos es viable, para que sirva de base para las construcciones posteriores.

Reproducimos la configuración obtenida por otros autores en el trabajo previo [24], que se muestra en la figura 3.1.

3.2. Decoración con átomos de Ti.

Para la futura ejecución de las relajaciones de las decoraciones con átomos de titanio que queramos considerar, resulta necesario en un primer momento hacer una serie de comprobaciones sobre el comportamiento de los titanios al querer adherirlos a nuestro popgrafeno, y en particular, ver si las soluciones magnéticas obtenidas a través de *VASP* son mejores o no que las no magnéticas.

Por un lado, nos resulta conocido que cuando se decoró con átomos de litio el comportamiento era no magnético, sin embargo la introducción de átomos de titanio en vez de átomos de

litio hace factible la aparición de fenómenos magnéticos al ser un elemento de transición 3d.

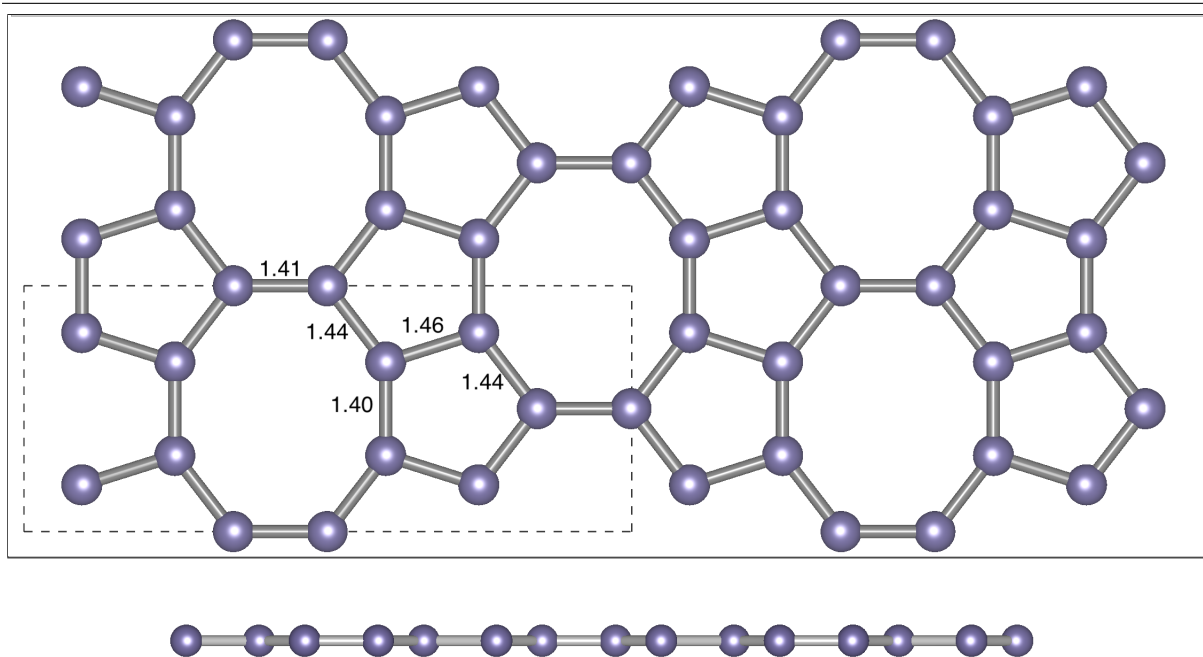


Figura 3.1: Planta y alzado de una lámina de popgrafeno. Los átomos de carbono se muestran en color morado. Celda unidad representada con un rectángulo a rayas. Acotaciones en Å.

3.3. Decoración con átomos de Ti.

En cada una de las dos subsecciones que prosiguen presentaremos las energías a través de la diferencia que tengan con la energía de la configuración más estable. Esto es, asignaremos valor 0 a la configuración más estable, puesto que los valores absolutos no dicen mucho por sí mismos, y su utilidad es ser comparados con valores absolutos obtenidos a través de cálculos realizados en el mismo ambiente.

Se considera un nivel de precisión del orden de meV, es decir, que dos estructuras convergidas cuyas energías difieran en menos de 1meV se considerarán estados degenerados.

3.3.1. Un átomo de Ti.

Vamos a introducir átomos en tres posiciones distintas: en los octógonos, en los pentágonos o por encima de un enlace entre átomos de carbono, a lo que llamaremos posición *bridge*.

Estos primeros cálculos donde solo estamos introduciendo sobre nuestra lámina de popgrafeno un único átomo de titanio por celda unidad tienen dos objetivos. El primero de ellos es obtener las configuraciones atómicas de menor energía, y el segundo, y quizá más importante a la larga, es ver si las soluciones magnéticas son más estables que las no magnéticas.

Se obtienen los siguiente niveles de energía en función del tipo de cálculo y posición inicial del titanio. En las configuraciones magnéticas se señala también el momento magnético total de la estructura convergida en μ_B . Decimos que una estructura es no magnética cuando sea

resultado de un cálculo de tipo no magnético, o cuando lo sea de un cálculo magnético pero la estructura convergida tenga momento magnético global nulo.

POSICIÓN	TIPO DE ESTRUCTURA	ENERGÍA (eV)
Pentágono	No magnética	0
	Magnética (mag = 1.23)	0.09
Octógono	No magnética	0.54
	Magnética (mag = 1.92)	0.23
Bridge	No magnética	0
	Magnética (mag = 1.92)	0.23

Cuadro 3.1: Energías en función de la posición y del estado magnético.

Cuando la energía de dos soluciones difiera en menos de un meV las consideraremos degeneradas, constituyentes de un mismo nivel energético.

En la tabla 3.1 se puede observar como para los átomos en el pentágono la solución más estable es la no magnética, mientras que para el octógono la estructura convergida más estable es magnética. También se ve que las estructuras convergidas cuando el átomo de titanio se sitúa inicialmente sobre el enlace son precisamente la mejor estructura del pentágono (no magnética) o la mejor estructura del octógono (magnética). El hecho de que en algún caso las estructuras con momento magnético no nulo sean las más estables hará necesario en cálculos posteriores considerar el aspecto magnético (ya se especificará cómo se introduce esta necesidad), lo que ha supuesto un incremento enorme del tiempo de cómputo.

En la figura 3.2 se presentan las mejores estructuras convergidas para las posiciones iniciales sobre el pentágono o el octógono. También, en la figura 3.2[(c),(d)] se expone cómo resulta que las soluciones a las que se llega dejando los átomos de titanio sobre la posición bridge son las mismas a las que se llega cuando los situábamos en el centro del pentágono, a través del cálculo no magnético, y cuando lo situábamos en el centro del octógono, a través del cálculo magnético.

La necesidad posterior de tener en cuenta la polarización de spin se introducirá planteando cálculos magnéticos donde inicialmente le demos momento magnético nulo a los átomos de titanio situados sobre pentágonos y momento magnético no nulo a los situados sobre octógonos. También en todos los casos se plantearon cálculos no magnéticos y cálculos magnéticos asignando a todos los titanios momento magnético inicial no nulo.

3.3.2. Dos átomos de Ti.

Pese a que para este apartado se han considerado en la parte práctica hasta 14 configuraciones iniciales distintas, solo se van a analizar en detalle en el texto las dos mejores soluciones.

Denotemos a estas decoraciones más estables como *Estructura 1* y *Estructura 2* (o bien solamente 1 y 2). La estructura 2 tiene una energía 0.09 eV mayor que la estructura 1. En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran las configuraciones iniciales que sirven como entrada para los cálculos de VASP y las estructuras convergidas.

