



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SIMULACIONES COMPUTACIONALES DE MATERIALES NANOPOROSOS.
EL CASO DE CARBONO.”**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA
M. EN C. CRISTINA ROMERO RANGEL

TUTOR
DR. ARIEL ALBERTO VALLADARES CLEMENTE
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. HÉCTOR OCTAVIO MURRIETA SÁNCHEZ
INSTITUTO DE FÍSICA
DRA. RENELA MARÍA VALLADARES MC NELIS
FACULTAD DE CIENCIAS

MÉXICO, D. F.

JUNIO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

El principal reconocimiento se lo concedo al Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente por el tiempo, dedicación, dirección y seguimiento efectuados a esta tesis, ya que sin sus consejos y enseñanzas no se hubiera concretado este trabajo. Expreso, a su vez, mi gratitud al Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez y a la Dra. Renela María Valladares McNelis por ser parte de mi comité tutor en los estudios del posgrado.

Asimismo agradezco a miembros del jurado revisor constituido por el Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez, el Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca, el Dr. Jorge Balmaseda Era y la Dra. María de los Ángeles Ortiz Flores por aceptar leer este trabajo y por los comentarios realizados al proyecto de investigación de tesis.

Una mención más merecen Zaahel Mata Pinzón, César Ulises Santiago Cortés, Luis Martín Mejía Mendoza y Jonathan Galván Colín, entes del grupo de trabajo, que sin las pláticas y discusiones respecto a nuestros respectivos trabajos de investigación, no se hubieran abierto brechas para abordar puntos en pro de los estudios efectuados.

Agradezco a CONACYT por apoyar mis estudios de doctorado con la beca número 202236; a DGAPA-UNAM por financiar los proyectos de investigación número IN101798, IN100500, IN119105, IN119908 y IN112211 (“Estructura topológica de materiales amorfos y porosos. El caso de sistemas metálicos y semiconductores”); y a DGTIC-UNAM, antes DGSCA-UNAM, por el tiempo de cómputo proporcionado para generar las simulaciones necesarias.

Resumen

Las aplicaciones tecnológicas de los carbonos nanoporosos son variadas, siendo el almacenamiento de hidrógeno una de las principales, por considerarse al hidrógeno como el combustible del futuro y desempeñar el papel de una fuente limpia y renovable. En este sentido, se construyeron modelos estructurales por medio de varios procesos de dinámica molecular de primeros principios a temperatura constante que fueron representativos de materiales nanoporosos de carbono y que fueron obtenidos por cuatro métodos diferentes, los cuales se validaron mediante los resultados experimentales reportados en la literatura. Se obtuvieron materiales con características de amorfos y, a su vez desde el punto de vista topológico, se presentaron en su mayoría poros tipo rendija, con un ancho de 3 a 9 angstroms. A las estructuras generadas se les calculó la densidad de estados electrónicos para hallar que nuestros sistemas carecen de brechas en la banda y que tienen estados electrónicos en el nivel de Fermi. De estudios de la densidad de estados vibracionales se observó que el pico acústico es más prominente que el pico óptico, ya que aparecen más modos de baja frecuencia. Finalmente se realizaron estudios de reactividad vía las funciones de Fukui condensadas, las que arrojaron información de la presencia de adsorción reversible, o fisisorción, con valores energéticos que favorecen el almacenamiento del hidrógeno. Las propiedades del material dependen del tamaño y la forma de los poros. Como no se han encontrado experimentos para la densidad de estados ni para la reactividad, nuestros resultados se pueden considerar predictivos.

Abstract

The technological applications of nanoporous carbons are many, being the hydrogen storage a major one, because hydrogen is considered the fuel of the future and it plays the role of a clean and renewable source. Thus, structural models were constructed by an *ab initio* molecular dynamics process at various constant temperatures representative of nanoporous carbon materials; they were obtained by four different methods and were validated by the experimental results reported in the literature. Our structures had an amorphous character and, from the topological point of view, they mainly presented a slit pore behavior with a width of 3-9 angstroms. The electronic densities of states in the generated structures were calculated to find out that our systems lack band gaps and have electron states at the Fermi level. Studies of the vibrational density of states show that the acoustic peak is more prominent than the optical peak since low frequency modes appear in the nanoporous samples. Finally, reactivity studies were performed via condensed Fukui functions, yielding information on the presence of reversible adsorption, or physisorption, with energy values that foster the storage of hydrogen. The material properties depend on the size and the shape of the pores. Since no experimental density of states and reactivity results for nanoporous carbon were found, our results can be considered predictive.

Lista de Publicaciones

Romero, C.; Valladares, A.A.; Valladares, R.M.; Valladares, A. & Calles, A.G. (2009): Ab initio computationally generated nanoporous carbon and its comparison to experiment, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1145**, 69.

Romero, C.; Noyola, J.C.; Santiago, C.U.; Valladares, R.M.; Valladares, A. & Valladares, A.A. (2010): A New Approach to the computer modeling of amorphous nanoporous structures of semiconducting and metallic materials: A review, *Materials*, **3**, 467

Romero, C.; Valladares, A.A.; Valladares, R.M. & Valladares, A. (2010): Are slit pores in carbonaceous materials real?, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1216**, 200.

Romero, C.; Valladares, A.A.; Valladares, R.M. & Valladares, A. (2013): Electronic and vibrational densities of states of ab initio generated nanoporous carbons, *J. Non-Cryst. Solids*, **362**, 14.

Romero, C.; Mata-Pinzón, Z.; Valladares, A.; Valladares, R.M. & Valladares, A.A. (2014): Fukui analysis of hydrogen reactivity in extended nanoporous carbon, *J. Non-Cryst. Solids*, to be submitted.

Contenido

Introducción	1
1 Previos al cuerpo del texto	
1.1 APLICACIONES DE MATERIALES POROSOS	7
1.2 ANTECEDENTES	9
1.2.1 Algunos modelos peculiares	9
1.2.2 Carbono poroso virtual	10
1.2.3 Revisión de modelos	11
1.3 ¿POR QUÉ SIMULACIÓN DE PRIMEROS PRINCIPIOS?	16
1.4 FUNDAMENTO TEÓRICO	18
1.4.1 Evolución de las funcionales de la densidad	19
1.4.2 Dinámica molecular	24
1.4.3 El esquema de orbitales localizados	27
1.5 EL CÓDIGO	29
2 Estructura	
2.1 DISCERNIR ENTRE LÍQUIDO Y SÓLIDO AMORFO	35
2.2 SEMICONDUCTORES AMORFOS	39
2.3 EL ORDEN A CORTO ALCANCE	42
2.4 LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL	43
2.5 ESTRUCTURAS NANOPOROSAS DE CARBONO AQUÍ SIMULADAS	45
2.5.1 Modelado por expansión en una red cúbica	46
2.5.2 Modelo de rendija (<i>slit pore model</i>) modificado	54
2.5.3 Diferentes densidades	62
2.5.4 Desaleado	68
2.5.5 Modelo turboestrático modificado	73

3 Densidad de estados	
3.1 DENSIDAD DE ESTADOS ELECTRÓNICOS	81
3.1.1 Bases teóricas	82
3.1.2 Resultados para los carbonos nanoporosos modelados	84
3.2 DENSIDAD DE ESTADOS VIBRACIONALES	97
3.2.1 Bases teóricas	97
3.2.2 Resultados para los carbonos nanoporosos modelados	104
4 Reactividad	
4.1 LA FUNCIÓN DE FUKUI	115
4.2 MÉTODO	118
4.3 RESULTADOS PARA LOS CARBONOS NANOPOROSOS MODELADOS	120
Conclusiones	127
Referencias	131

Introducción

En años recientes, comenta Satish Manosha (2003), el carbono ha sido uno de los elementos más admirables que han revolucionado la ciencia de los materiales. Sin duda, señala Marsh (2006), el elemento carbono existe en una variedad de formas estructurales, más que ningún otro elemento de la tabla periódica. Estas formas estructurales exhiben una gama muy amplia de propiedades, tanto físicas como químicas así como mecánicas, garantizando así una variedad de aplicaciones industriales, siendo todas estructuralmente dependientes. Del carbono se obtienen las fibras más fuertes (fibras de carbono y nanotubos), uno de los mejores sólidos lubricantes (grafito), uno de los mejores materiales eléctricamente conductores (electrodos de grafito), el mejor material estructural para aplicación tribológica a altas temperaturas (compósitos carbono-carbono), uno de los mejores porosos que adsorben gases (carbono activado), un material impermeable esencialmente no cristalino (carbono vítreo), el material más duro (diamante), y uno de los materiales más fascinantes, los fulerenos. Todas estas formas se generan mediante una elección meticulosa de los materiales en bruto y de las condiciones de procesamiento.

La forma en que se distribuyen los átomos de carbono en el espacio en los carbonos sólidos es la que determina las propiedades de estos materiales. El empaquetamiento de los átomos de carbono en el modo sp^3 , con una alta energía de enlace, origina el diamante cúbico (densidad 3.52 g/cm^3), por lo que presenta alta dureza y baja elasticidad. Las distancias de enlace en el diamante son 1.54 \AA (estructura zinc blenda) y 1.52 \AA (estructura Lonsdaleite). Por otro lado, con átomos de carbono enlazados en el modo sp^2 , se origina grafito anisotrópico (densidad 2.23 g/cm^3) formado de capas apiladas (capas de grafeno) compuestas de átomos de carbono organizados en un arreglo hexagonal. La distancia entre las capas es 3.35 \AA y la distancia entre dos átomos enlazados es 1.42 \AA . En las capas gráficas, el enlace es trigonal híbrido sp^2 tipo σ con enlaces π deslocalizados entre las capas. La distancia entre capas, siendo mayor que la distancia de enlace C-C, indica que no hay enlace químico y que las fuerzas de atracción están limitadas a fuerzas de van der Waals. Así, existe el uso de materiales gráficas como lubricantes y de pulido.

Como los materiales de estudio en esta tesis son del tipo poroso, es importante detenernos en este concepto. La palabra poro se deriva del latín *porus*,

y éste del griego πορος (vía, pasaje), la cual el Diccionario de la Real Academia Española define en sus dos primeras acepciones como: 1) espacio que hay entre las moléculas de los cuerpos; y 2) intersticio que hay entre las partículas de los sólidos de estructura discontinua. Entonces podemos decir, como lo define IUPAC (*International Union of Pure Applied Chemistry*), que un sólido poroso es un sólido con poros, es decir cavidades, canales o intersticios, los cuales son más profundos que anchos. Así, Marsh (2006) define la porosidad como el espacio que es accesible a moléculas dadas, o también la describe como una red tridimensional del espacio con fuerzas de dispersión de London intensas, capaces de establecer el fenómeno de adsorción física. De Wiest (1969), por otro lado, define la porosidad como la razón del volumen total de poro con el volumen total de una muestra dada de un material. En este punto cabría mencionar lo que expresan Rouquerol *et al.* (1994), que la mayoría de los materiales son hasta cierto punto porosos: ciertamente es bastante difícil encontrar o preparar un sólido realmente no poroso. Se sabe bien que las propiedades físicas tales como densidad, conductividad térmica y resistencia eléctrica son todas dependientes de la estructura del poro en el sólido y el control de la porosidad es de gran importancia industrial por ejemplo en el diseño de catalizadores, adsorbentes industriales, membranas y cerámicos. Más aún, la porosidad es uno de los factores que influyen en la reactividad química de sólidos y la interacción física de sólidos con gases y líquidos. Aquí es importante señalar que la porosidad en este trabajo se conceptualizará en términos de densidades, esto es, todo material tiene como propiedad física bien definida a la densidad y toda aquella menor a la valuada para el material en cuestión presenta de forma inherente vacíos, que dependiendo del grado de supresión de sus partes determina el tipo de porosidad existente.

Jaroniec (1995) escribe que existe una amplia variedad de sólidos nanoporosos tales como carbonos porosos, óxidos inorgánicos porosos, zeolitas, arcillas en columna (*pillared clays*) y materiales poliméricos porosos; los cuales exhiben una estructura porosa con poros que entran en el tamaño nanométrico. Cambiando las materias primas y las condiciones de preparación uno es capaz de crear formas estructuralmente diferentes del mismo sólido poroso. Tan sólo de carbonos porosos se puede distinguir entre carbonos activados, fibras de carbono activado, tamices moleculares de carbono, fulerenos y nanotubos carbonáceos. La heterogeneidad de sus estructuras porosas decrece gradualmente desde altamente irregulares como en el caso de los carbonos activados hasta altamente uniformes como en el caso de los fulerenos y los nanotubos. Pero aún los sólidos altamente uniformes poseen varios defectos, irregularidades geométricas, impurezas y otras heterogeneidades químicas a causa de su composición específica.

Los carbonos activados, define Nalwa (2001), son sólidos amorfos con propiedades adsorbentes únicas debido a su gran área superficial interna y volumen de poro. Estos a su vez están compuestos mayoritariamente de un tipo de átomos y poseen una alta heterogeneidad debido a la existencia de finos poros de diferentes tamaños. Su estructura nanoporosa consiste de microporos, mesoporos y macroporos, los cuales de acuerdo al esquema de clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por su siglas en inglés *International Union of Pure and Applied Chemistry*) tienen anchos abajo de 2 nm, entre 2 y 50 nm, y arriba de 50 nm, respectivamente. Todos ellos comprendidos en el término de nanoporo, asienta Broom (2011), ya que se refiere típicamente a un tamaño de poro entre 1 y 100 nanómetros (nm). Para la mayoría de las aplicaciones funcionales, el tamaño de poro normalmente no excede los 100 nm, explica Chatterjee (2010). Además la heterogeneidad en la superficie de los carbonos activados es a menudo significativa porque varios grupos de oxígeno se ligan o enlazan a la matriz de carbono. Se preparan de materias primas ricas en carbono por carbonización (pirólisis bajo atmósfera inerte) seguido por activación (tratamiento de calor con un agente oxidante) o por simultánea carbonización y activación con un compuesto deshidratante. La elección de las variables de preparación adecuadas permite adaptar la distribución de tamaño de poro del carbono activado y su química de superficie, de tal forma que se pueden conocer los requerimientos de una aplicación dada, tanto en la fase líquida como gaseosa.

La principal aplicación del carbono activado es la eliminación de impurezas de gases y líquidos. Su uso en la forma de madera carbonizada (carbón vegetal), como lo documenta *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (1986), fue ya descrito en un papiro egipcio de 1550 a.c. Tales impurezas son adsorbidas sobre la superficie del carbono activado principalmente por fuerzas del tipo de van der Waals. Pero, ¿qué quiere decir que éstas sean adsorbidas? Se entiende por adsorción el término concebido por Kayser en 1881 para describir el incremento en la concentración de moléculas de un gas en la vecindad de una superficie sólida, un fenómeno previamente advertido por Fontana y Scheele en 1777. Además de este concepto, Roque-Malherbe (2007) revela en "*Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*" que la superficie no contaminada de cualquier sólido está caracterizada por el hecho de que no todos los enlaces de los átomos que componen la superficie, están saturados. Por este hecho surge la existencia de un campo de adsorción sobre esta superficie, el cual provoca la acumulación de moléculas cerca de la superficie sólida. Esta adsorción es una tendencia habitual, ya que cuando se presenta, el sólido experimenta una disminución de la tensión superficial. El término adsorción se utiliza para la descripción del proceso directo, para el proceso inverso se usa el término desorción.

Dada la naturaleza química del carbono, su afinidad hacia moléculas tales como el nitrógeno u oxígeno a temperatura ambiente, o moléculas polares como el agua, es muy baja. Su afinidad a moléculas orgánicas no polares es, sin embargo, alta. La habilidad del carbono activado en desempeñar su papel depende del área de superficie interna disponible, aunque la distribución de tamaño del poro es también importante, dado que la superficie interna debe de ser accesible a la molécula adsorbida (aquella que se adhiere a la superficie del sólido). Sin embargo, la formación de enlaces químicos entre las moléculas adsorbidas (aquellas que penetran en el bulto del sólido) y los sitios activos en la superficie del carbono es también posible, y así el número de sitios activos capaces de quimisorber el tipo de moléculas deseado también determina el comportamiento adsorbente del carbono activado.

De lo anterior se puede descifrar que existen principalmente dos tipos de procesos de adsorción. El primero del que haremos mención es el de adsorción física o fisisorción. En éste, explica Prutton (1994), la molécula adsorbida está ligada a la superficie principalmente vía un enlace débil tipo van der Waals (interacción de largo alcance). La fuerza atractiva está dada por los momentos dipolares instantáneos (inducidos) del adsorbato (el que se adhiere, ya sea admolécula o adátomo) y los átomos superficiales más cercanos del adsorbente (material sólido en el que ocurre la adsorción). Una molécula entrante con cierta energía cinética tiene que perder al menos esta cantidad de energía de tal modo que pueda permanecer en la superficie. Las energías de enlace para moléculas fisisorbidas son típicamente de 0.25 eV tales como las que se encuentran en la adsorción de gases inertes sobre metales y vidrios. En el segundo tipo se encuentra la llamada adsorción química o quimisorción. Aquí hay un intercambio de electrones entre una molécula adsorbida y la superficie, por lo que se crea un enlace más fuerte (interacción de corto alcance) con la superficie. Usualmente existe una admezcla de la molécula con los electrones de valencia del sustrato en una nueva función de onda. Los electrones responsables del enlace pueden pensarse como que se mueven en orbitales entre el sustrato y adsorbato (adátomos), y por tanto, se ha formado un enlace covalente. El intervalo de energías de enlace (calores de adsorción) en la quimisorción son más grandes, extendiéndose de 0.43 eV para nitrógeno sobre níquel hasta 8.4 eV para oxígeno en tungsteno.