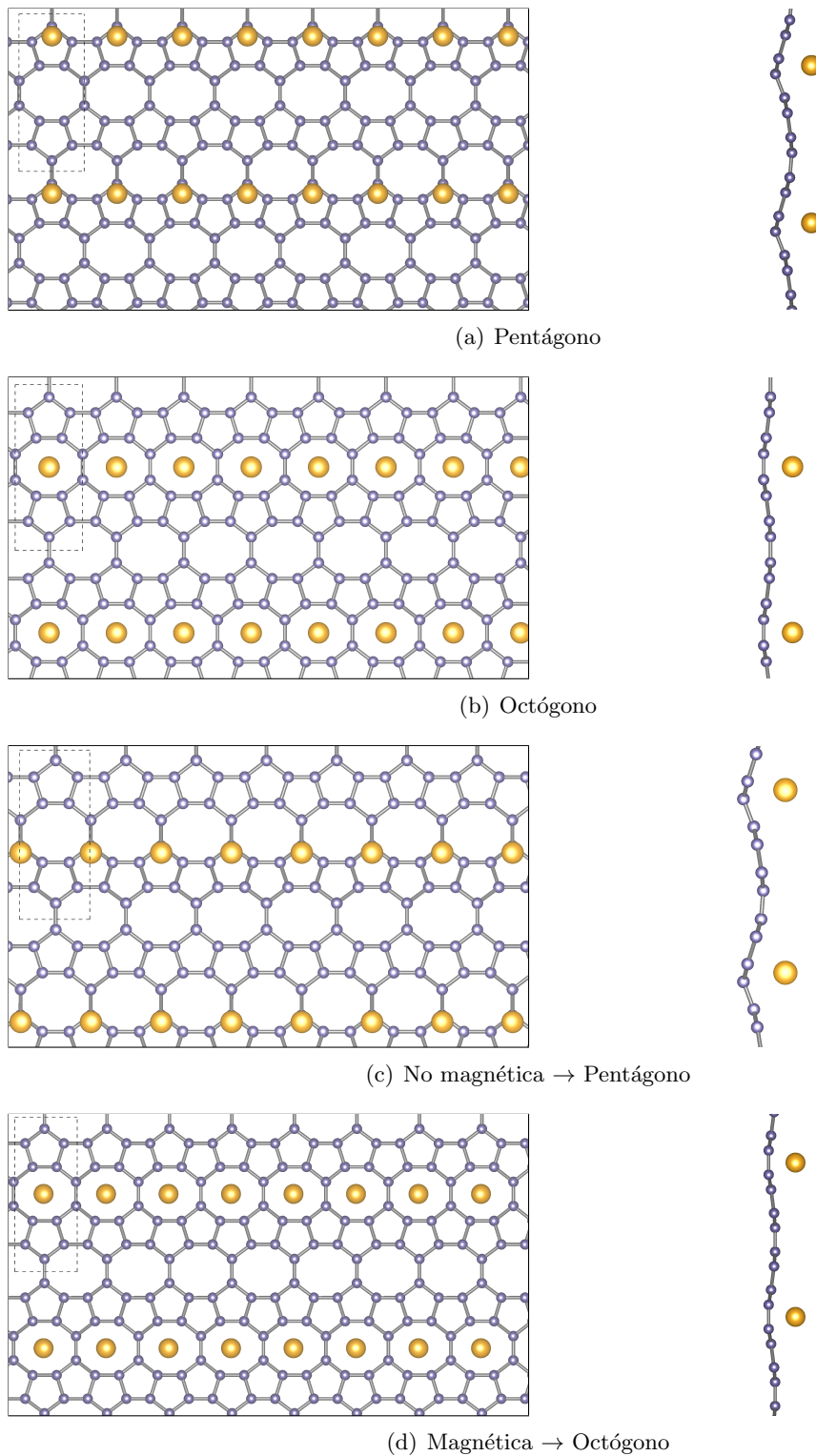
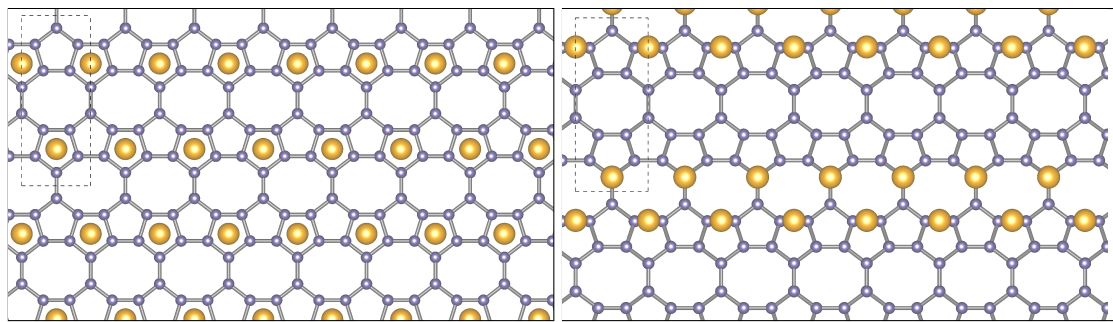


Figura 3.2: Planta y alzado de las configuraciones atómicas convergidas en el mejor de los casos al depositar el átomo de titanio sobre el pentágono o el octógono respectivamente. Las imágenes (c) y (d) exponen ambas configuraciones alcanzadas para el caso *bridge*. Los átomos de C están representados en color púrpura y los de titanio en color naranja, y la celda unidad queda representada a través de un rectángulo a rayas.

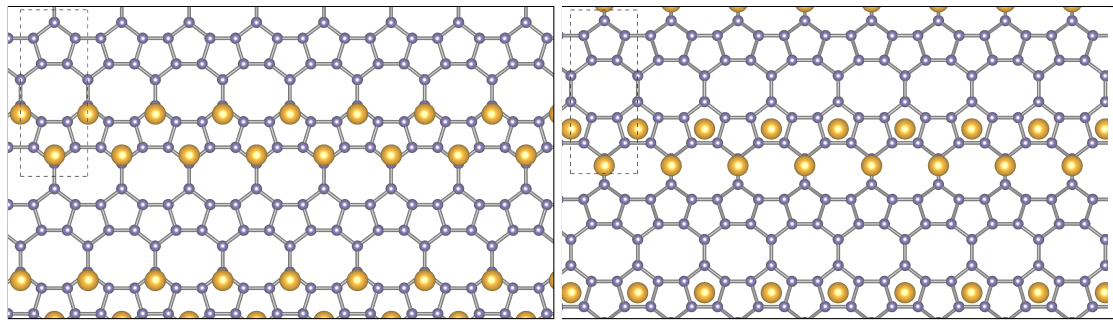


(a) Planta



(b) Alzado

Figura 3.3: Planta y alzado de la configuración inicial (*izquierda*) y la configuración atómica convergida (*derecha*) para la estructura 1.



(a) Planta



(b) Alzado

Figura 3.4: Planta y alzado de la configuración inicial (*izquierda*) y la configuración atómica convergida (*derecha*) para la estructura 2.

Ambas estructuras son obtenidas a partir de las respectivas configuraciones iniciales mediante relajaciones teniendo en cuenta la polarización de spin, y ambas estructuras presentan momentos magnéticos no nulos siendo el de la estructura 1 de $1.82 \mu_B$ y el de la estructura 2, $0.39 \mu_B$.

Notemos que cuando introducimos un solo átomo de titanio la situación menos estable era en la que quedaba centrado sobre el octógono, y ahora, introduciendo dos átomos de titanio esta situación no se ve representada en ninguno de los dos mejores casos. Sin embargo, en otras decoraciones que se han obtenido cuyas energías no distan mucho de estas dos mejores, sí que encontramos algunas en las que los titanios se sitúan en el centro de los octógonos. Es viable además que los titanios se sitúen todos sobre los pentágonos, todos sobre los octógonos, o uno sobre el octógono y otro sobre el pentágono. Al menos encontramos todas estas situaciones entre la selección de mejores estructuras obtenidas.

3.4. Postprocesado.

3.4.1. Geometría.

En esta sección nos vamos a ocupar de recoger algo más de información acerca de las decoraciones con uno y dos átomos de titanio expuestas. En particular, vamos a mostrar algunas distancias que resulten interesantes.

Se recogen en las figuras 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 las estructuras anteriores representando únicamente los átomos de una celdilla y numerados de manera que podamos identificar las distancias que se recogerán a continuación.

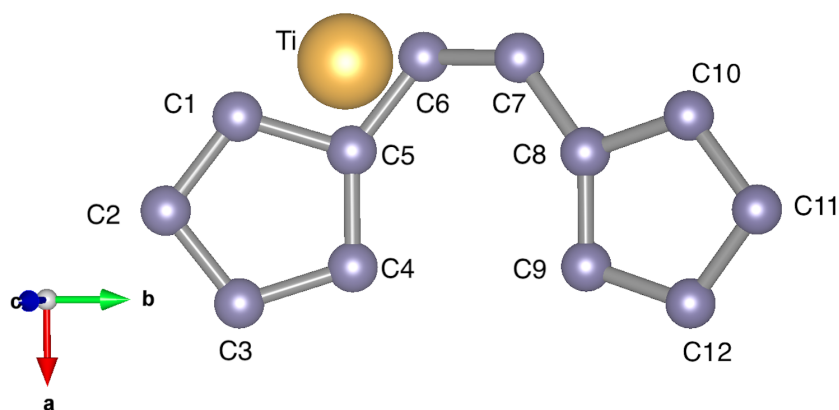


Figura 3.5: Celda unidad de la estructura atómica con el titanio sobre el pentágono, numerada. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.

(1) Estructura con un titanio sobre el pentágono (fig. 3.5):

El átomo de carbono más cercano al titanio es el C6 a una distancia de 2.09 \AA . Como es razonable, la presencia del titanio rompe en cierta medida la simetría de la lámina, pero las distancias entre átomos no cambian drásticamente. Esto es, la distancia C5-C4 es de 1.43 \AA , frente a la distancia C8-C9 de 1.40 \AA . Por otra parte, la distancia C5-C6 es de 1.44 \AA , mientras que la C7-C8 es de 1.45 \AA .

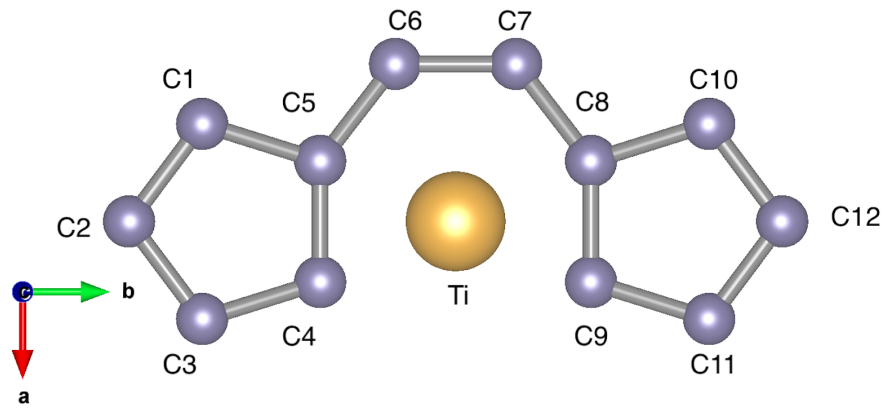


Figura 3.6: Celda unidad de la estructura atómica con el titanio sobre el octógono, numerada. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.

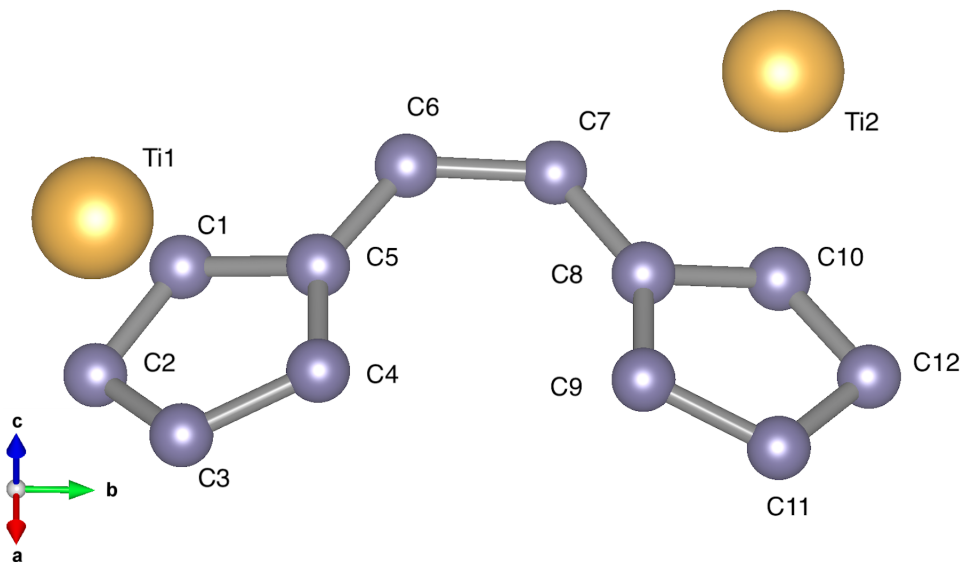


Figura 3.7: Celda unidad de la estructura 1 numerada. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.

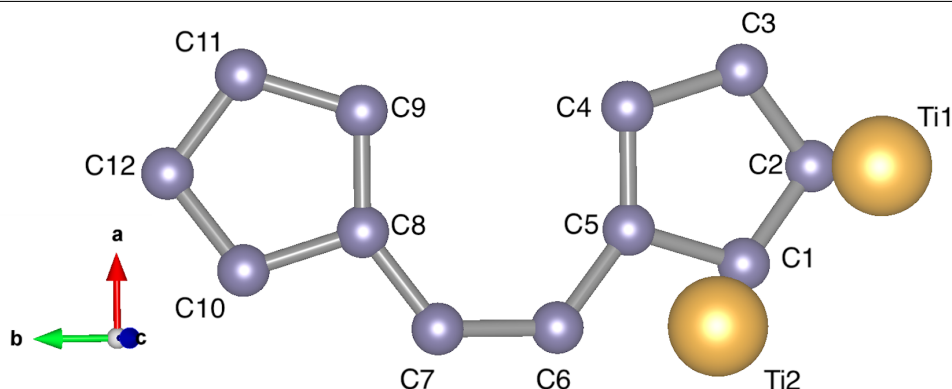


Figura 3.8: Celda unidad de la estructura 2 numerada. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.

- (2) Estructura con un titanio sobre el octógono (fig. 3.6):

Los átomos C5, C4, C8 y C9 están todos a 2.26 Å del átomo de titanio, que está completamente centrado en sobre el octógono. Al ser esta posición el centro geométrico de la celdilla unidad, no aparecen descompensaciones y se mantiene la simetría total en torno a la posición del átomo de titanio.

- (3) Decoración con dos titanios número 1 (fig. 3.7):

Los dos titanios se encuentran a una distancia de 6.89 Å dentro de la celdilla unidad, pero en una estructura infinita Ti1 tendrá dos titanios en posiciones simétricas a 2.90 Å, igual que Ti2. Por otro lado el átomo de carbono más cercano a Ti1 está a una distancia de 2.13 Å y es C2, y los más cercanos a Ti2 son C10 y C11 y están a una distancia de 2.22 Å. Los titanios se sitúan sobre la estructura de manera que la parte de carbonos mantiene la simetría, aunque se combe allá donde haya un titanio.

- (4) Decoración con dos titanios número 2 (fig. 3.8):

La distancia entre el átomo Ti1 y Ti2 es de 2.76 Å. El átomo de carbono más cercano al Ti1 es el C2, a una distancia de 2.12 Å, mientras que el C1 es el más cercano al Ti2, a una distancia de 2.31 Å. Las distancias entre carbonos en el pentágono formado por C1 a C5 aumenta en unas dos céntesimas de angstrom respecto al las distancias en el pentágono C8 a C12.

Si tomamos como referencia las geometrías expuestas en el artículo [2], queda claro que las decoraciones con litio eran mucho menos invasivas, en el sentido de que perturbaban mucho menos la estructura del popgrafeno, que seguía siendo casi plana, sin presentar los valles que observamos en nuestras decoraciones con átomos de titanio, donde el popgrafeno se combe mucho por debajo de cada átomo de titanio. Resultaría interesante ver como se deformaría el popgrafeno si decorásemos con átomos de titanio a ambos lados de la lámina, y si esto compensaría deformaciones de alguna manera.

3.4.2. Análisis de Bader.

Como referencia para poder dar sentido a las tablas que se recogen a continuación, el titanio tiene doce electrones de valencia y los carbonos tienen cuatro. Así en las tablas podremos ver en

qué medida pierden o ganan electrones al enlazarse los carbonos y los titanios. Recordemos que a través del análisis de Bader obtenemos el número de electrones alrededor de un átomo, que no será un número entero puesto que los enlaces no son perfectamente iónicos ni covalentes. Por otro lado, si el cálculo original a través del que se llegase a la estructura era magnético, podemos obtener también el momento magnético alrededor de cada átomo.

- Un átomo de Ti.

Se consideran dos soluciones ahora, una en la que el átomo cae en el pentágono y otra en la que cae en el octógono. Para la que cae en el pentágono tomamos el cálculo no magnético que se hizo para la posición inicial en el *bridge* (3.2(c)), mientras que para el octógono tomamos la mejor estructura del octógono expuesta en 3.2(b).

Comencemos por la estructura con el titanio sobre el pentágono. En la figura 3.5 se representan enumerados los átomos tal y como se van a referir en las tablas.¹

Como el cálculo que llevó a esta estructura era no magnético, solo podemos obtener en este caso el número de electrones alrededor de cada átomo, que se recogen en la tabla 3.2.

Por otro lado, para la estructura (detallada en 3.6) en que el átomo de titanio quedaba centrado en el octógono, recordemos que el cálculo electrónico era magnético y también la estructura resultante, por lo que se pueden obtener, y tiene sentido obtener, los resultados expuestos en la tabla 3.3, que recogen tanto momento magnético de spin en magnetones de Bohr como número de electrones alrededor de cada átomo.

Por construcción y por cómo se eligen al hacer el análisis de Bader a una estructura las regiones de integración en cada átomo, los volúmenes de integración alrededor de cada átomo son los mismos independientemente de si estamos hallando el número de electrones (la densidad integrada es *spin up* + *spin down*) o el momento magnético de spin (la densidad integrada es *spin up* - *spin down*).

Sumando la columna de número de electrones, se puede ver como a partir de las tablas 3.2 y 3.3 se obtiene un total de 60 electrones (12 que aporta el titanio más 4 por átomo de carbono). También se ve que el momento magnético total es $1.92 \mu_B$ para la estructura octógono (datos en la tabla 3.3). Que la suma de electrones sea exactamente 60 nos dice que en este proceso de análisis de Bader no se ha perdido información (no se han perdido trozos de electrón por así decirlo). Por otro lado, directamente del cálculo electrónico que llevó a la estructura 3.6 se obtiene un valor para el momento magnético total, que en este caso era también exactamente $1.92 \mu_B$.

- Dos átomos de Ti.

Recordemos que habíamos expuesto en la sección anterior dos estructuras decoradas con dos átomos de titanio por celdilla, y las denotábamos estructura 1 y 2 respectivamente. Ambas habían sido convergidas a través de cálculos magnéticos, luego del análisis de Bader extraeremos en ambos casos número de electrones y momento magnético de spin localizados en cada átomo.

A la estructura 1 hacen referencia la figura 3.7 y la tabla 3.4. Por su parte, a la estructura 2 hacen referencia la figura 3.8 y la tabla 3.5.