En el primer capítulo se pretende dirigir al lector hacia el planteamiento de los objetivos que se desean alcanzar en esta tesis al presentar algunas de las destacadas aplicaciones de los materiales porosos; así como mostrar algunos modelos especiales, computacionales y experimentales en la generación de

estructuras nanoporosas de carbono que anteceden a este trabajo. Esto será seguido por los principios básicos teóricos que se deben conocer para el entendimiento de las simulaciones computacionales de carbono en su forma nanoporosa realizadas en este proyecto, los cuales incluyen la Teoría de las Funcionales de la Densidad y la técnica de Dinámica Molecular. Este capítulo culminará con la exposición del código computacional *Fast Structure Simulated Annealing* (1996), el cual será nuestra herramienta de trabajo para la generación de estructuras nanoporosas de carbono, dando información detallada de los parámetros que han de aplicarse.

El segundo capítulo estará dedicado en su totalidad a la parte estructural y topológica de las estructuras de carbono nanoporoso en esta tesis generadas, pero no sin antes hacer una revisión de conceptos como amorfo y función de distribución radial, conceptos que serán fundamentales para poder caracterizar a nuestras muestras nanoporosas. Se tratará con cuatro modelos que se fueron desarrollando a lo largo del proyecto inspirados en la literatura y artículos que se iban publicando y descubriendo. El primer método es el de expansión de red, método ya usado por el grupo de trabajo en la generación de silicio amorfo poroso, después se continúa con el modelo de rendija (*slit pore*) modificado, seguido del método de desaleado ideado en el grupo de trabajo para la generación de metales porosos, y finalmente se trabajará con el modelo turboestrático modificado.

Para el tercer capítulo, una vez establecidas las estructuras nanoporosas correctas y representativas por los diferentes modelos, se pretende conseguir información sobre las propiedades electrónicas mediante el análisis del cálculo de la densidad de estados electrónicos. También se calcula la densidad de estados vibracionales, ya que de su estudio es posible adquirir información de las propiedades termodinámicas de las muestras nanoporosas. Primero se darán las bases teóricas para el tratamiento de las densidades de estados y posteriormente se presentarán los resultados obtenidos de los cálculos realizados a nuestras estructuras nanoporosas y se compararán con los resultados encontrados en la literatura, tanto teóricos como experimentales.

En el capítulo cuatro se tomarán las estructuras que resultaron ser los mejores candidatos para representar a carbonos nanoporosos según los resultados topológicos y de densidad de estados electrónicos y vibracionales para realizar estudios de reactividad. Esto es, se calcularán las funciones de Fukui condensadas y se buscará determinar si nuestras estructuras nanoporosas son óptimas para el almacenamiento de hidrógeno. Esta aplicación es de las más importantes y de mayor interés, dado que se pretende sustituir los combustibles fósiles en la industria automotriz por fuentes limpias y renovables.

1

Previos al cuerpo del texto

Dentro de la amplia variedad de formas estructurales del carbono encontramos al conocido carbono activado o carbono nanoporoso. La importancia de estudiar este tipo de material recae en el hecho de que tiene un número de aplicaciones como la catálisis, la filtración, el almacenamiento, sólo por mencionar unas pocas. Dado que sus aplicaciones tecnológicas se incrementan día con día, no nos debe sorprender observar una constante producción de modelos que tienen como fin común determinar, tan exactamente como sea posible, la estructura atómica del mismo.

1.1 APLICACIONES DE MATERIALES POROSOS

Una rápida descripción del empleo de materiales porosos en diferentes situaciones, y en algunas de las cuales puede aplicarse específicamente el carbono nanoporoso, se hace a continuación según una revisión que realizan Ishizaki *et al.* (1998):

- **Filtros:** Para que el material poroso sirva como método de separación en la filtración de cierto líquido o gas, y así hacerlo puro, es necesario definir un tamaño de partícula y de poro específicos, de manera conjunta.
- **Catálisis:** En este caso se requiere que el material poroso tenga un área superficial específica (área superficial dividida entre la masa de la fase) grande de tal forma que aumente el área en contacto con los reactantes. A altas temperaturas el área decrece debido a la difusión superficial o por evaporación-condensación, por lo que es importante lograr una estabilidad térmica. También es importante adquirir una estabilidad química en condiciones corrosivas.
- **Biorreactores:** Estos dispositivos conducen reacciones químicas al usar microorganismos o enzimas inmovilizados sobre una cama porosa. Así se producen especies químicas, alimentos y materias primas industriales.

- Electroodos: Los materiales porosos se usan como conductores eléctricos químicos para mejorar la eficiencia electrolítica hacia el 100%.
- Celdas de combustible: Son desarrolladas como *clean production systems*, es decir, sistemas que eliminan, en su origen, el uso o la formación de sustancias peligrosas mediante el uso de químicos no peligrosos en los procesos de producción y, por lo tanto, impiden la liberación de sustancias peligrosas al medio ambiente por todas las vías, directa o indirectamente. Estos sistemas efectúan conversión electroquímica de la energía química a energía eléctrica. El oxidante (oxígeno por lo general) y el combustible (digamos hidrógeno) son ionizados en la superficie de un electrodo. Los iones del oxidante y el combustible son introducidos en el electrolito. Los hay de bajas y altas temperaturas.
- Sensores de gas: En particular, como sensores para medir la humedad por medio de la conducción iónica del agua adsorbida en la superficie del poro o detección de los cambios en la conductividad eléctrica por el agua quimisorbida en la superficie.
- Separadores de gas: Los poro de tamaño microscópico del material poroso separan una mezcla de gases por tamizado basado en la diferencia de tamaños en las moléculas del gas.
- Aislantes térmicos: Tienen alta resistencia al choque térmico y baja conductividad térmica dada la presencia de muchos poros, por ejemplo los ladrillos refractarios.
- Capacitores: El material poroso se usa para obtener un área superficial grande y específica con poros pequeños para obtener una gran capacidad electrolítica.
- Implantes quirúrgicos: Estos materiales se usan como prótesis, los cuales presentan poros grandes de tal suerte que aumenta el tejido en crecimiento y se fija la prótesis.

La lista puede extenderse aún más pero aquí he incluido las aplicaciones que, subjetivamente, he considerado más relevantes. La literatura es amplia (veáse por ejemplo Davis (2002) y referencias ahí contenidas, o también, Jenkins, (2010)) y, con el tiempo, sus aplicaciones van adquiriendo una importancia mayor

por lo que se observa un constante aumento en el desarrollo de nuevos materiales y nuevas formas de los mismos.

1.2 ANTECEDENTES

Hasta el momento no se ha desarrollado un modelo que describa realmente la naturaleza de los carbonos nanoporosos, sin embargo entre los ya diseñados ocurre una oposición para determinar cual resulta ser el modelo más detallado y que, de manera integral, cumpla con todas las propiedades en estos sistemas. En esta sección listaremos algunos modelos curiosos de los que hacen mención Marsh & Rodríguez-Reinoso (2005), explicaremos en qué consiste el modelo conocido como *Virtual Porous Carbon* y hablaremos, *grosso modo*, de algunos modelos que han prosperado en las últimas décadas.

1.2.1 Algunos modelos peculiares

- *Drill-hole model*: Este modelo se basa en la idea de llenar un sólido con agujeros usando un taladro y, así, obtener orificios circulares o con forma de surco (ver figura 1.1(a)). Estos pueden estar en un espacio tridimensional y pueden estar interconectados. Dentro de las limitaciones de este modelo se tiene el hecho de que no intentan relacionar la forma y la estructura de los agujeros (la porosidad *per se*) con la estructura del sólido en que se taladraron los agujeros.
- *Potato-chip model*: Este simple modelo, casi doméstico, muestra como la forma de los espacios (porosidad) entre hojuelas de papa (capas defectuosas de micrografeno) es una función directa precisamente de la forma de las papas, esto es, la porosidad depende de la estructura de la fase sólida (veáse figura 1.1(b)).

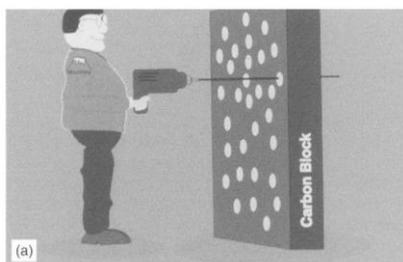


Figura 1.1. (a) Orificios circulares en un sólido según el modelo *drill-hole*.



(b) Fotografía de hojuelas de papa para mostrar la existencia de capas de grafeno defectuosas.

- *Norit model*: Este modelo, el cual se muestra en la figura 1.2(a), da la impresión de que los carbonos porosos se construyen de capas aisladas casi planas (tal vez grafiticas) con empaquetamiento cercano y donde el espacio entre capas es la porosidad. No indica cómo es el arreglo de los átomos de carbono en una capa o si se presentan defectos. Tampoco indica si hay entrecruzamiento entre capas y sugiere que el tamaño del espacio molecular (porosidad) es uniforme. Se desarrolla el problema de explicar por qué una capa debe ser químicamente más reactiva que otras.
- *Branched-tree model*: Este es de algún modo un modelo más avanzado ya que muestra la multiplicidad de tamaños de porosidad que puede existir en un carbono poroso desde la micro a la macroporosidad. Sus limitaciones vienen de que no se observa que la microporosidad tiene que ser inducida o seguida a partir de una mesoporosidad, así como tampoco proporciona un concepto válido con respecto a la estructura del espacio molecular y la red de carbono. Sin embargo da un concepto de transporte y de interconectividad (figura 1.2(b)).



Figura 1.2. (a) Ilustración del modelo de Norit que señala una estructura de los carbonos activados hecha de capas de átomos de carbono.



(b) En el *branched-tree model* se muestran los tipos de conectividad en la porosidad.

1.2.2 Carbono poroso virtual

En el argumento de Biggs y Buts (2006), los primeros estudios moleculares de simulación relacionados con el carbono nanoporoso estuvieron basados en el modelo de rendija (*slit pore model*), el cual propuso Emmett por primera vez en

1948 (Emmett, 1948), y subsecuentemente considerado cuantitativamente como un modelo apropiado para describir estos carbonos a mediados de los setenta. En su forma más básica, este modelo está definido por dos placas de grafito paralelas semi-infinitas, cuya separación es equivalente al ancho del poro. Un carbono nanoporoso se describe típicamente en términos de una colección de tales poros de ancho variable cuyas intersecciones no son importantes.

Sin embargo se admite, en gran medida, que el modelo “*slit pore*” omite un conjunto de características que describen a los carbonos nanoporosos, por lo que conduce a errores significativos y, por tanto, limita su utilidad. Por ejemplo, evidencias experimentales sugieren que las paredes de los microporos de carbono tienen el espesor de unas cuantas capas de grafeno, de una a tres (Bhatia, 2002), las cuales han mostrado un comportamiento de adsorción significativamente diferente respecto a poros con paredes gruesas. Así, este modelo, a pesar de sus inherentes defectos, permanece hoy por su relativa simplicidad y, comparativamente, bajo costo computacional, ya que es poco probable que modelos más complejos se extiendan de manera significativa en el futuro inmediato. Por razones como éstas, muchos investigadores han intentado enunciar los defectos del modelo mientras conservan el mismo esquema, aún distante de la realidad. Este hecho es la motivación para desarrollar nuevos modelos que se acerquen a la realidad.

De este modo, autores como Biggs y Buts (2006) usan el término carbono poroso virtual (VPC por sus siglas en inglés, *Virtual Porous Carbon*) para describir modelos moleculares computacionales de carbono nanoporoso que van más allá del ubicuo modelo “*slit pore*” y que buscan establecer la geometría, heterogeneidad topológica y química que caracteriza casi cada forma del carbono nanoporoso. Un pequeño número de estos modelos han sido desarrollados y usados desde principios de los noventa, aunque hay quienes aún sostienen que su complejidad los hace de uso limitado.

1.2.3 Revisión de modelos

El primer modelo del que haremos mención es el de Biggs y Agarwal (1992), el cual fue motivado para entender los estudios emergentes de microscopía de transmisión electrónica. Estos sugerían que los carbonos son ordenados por naturaleza, donde moléculas poliméricas se combinan para formar unidades estructurales básicas (l) que a su vez se aglomeran para formar regiones con orientación molecular local (L_a) y que, finalmente, se unen para formar

estructuras mesoporosas típicas de los carbonos porosos que se pueden medir experimentalmente (ir a figura 1.3). Las regiones de orientación molecular local se generan al inclinar pequeñas unidades estructurales básicas alrededor de sus ejes centrales en el plano y eliminando todo átomo de carbono que se traslape. Así se forman diferentes elementos básicos de construcción basados en el apilamiento de capas de grafeno colocadas aleatoriamente en una red cúbica para sustentar sólidos con cierta porosidad.

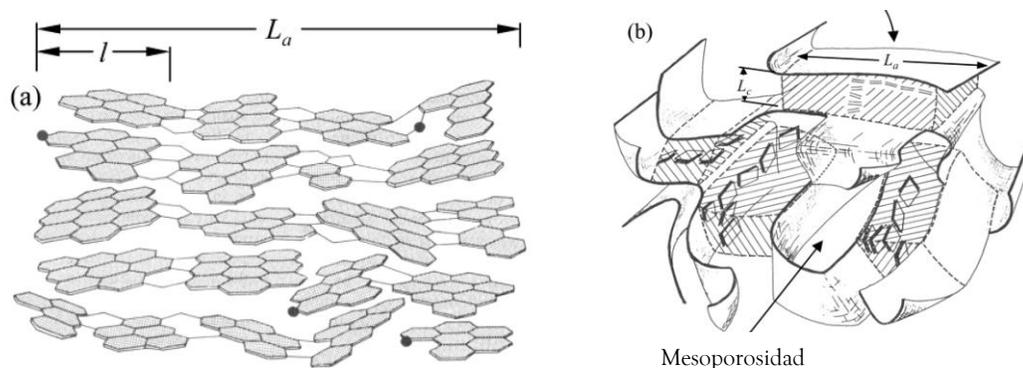


Figura 1.3. (a) Región de orientación molecular local. (b) Combinación de regiones de orientación molecular local que forman estructuras de mesoescala (Biggs, Buts y Williamson, 2004).

Posteriormente, el modelo de Segarra y Glandt (1994) utiliza como elemento básico de construcción una laminilla circular constituida por un número finito de capas de grafeno circulares con bordes polares, y donde tal laminilla es análoga a una unidad estructural básica, figura 1.4. Su carbono nanoporoso, que consiste de un conjunto de laminillas isotrópicas, sin traslape, orientadas y localizadas de forma aleatoria, se obtiene de un proceso Monte Carlo. El carbono nanoporoso modelado está definido por cuatro parámetros: el radio y espesor de la laminilla, la densidad sobre todo el carbono y la polaridad de los bordes de la laminilla.

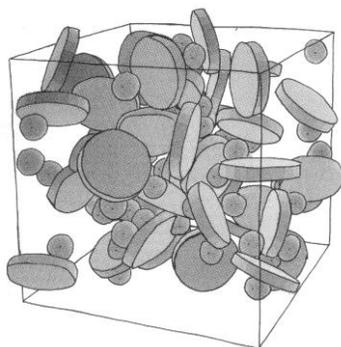


Figura 1.4. Carbono nanoporoso de Segarra y Glandt (1994) constituido de capas de grafeno circulares colocadas para formar laminillas circulares que se disponen aleatoriamente.

A finales de los noventa se observa el despliegue de una cantidad de algoritmos que construyen modelos que concuerdan, con ciertas limitantes, con datos experimentales específicos a nivel atómico. Un ejemplo de este tipo de modelos es el propuesto por Acharya *et al.* (1999). En él usan el algoritmo SIGNATURE de Faulon *et al.* (1993) para construir, a través de procesos estocásticos, estructuras elegidas con un número específico de átomos de carbono e hidrógeno al unir fragmentos sacados de una biblioteca de moléculas poliaromáticas, las cuales se describen como hojas de grafeno constituidas por m renglones de n hexágonos, de la forma como se muestra en la figura 1.5. Las estructuras elegidas y generadas por el algoritmo a menudo contienen átomos de carbono insaturados. Enlaces entre pares de átomos insaturados de diferentes secciones se forman sistemáticamente, esto es, hasta el fin de este proceso en que anillos de cinco y siete miembros se han formado, y en consecuencia se origina una curvatura local en la estructura. La estructura finalmente se relaja mediante un optimizador local utilizando un potencial clásico.

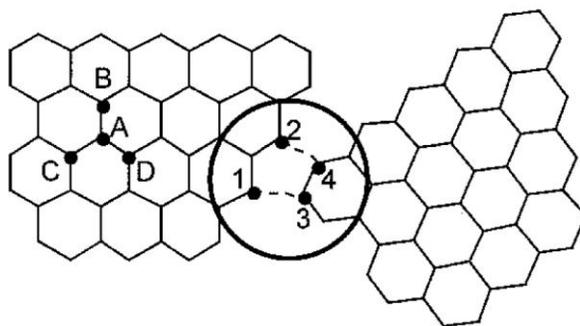


Figura 1.5. Ejemplo de formación de anillo pentagonal entre fragmentos gráfiticos (Acharya *et al.*, 1999).

Como la aproximación basada en SIGNATURE no fue capaz de producir ningún modelo cuando la razón de hidrógenos con carbonos disminuía por debajo del 20%, que es típica de muchos carbonos nanoporosos, se usó el algoritmo creado por Proffen y Billinge (1999) para caracterizar estructuras que concordasen con funciones de distribución de pares (PDF por sus siglas en inglés, *Pair Distribution Function*) obtenidas de experimentos por dispersión de neutrones realizados por Petkov *et al.* (1999). Este algoritmo reduce la diferencia entre la función de distribución de pares del modelo y la experimental mediante un proceso de minimización por medio de un ajuste de mínimos cuadrados que se efectúa sobre los parámetros de la estructura inicial que modifica posiciones atómicas,

ocupación de los sitios atómicos y factores de temperatura efectivos para una celda unitaria de grafito bajo condiciones de frontera periódicas.

Al año siguiente, Thomson y Gubbins (2000) usan un proceso estocástico para construir modelos que concuerden con las PDF experimentales de los carbonos bajo estudio. En este método, un sólido con cierta densidad se construye en un volumen fijo bajo condiciones periódicas. Se colocan aleatoriamente placas poliaromáticas de forma y distribución de tamaño variables, alineadas de manera aproximada en la misma dirección pero con inclinaciones aleatorias alrededor de sus ejes en el plano. Cada placa poliaromática se forma a partir de un anillo hexagonal inicial para después añadir o eliminar anillos hexagonales a los bordes hasta alcanzar la densidad del sólido a estudiar, como se ilustra en la figura 1.6. Una vez formado el sólido inicial se somete a un proceso Monte Carlo Inverso en el cual las placas poliaromáticas se someten a tres movimientos hasta que la PDF modelada concuerda con su contraparte experimental: (1) traslación y reorientación; (2) creación o eliminación de anillos de los bordes de la placa y (3) adición o eliminación ocasional de placas para contrarrestar el efecto que tiene la adición o eliminación de anillos sobre la densidad del sólido. Los movimientos sólo son aceptados si conducen a un disminución en la diferencia entre la PDF modelada y la experimental.

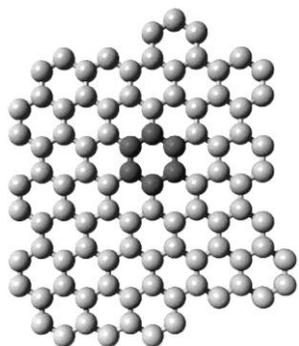


Figura 1.6. Representación atómica de una lámina de carbono típica, usada en las simulaciones Monte Carlo Inverso de Thomson y Gubbins (2000).

Otros modelos que se basan en el proceso Monte Carlo Inverso utilizan información extra discriminadora, como lo hacen Pikunic *et al.* (2003) y Zetterström *et al.* (2005) al aplicar restricciones que capturan varias observaciones experimentales o físicas. Imponen restricciones que permiten a los ángulos de enlace C-C-C tomar valores distribuidos alrededor de 120° para mantener el enlace sp^2 característico de los carbonos nanoporosos pero aún permitiendo la formación de anillos pentagonales y heptagonales, con base en observaciones experimentales. Otros, como Peterson *et al.* (2004) sacan a cuenta alguna física o

química adicional al usar una función potencial dependiente del entorno en conjunción con las PDFs experimentales y factores de estructura estáticos.

Finalmente, mencionaremos el modelo de Kumar *et al.* (2005) en el que desarrollan un algoritmo mimético (término que se definirá en la siguiente sección) donde se simulan los procesos por los cuales el material se sintetiza experimentalmente, ya que sigue como base la preparación experimental de carbonos nanoporosos por pirólisis del poli-2-furanometanol (*polyfurfuryl alcohol*), usando simulaciones Monte Carlo (MC), figura 1.7. La estructura principal de una cadena polimérica se genera sobre una red cúbica en unidades repetidas que es enfriada usando minimización de la energía, y a la cual se le eliminan todos los átomos que no son de carbono. Las simulaciones MC se llevan a cabo en una caja de simulación cúbica con condiciones a la frontera periódicas, y donde se usa un campo de fuerza clásico para describir estiramiento y doblamiento de enlaces, así como interacciones de torsión y no enlazantes entre los átomos. A la estructura optimizada de puros átomos de carbono que se obtiene se le introducen átomos de hidrógeno para satisfacer requisitos de coordinación, para entonces concluir con una minimización de la energía de la estructura.

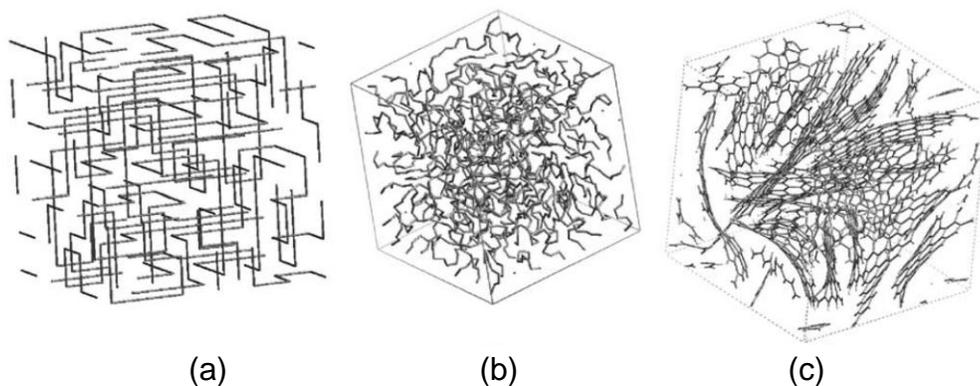


Figura 1.7. Evolución de la estructura durante la simulación Monte Carlo de cadenas periódicas de un polímero amorfo. (a) Estructura polimérica en una red cúbica, (b) la estructura polimérica desprovista de todos los átomos diferentes de carbono e incorporada en una caja cúbica de simulación, (c) estructura final obtenida después de 4000 ciclos Monte Carlo a 800°C (Kumar *et al.*, 2005).

De lo anterior se puede dilucidar que las PDFs juegan un papel muy importante en la descripción y validación de los modelos cuando éstos se cotejan con los resultados experimentales. El trabajo experimental por antonomasia

durante la última década en generación de carbono nanoporoso (NPC por sus siglas en inglés, *Nanoporous Carbon*) que muestra funciones de distribución es el de Petkov *et al.* (1999), el cual tiene sus bases en los estudios de Kane *et al.* (1996). Ellos efectúan un estudio usando difracción de neutrones de la estructura atómica local de carbonos nanoporosos producida por pirólisis del poli-2-furanometanol (*polyfurfuryl alcohol, PFA*) a varias temperaturas. Encuentran que los carbonos producidos a 800 y 1200 °C están formados de hojas de grafeno apiladas, que son más o menos curvadas; y que el carbono procesado a 400 °C tiene una estructura no planar altamente deformada. Para cada muestra determinan, además, la extensión de la coherencia estructural, la densidad promedio en las regiones estructuralmente coherentes y la proporción de átomos de carbono que están trigonalmente coordinados.

Por último, dentro de las investigaciones experimentales es relevante citar el análisis que llevan a cabo Burket *et al.* (2006) en la formación de porosidad en poli-2-furanometanol que origina carbono nanoporoso. Aunque de su investigación no se extraen PDFs, de ésta se puede seguir la evolución de los microporos, además de que proporciona la primera evidencia experimental de que la autogénesis de mesoporosidad en PFA origina NPC entre 25 y 500 °C. Los microporos aparecen en el carbono alrededor de los 300 °C junto con una significativa cantidad de mesoporos. Conforme la temperatura de pirólisis se incrementa, la microporosidad se mantiene pero la mesoporosidad desaparece. A 600 °C el material es microporoso con una distribución del tamaño del poro monodispersa centrada en 4-5 Å.

Los modelos de carbono nanoporoso aquí mencionados no son los únicos ni los últimos, desde el punto de vista cronológico, que se pueden encontrar en la literatura. Sin duda, en los últimos años se ha apreciado un adelanto en los modelos ya existentes, así como la aparición de nuevos modelos tanto teóricos como experimentales. Esto, porque las investigaciones de los materiales porosos resaltan la importancia de sus aplicaciones en varios campos de la ciencia y la tecnología por las propiedades únicas superficiales, estructurales y de bulto que poseen.

1.3 ¿POR QUÉ SIMULACIÓN DE PRIMEROS PRINCIPIOS?

Dos tipos de aproximaciones, como apuntan Biggs & Buts (2006), se siguen generalmente para modelar materiales: los métodos miméticos y los de reconstrucción. Una vasta cantidad de modelos estructurales de carbono nanoporoso siguen el método de reconstrucción, como vimos en la sección

anterior. En el método mimético se simulan los procesos por los cuales el material es sintetizado experimentalmente y, por lo tanto, se requiere del conocimiento del mecanismo por el cual el material es formado. Por otro lado, los métodos de reconstrucción como el Monte Carlo Inverso (RMC, por sus siglas en inglés *Reverse Monte Carlo*) mejoran una estructura inicial por el movimiento de los átomos de modo que la estructura final se asemeje a la estructura real en términos de alguna propiedad del material experimentalmente observable (tal como la función de distribución de pares).

Los métodos de reconstrucción pueden en términos generales dividirse en dos grupos. El primer grupo se dirige a construir estructuras que satisfagan cantidades experimentales como la porosidad, la densidad, la distancia promedio entre capas y demás. Como construyen modelos moleculares de datos supermoleculares y a niveles de mesoescala, esta aproximación puede razonablemente ser denominada como reconstrucción deductiva. Estos métodos de reconstrucción deductiva son computacionalmente económicos, lo que permite trabajar con estructuras de grandes volúmenes y mesoescala de manera rápida y con cierta facilidad. El segundo grupo de los métodos de reconstrucción construye modelos computacionales ocupándose directamente de las características atómicas del sólido en forma de, por ejemplo, la función de distribución de pares. Esta concordancia directa con los detalles atómicos, o reconstrucción inductiva, se refiere a que se toma la estructura atómica detallada adecuada, siempre y cuando se incluya suficiente información. Esta ganancia viene con un costo computacional más alto que limita el volumen que se puede modelar razonablemente, al menos en la actualidad.

Lo que en este trabajo se plantea no corresponde a un método de reconstrucción, y de manera alguna se realiza un procedimiento cercano a un método mimético. Sino que se propone, mediante cálculos *ab initio* descritos en dinámica molecular, crear modelos de carbonos porosos reales que por sí mismos concuerdan con los datos experimentales (dígase función de distribución radial – también conocida como función de distribución de pares–, factor de estructura, propiedades vibracionales, etc.). Esto, a diferencia de los modelos tipo Monte Carlo, en los que se requiere de datos experimentales específicos para crear modelos que sean forzados a ajustarse con el experimento, y donde el mayor problema asociado a estos modelos es la carencia de unicidad porque potencialmente existen muchas estructuras que están de acuerdo con algunos datos experimentales. En este trabajo se usará el programa Cerius², el cual proporciona una interfaz gráfica para *FastStructure Simulated Annealing* (1996), un código que utiliza funcionales de la densidad basado en la funcional de Harris y técnicas de optimización.

Hay que subrayar que lo arriba expuesto no quiere decir que el experimento deje de ser importante; en lo absoluto, porque éste es el que validará los resultados *ab initio* obtenidos al caracterizar las estructuras porosas mediante el cálculo de sus funciones de distribución radial y otras propiedades. Una vez establecidas las formas de generación de estructuras nanoporosas de carbono se procederá a calcular la densidad de estados electrónicos y vibracionales de las estructuras generadas, así como también se realizarán estudios de reactividad.

1.4 FUNDAMENTO TEÓRICO

La teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) nace como una necesidad para resolver problemas de física y química que incluyen la descripción de sistemas de muchas partículas. La DFT en lugar de resolver sistemas multielectrónicos por medio de la función de onda como cantidad principal, los determina al introducir a la densidad electrónica como cantidad fundamental en la solución de la ecuación de Schrödinger y, de esta manera, simplificar el problema de 3N variables a sólo tres variables.

La ecuación de Schrödinger, explican Koch y Holthausen (2001), se puede simplificar más si se saca ventaja de la significativa diferencia entre la masa del núcleo y los electrones: el núcleo se mueve mucho más lento que los electrones. La consecuencia práctica es que se puede (al menos en una buena aproximación) tomar el punto de vista extremo y considerar los electrones en el campo de un núcleo fijo. Esta es la famosa aproximación Born–Oppenheimer. Por supuesto, si los núcleos están fijos en el espacio y no se mueven, su energía cinética es cero y la energía potencial debida a la repulsión núcleo-núcleo es simplemente una constante.

Al incluir el principio variacional en la solución de la ecuación de Schrödinger, el cual consiste en aproximar sistemáticamente la función de onda al estado base Ψ_0 (punto donde alcanza la mínima energía E_0), se encuentra por primera vez el concepto matemático fundamental de la teoría de las funcionales de la densidad. Este principio afirma que el valor esperado del operador de Hamilton \hat{H} a partir de una supuesta Ψ_p será una cota superior a la verdadera energía del estado base, es decir,

$$\langle \Psi_p | \hat{H} | \Psi_p \rangle = E_p \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (1.4.1)$$

donde la igualdad es válida si y sólo si Ψ_p es idéntica a Ψ_0 . Así, una medida tal como la que se da a través de la ecuación anterior y en donde

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \cdots \int \Psi_p^* \hat{H} \Psi_p d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \equiv \langle \Psi_p | \hat{H} | \Psi_p \rangle. \quad (1.4.2)$$

es una del tipo que asigna un número E_p a una función Ψ_p .

1.4.1 Evolución de las funcionales de la densidad

Los métodos tradicionales de cálculo de estructura electrónica, como la teoría de Hartree–Fock (HF) están basados en complicadas funciones de onda de muchos electrones. La función de onda Ψ_{HF} se obtiene usando el determinante de Slater formado por las N funciones de onda electrónicas de espín $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ situadas en las N posiciones de los N electrones,

$$\Psi_{HF} = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_N(\mathbf{x}_N)|. \quad (1.4.3)$$

La función de onda antisimétrica más sencilla, la cual se puede usar para describir el estado base de un sistema de N electrones, es un renglón o columna del determinante de Slater

$$|\Psi\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle. \quad (1.4.4)$$

El método variacional señala que la mejor función de onda es la que da la menor energía posible. Minimizando E_0 con respecto a los orbitales de espín elegidos, uno puede derivar una ecuación que se conoce como ecuación de Hartree–Fock, la cual determina los orbitales de espín óptimos. La ecuación de Hartree–Fock es una ecuación de valores propios de la forma

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\chi(\mathbf{x}_i) \quad (1.4.5)$$

donde $f(i)$ es un operador efectivo de un electrón, llamado operador de Fock, que en unidades atómicas tiene la forma

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (1.4.6)$$

donde $V_{HF}(i)$ es el potencial de Hartree-Fock y es el potencial promedio experimentado por el i -ésimo electrón debido a la presencia de todos los demás electrones. El potencial de Hartree-Fock depende de los orbitales de espín de los otros electrones. Además, la ecuación de Hartree-Fock es no lineal y debe resolverse iterativamente. El procedimiento para resolver esta ecuación se llama método del campo autoconsistente.

La idea básica del método autoconsistente es simple. Se hace una suposición inicial de los orbitales de espín y entonces se puede calcular el campo promedio (es decir, V_{HF}) visto por cada electrón y luego se resuelve la ecuación de valores propios (1.4.5) para obtener un nuevo conjunto de orbitales de espín. Usando este nuevo conjunto de orbitales de espín, se pueden obtener nuevos campos y repetir el procedimiento hasta llegar a la autoconsistencia (es decir, hasta que ya no cambie el campo, y hasta que los orbitales de espín utilizados para construir el operador de Fock sean iguales a las funciones propias tomando en cuenta el parámetro de convergencia).

La restricción en la forma de la función de onda de Hartree-Fock provoca que el modelo explique sólo la interacción de un electrón con una densidad promedio de los otros electrones, por tanto no existe correlación con el movimiento de los electrones. Aquí es donde entra la teoría de las funcionales de la densidad.

En DFT tenemos que encontrar la densidad electrónica del estado base ρ_0 que minimice la funcional $F[\rho]$. La funcional $F[\rho]$ se particiona en los siguientes términos

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.4.7)$$

en donde $T[\rho]$ es la energía cinética asociada con una densidad dada, $V_{ext}[\rho]$ es la energía potencial relacionada con un campo externo (el cual incluye la atracción nuclear), $E_{ee}[\rho]$ es el término correspondiente a la repulsión coulombiana electrón-electrón y $V_{xc}[\rho]$ es el potencial de correlación e intercambio.