De nuevo si sumamos por columnas, se obtienen en ambos casos un total de 72 electrones exactamente, y respectivamente momentos magnéticos de spin totales de $1.77 \mu_B$ y $0.46 \mu_B$, que difieren un poco de los resultados que nos había proporcionado el cálculo original.

¹Se incluye el triedro de vectores en la figura 3.5 para que se aprecie que no se trata de una proyección paralela a ningún eje. Así se hará para más figuras cuando se considere pertinente.

Notemos que para la estructura 1 el momento magnético de spin alrededor de ambos titanios es muy grande, sobre todo en comparación con el resto de valores expuestos. Deja claro esto que al poner más titanios los efectos se pueden magnificar.

Átomo	Número de e^-
C1	4.14
C2	4.02
C3	4.13
C4	4.18
C5	4.18
C6	4.06
C7	4.15
C8	4.03
C9	4.04
C10	4.03
C11	4.01
C12	3.98
Ti	11.07

Cuadro 3.2: Número de electrones alrededor de cada átomo para la estructura 3.5.

Átomo	Número de e^-	Momento magnético de spin / μ_B
C1	3.88	0
C2	3.93	0
C3	4.08	0
C4	4.11	0.01
C5	4.34	0.01
C6	4.18	0.04
C7	4.08	0.02
C8	4.28	0.01
C9	4.08	0.01
C10	3.91	0
C11	4.14	0
C12	4.01	0
Ti	10.96	1.79

Cuadro 3.3: Número de electrones y momento magnético alrededor de cada átomo para la estructura 3.6.

Átomo	Número de e^-	Momento magnético de spin / μ_B
C1	4.12	0
C2	4.11	-0.01
C3	4.25	0
C4	4.00	0
C5	4.12	0
C6	4.03	0
C7	3.99	0
C8	4.25	0
C9	4.14	0
C10	4.05	0
C11	4.18	0
C12	4.09	0
Ti1	11.24	0.78
Ti2	11.43	1

Cuadro 3.4: Número de electrones y momento magnético de spin alrededor de cada átomo para la estructura 1 (figura 3.7).

Átomo	Número de e^-	Momento magnético de spin / μ_B
C1	4.07	-0.01
C2	4.13	-0.02
C3	4.28	-0.01
C4	4.05	-0.02
C5	4.26	-0.02
C6	4.21	-0.01
C7	3.88	-0.01
C8	4.13	0
C9	3.96	0
C10	4.02	0
C11	4.18	0
C12	4.15	0
Ti1	11.27	0.37
Ti2	11.40	0.19

Cuadro 3.5: Número de electrones y momento magnético de spin alrededor de cada átomo para la estructura 2 (figura 3.8).

3.4.3. Redistribución de carga.

Se expondrán a continuación representaciones gráficas de cómo se ha redistribuido la carga alrededor de los átomos de las estructuras, con el objetivo de visualizar con mayor claridad qué átomos ceden carga y qué átomos la ganan, en consonancia con los resultados expuestos en la sección anterior de análisis de Bader.

De manera uniforme en todas las figuras que prosiguen se representan las zonas en que hay defecto de carga en un tono verdoso y las zonas donde hay exceso de carga en un tono azulado. Ese defecto o exceso es relativo a las densidades de carga que tendrían por separado el conjunto de titanios y el conjunto de carbonos, pues el objetivo es ver como se redistribuye la carga en el enlace entre los titanios y el popgrafeno.

El acuerdo que esperamos entre lo expuesto en las figuras y el análisis de Bader no debe ser total, si bien no será contradictorio, puesto que en estas representaciones elegimos unas isosuperficies particulares a representar, que no dan cuenta de la magnitud de carga desplazada ni concuerda con los volúmenes en que el proceso de Bader integra alrededor de cada átomo. Es decir, no esperamos ver en estas figuras cuánta carga se ha desplazado de un sitio a otro, sino de dónde a dónde se ha desplazado la carga entre los átomos.

(1) Decoración con dos titanios número 1 (fig. 3.7):

Se obtienen las figuras 3.9 y 3.10. Se puede ver que las zonas con defecto de carga (donde queda carga positiva) queda alrededor exclusivamente de los titanios, mientras que hay una nube de exceso de carga sobre la región del popgrafeno sobre la que se sitúan los titanios, en consonancia con lo que vemos en la tabla 3.4, donde veíamos que alrededor de los titanios había un defecto de carga (menos de 12 electrones), mientras que de manera general alrededor de los carbonos había un exceso (más de 4 electrones).

(2) Decoración con dos titanios número 2 (fig. 3.8):

Queda representado en la figura 3.11. Se aprecian tres niveles: un defecto de carga alrededor de los titanios, un exceso de carga entre los titanios y los carbonos, y un defecto de carga en zonas intermedias entre carbonos. Para ver esto mejor, se añade la figura 3.12, donde se exponen por separado solo las zonas con defecto de carga (carga positiva) o exceso de carga (carga negativa). Solo con estas figuras, como se comentó al principio, no podemos hacer balance de la magnitud de carga alrededor de cada átomo, pero de nuevo sí podemos apreciar que los titanios ceden carga al popgrafeno, lo que casa con lo expuesto en la tabla 3.5.

(3) Estructura con un titanio sobre el pentágono (fig. 3.5): Figuras 3.13 y 3.14.

(4) Estructura con un titanio sobre el octógono (fig. 3.6): Figuras 3.15 y 3.16.

La interpretación de todas las figuras expuestas en esta sección es cualitativa y no cuantitativa, siendo interesantes por tratarse de una representación amigable que da cuenta en cierta medida de cómo es nuestro sistema.

3.4.4. Polarización de spin.

Vamos a mostrar gráficamente la polarización de spin en las estructuras recogidas en el trabajo. Para ello simplemente se grafican las densidades *spin up* - *spin down*, que se extraen directamente de los archivos de salida de los cálculos originales, sin necesidad de hacer nada más.

- Pentágono:

La estructura con el titanio sobre el pentágono es no magnética y sabemos que no hay polarización de spin alrededor de ningún átomo.

- Octógono: Figura 3.17.

- Estructura 1: figura 3.18.

- Estructura 2: figura 3.19.

En todos los casos se ve como la polarización de espín está fundamentalmente concentrada alrededor de los titanios, en consonancia con lo obtenido en el análisis de Bader para las estructuras magnéticas, donde el momento magnético alrededor de los carbonos era muy pequeño en comparación al de los titanios.

Cabe destacar que para la estructura dos aparece polarización de espín en los dos sentidos, de manera que alrededor de cada titanio tenemos predominio de uno, siendo un acople antiparalelo de momentos magnéticos entre titanios, mientras que para la estructura 1 dicho acople es paralelo.

3.4.5. Energía de ligadura y comparación con el popgrafeno litiado.

Se definen la energía de cohesión de cada átomo (E_c) y la energía de formación de una estructura (E_f) como sigue:

$$E_f(\text{PG} + n\text{Ti}) = [E(\text{PG}) + nE(\text{Ti}) - E(\text{PG} + n\text{Ti})]/n, \quad (3.4.1)$$

donde $E(\text{PG})$ es la energía del popgrafeno original, $E(\text{Ti})$ la energía del átomo de titanio libre, y $E(\text{PG} + n\text{Ti})$ la energía de la estructura en cuestión, y

$$E_c = \frac{1}{N} \left(\sum_i E_i - E_T \right), \quad (3.4.2)$$

donde E_T es la energía total del sistema por celda unidad y E_i son las energías de los N átomos libres en dicha celda. La energía cohesiva simboliza el cambio de energía que habría al traer todos los átomos del infinito para formar la geometría en cuestión. Por definición, $E_c > 0$ implica enlazamiento, y cuanto mayor sea E_c , más fuerte es dicho enlazamiento, y $E_f > 0$ implica que el proceso de adhesión de titanios a la lámina de popgrafeno es exotérmico.

Las energías cohesivas de las estructuras relajadas tras haber depositado un titanio sobre el pentágono o el octógono son respectivamente de 7.36 eV y 7.35 eV, frente a los valores 7.25 eV y 7.26 eV que se obtuvieron en situaciones análogas al doparlo con litio (como se muestra en [2]). En esta ocasión la situación más estable es en la que se sitúa el átomo sobre el pentágono. Por su parte las energías de formación de sendas estructuras son 3.69 eV y 3.46 eV, mientras que en los casos del litio eran 1.97 eV y 2.07 eV. Se aprecia entonces que en ambos casos la adhesión de átomos de titanio a nuestra estructura es un proceso exotérmico, y que además el enlace es más fuerte que cuando se introdujeron átomos de litio.

Para las decoraciones con dos titanios 1 y 2 la energía cohesiva es 7.18 eV en ambos casos, mientras que la energía de formación es respectivamente 4.24 eV y 4.20 eV, siendo más exotérmico el proceso de formación de la estructura más estable.