Como ya se había mencionado, el objetivo principal de la teoría de las funcionales de la densidad es reemplazar la función de onda electrónica de muchos cuerpos (dependiente de $3N$ variables) con la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como cantidad fundamental, la cual solo depende de tres variables. Además, a diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es un observable y se puede medir experimentalmente, por ejemplo por difracción de rayos X.

La teoría de las funcionales de la densidad tiene sus raíces conceptuales en el modelo desarrollado por Thomas-Fermi en 1927. De acuerdo con la ecuación (1.4.7), veamos primero la funcional de energía cinética como la energía cinética de un gas no interactuante de electrones en una caja

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (1.4.8)$$

que al juntarla con los términos de la atracción nuclear y la repulsión electrónica, se obtiene la expresión de la funcional de Thomas-Fermi para la energía de un átomo,

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.4.9)$$

Sin embargo, a esta ecuación hay que añadir una restricción en la densidad tal que la integral de la densidad sea igual al número de electrones:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (1.4.10)$$

así se expande la densidad en un conjunto de funciones base conocido y cambia los coeficientes de tal modo que se alcanza el mínimo en la funcional (1.4.9). La restricción en (1.4.10) queda incluida en la ecuación al usar el método del multiplicador de Lagrange llevando a la siguiente ecuación por optimizar

$$L = E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right). \quad (1.4.11)$$

Entonces, el modelo de Thomas-Fermi es interesante pero los resultados son cuestionables, tal que el método se ha considerado como un modelo simplificado sin mucha importancia real para predicciones cuantitativas en la física del estado sólido, pues no considera la correlación electrónica en absoluto.

Fueron Hohenberg y Kohn (1964) los primeros en establecer de manera estricta la teoría de funcionales de la densidad. En su publicación instituyen dos teoremas de significativa importancia. En el primer teorema, Hohenberg-Kohn (HK) establecen que el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ se determina, excepto por una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ del estado base de manera

unívoca. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn dice que la funcional $F_{HK}[\rho]$ que genera la energía del estado base del sistema, conduce a la energía mínima sí y sólo sí la densidad de entrada es la verdadera densidad del estado base ρ_0 . De forma integral, los teoremas de Hohenberg-Kohn demuestran la existencia de un mapeo uno a uno entre la densidad electrónica del estado base y la función de onda del estado base de un sistema de muchas partículas, y más aún, prueban que la densidad del estado base minimiza la energía electrónica total del sistema. Sin embargo, como la teoría de Hohenberg-Kohn sólo se mantiene para el estado base y afirma que el mapeo existe pero sin dar uno exacto, entonces se requiere utilizar métodos de aproximación para obtener el mapeo.

En la práctica la formulación de HK no es usada para hacer cálculos directamente. El método más usado en la teoría de las funcionales de la densidad es el propuesto por Kohn y Sham (1965). Con la DFT de Kohn-Sham (KS), la imposibilidad de tratar un problema de muchos electrones que interactúan en un potencial externo estático se reduce a un problema que se puede tratar como electrones que no interactúan al moverse en un potencial efectivo. El potencial efectivo $V_{eff}(\mathbf{r}_i)$ incluye el potencial externo y los efectos de interacción coulombiana entre los electrones. Para este método, el operador de Hamilton se escribe como

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{eff}(\mathbf{r}_i). \quad (1.4.12)$$

Esto significa que la función de onda se representa como un determinante de Slater, donde los orbitales de espín se determinan por

$$\hat{f}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (1.4.13)$$

con el operador de un electrón de Kohn-Sham \hat{f}_{KS} definido como

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}). \quad (1.4.14)$$

Más aún, la densidad electrónica total expresada en términos de los orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ es

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}), \quad (1.4.15)$$

la cual por construcción es exactamente igual a la densidad del estado base de nuestro sistema real de electrones en interacción.

La ventaja principal de la representación autoconsistente de Kohn-Sham es que los términos de la ecuación (1.4.7) pueden ser tratados como se hace en la teoría de Hartree-Fock con excepción del término de intercambio y correlación $V_{xc}[\rho]$. Entonces, dado que no sabemos cómo calcular la energía de intercambio y correlación, no tenemos ni idea de la forma explícita del potencial correspondiente. Por tanto, $V_{xc}[\rho]$ se define simplemente como la derivada funcional de E_{xc} con respecto a ρ , es decir

$$V_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (1.4.16)$$

Para el término E_{xc} existen varias aproximaciones que permiten el cálculo del mismo con cierta precisión. La aproximación más comúnmente usada es la de la densidad local, según la cual la funcional de intercambio y correlación sólo depende de la densidad como en un gas homogéneo de electrones.

Finalmente, la funcional desarrollada por Harris (1985) da un método para calcular en forma aproximada la energía de acoplamiento entre fragmentos poco interactuantes como una versión simplificada de la teoría de Kohn-Sham. Este método se aplica siempre y cuando la densidad electrónica de los fragmentos acoplados no difiera notablemente de la suma de densidades de los fragmentos aislados. La energía de acoplamiento se expresa directamente en términos de las propiedades de los fragmentos aislados. Para el sistema acoplado no se requiere del método autoconsistente.

Para derivar la expresión de la funcional de energía de Harris se parte del esquema de Kohn-Sham el cual está basado en la ecuación

$$E = T_0 + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] + E_{xc} + E_N \quad (1.4.17)$$

en donde E es la energía total para N electrones en un campo nuclear $V_{ext}(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r})$ y $\phi(\mathbf{r})$ son la densidad electrónica y el potencial de Poisson asociado respectivamente, E_N es la repulsión internuclear, T_0 es la energía cinética de un sistema de electrones independientes con densidad $\rho(\mathbf{r})$, y E_{xc} es la energía de

intercambio y correlación. La energía del sistema se determina variando $\rho(\mathbf{r})$ en la ecuación (1.4.17) para minimizar E , de tal modo que se llega a la expresión

$$E_H = \sum_n a_n \tilde{\epsilon}_n - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) + \mu_{XC}^\rho(\mathbf{r}) \right] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + E_N. \quad (1.4.18)$$

donde E_H es la funcional de Harris, $\tilde{\epsilon}_n$ son los valores propios de la ecuación de Schrödinger para una partícula bajo la acción de un potencial que considera las densidades de los fragmentos aislados y $\mu_{XC}^\rho(\mathbf{r})$ es la derivada funcional de las perturbaciones de la energía de intercambio-correlación con respecto a la densidad. Esta funcional es estacionaria a la misma densidad que la funcional de Kohn-Sham y ambas tienen el mismo valor en este punto. Sin embargo, la funcional de Harris tiene un punto silla donde la funcional de Kohn-Sham tiene un mínimo absoluto.

Algunas de las ventajas de usar la funcional de Harris en lugar de la funcional de Kohn-Sham para el cálculo de la energía entre partículas interactuantes se listan a continuación como lo puntualiza Álvarez (2002):

- A diferencia de la funcional de Kohn-Sham, la funcional de Harris se define en el espacio de los orbitales que usamos para la combinación lineal y se puede evaluar para cualquier densidad de referencia. Además como la densidad no es generada por el potencial efectivo entonces no es un método autoconsistente, y resulta ser más económico computacionalmente.
- La funcional de Harris es igual a la funcional de Kohn-Sham para la densidad del estado base, $E_H[\rho_0(r)] = E_{KS}[\rho_0(r)]$.
- La funcional de Harris es más precisa a segundo orden en las perturbaciones de la densidad $\rho(r)$ y en el potencial efectivo $V_{eff}(r)$ en comparación con la funcional de Kohn-Sham.

1.4.2 Dinámica molecular

En el argumento de Ercolessi (1997) se le llama dinámica molecular a la técnica de simulación computacional donde la evolución temporal de un conjunto de átomos interactuantes se sigue por la integración de sus ecuaciones de movimiento. En un cálculo de dinámica molecular de primeros principios el objetivo es calcular propiedades moleculares de la ecuación de Schrödinger, por lo que la obtención de la estructura electrónica es un elemento importante. Por tanto se

requiere de aproximaciones adecuadas en la solución de esta ecuación, siendo la DFT una buena herramienta para esta tarea.

La base teórica de la dinámica molecular se encuentra en los trabajos de Newton, dado que se siguen las leyes de la mecánica clásica, y se considera que $\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i$, para cada átomo i en un sistema constituido por N átomos. Aquí m_i es la masa del átomo, $\mathbf{a}_i = d^2 \mathbf{r}_i / dt^2$ su aceleración, y \mathbf{F}_i la fuerza actuando sobre éste debido a las interacciones con los otros átomos. En consecuencia, simulaciones de dinámica molecular se pueden usar para obtener propiedades del sistema dependientes del tiempo.

Todo cálculo de dinámica molecular viene dado por una serie de operaciones o procesos elementales que han de realizarse múltiples veces. Lo primero es calcular la energía potencial asociada al arreglo en el sistema. Enseguida, las fuerzas que actúan sobre cada partícula del sistema se obtienen como el gradiente del potencial respecto a las posiciones atómicas:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.4.19)$$

y de esta manera se asignan las aceleraciones que actúan sobre cada partícula. Esta forma contiene implícita la presencia de una ley de conservación de la energía total $E = K + V$, donde K es la energía cinética instantánea. En la dinámica molecular *ab initio* aquí utilizada se calculan las fuerzas cuánticamente, lo que da lugar a las llamadas “fuerzas cuánticas”, las cuales se obtienen de una diferenciación directa de la funcional de Harris.

Para esto, se escoge un incremento de tiempo lo suficientemente pequeño como para suponer que la aceleración es constante y entonces obtener numéricamente las velocidades que actúan sobre cada partícula al integrar las aceleraciones respectivas, y finalmente conseguir las nuevas posiciones asignadas a cada partícula. Los intervalos de tiempo correspondientes al paso de integración en la evolución del sistema en un elemento de tiempo pequeño son del orden de femtosegundos, como los que se usan en esta tesis que están cerca de los 4 fs.

El uso de una etapa temporal tan pequeña implica que el cálculo de un simple segundo de dinámica de, por ejemplo, una proteína implica realizar tantos ciclos como sean necesarios que incluyen los pasos explicados arriba. Si pensamos que en cada ciclo se llegan a realizar un número de operaciones matemáticas sencillas, resulta evidente que el costo computacional de un cálculo

de dinámica molecular de proteínas puede ser exorbitante. No es de extrañar que la dinámica molecular sea una de las que más recursos de supercómputo está consumiendo en todo el mundo y sea, por tanto, el tema fundamental al que se dedican en exclusiva algunas de las más potentes computadoras.

Como vemos, el motor del programa de dinámica molecular es su algoritmo de integración temporal, el cual está basado en métodos de diferencias finitas, donde el tiempo es discretizado en una red finita, siendo el tiempo de paso Δt (*time step*) la distancia entre dos puntos consecutivos en la red. Si se conocen las posiciones y sus derivadas temporales al tiempo t , el esquema de integración da estas mismas variables a un tiempo posterior $t + \Delta t$. Por iteración del proceso, la evolución temporal del sistema se puede seguir para tiempos largos.

Un algoritmo de dinámica molecular general, como lo esboza Sadus (1999), se muestra a continuación:

Parte 1. Establecer una configuración inicial.

Parte 2. Simulación para una duración de tiempo máxima t_{\max} :

loop

Establecer una nueva configuración al resolver las ecuaciones de movimiento.

Calcular las cantidades a ser promediadas en un intervalo de tiempo.

while (tiempo $\leq t_{\max}$)

Existen varios posibles algoritmos para resolver las ecuaciones de movimiento. El algoritmo de integración temporal que se usa con mayor frecuencia es, probablemente, el algoritmo de Verlet (1967). La idea básica es escribir dos expansiones de Taylor de tercer orden para las posiciones $\mathbf{r}(t)$, una que avanza y otra que retrocede en el tiempo. Nombrando \mathbf{v} a las velocidades, \mathbf{a} a las aceleraciones, y \mathbf{b} la tercera derivada de \mathbf{r} con respecto a t , se tiene

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + (1/2)\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + (1/6)\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \\ \mathbf{r}(t - \Delta t) &= \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + (1/2)\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - (1/6)\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (1.4.20)$$

Sumando estas dos expresiones resulta

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (1.4.21)$$

Esta es la forma básica del algoritmo de Verlet.

Medir cantidades en dinámica molecular generalmente significa obtener promedios de las propiedades físicas sobre la trayectoria del sistema. Las propiedades físicas en general son una función de las coordenadas y velocidades de las partículas. Así, uno puede definir el valor de, por ejemplo, la temperatura T al tiempo t , y entonces obtener su promedio.

La temperatura T está directamente relacionada con la energía cinética por el bien conocido teorema de equipartición, asignando una energía cinética $k_B T / 2$ por cada grado de libertad

$$K = \frac{3}{2} N k_B T . \quad (1.4.22)$$

Un estimado de la temperatura se obtiene directamente promediando la energía cinética

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i [v_i(t)]^2 . \quad (1.4.23)$$

Si bien la base teórica de la dinámica molecular recae en los trabajos de Newton, el costo computacional que implica hizo que sólo a finales de los años setenta se realizaran las primeras simulaciones de dinámica molecular para proteínas. Durante los ochenta se perfeccionaron los algoritmos de simulación y a lo largo de los noventa se publicaron las primeras aplicaciones en las que se permitía obtener información realmente útil. Los años que llevamos del nuevo siglo nos han servido para observar mejoras técnicas en el procedimiento, perfeccionamiento de los campos de fuerza que se emplean y desarrollo de algoritmos de simulación más eficaces computacionalmente. Sin duda, la aparición de una nueva generación de supercomputadoras ha sido lo que más ha contribuido en la extensión de la aplicabilidad de esta técnica en el campo de la simulación.

1.4.3 El esquema de orbitales localizados

La combinación de la dinámica molecular y la teoría de funcionales de la densidad en la aproximación de Lin y Harris (1992) se lleva a cabo cuando se toma como punto de partida la funcional de Harris E_H , que está íntimamente relacionada con la funcional de Kohn-Sham pero que tiene algunas ventajas, si la

base que se usa para resolver la ecuación tipo Schrödinger de una sola partícula consiste de orbitales localizados. E_H es estacionaria a la misma densidad del estado base que para E_{KS} pero, a diferencia de esta funcional, se le puede asignar un valor para una densidad arbitraria, en particular una densidad construida como la suma de las densidades de sitio con simetría esférica centradas en los átomos. La densidad de prueba se representa como una suma sobre los sitios, de la forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_{\lambda_i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (1.4.24)$$

donde ρ_{λ_i} es una densidad de sitio dependiente de un parámetro λ_i .

Denotamos a λ_i como el conjunto de todos los parámetros pertenecientes a la densidad de sitio i . Con este espacio restringido, la funcional E_H se transforma en una función $E(\lambda_i, \mathbf{R}_i)$ de variables discretas incluyendo los parámetros de la densidad de prueba y las coordenadas nucleares. Los cálculos adiabáticos (aproximación Born-Oppenheimer) en el proceso de dinámica molecular se llevan a cabo al tratar las λ_i como variables dinámicas con masa negativa $-M_{\lambda_i}$ de tal modo que conducirán consecutivamente hacia el máximo de E .

Ahora demos un paso atrás y solicitemos una representación de los vectores propios. Estos se pueden formar mediante la combinación lineal de orbitales atómicos que incluyen funciones localizadas en los sitios $|i\rangle^1$ y que dependen de parámetros α_i en las funciones exponenciales que los describen. Entonces la energía depende ahora de un conjunto de variables discretas mayor y como el único término en la energía que depende de estos parámetros es la energía del estado base, $E(\lambda_i, \alpha_i, \mathbf{R}_i)$ presenta un mínimo global con respecto a la variación de los α_i . Si las exponenciales ahora se consideran como variables dinámicas con masa positiva M_{α_i} , su propagación junto con la masa negativa de los λ_i grados de libertad dará como resultado un punto de inflexión local.

La dinámica adiabática se puede llevar a cabo usando el lagrangiano

¹ Con la base definida por $|i\rangle$, los vectores propios de la ecuación de Schrödinger están determinados por los coeficientes C_i^n que resuelven el problema de valores propios $\{H_{ij} - \epsilon_n \Theta_{ij}\} C_j^n = 0$, con $H_{ij} = \langle i | \hat{T} + V_{eff} | j \rangle$.

$$L[\mathbf{R}_i, \dot{\mathbf{R}}_i, \lambda_i, \dot{\lambda}_i, \alpha_i, \dot{\alpha}_i] = \frac{1}{2} \sum_i [M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - M_{\lambda_i} \dot{\lambda}_i^2 + M_{\alpha_i} \dot{\alpha}_i^2] - E(\lambda_i, \alpha_i, \mathbf{R}_i) \quad (1.4.25)$$

junto con la elección adecuada de las masas auxiliares que aseguran que el movimiento de λ y α sea mayor que el movimiento de las coordenadas nucleares. Las ecuaciones de movimiento,

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E \quad M_{\lambda_i} \ddot{\lambda}_i = \frac{\partial E}{\partial \lambda_i} \quad M_{\alpha_i} \ddot{\alpha}_i = -\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} \quad (1.4.26)$$

incluyen fuerzas que se determinan con facilidad por diferenciación directa de $E(\lambda_i, \alpha_i, \mathbf{R}_i)$, la cual se calcula cuánticamente lo que da lugar a las llamadas “fuerzas cuánticas”.