3.5. Otras estructuras interesantes.

En las dos decoraciones presentadas con dos átomos de titanio por celdilla de popgrafeno se observa que los titanios tienden a agruparse formando canales, nanohilos, muy separados entre sí sobre la lámina de carbonos, y esto puede no ser muy conveniente para el almacenamiento de hidrógeno, puesto que buscamos incorporar la mayor cantidad de hidrógeno posible por unidad de volumen, y si queremos usar el titanio para este fin, que esté repartido de una manera tan poco uniforme no va a ser óptimo.

Dentro de todas las decoraciones que se han convergido, se han obtenido algunas que cumplen mejor este criterio de uniformidad en su adherencia sobre el popgrafeno. Todas ellas sin embargo tienen energías mayores a la de la *estructura 1* tratada durante el texto. Es decir, son configuraciones metaestables, que se alcanzan bajo el proceso autoconsistente por ser mínimos locales de energía. Las estructuras que se muestran en la figura 3.20 tienen energías 1.77 eV y 1.47 eV respectivamente (referidas al punto 0 establecido en la energía de la *estructura 1*).

De entre todas las decoraciones obtenidas, las que más se acercaban en energía a la más estable siempre presentan esa configuración en nanohilos que comentábamos antes. Está claro que la tendencia del titanio es acercarse de esa forma. Ahora bien, prestando atención a las estructuras de la figura 3.20, ambas presentan una distribución uniforme de titanios sobre el popgrafeno, si bien la 4 tiene titanios por ambas caras. Además, se observa que la lámina de popgrafeno se comba de una manera mucho menos pronunciada en la estructura 3, lo que se puede atribuir a que cuando el átomo de titanio queda en el hueco octogonal, la influencia sobre el popgrafeno es menor. Ya vimos al colocar solo un átomo de titanio sobre el octógono que la deformación no era tan acusada y además la energía de formación era menos exotérmica que en el caso del pentágono. Por su parte la estructura 4 responde parcialmente a una duda previamente planteada, y es que al colocar titanios por ambas caras el popgrafeno se mantiene mucho más plano, aunque en este caso la presencia de subidas y bajadas hace pensar que se trata de una compensación de esfuerzos lo que aparece en la lámina de popgrafeno.

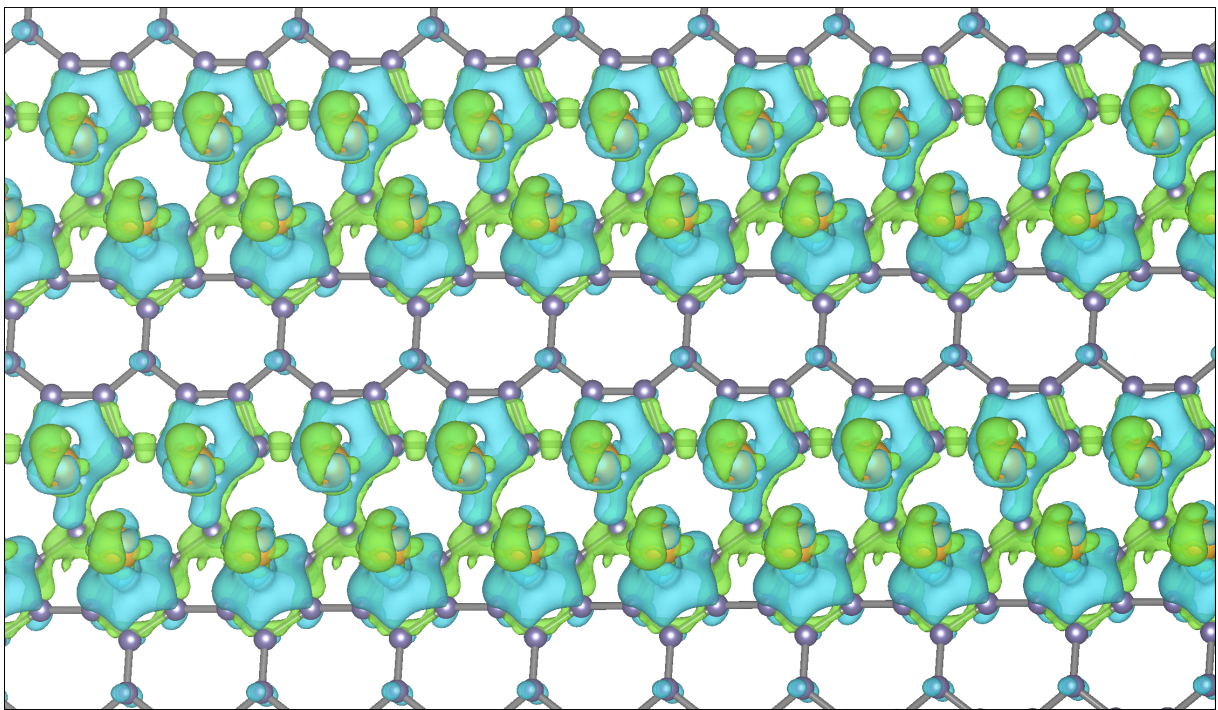
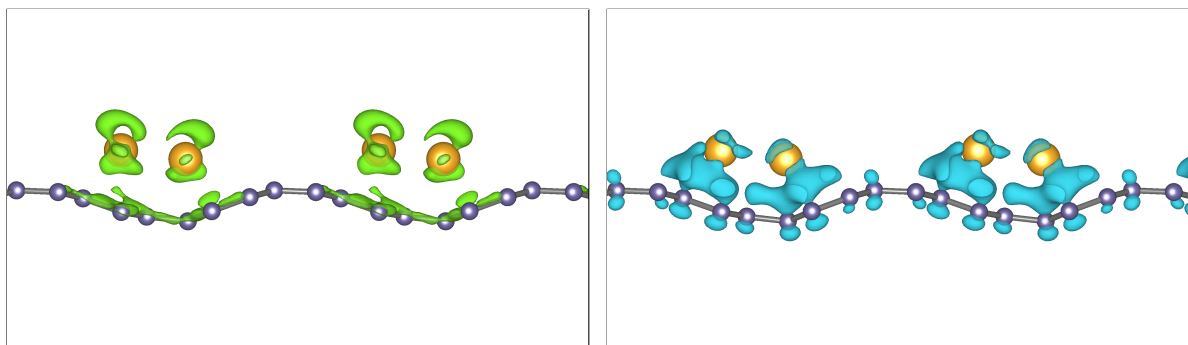


Figura 3.9: Desplazamiento de la carga en la primera decoración con dos átomos de titanio por celdilla. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.



(a) Carga positiva → Defecto de electrones

(b) Carga negativa → Exceso de electrones

Figura 3.10: Distribución de cargas por separado en la primera decoración con dos átomos de titanio por celdilla. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.

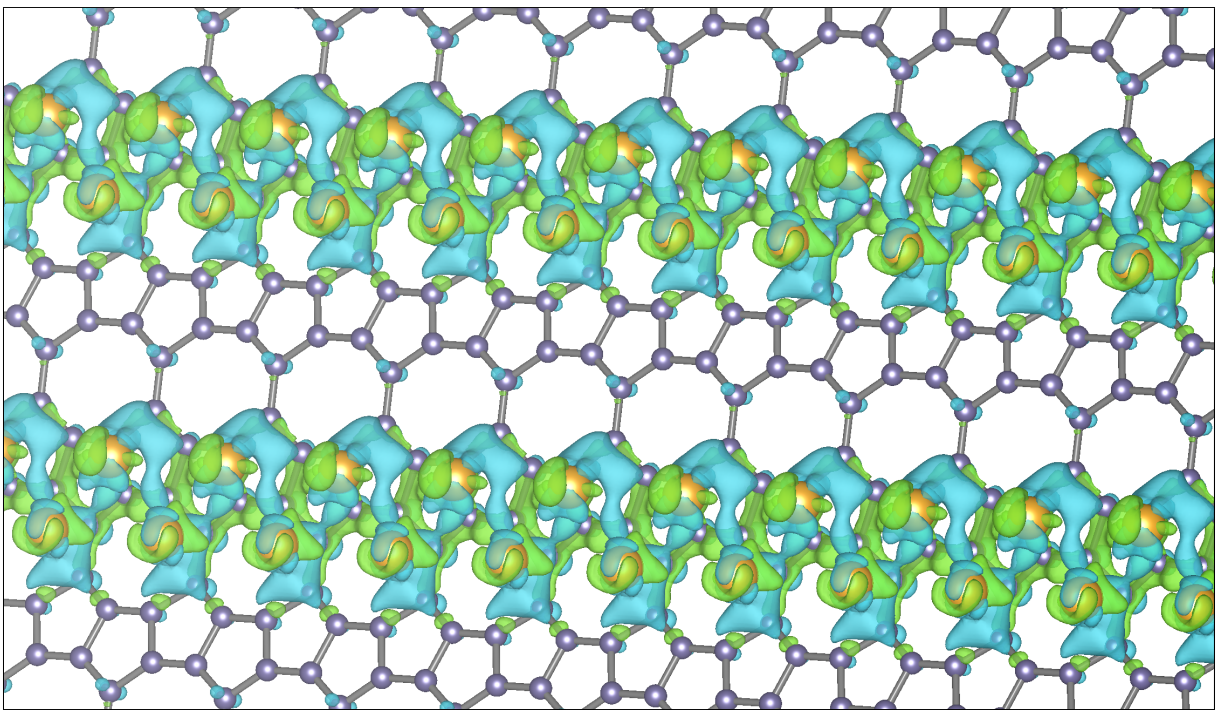
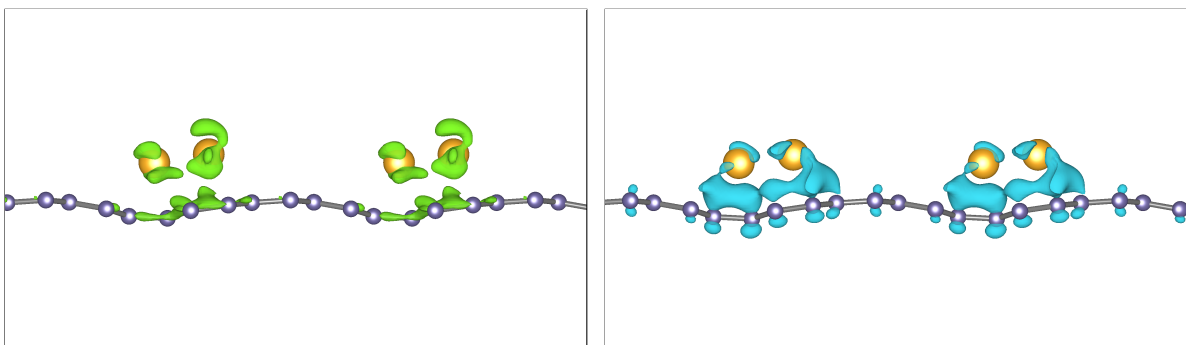


Figura 3.11: Desplazamiento de la carga en la segunda decoración con dos átomos de titanio por celdilla. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.



(a) Carga positiva → Defecto de electrones

(b) Carga negativa → Exceso de electrones

Figura 3.12: Distribución de cargas por separado en la segunda decoración con dos átomos de titanio por celdilla. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.

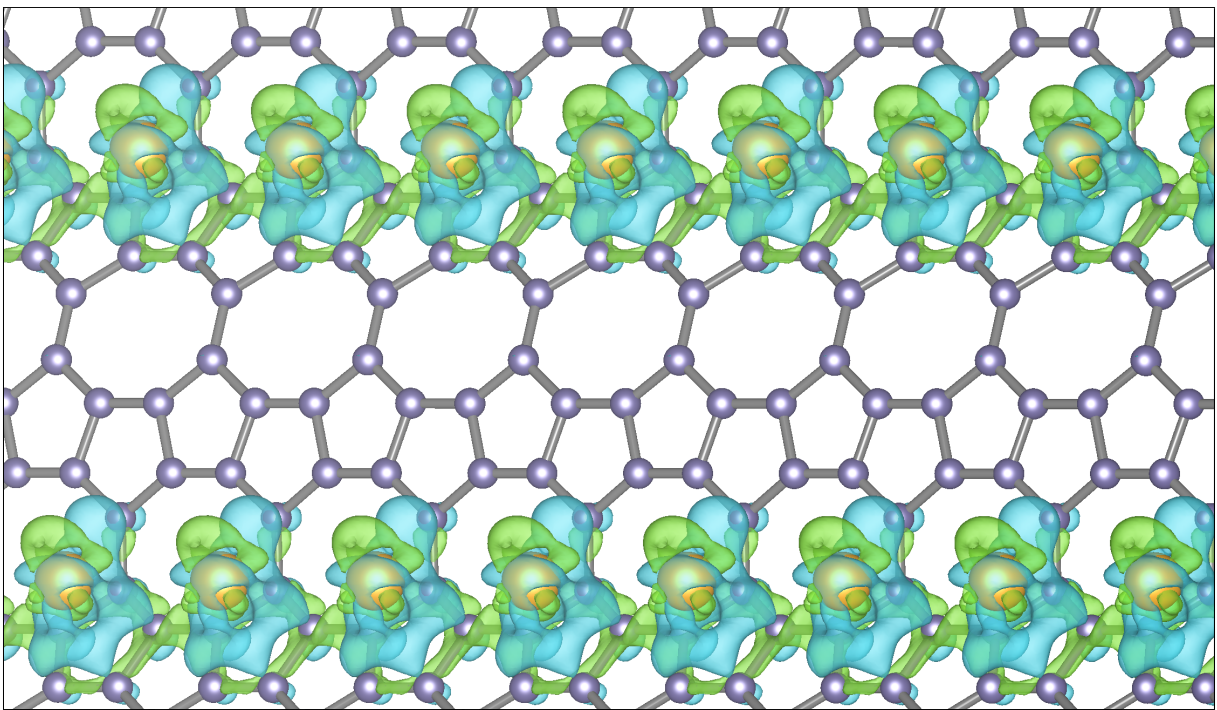
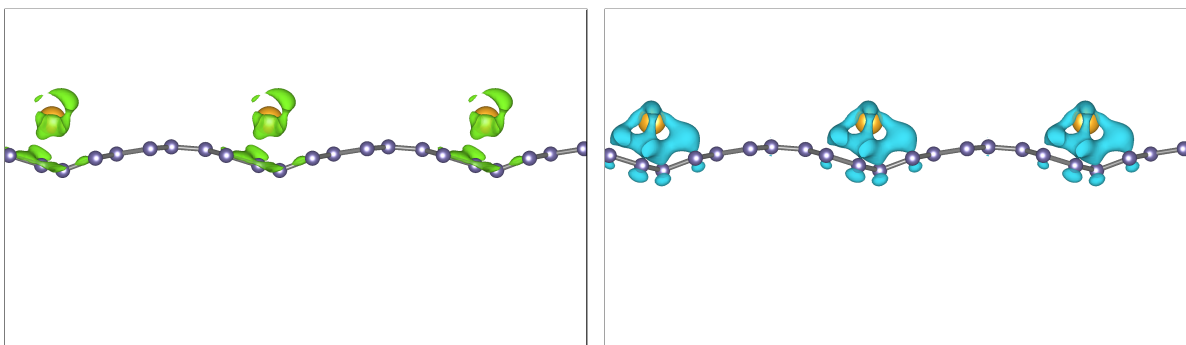


Figura 3.13: Desplazamiento de la carga en la decoración con un átomo sobre el pentágono. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.



(a) Carga positiva → Defecto de electrones

(b) Carga negativa → Exceso de electrones

Figura 3.14: Distribución de cargas por separado en decoración con un átomo de titanio sobre el pentágono. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.

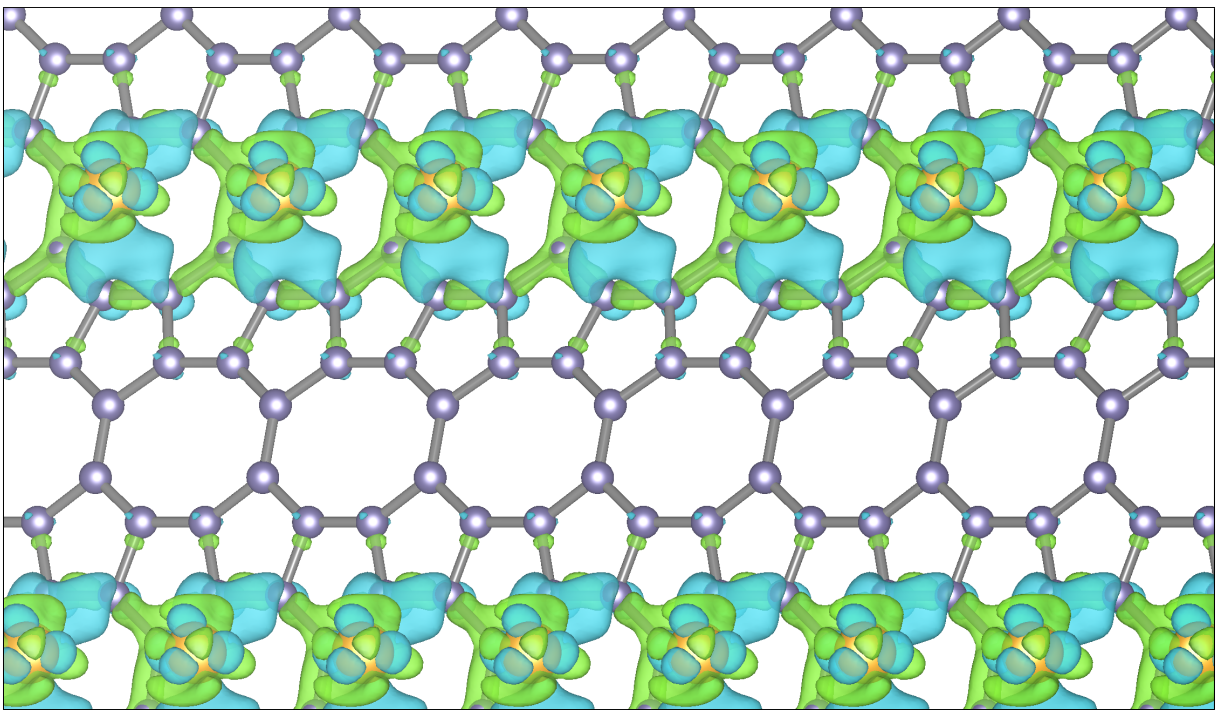
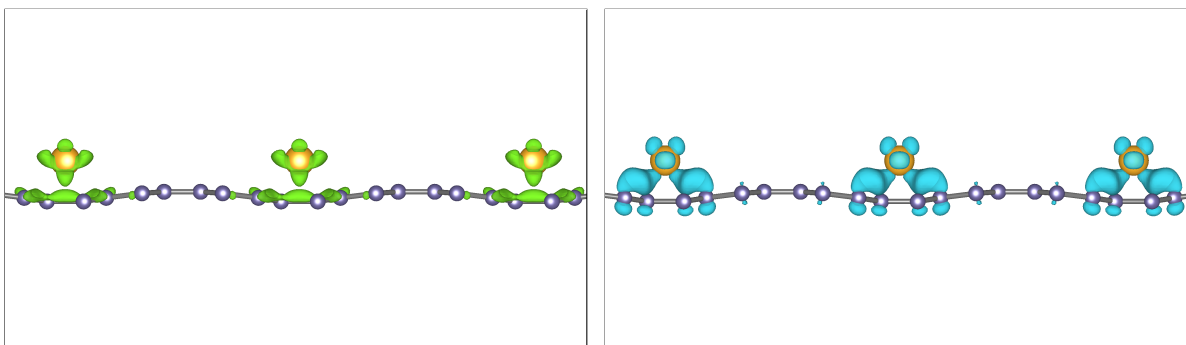