Hasta este punto se han expuesto los fundamentos físicos y matemáticos básicos que se deben de conocer en la teoría de las funcionales de la densidad y dinámica molecular. El conocimiento mínimo de estos conceptos resulta esencial para el entendimiento del código con el que se generan las estructuras expuestas en esta tesis, *FastStructure Simulated Annealing* (1996), el cual hace uso en específico de la funcional de Harris para determinar la energía de estos sistemas de muchos cuerpos y de la dinámica molecular con cálculos de fuerza cuánticos en las técnicas de optimización.

1.5 EL CÓDIGO

Para generar las estructuras porosas del carbono se utilizará Cerius2, un programa creado por *Molecular Simulations Inc.*, el cual proporciona una interfaz gráfica diseñada especialmente para el sistema operativo UNIX en computadoras *Silicon Graphics* y el cual permite se desplieguen una serie de paquetes para hacer simulaciones de sistemas químicos periódicos y no periódicos a través de cálculos de la estructura electrónica y con dinámica molecular. Como punto de partida se construirán las celdas unitarias cristalinas de carbono. Se usarán dos celdas básicas del carbono, una corresponde a una estructura tipo diamante y la otra a una estructura tipo grafito. La estructura tipo diamante, con densidad 3.548 g/cm³, se conforma por 8 átomos de carbono que se acoplan en un volumen de (3.556 Å)³; mientras que la estructura tipo grafito, con densidad 2.239 g/cm³, se conforma por 4 átomos acoplados en un volumen de (2.460 Å)² de base por 6.800 Å de altura. A partir de estas estructuras básicas se construyen las estructuras

unidad del carbono para generar carbono poroso por medio de diferentes métodos que se describirán detalladamente en el siguiente capítulo.

Sin embargo, como en *FastStructure* se resuelve la ecuación de Schrödinger para una partícula solamente para un punto $q=0$, que en el lenguaje de teoría de bandas se conoce como el punto Γ o centro de la zona (veáse Ashcroft, 1976), el tamaño de la celda es fundamental en el cálculo de la estructura electrónica, puesto que el volumen de la celda unitaria en el espacio recíproco es inversamente proporcional al volumen de la celda unitaria en el espacio real. Entonces para llevar a cabo un cálculo representativo en el espacio recíproco de la estructura electrónica se necesita construir una supercelda lo suficientemente grande tal que se pueda aproximar al punto Γ en el espacio recíproco. Así, a partir de las celdas unitarias generadas como se indica en el párrafo anterior se construirán las superceldas de carbono al multiplicar cada una de las celdas unidad 2,3, 4 ó más veces en las tres direcciones del espacio x , y y z , según el número de átomos que se desee. Por ejemplo, para el caso de la estructura tipo diamante se puede replicar la estructura 3 veces en cada dirección para obtener una supercelda con 216 átomos y la estructura tipo grafito se puede replicar 4 veces en cada dirección para obtener 256 átomos.

Una vez construido el sistema inicial se deberán establecer los parámetros de simulación. Las condiciones de frontera de nuestro sistema simulado se considerarán en un esquema de superceldas periódicas, ya que no interesan los efectos de superficie en el material sino la estructura nanoporosa del material en bulto. Esto es, dice Haile (1992), en la simulación de N átomos confinados a un volumen V , se imagina que el volumen V es sólo una pequeña porción del material en bulto. Se dice que este volumen V da lugar a la celda primaria, la cual es representativa del material en bulto hasta el punto en que el bulto se considera compuesto de celdas primarias rodeadas por réplicas exactas de ellas mismas. Estas réplicas son llamadas celdas imagen, las cuales contienen N átomos que a su vez son imágenes de los átomos en la celda primaria. Así la celda primaria se imagina que se replica periódicamente en todas direcciones hasta formar una muestra macroscópica del material de interés. Esta periodicidad se extiende a las posiciones y momentos de los átomos imagen en las celdas imagen.

Para la determinación del valor esperado de la energía $\langle E \rangle$ en la teoría de funcionales de la densidad es necesario seleccionar una funcional de intercambio y correlación, para la cual se tomará la parametrización de Vosko, Wilks y Nusair – VWN– (1980). Para reducir costos computacionales la aplicación de la teoría de funcionales de la densidad emplea técnicas de enrejado para representar las

funciones de base atómicas, las densidades atómicas, y los potenciales coulombiano y de intercambio y correlación los cuales se incluyen al integrar numéricamente los elementos de la matriz hamiltoniana en puntos de este enrejado tales que formen una malla poco fina, un tanto menor a 2000 puntos de integración para cada sitio atómico. La ocupación de los orbitales se realizará partiendo de la energía más baja llenándolos de forma ascendente hasta completar el número total de electrones del sistema. La coraza se tomará como llena, lo cual significa que se realiza un cálculo electrónico completo de los orbitales tanto para electrones de valencia como para electrones de la coraza.

En el proceso de generación de estructuras nanoporosas, como se señaló en la aproximación de Lin-Harris, se requiere hacer una expansión de los orbitales en una base de orbitales atómicos. Se puede escoger entre dos tipos de bases orbitales: el primer tipo se refiere a un conjunto de bases mínima en donde los orbitales atómicos tienen una configuración electrónica neutra, es decir hay un orbital atómico para cada orbital ocupado en el átomo libre o neutro; y el segundo tipo se refiere a un conjunto de bases estándar en donde se incluyen orbitales atómicos suplementarios para los estados de valencia atómicos y en general equivale a doblar el sistema numérico del conjunto de bases. Para cada átomo, una función se usa para representar la parte de densidad de la coraza y otra para representar la densidad de valencia. En nuestros cálculos se escogerá un conjunto de bases estándar para los electrones de valencia y para la densidad, ya que este reproduce las posiciones experimentales reportadas para primeros vecinos en trabajos previos en nuestro grupo para carbono amorfo y, en particular, en la tesis de licenciatura en la amorfización de grafito romboedro (Romero, 2007). Un punto importante a considerar es el radio de corte que se le debe asignar a las funciones de onda de bases atómicas, el cual se define como la distancia desde un ión atómico a partir de la cual el orbital se hace cero. Al conjunto de bases de orbitales atómicos se le asignará un radio de corte de 3 Å –esta distancia incluye distancias a terceros vecinos (2.96 Å) en la estructura cristalina de carbono tipo diamante– que es menor al que se da por omisión en el código; esto con el fin de agilizar los cálculos y a su vez considerar que el traslape entre orbitales se desprece si los átomos están lo suficientemente apartados. En la tabla 1.1 se muestra la colección de parámetros electrónicos que se empleará en las simulaciones de carbono nanoporoso.

Opciones del método	<ul style="list-style-type: none"> • Funcional de intercambio = VWN • Malla de integración = Poco fina (<2000 puntos) • Ocupación de los orbitales = Mínima energía
Bases	<ul style="list-style-type: none"> • Coraza = Llena • Base orbital = Estándar • Base densidad = Estándar

Tabla 1.1. Parámetros electrónicos que se usarán en las simulaciones.

Como se verá en el siguiente capítulo, dado que las superceldas de carbono tipo diamante y tipo grafito construidas a densidades más bajas por diversos procedimientos resultan ser metaestables, éstas deberán someterse a una dinámica molecular *ab initio* a temperatura constante. La dinámica molecular que se lleve a cabo estará constituida por un cierto número de pasos de simulación, en donde cada uno de ellos estará separado por un tiempo de paso (*time step*). Este tiempo de paso es de gran importancia ya que se debe escoger de un tamaño tal que permita la evolución del sistema y al mismo tiempo se pueda suponer que la aceleración sea constante. El *time step* físico por omisión (*default*) es de 1.6 fs y está dado, escriben Álvarez y Valladares (2003), por $(m_{\min} / 5)^{1/2}$ en donde m_{\min} es el valor de la masa más pequeña en el sistema. Sin embargo, con la intención de mejorar el proceso dinámico que ocurre en la generación de estructuras nanoporosas utilizando un tiempo de cómputo razonable, se podrán usar tiempos de paso mayores. Para la estructura tipo diamante se podrá usar un *time step* de 4.0 fs basándonos en los resultados previos obtenidos por Valladares *et al.* (2007), mientras que para la estructura tipo grafito se podrán usar valores cercanos a los 4.0 fs.

Una vez que la simulación se complete, no tendremos la certeza de que las estructuras nanoporosas generadas por el programa se encuentren en el mínimo local de energía, entonces si se considera necesario éstas se someterán a un proceso de optimización de energía para llevar el modelo a la geometría de las estructuras más estables, de tal modo que se localice el mínimo más próximo en la superficie energética de las estructuras. El esquema que se utiliza en la determinación de la mínima energía en el código *FastStructure* es el que proporcionan la matemática de Broyden (1970), Fletcher (1964), Goldfarb (1970) y Shanno (1978); por lo que el método de optimización de la energía a seguir se conoce como método BFGS. El método BFGS consiste en aplicar un algoritmo cuasi-newtoniano de diferencias finitas que acelera los pasos y genera una secuencia de aproximaciones a una matriz hessiana inversa, de tal modo que se

pueda encontrar el punto mínimo de la superficie equipotencial. Para el proceso de optimización por medio del método BFGS se consideran los mismos parámetros electrónicos que para el proceso de dinámica molecular a temperatura constante.

2

Estructura

Todos los materiales están conformados por átomos que se distribuyen convenientemente de distintas formas, según el material y el estado en que éste se encuentre. En la ciencia de los materiales se analiza la relación que existe entre la estructura y las propiedades de los mismos, por lo que en lo subsecuente se tratará con la generación de carbonos nanoporosos mediante técnicas *ab initio* y se estudiarán las estructuras resultantes para conseguir el fin último de esta ciencia; no sin antes haber establecido ciertos conceptos que serán de gran utilidad en su descripción.

2.1 DISCERNIR ENTRE LÍQUIDO Y SÓLIDO AMORFO

Las interpretaciones que se hacen en la física del estado sólido en realidad se justifican en el conocimiento detallado que se tiene de las estructuras de los sólidos cristalinos, las cuales se describen por efecto de añadir o superponer una estructura periódica con cierta simetría y por contener defectos que rompen con la existencia de una periodicidad ideal en la red. Ahora, en un sólido amorfo la distribución espacial de los átomos no se encuentra en un esquema periódico, no obstante se puede observar cierto orden sobre un volumen relativamente pequeño. Entonces la descripción estructural usada para detallar a los cristales no puede tomarse para describir la estructura de un sólido amorfo, pero la propuesta de considerar una descripción en el orden a corto alcance resulta razonable. Esta última debe de argumentarse de forma apropiada tanto para dar la mayor cantidad de información como para dar una base cuantitativa en la teoría de los sólidos amorfos.

Sin embargo, como bien apunta Elliot (1990) existe una gran confusión entre los términos “amorfo”, “no cristalino” y “vidrio”, y no existe aún una definición universalmente aceptada. Antes de principios de los años 1900, como anota Bagley (1974), a los sólidos se les nombraba amorfos si tenían una fractura sin forma en la superficie (comúnmente denominada fractura concoidea) al no seguir planos de separación lógicos; esto es, se produce a través de una superficie

equipotencial que no es plana, sino curva, y que, además, cambia paulatinamente a medida que se propaga. Con la aparición de los rayos X y su uso en la caracterización de materiales cristalinos, se encontró (con sólo unas pocas excepciones) que estos materiales que se habían caracterizado como amorfos por fractografía, en efecto eran no cristalinos como evidenciaba la difracción de rayos X. Esto es, no exhibían reflexiones agudas y bien definidas asociadas con los materiales cristalinos, pero en su lugar, exhibían halos anchos. Así, Elliot define en su libro estos tres términos de la siguiente forma:

- Amorfo. Los materiales amorfos son aquellos que no muestran un orden traslacional de largo alcance – periodicidad – característico de un cristal.
- No cristalino. Es sinónimo del término amorfo bajo la definición anterior y pueden usarse indistintamente.
- Vidrio. Es un sólido amorfo que presenta una transición vítrea.

Pero, ¿qué es la transición vítrea? Se refiere a ella como el fenómeno en el cual la fase sólida amorfa presenta un cambio más o menos abrupto en propiedades termodinámicas (*exempli gratia* la capacidad calorífica o la expansión térmica) cuyos valores se encuentran entre aquellos asignados a sólidos cristalinos y a líquidos cuando se realizan cambios en la temperatura. Elliot hace notar que esta definición difiere de la versión más comúnmente aceptada en la que se define al vidrio simplemente como el producto amorfo de un enfriamiento rápido desde el fundido, y tiene como ventaja que el término vítreo queda confinado a aquellos materiales que pueden obtenerse de un estado reproducible –tal como un punto triple o un punto de ebullición– (aun después de ciclos de temperatura) ya que el material puede estar en un estado de equilibrio interno por arriba de la transición vítrea. Hay que destacar que los sólidos vítreos son un subconjunto particular de los materiales amorfos o, expresado de otro modo, todos los vidrios son amorfos pero no todos los sólidos amorfos son necesariamente vidrios.

Elliot argumenta que cuando un líquido es enfriado pueden ocurrir dos eventos. Puede ocurrir la cristalización desde la temperatura de fundido T_m , o también se puede convertir en un sólido sobreenfriado (*supercooled*) para temperaturas por debajo de T_m , volviéndose más viscoso con el decremento de la temperatura y puede formar finalmente un vidrio. El proceso de cristalización se manifiesta por un cambio abrupto en el volumen en T_m , mientras que la formación de un vidrio se caracteriza por una separación gradual en la pendiente. La región

en la que ocurre el cambio en la pendiente se le conoce como temperatura de transición vítrea T_g .

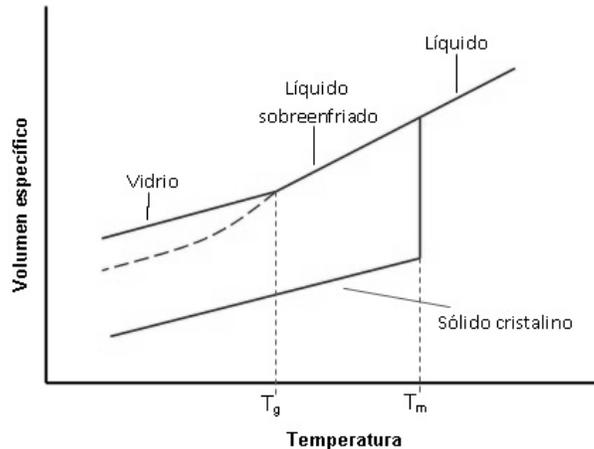


Figura 2.1. Ilustración del cambio del volumen con la temperatura cuando un líquido sobreenfriado se lleva hasta la temperatura de transición vítrea T_g (Elliot, 1990).

La definición que aquí se da de amorfo no excluye explícitamente a los líquidos, pero en general se referirá a él como uno en estado sólido, donde a un sólido se le etiquetará como un material cuya viscosidad de corte supere $10^{14.6}$ poises (ó $10^{13.6}$ Nsm⁻²) de acuerdo a su comportamiento mecánico (de flujo), mientras que los fluidos (gases y líquidos) tiene viscosidad de corte menor a este valor. Más bien esta división arbitraria de viscosidad corresponde a un tiempo de relajación de un día; esto indica, como lo expresa Turnbull (1969), que un material se considera como sólido si no hay un cambio permanente en su forma cuando se le aplica una fuerza pequeña durante un día.

Por otro lado, Zallen (1998) menciona que en un fluido denso; esto es, en un líquido, el movimiento traslacional es una característica transcendental del movimiento atómico. Un líquido, al igual que un gas, no posee un arreglo fijo de los átomos. Cada átomo en un líquido es itinerante y circula a través del material cambiando de vecinos continuamente. Los átomos en un sólido conservan sus vecinos (con exclusión de eventos excepcionales tales como saltos de vacancias), ya que todos permanecen cerca de posiciones determinadas. Si se va más allá de estas especificaciones atomísticas a definiciones macroscópicas más estándar: un

líquido fluye, depende del recipiente que lo contiene por lo que carece de una forma definida (aunque su volumen está definido), y no presenta resistencia a esfuerzos cortantes; mientras que un sólido no fluye, tiene una forma definida y presenta rigidez elástica contra esfuerzos cortantes o cizallamiento. Fuerzas externas aplicadas a un sólido pueden torcer o distorsionar su forma, pero éste regresa a su forma original cuando las fuerzas se suprimen, siempre y cuando las fuerzas no excedan el límite elástico del sólido.

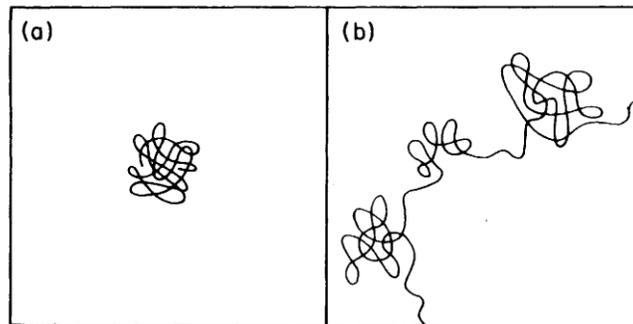


Figura 2.2. Esbozo del estado de movimiento atómico de a) un sólido y b) un líquido (Zallen, 1998).