Figura 3.15: Desplazamiento de la carga en la decoración con un átomo sobre el octógono. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.



(a) Carga positiva → Defecto de electrones

(b) Carga negativa → Exceso de electrones

Figura 3.16: Distribución de cargas por separado en la decoración con un átomo de titanio sobre el octógono. Átomos de carbono en color morado y de titanio en color naranja.

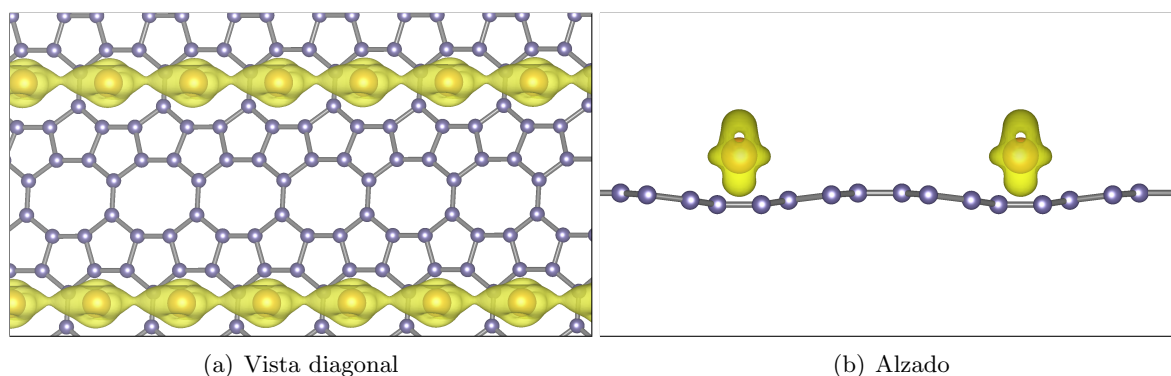


Figura 3.17: Polarización de spin para la estructura con un titanio sobre el octógono. Polarización positiva en color amarillo y negativa en color púrpura.

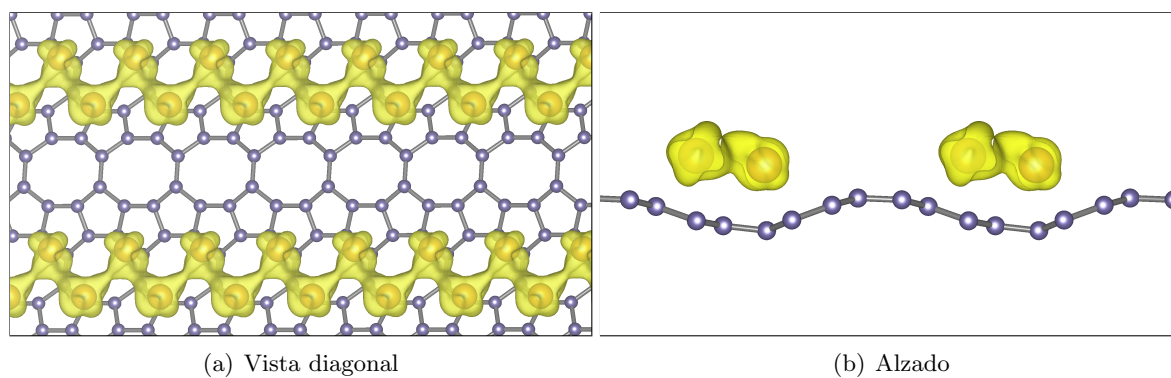


Figura 3.18: Polarización de spin para la estructura 1 de dos titanios. Polarización positiva en color amarillo y negativa en color púrpura.

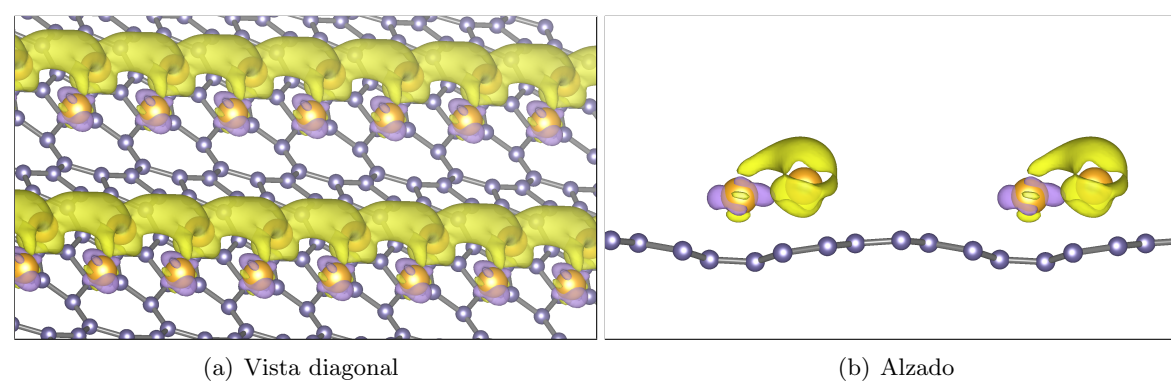
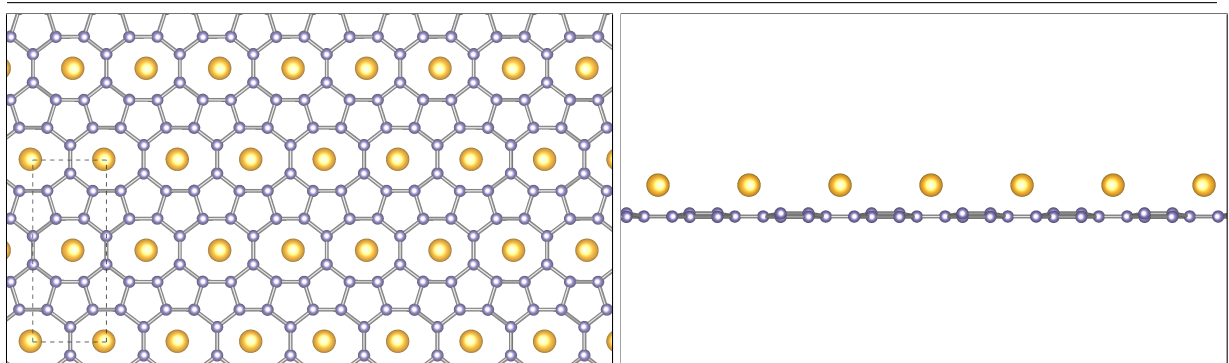
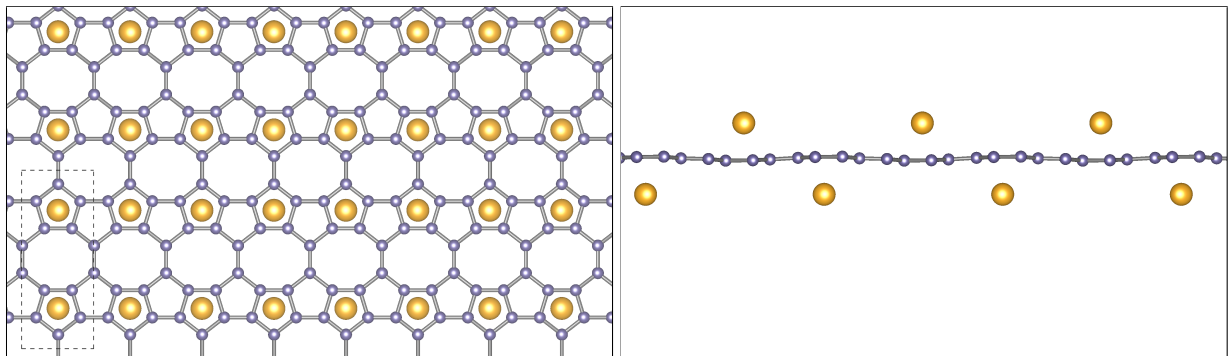


Figura 3.19: Polarización de spin para la estructura 2 de dos titanios. Polarización positiva en color amarillo y negativa en color púrpura.



(a) Estructura 3



(b) Estructura 4

Figura 3.20: Ejemplos de decoraciones más convenientes. Planta y alzado. Átomos de carbono en color púrpura y de titanio en color naranja. Celda unidad representada como un rectángulo a rayas.

En este trabajo se han realizado cálculos DFT a través de su implementación en *VASP* con el objetivo de investigar la posibilidad de decorar el popgrafeno, un alótropo de carbonos bidimensional formando pentágonos y octógonos, con átomos de titanio, que se postulan como una vía factible con la que mejorar las propiedades de esta estructura de cara a almacenar hidrógeno. Para ello se han investigado decoraciones con uno o dos átomos de titanio por celdilla unidad de popgrafeno, llegando a estructuras muy estables.

Hemos comprobado que la tendencia del titanio es agruparse en nanohilos, es decir, se forman canales de titanio con mucha separación entre ellos. Esto no es deseable de cara al almacenamiento de hidrógeno, puesto que si queremos usar los titanios como ayuda para poder almacenarlo, tener tanto espacio vacío sobre la estructura es contradictorio, y desde luego, no es el mejor camino para maximizar la densidad gravimétrica. Sería preferible entonces obtener configuraciones metaestables en las que los titanios se esparciesen sobre el popgrafeno de una manera más uniforme. En las decoraciones con dos titanios 1 y 2, las distancias mínimas entre átomos de titanio son de 2.90 Å y 2.76 Å, frente a los 2.40 Å que presentan entre sí dos átomos de titanio conformando un dímero. La distancia de enlace del dímero de titanio se ha calculado también a través de *VASP*, situando dos átomos de titanio centrados en una caja suficientemente grande como para que unas parejas no interactúen con otras. Aunque las distancias entre titanios adheridos al popgrafeno son mayores que las que presenta el dímero, son comparables y podemos concluir que la interacción entre titanios ha sido fundamental en la formación de estas estructuras de nanohilos, es decir, que los titanios preferentemente se acercan entre sí.

Un camino por el podríamos continuar el estudio es ver la magnitud de estímulo que sería necesaria para romper las estructuras metaestables en que los titanios se reparten de manera más uniforme sobre el popgrafeno y que cayesen a una de las más estables donde los titanios forman nanohilos. Para ello sería interesante estudiar las barreras de difusión de los titanios, es decir, ver qué cantidad de energía es necesaria para llevar un titanio de donde está a una posición más cercana a otro titanio (que fuera más estable), así como las energías de activación para que eso pasase. Estas comprobaciones serían de cara a plantear la rentabilidad de dedicar esfuerzo a sintetizar artificialmente estas estructuras, comprobando que no se vayan a romper bajo el mínimo estímulo mecánico o térmico al que se vean sometidas.

En la introducción ya se comentó que el objetivo inicial de este trabajo era el futuro planteamiento de aplicación de popgrafeno decorado con titanios como un posible contenedor de

hidrógeno. En vistas de dicho objetivo, otro paso que seguiría al trabajo realizado es el estudio de adsorción de moléculas de hidrógenos en las decoraciones obtenidas, ya fueran las decoraciones donde el titanio se agrupa formando nanohilos o las decoraciones donde se distribuye de manera uniforme, si estas últimas fueran mecánicamente y térmicamente estables. Lo deseable sería que las moléculas de hidrógeno se ligaran a decoración de manera uniforme, con una energía de ligadura en un rango apropiado como para que puedan considerarse almacenadas, pero que siguiera siendo suficientemente baja como para que su extracción, para poder emplearlo como combustible, no fuera muy costosa (criterios del DOE [15, 8, 12]).

En otra línea de razonamiento, resulta interesante por otras razones que las configuraciones de titanio más estables sobre el grafeno sean en las que conforman nanohilos [1, 26], lo que puede constituir otro motivo para investigar sobre estas estructuras, más allá del almacenamiento de hidrógeno. Por otro lado, hemos visto además que se trata de configuraciones magnéticas, donde el momento magnético de spin está principalmente concentrado en torno a los titanios. Esto puede resultar interesante desde el punto de vista magnético, pues podría ser que globalmente a lo largo de cada nanohilo el momento magnético se acoplase de manera que pudiéramos tratarlo como una propiedad del hilo, y reducir nuestro sistema a una serie de hilos espaciados con momentos magnéticos que pudieran ser paralelos o antiparalelos, lo que de alguna manera recuerda a las configuraciones de multicapas que dan lugar a magnetorresistencia gigante, pero en este caso a escala bidimensional [10].

- [1] Jung-Ho Ahn y col. "Synthesis and properties of Ti-O based nanowires". En: *Journal of Alloys and Compounds* 504 (2010), S361-S363.
- [2] P Álvarez-Zapatero y col. "Ab initio study of lithium decoration of popgraphene and hydrogen storage capacity of the hybrid nanostructure". En: *International Journal of Hydrogen Energy* 46.29 (2021), págs. 15724-15737.
- [3] JS Arellano y col. "Density functional study of adsorption of molecular hydrogen on graphene layers". En: *The Journal of Chemical Physics* 112.18 (2000), págs. 8114-8119.
- [4] Peter E Blöchl. "Projector augmented-wave method". En: *Physical review B* 50.24 (1994), pág. 17953.
- [5] DW Boukhvalov, MI Katsnelson y AI Lichtenstein. "Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations". En: *Physical Review B* 77.3 (2008), pág. 035427.
- [6] George W Crabtree, Mildred S Dresselhaus y Michelle V Buchanan. "The hydrogen economy". En: *Physics today* 57.12 (2004), págs. 39-44.
- [7] Georgios K Dimitrakakis, Emmanuel Tylianakis y George E Froudakis. "Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage". En: *Nano letters* 8.10 (2008), págs. 3166-3170.
- [8] *Doe technical targets for onboard hydrogen storage for light-duty vehicles*. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles> (visitado 27-05-2022).
- [9] Xinyu Fan, Jiao Li y Gang Chen. "New carbon allotropes with metallic conducting properties: a first-principles prediction". En: *RSC advances* 7.28 (2017), págs. 17417-17426.
- [10] Albert Fert. "De la conducción dependiente del espín en metales ferromagnéticos a la magnetorresistencia gigante". En: (2009).
- [11] Amador García Fuente y col. "Propiedades estructurales, electrónicas y de transporte de nanoestructuras de baja dimensionalidad". En: (2012).
- [12] *Hydrogen Storage*. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> (visitado 24-06-2022).
- [13] Georg Kresse y Daniel Joubert. "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method". En: *Physical review b* 59.3 (1999), pág. 1758.

-
- [14] Stefan Maintz, Bernhard Eck y Richard Dronskowski. “Speeding up plane-wave electronic-structure calculations using graphics-processing units”. En: *Computer Physics Communications* 182.7 (2011), págs. 1421-1427.
- [15] *Materials-based hydrogen storage*. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/materials-based-hydrogen-storage> (visitado 27-05-2022).
- [16] Nazim Z Muradov y T Nejat Veziroğlu. ““Green” path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbon-neutral technologies”. En: *International journal of hydrogen energy* 33.23 (2008), págs. 6804-6839.
- [17] John P Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple”. En: *Physical review letters* 77.18 (1996), pág. 3865.
- [18] Péter Pulay. “Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration”. En: *Chemical Physics Letters* 73.2 (1980), págs. 393-398.
- [19] Louis Schlapbach y Andreas Züttel. “Hydrogen-storage materials for mobile applications”. En: *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group*. World Scientific, 2011, págs. 265-270.
- [20] Zhang Shunhong y col. “Penta-graphene: a new carbon allotrope”. En: . . 7.2 (2015), págs. 191-207.
- [21] W Tang, E Sanville y G Henkelman. “A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.8 (2009), pág. 084204.
- [22] Wenjie Tang, Samuel Chill y G Henkelman. *Bader charge analysis*. 1970.
- [23] Shuaiwei Wang y col. “Correction: Popgraphene: a new 2D planar carbon allotrope composed of 5–8–5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming”. En: *Journal of Materials Chemistry A* 6.15 (2018), págs. 6687-6687.
- [24] Shuaiwei Wang y col. “Popgraphene: a new 2D planar carbon allotrope composed of 5–8–5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming”. En: *Journal of Materials Chemistry A* 6.16 (2018), págs. 6815-6821.
- [25] Zhenhai Wang y col. “Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones”. En: *Nano letters* 15.9 (2015), págs. 6182-6186.
- [26] Ziqiang Xu y col. “Antibacterial activity of silver doped titanate nanowires on Ti implants”. En: *ACS applied materials & interfaces* 8.26 (2016), págs. 16584-16594.
- [27] Jijun Zhao y col. “Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles”. En: *Nanotechnology* 13.2 (2002), pág. 195.