En tanto, Waseda (1980) apunta que a lo largo de las mediciones de difracción pueden ocurrir numerosos cambios en la configuración atómica tanto en los estados líquido y gaseoso. Así, la intensidad de dispersión resultante de tales sistemas corresponde a un valor promedio para una distribución atómica cambiante. Esta característica supone que la estructura promediada tanto en el estado gaseoso como en el líquido tiene una condición de simetría esférica homogénea sin una orientación preferencial. Contrario a la distribución atómica de gases y líquidos, es probable que el cambio atómico en las posiciones de los átomos sea relativamente limitado en el estado amorfo. Se debe de notar que esta diferencia tiene una influencia en la formación de una estructura característica para el estado amorfo, a pesar de que el arreglo básico del estado amorfo sea similar a la del estado líquido.

Tanto en los estados líquido y amorfo, los átomos están aleatoriamente distribuidos en una estructura donde están estrecha y firmemente unidos, y el camino libre medio es pequeño y comparable al tamaño atómico. Sin embargo, la configuración atómica promedio en el estado líquido es más homogénea que aquella para el estado amorfo (cuando se promedia en el espacio y tiempo) dado que los desplazamientos atómicos son mayores. En otras palabras, la

configuración atómica en el estado amorfo tiene un empaquetamiento más rígido que el del estado líquido. Como resultado, la distribución atómica promediada en el estado amorfo muestra más inhomogeneidad respecto al estado líquido, la cual frecuentemente resulta en un patrón donde la función de distribución de pares y el factor de estructura presentan picos más definidos.

Ahora, Bagley (1974) menciona que existen unas técnicas para preparar sólidos amorfos en las que se evita completamente el estado líquido. Estas incluyen la electrodeposición y varias técnicas de deposición a partir del estado gaseoso: deposición al vacío, espurreo (*sputtering*) y descomposición de compuestos gaseosos por descargas de radiofrecuencia. Hay varias razones por las cuales uno podría escoger una de estas técnicas para la preparación de materiales amorfos. Primero, con la elección adecuada de los parámetros de depósito (temperatura del sustrato y tasa de deposición) se pueden obtener tasas de enfriamiento muy grandes. Así muchos materiales amorfos que no se pueden obtener como vidrios por enfriamiento desde el fundido, se pueden obtener por estas técnicas. En segundo lugar, hay ocasiones en las que estas técnicas se deben emplear debido a que el sólido amorfo deseado no se relaciona directamente con el estado líquido en equilibrio. Los semiconductores amorfos germanio y silicio tetraedralmente enlazados son ejemplo. Ambos elementos se funden en un líquido metálico denso, siendo el líquido semiconductor experimentalmente inaccesible. Finalmente, estas técnicas de preparación son ideales para la deposición de películas delgadas experimentalmente útiles, tecnológicamente importantes.

2.2 SEMICONDUCTORES AMORFOS

Los semiconductores amorfos están constituidos principalmente de enlaces covalentes. Estos se clasifican en dos tipos, es decir, semiconductores amorfos tetraedralmente enlazados y vidrios de calcogenuros. Materiales típicos para esta clasificación se listan en la tabla 2.1. Estos materiales, dice Morigaki (1999), tienen un interés particular desde el punto de vista de la física y sus aplicaciones. Desde el primero, el de la física, existen ejemplos típicos de sistemas desordenados para los cuales la teoría básica no ha sido completamente establecida, ya que la compleja naturaleza de estos sistemas está más allá de la teoría convencional del estado sólido, basada en la estructura periódica de los sólidos (la teoría de Bloch). Así que es importante entender las propiedades electrónicas de los semiconductores amorfos con el fin de lograr un avance en el desarrollo de nuevas aplicaciones con ellos.

Semiconductores tetraedralmente enlazados
C, Si, Ge, SiC, InSb, GaAs, GaSb
Calcogenuros Semiconductores
S, Se, Te, As ₂ S ₃ , As ₂ Se ₃ , As ₂ Te ₃ , Ge-Sb-Se, As-Se-Te

Tabla 2.1. Clasificación de los semiconductores amorfos (Morigaki, 1999)

Como se ha escrito, la estructura de los sólidos amorfos se caracteriza por tener una disposición irregular de los átomos, en contraste con los sólidos cristalinos cuya estructura tiene un arreglo periódico de los átomos. Tales estructuras desordenadas se manifiestan como un patrón de halos (anillos difusos) en la difracción de electrones, a diferencia con el patrón del cristalino que exhibe puntos de difracción de Laue, figura 2.3. La estructura detallada de los sólidos amorfos cambia con el carácter combinatorio de los enlaces en átomos constituyentes. Para los sólidos amorfos covalentes, la coordinación de los átomos se mantiene cercana a la fase cristalina en el orden a corto alcance, a pesar de que se pierde el orden a largo alcance.

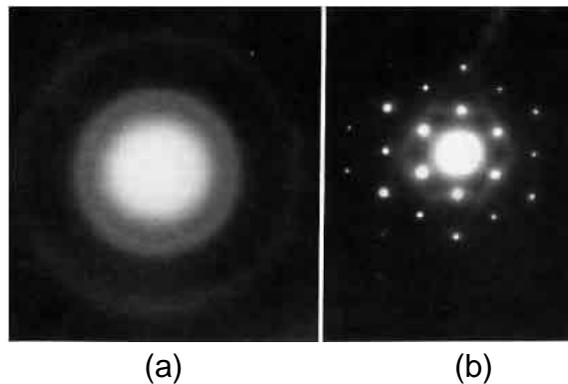


Figura 2.3. Patrones de difracción de electrones en TEM de: a) un sólido amorfo y b) un cristalino (<http://www.globalsino.com/micro/1/1micro9738.html>).

La otra característica de los sólidos amorfos es que se encuentran en estados metaestables, es decir, en estados que no están en equilibrio. La figura

2.4 muestra un diagrama de energía libre contra configuración atómica. El punto C corresponde al estado cristalino que es igual al mínimo de energía. Por otro lado, A_1 , A_2 , A_3 y A_4 son mínimos locales correspondientes a los estados metaestables. Se tiene que distintos puntos de mínimos locales corresponden a diferentes estados metaestables, los cuales se extraen de diversas condiciones en los procesos de formación. Perturbaciones externas como excitaciones térmicas, ópticas, eléctricas y mecánicas, por ejemplo, llevan A_1 al estado cristalino C. Tomando a la excitación térmica como ejemplo de perturbación externa, se tiene que la cristalización de un sólido amorfo ocurre por el recocido a cierta temperatura.

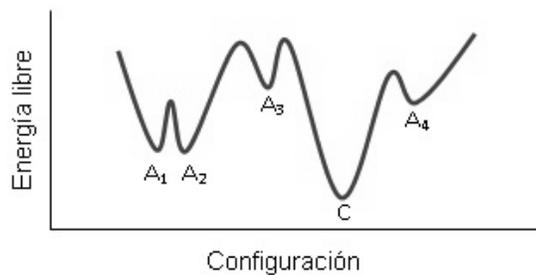


Figura 2.4. Esquema ilustrativo de la energía libre contra curva de configuración (Morigaki, 1999).

Como se señaló en la sección anterior, hay técnicas que eluden la fase líquida en la preparación de los sólidos amorfos y, de igual manera sucede en la preparación específica de los semiconductores amorfos, Brodsky (1985) menciona que se pueden fabricar en forma de películas delgadas por un procedimiento de deposición atómica tal como evaporación, espurreo, deposición química de vapor o descomposición de plasma de gases. Una vez preparado, el material se define de forma empírica como amorfo cuando su patrón de difracción consiste de halos más que de puntos de Bragg bien definidos característicos de los sólidos policristalinos o monocristalinos. Aunque puede existir una mezcla de los estados amorfo y cristalino en los materiales, parece no haber una transición continua de un estado a otro. Cuando se determina, la conversión de amorfo a cristalino ocurre por nucleación y crecimiento más que por reordenamiento atómico homogéneo. El caso del carbono amorfo es especial ya que éste cristaliza tanto con simetría tetraedral (diamante) como con estructura en capas (grafito). Sin importar las diferentes formas amorfas de este elemento siempre se reflejan ambos tipos en el

orden a corto alcance, y en qué proporción se presenten dependerá de la densidad del amorfo.

2.3 EL ORDEN A CORTO ALCANCE

La pregunta planteada hace varias décadas por Grigorovici (1974) es ¿qué tipo de orden se mantiene en un sólido semiconductor cuando el orden a largo alcance se pierde totalmente? Los átomos no se pueden distribuir en el espacio al azar, ya que la forma del patrón de difracción muestra notables similitudes con el obtenido por rayos X sobre una muestra constituida por cristales muy pequeños. Dado el fuerte carácter direccional del enlace covalente, sería difícil de creer que existe un desorden estructural completo en una fase amorfa metaestable y no pensar que los átomos de esta fase se organicen tal que conserven un número alto de sus enlaces químicos. Por tanto el orden en la fase amorfa debe de mostrar alguna similitud con aquel de la red cristalina, pero al mismo tiempo ser congruente con la pérdida del orden a largo alcance. Este es el orden a corto alcance en el material amorfo del que queremos saber y describir tan exactamente como sea posible.

Para la descripción del orden a corto alcance de los semiconductores amorfos se puede considerar alguno de los tres diferentes modelos que se listan a continuación:

- Microcristal: El sólido amorfo se piensa que consiste de cristalitas aleatoriamente orientados, lo suficientemente pequeños para explicar el ensanchamiento del máximo de difracción por un efecto de tamaño. Se supone que prevalece un perfecto orden sobre una región pequeña, después de la cual hay un cambio abrupto en el orden.
- Cristal modificado: se supone que un número elevado de defectos estructurales más o menos convencionales están fijos en el cristal ideal.
- Red continua: se supone que sus átomos forman un arreglo tridimensional, en el que éstos se encuentran interconectados continuamente.

Estos modelos son compatibles con las características generales de los patrones de difracción de los semiconductores amorfos, ya que todos ellos describen el efecto de que la radiación se dispersa formando halos. Se puede hacer una elección sólo con base en un análisis completo de los datos estructurales de alta calidad y con base en los resultados de otro tipo de mediciones. Todas las aproximaciones en el modelaje usan más o menos la red

cristalina como su punto inicial. El modelaje basado en las aproximaciones microcristal y cristal modificado deja el orden a corto alcance del cristal esencialmente sin cambios. La isotropía macroscópica se obtiene de la orientación aleatoria de los microcristales. En la aproximación de red continua se debe tener un carácter estadístico más marcado: la distribución espacial de los átomos diferirá de una región a otra, mostrando estadísticamente distintas orientaciones y distorsiones radiales y angulares locales.

Finalmente se menciona lo que Joffe y Regel (1960) plantearon, por su valor desde un punto de vista histórico; una regla empírica que dice que un semiconductor líquido o amorfo conserva sus propiedades semiconductoras a pesar de la desaparición del orden a largo alcance sí, y solo sí, la fase no cristalina conserva el orden a corto alcance presente en el cristal semiconductor. El orden a corto alcance se caracteriza por el radio y el número de átomos dentro de la primera esfera de coordinación. En el caso del silicio y germanio líquidos se observa su naturaleza metálica ya que el orden a corto alcance es diferente al sólido.

2.4 LA FUNCION DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

Toda la información que se puede adquirir de forma directa sobre el orden de corto alcance de los sólidos amorfos se obtiene de experimentos de difracción con rayos X, electrones y neutrones. Como en la práctica, a principios de la segunda mitad del siglo pasado, el volumen de material que interactuaba con la sección transversal del haz incidente excedía por mucho el volumen en el cual existe el orden a corto alcance en el sólido amorfo, entonces el patrón de difracción correspondía a un cuerpo isotrópico; lo que se advertía de la información obtenida directamente del experimento cuando toma la forma de una función radial. Entonces para obtener información directa sobre la anisotropía en el sólido amorfo, se debían de realizar experimentos de difracción que ocupasen volúmenes del orden de 10^3 \AA^3 o menores. Por tanto surgió la necesidad de hallar métodos con los que se pudiera obtener tanta información como fuese posible acerca del orden a corto alcance de la función radial.

Una función de distribución radial – RDF por sus siglas en inglés, *Radial Distribution Function* – o de pares $g(r)$ es una descripción unidimensional de este orden, la cual corresponde a la probabilidad de encontrar otro átomo a una distancia r de un átomo origen (en el punto $r = 0$). Esta función también puede tomar la forma $J(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, donde $\rho(r) = \rho_0 g(r)$, y cuyos picos señalan, por su posición y área, el radio de un número de átomos en una esfera de

coordinación dada. Un análisis de la forma de los picos en la RDF proporciona importantes datos sobre el material. Por ejemplo, se tiene información de variaciones en la distancia interatómica en la forma del primer pico, información de fluctuaciones en los ángulos de enlace en el segundo pico y de fluctuaciones en los ángulos diedrales tanto en el área y la forma del tercer pico (Boissonade *et al.* (1974) y Roorda *et al.* (2012)). Sin duda, entre el orden a corto alcance y la RDF no existe una correspondencia uno a uno: el ordenamiento detallado tridimensional no se puede inferir del patrón de difracción de un sólido amorfo. Para ello, la única forma de describir el orden a corto alcance en los amorfos es mediante la construcción de modelos estructurales, existiendo la posibilidad de que varios de estos modelos estructurales puedan tener la misma RDF.

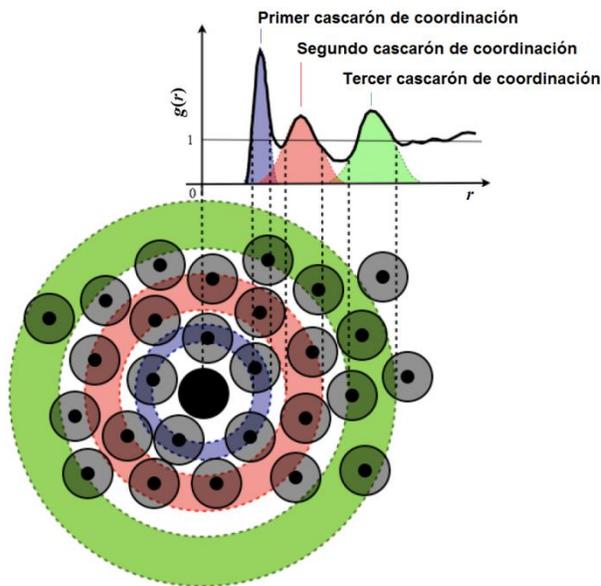


Figura 2.5. Función de distribución radial para un material amorfo monoatómico donde se ilustra cada uno de los cascarones de coordinación asociados a cada uno de los picos (Mata, 2010).

Grigorovici (1969) observó desde la segunda mitad del siglo pasado que el concepto de función radial tiene ciertas discrepancias con la realidad, aunque se puede apuntar que desde entonces se ha avanzado en la interpretación de los datos que de ésta se consiguen obtener. La primera proviene directamente de la representación misma ya que está en términos de la densidad a una cierta distancia radial de un átomo central arbitrario, lo que supone que la densidad es uniforme sobre una esfera de un radio dado. Por supuesto esto no es de ninguna manera cierto, ni siquiera es una buena aproximación para semiconductores líquidos y amorfos, excepto tal vez para metales líquidos. La segunda disparidad entre la realidad y la información directa obtenida de la función radial surge cuando se aplica una transformación de Fourier a los datos experimentales. Estos

experimentos brindan información sobre la intensidad de radiación dispersada I y su dependencia con el vector de onda $s = 4\pi \sin\theta / \lambda$, donde θ es el ángulo de Bragg el cual, a su vez, no excede los 90° . Por consiguiente, las integrales de Fourier no se extienden hasta infinito, como debiese ser y, por efecto, el máximo de la función de distribución radial está aplanado y extendido.

Si el primer pico de la curva de distribución radial está bien separado de los siguientes, como sucede en la mayoría de los semiconductores amorfos, entonces el área bajo este máximo puede evaluarse precisamente. Esta área señala el número de átomos o electrones contenidos en la primera esfera de coordinación y la posición del pico proporciona la primera distancia interatómica más probable. El hecho destacable acerca de los semiconductores amorfos es que en todos ellos el número de coordinación del cristal correspondiente se conserva en primera aproximación, lo que confirma la regla de Joffe y Regel; los semiconductores cristalinos mantienen sus propiedades semiconductoras cuando pasan a su estado líquido o amorfo si, a pesar del rompimiento del orden a largo alcance, se conserva el orden a corto alcance presente en la estructura del cristal.

2.5 ESTRUCTURAS NANOPOROSAS DE CARBONO AQUÍ SIMULADAS

Los modelos que se detallan en esta parte de la tesis tienen un orden cronológico, de acuerdo a la investigación que se iba desarrollando con respecto a otros trabajos y publicaciones, además de un origen conforme a los problemas que se iban presentando en la generación de estructuras nanoporosas de carbono. Se parte de un modelo desarrollado por el grupo de trabajo, el cual es un modelo de expansión de red en la obtención de silicio poroso y, dado los resultados obtenidos, se aplica ahora al carbono. Luego, con la misma idea de la expansión de red, pero en esta ocasión en conjunto con el conocido modelo de rendija (*slit pore model*), se generan estructuras porosas de carbono, dando origen al modelo de rendija modificado. Posteriormente, se hace uso de un modelo ideado por el grupo de trabajo para la generación de metales porosos, al que se le designa como modelo de desaleado, pero dada su formulación este modelo puede ser aplicado también a semiconductores. En los tres modelos anteriores se maneja una densidad de 1.38 g/cm^3 , la cual fue motivada por el trabajo experimental de Petkov *et al.* (1999), y para el modelo de rendija modificado, en específico, se aplican otras tres diferentes densidades que correspondan a porosidades del 25, 50 y 75% en el material. Finalmente, tomaremos el también conocido modelo turboestrático para la generación de nuestro carbono nanoporoso.

2.5.1 MODELADO POR EXPANSIÓN EN UNA RED CÚBICA

El estudio de materiales porosos en el grupo de trabajo tiene sus orígenes en la simulación de silicio poroso amorfo de Loustau *et al.* (2004). Sin embargo como las estructuras porosas se conseguían de cavar un poro en una supercelda cristalina periódica de silicio por la extracción de átomos, no existía la libre formación del poro. Por esta razón, en el mismo grupo Valladares *et al.* (2007) acuñan la expansión de red como un método de generación de materiales porosos para permitir la libre formación de poros. Éste consiste en la elongación equitativa de todas las aristas de la red cúbica para confinar el mismo número de átomos en un volumen mayor y, por consiguiente, obtener estructuras menos densas. El resultado de la elongación puede originar dos tipos de estructuras unidad: en el primer tipo se obtiene una estructura en la que todos los átomos conservan sus distancias interatómicas, quedando confinados en un volumen mayor con la posibilidad de estar agrupados en el centro o hacia alguna esquina de la supercelda cúbica; en el segundo tipo se incrementan proporcionalmente las distancias interatómicas, situándose los átomos de igual forma que lo harían en la estructura base pero ahora más alejados entre ellos. Nos quedaremos con la elongación del segundo tipo, ya que se podría pensar que en la del primer tipo existiría algún tipo de preferencia de acomodo.

Para generar la estructura nanoporosa tipo diamante a partir de la elongación con incremento proporcional en las distancias interatómicas se toma la estructura atómica base de carbono en su forma alotrópica de diamante, la cual se conforma por 8 átomos de carbono que se acoplan en un volumen de $(3.556 \text{ \AA})^3$ con densidad 3.548 g/cm^3 , y se aumenta la longitud de la arista hasta conseguir la densidad o porosidad deseada para, así, obtener la celda origen de carbono (ir a la tabla 2.2 para ver ejemplos). De lo anterior se reconoce que existe una relación densidad-porosidad, la cual se puede escribir como $P = \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_c}\right) * 100$, donde P es el porcentaje de porosidad, ρ_e es la densidad de la celda expandida y ρ_c es la densidad de la celda del cristalino. Enseguida se construye la supercelda de carbono al multiplicar cada una de las celdas origen 2,3, 4 ó más veces en las tres direcciones del espacio x , y y z , según el número de átomos que se desee, en este caso se replicará la estructura 3 veces en cada dirección para obtener una supercelda con 216 átomos. De haber elegido la elongación de aristas sin variar distancias interatómicas, en el proceso anterior se tendría que haber aplicado el incremento de aristas en la supercelda no en la estructura atómica base de carbono.

Porosidad (%)	Densidad ρ (g/cm ³)	Longitud arista L (Å)	Distancia interatómica l (Å)
10	3.194	3.683	1.595
20	2.839	3.831	1.659
30	2.484	4.005	1.734
40	2.129	4.216	1.826
50	1.774	4.480	1.940
60	1.419	4.826	2.090
70	1.065	5.312	2.300
80	0.710	6.081	2.633
90	0.355	7.661	3.317

Tabla 2.2. Densidades, longitudes de arista y distancias interatómicas para obtener diversas porosidades en una estructura de carbono tipo diamante.

Se determinó que la densidad a estudiar tenía que ser la de 1.38 g/cm³, la cual representa una porosidad del 61.1 % respecto a la estructura atómica base de diamante. Tal elección no fue arbitraria sino que se vio motivada por el trabajo experimental de Petkov *et al.* (1999), ya que como mencionamos en el capítulo anterior resulta ser precursor en la presentación de funciones de distribución radial de carbono nanoporoso. Para ello, la longitud de la arista se extiende a 4.872 Å en la estructura base de carbono y, de este modo, llegar a una arista con extensión de 14.614 Å en la supercelda. Para conseguir la estructura nanoporosa de carbono tipo diamante se realizó una dinámica molecular *ab initio* a 1000 K durante 295 pasos y un tiempo de paso de 4 fs. Dado que la celda expandida tiene una configuración atómica metaestable, el proceso de dinámica molecular permite que los átomos se reorganicen en posiciones adecuadas para la energía térmica de 1000 K y para las fuerzas interatómicas correspondientes. En la dinámica se usan los parámetros electrónicos precisados en el capítulo anterior en la tabla 1.1 y que son los adecuados para el carbono. Posteriormente, cuando se completa la simulación, se optimiza la estructura por minimización de la energía.

Para advertir cómo evoluciona el sistema se sigue la topología atómica de la estructura porosa durante la corrida de dinámica molecular después de la optimización de la geometría a 100, 200 y 295 pasos de simulación. La representación pictográfica se muestra en la figura 2.6.

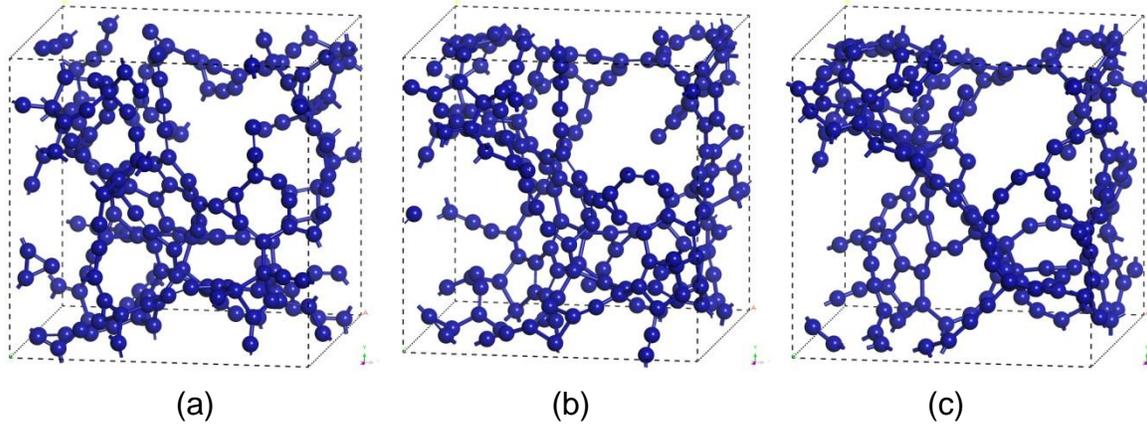


Figura 2.6. Evolución de la estructura atómica del carbono poroso como función del número de pasos de simulación. Las estructuras optimizadas se muestran para (a) 100, (b) 200 y (c) 295 pasos de simulación.

Las funciones de distribución radial con un suavizado de Fourier para cada uno de los pasos de simulación mencionados arriba se muestran en la figura 2.7(a). Se nota que existen tres picos bien definidos en las RDF. Las posiciones de los máximos del primer, segundo y tercer pico para la estructura optimizada al final de los 100 pasos de simulación son 1.35/1.45, 2.45 y 3.65 Å, respectivamente, mientras las dos estructuras para los 200 y 295 pasos de simulación dan el mismo valor de 1.45/1.35, 2.45 y 3.65 Å. Se puede identificar un cuarto pico, pero más allá de 8 Å las RDF se encuentran esencialmente sin estructura. Se debe resaltar que en las RDF para los tres casos con los diferentes pasos de simulación estudiados se observa en el pico para primeros vecinos antes del suavizado una estructura bien definida. Esto es, se distinguen pequeños picos distintivos sobre el pico principal de primeros vecinos uno a 1.15 Å, otro a 1.35 Å y finalmente uno más a 1.45 Å (ver figura 2.7(b)). Un análisis para identificar el origen de estos picos menores parece indicar que el pico a menor distancia puede ser asociado a triples enlaces de carbono ($C \equiv C$, con distancia de 1.20 Å), el de distancia intermedia puede deberse a átomos de carbono en el borde de los poros y que pueden ser parte de una superficie de enlace ($C = C$, con distancia de 1.33 Å), finalmente, el pico localizado a 1.45 Å puede deberse a los carbonos que son parte de la estructura central o *backbone* ($C - C$, con distancia de 1.42 Å para el grafito cristalino).

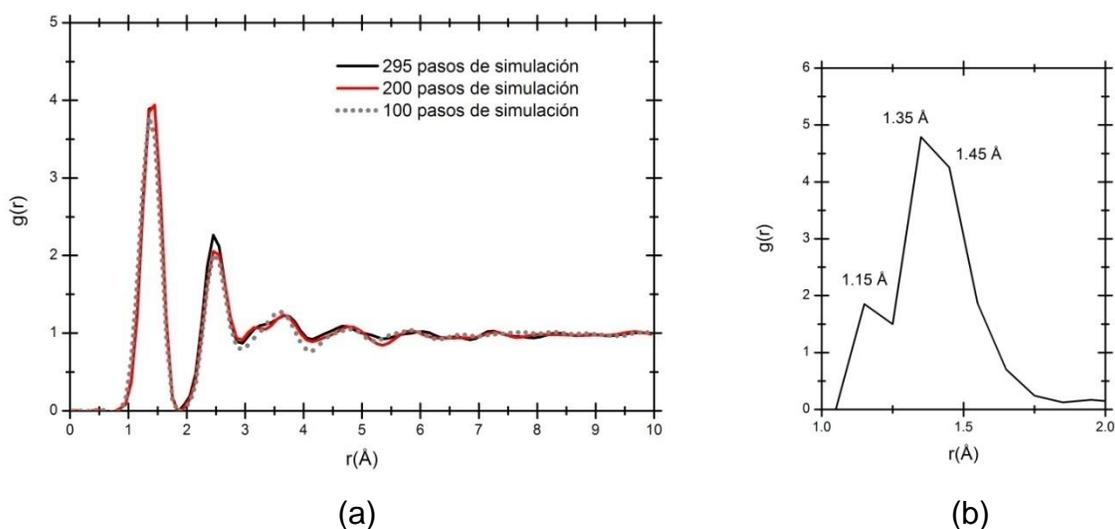


Figura 2.7. (a) Las RDF suavizadas para carbono nanoporoso con porosidad del 61.1 % y densidad de 1.38 g/cm^3 para 100, 200 y 295 pasos de simulación. (b) Primer pico sin suavizado de Fourier en la muestra para 295 pasos de simulación.

Las funciones de distribución radial a 100, 200 y 295 pasos de simulación muestran una topología típica del carbono amorfo. La forma para las RDF a 200 y 295 pasos es prácticamente la misma pero existe una evidente diferencia entre la posición del primer pico para la RDF de 100 pasos de simulación y las RDF a 200 y 295 pasos de simulación. La diferencia se puede atribuir a la proporción de átomos de carbono lineal y trigonalmente coordinados. Estos valores se obtienen de considerar distancias interatómicas dadas por la expresión $Factor\ de\ tol._{inf} * d_{ideal} < d < Factor\ de\ tol._{sup} * d_{ideal}$; siendo el factor de tolerancia inferior $Factor\ de\ tol._{inf}$ igual a 0.66, el factor de tolerancia superior $Factor\ de\ tol._{sup}$ igual a 1.15 y la distancia ideal d_{ideal} dos veces el radio covalente del carbono. La cantidad de átomos de carbono linealmente coordinados es significativa en la muestra de 100 pasos de simulación en contraste con la muestra de 295 pasos de simulación: 40.74 *versus* 29.62 % respectivamente; indicando la presencia de cadenas de carbono en la muestra de 100 pasos. El porcentaje de átomos trigonalmente coordinados en las dos muestras es 51.85 *versus* 61.11 %, respectivamente. Estos resultados están conectados al número de coordinación – el área bajo el primer pico de la función de distribución $J(r) = 4\pi r^2 g(r)$ – el cual es 2.66 para la estructura de 100 pasos de simulación, 2.75 para la estructura de 200 pasos de simulación y 2.78 para la estructura de 295 pasos de simulación (figura 2.8). Este último valor es más cercano al número de coordinación de la estructura cristalina de grafito.

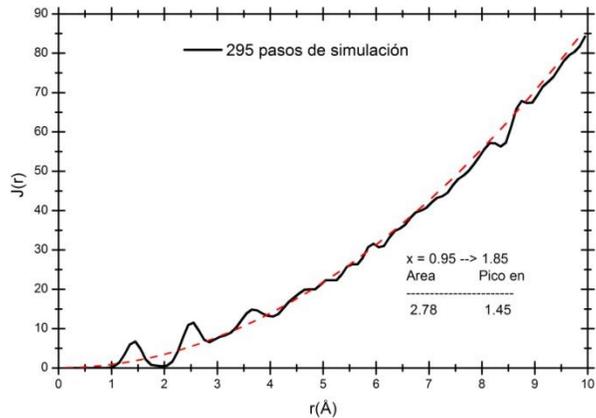


Figura 2.8. La función de distribución $J(r)$ para la estructura optimizada de 295 pasos de simulación, cuyo primer pico presenta un área de 2.78 átomos en el pico.

Otra evidencia de que existe una presencia mayoritaria de átomos trigonalmente coordinados es la distribución de ángulos planos. El cálculo de los ángulos planos se hace mediante el programa “ángulos” diseñado en Python por un miembro del grupo de trabajo, el cual se encuentra detallado por Santiago (2011), y éstos arrojan como resultado distribuciones cuya media se encuentra alrededor de 120° , típica de estructuras gráficas. En específico, en la figura 2.9 se muestra la distribución de ángulos planos para la estructura final optimizada de 295 pasos de simulación, cuya media tiene un valor de 117° , y en la que se exhiben ángulos de enlace grandes, cercanos a 180° debido a la presencia de cadenas atómicas doblemente coordinadas.

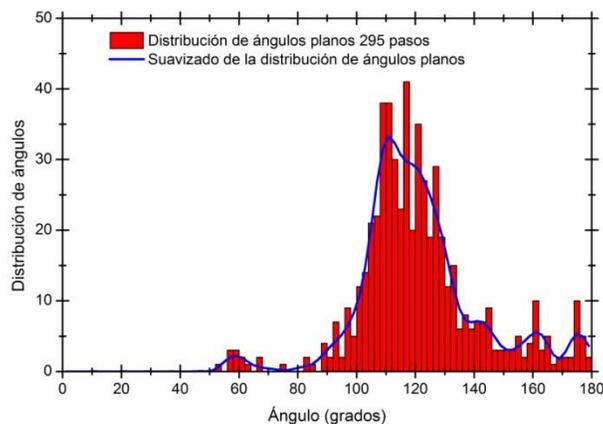


Figura 2.9. Distribución de ángulos planos para la estructura optimizada de 295 pasos de simulación a 1000 K.

Por otro lado, al hacer una gráfica del historial de energía, es decir de la energía total y física como función del número de pasos, se observan fluctuaciones de energía prominentes alrededor de 114, 246, 250 y 258 pasos para la simulación de 295 pasos (figura 2.10(a)), lo que significa que pares de átomos se acercaron entre sí tanto que generaron esta notable variación de la energía. Se debe definir que la energía total de FastStructure es la energía potencial. Para obtener la energía física de FastStructure se le suma la energía nuclear cinética a la energía potencial. En la figura 2.10(b) se muestran los historiales de energía total y física para la optimización de la geometría de la estructura a la que se le realizó la dinámica molecular durante 295 pasos, y a la cual le lleva 184 pasos para llegar a un mínimo local de energía con valor final de -221900.3 eV. En el caso de la optimización se puede observar que las energías total y física coinciden, lo cual tiene sentido ya que en el proceso de minimización de energía no hay aportación del término cinético nuclear de ninguna forma ya que cada paso se considera como una instantánea.

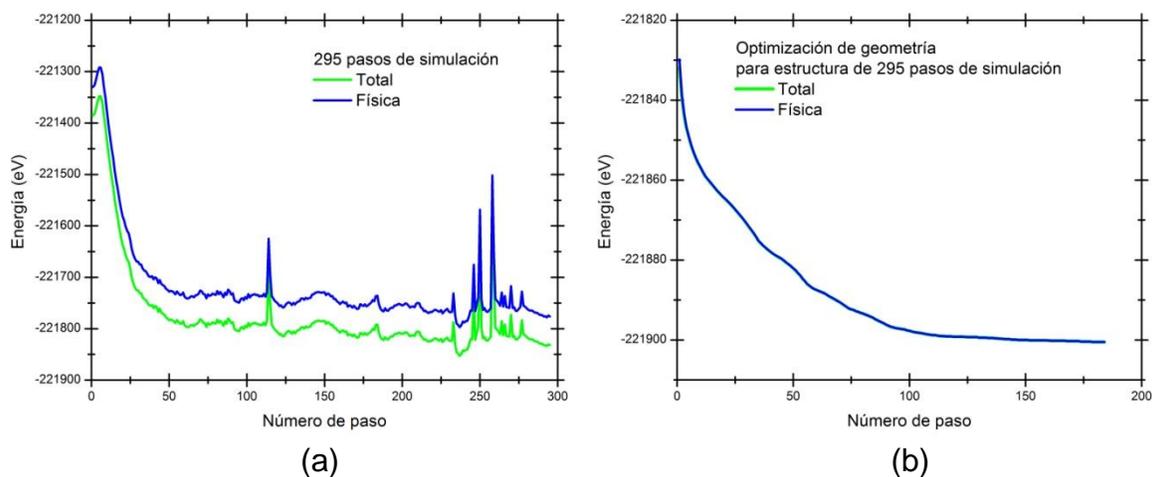


Figura 2.10. Historiales de energía total y física para (a) la estructura obtenida al realizar dinámica molecular durante 295 pasos y (b) optimización de geometría para la misma estructura.

La figura 2.11 compara los resultados de nuestra simulación con las RDF de Petkov *et al.* (1999) para dos densidades, 1.38 g/cm^3 y 1.72 g/cm^3 , obtenidas de la pirólisis de poli-2-furanometanol a 673 K y 1073 K, respectivamente, figura 2.11(a); y con la RDF experimental de Li y Lannin (1990) para una densidad de 2.00 g/cm^3 obtenida por difracción de neutrones sobre películas amorfas de carbono, figura 2.11(b). La tabla 2.3 compara los parámetros asociados con las densidades, las posiciones en el primer pico, los números de coordinación y el

porcentaje de átomos trigonalmente coordinados (los que probablemente pertenecen a láminas de carbono). La proporción de átomos trigonalmente coordinados obtenida en nuestra simulación es más cercana al valor experimental de la muestra con densidad 1.38 g/cm^3 , mientras nuestro número de coordinación se compara favorablemente con la muestra de 1.72 g/cm^3 . Por otra parte, la posición del primer pico concuerda mejor con la muestra experimental amorfa de Li y Lannin.

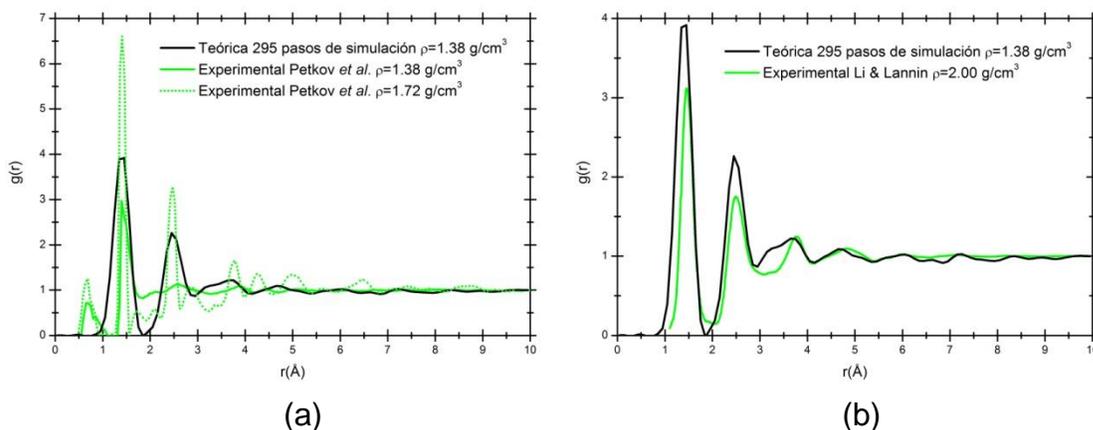


Figura 2.11. Comparación de nuestra RDF teórica a 295 pasos de simulación, de densidad 1.38 g/cm^3 , con las RDF experimentales para (a) carbono nanoporoso de densidad 1.38 g/cm^3 y 1.72 g/cm^3 , y (b) carbono amorfo con densidad de 2.00 g/cm^3 .

Parámetro	Este trabajo	Petkov <i>et al.</i>	Petkov <i>et al.</i>	Li y Lannin
Densidad (g/cm^3)	1.38	1.38	1.72	2.00
Posición primer pico (\AA)	1.45/1.35	1.41	1.41	1.46
Número de coordinación	2.78	1.9 ± 0.2	2.6 ± 0.15	3.34
(%) de átomos trigonalmente coordinados	61	63	86	-

Tabla 2.3. Comparación de varios parámetros de nuestro trabajo de simulación con los experimentalmente obtenidos por Petkov *et al.* (1999) y Li & Lannin (1990).

Una estructura porosa tubular abierta prevalece a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas con respecto a la supercelda primitiva original. Se puede observar en la figura 2.12 que los poros son prominentes a largo de las

direcciones z (fig. 2.12(c)), yz (fig. 2.12(d)) y xyz (fig. 2.12(e)) y poros más pequeños aparecen a lo largo de las direcciones x (fig. 2.12(a)) y y (fig. 2.12(b)).

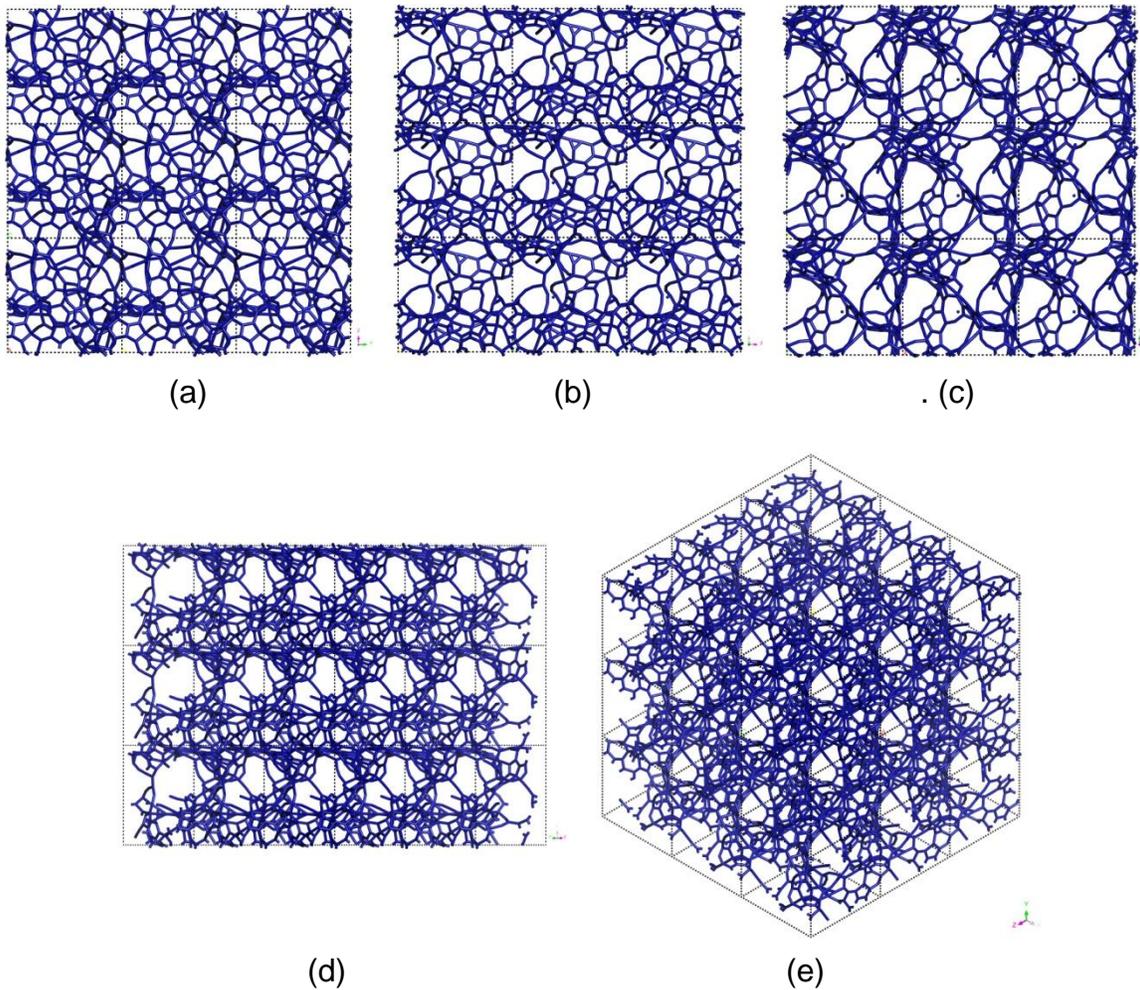


Figura 2.12. Estructura porosa obtenida de $3 \times 3 \times 3$ celdas porosas de carbono en las direcciones (a) x , (b) y , (c) z , (d) yz y (e) xyz .

En el trabajo de Valladares *et al.* (2007) en la generación de estructuras nanoporosas con 50 % de porosidad, menor a la del presente trabajo, se encuentra que la topología estructural es similar a la aquí presentada. Con base en la posición y la forma del primer pico en las RDF se concluye que la topología atómica que se ha obtenido es más característica de una muestra amorfa porosa. Más aún, cuando se comparan nuestras funciones de distribución radial con las RDF experimentales se puede advertir que la correspondencia con el material amorfo es mejor que con aquellas obtenidas por Petkov *et al.* para densidad

mayor o igual. Además, se ha encontrado que los poros aparecen en direcciones preferenciales.

Finalmente, cabe destacar que los carbonos nanoporosos elaborados por Petkov *et al.* parecen ser unidades microcristalinas formadas por planos hexagonales que no están bien orientados y que, dependiendo de la temperatura de pirólisis, las estructuras se asemejan cercanamente a la estructura cristalina de grafito. A una temperatura de pirólisis de 400 °C la estructura nanoporosa de carbono lograda tiene, más bien, hojas de grafeno altamente desordenadas, defectuosas y curvadas, por lo que carece de segundo y tercer picos bien definidos y tienen un número de coordinación bajo en el primer pico de vecinos más cercanos de 1.9 ± 0.2 . Su densidad promedio es baja, ya que la extensión de las hojas es pequeña y rematada con átomos de hidrógeno. Cuando la temperatura de pirólisis se incrementa a 800 °C el carbono nanoporoso se vuelve más denso y su estructura local se vuelve más plana. Si la temperatura de procesamiento para la pirólisis se incrementa a un valor suficientemente alto, la densidad se aproxima a la del grafito cristalino y todos sus átomos adquieren la coordinación trigonal normal en hojas de grafeno completamente planas con el distintivo que éstas carecen de un orden cristalográfico en la dirección perpendicular. Por este motivo, nuestro siguiente paso será realizar simulaciones con una red hexagonal.

2.5.2 MODELO DE RENDIJA (*SLIT PORE MODEL*) MODIFICADO

De la revisión de modelos que se hizo en el primer capítulo se puede percibir que dentro de los trabajos de simulación existe un buen número de ellos que usan hojas de grafeno para el modelado de carbono nanoporoso. Éstos inspirados en la idea del modelo de rendija o *slit pore* que propuso Emmett (1948), en el cual el ancho del poro se encuentra definido por la separación que existe entre dos placas de grafeno. Ahora, nosotros en lugar de usar una supercelda cristalina tipo diamante, construiremos una supercelda cristalina tipo grafito usando el mismo modelo de expansión de red. Esto es, tomamos una estructura atómica base de grafito con densidad de 2.24 g/cm^3 , que contiene 4 átomos de carbono, e incrementamos su volumen por el alargamiento proporcional de sus aristas de $(2.45 \times 2.45 \times 6.8) \text{ \AA}^3$ a $(2.89 \times 2.89 \times 7.99) \text{ \AA}^3$. Estas longitudes finales se alcanzaron al multiplicar cada lado por un factor de 1.18 para conseguir la densidad deseada de 1.38 g/cm^3 , la cual representa una porosidad del 38.3 % comparado con la estructura original. A continuación se reprodujo la estructura básica cuatro veces a lo largo de las tres direcciones cristalográficas para recabar 256 átomos en un volumen final $V' = 3699.9 \text{ \AA}^3$ comparado con el volumen de una

supercelda de grafito ordinaria de $V=2280.8 \text{ \AA}^3$. La supercelda cristalina hexagonal resultante se sujeta a una dinámica molecular a tres diferentes temperaturas: 200, 700 y 1000 K, durante 300 pasos con tiempo de paso de 3.9 fs. Finalmente, cuando la simulación se completa se optimizan las estructuras al realizar una minimización de la energía. Los parámetros electrónicos son los mismos que los usados en la red cúbica.

Las figuras 2.13(a), 2.13(b) y 2.13(c) muestran las estructuras atómicas de las muestras de carbono nanoporoso generadas a 200, 700 y 1000 K, respectivamente, después de una optimización de geometría llevada a cabo para traer a las muestras a un mínimo local de energía.

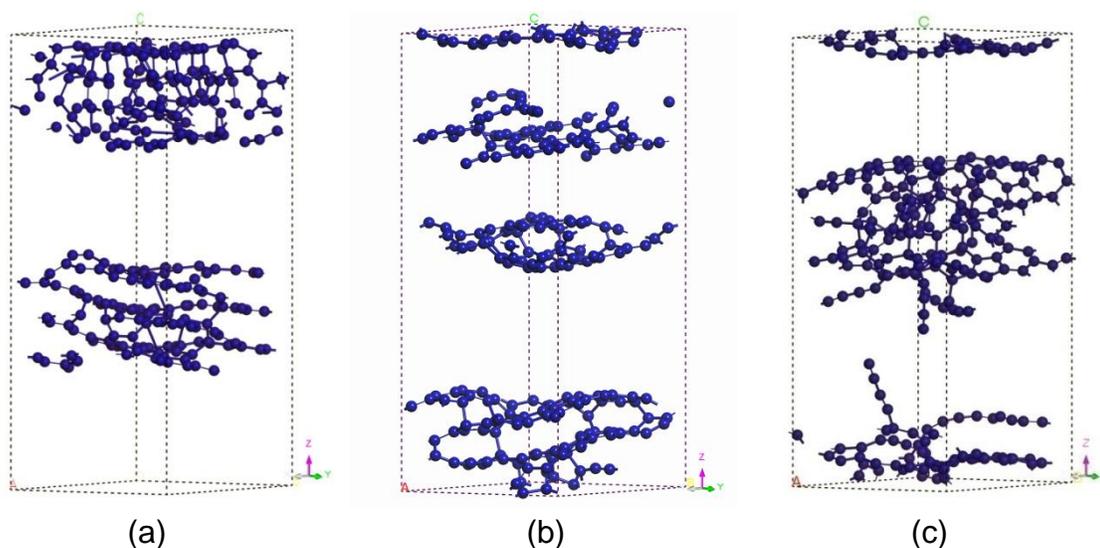


Figura 2.13. Estructuras atómicas optimizadas con 38.3 % de porosidad para carbono nanoporoso hexagonal a (a) 200 K, (b) 700 K y (c) 1000 K.

En la figura 2.14(a) se presenta una comparación de las RDF bajo suavizado de Fourier de las muestras nanoporosas a 200, 700 y 1000 K. Se distingue que hay tres picos bien definidos en las RDF para las estructuras optimizadas. En las tres RDF la posición del máximo del primer pico está en 1.45 \AA , pero en las posiciones del segundo y tercer pico difieren en sus valores: 2.55 y 3.75 \AA para la muestra de 200 K, 2.45 y 3.75 \AA para la muestras de 700, y 2.45 y 3.65 \AA para la muestras de 1000 K. La razón de esta diferencia no se puede atribuir al proceso de dinámica molecular dado que a 300 pasos el sistema está prácticamente en equilibrio, y a su vez la optimización de las estructuras al final conduce al equilibrio de las mismas. Se puede apreciar un cuarto pico, pero más

allá de 7 Å las RDF esencialmente carecen de estructura. En la figura 2.14(b), la RDF de la muestra obtenida previamente para la estructura tipo diamante generada a 1000 K con densidad de 1.38 g/cm³ y 295 pasos de simulación (Romero *et al.*, 2009) se compara con la estructura tipo grafito generada a 1000 K con la misma densidad y 300 pasos de simulación. La RDF con suavizado de Fourier para la supercelda hexagonal tiene un primer pico con estructura bien definida, como en el caso para la supercelda cúbica. Cuando se examina este pico en detalle se aprecian tres subpicos: uno a 1.15 Å, otro a 1.35 Å y finalmente uno mayor a 1.45 Å, exactamente como en el carbono nanoporoso cúbico. La discusión que se sigue es similar a la que se hizo para el caso cúbico, el pico a menor distancia puede estar asociado a triples enlaces de carbono ($C \equiv C$, con distancia de 1.20 Å), el de distancia intermedia puede deberse a átomos de carbono en el borde de los poros cuando las hojas de grafeno están curvadas ($C = C$, con distancia de 1.33 Å), y finalmente, el pico localizado a 1.45 Å puede deberse a carbonos que son parte del *backbone* para capas de grafeno agrupadas ($C - C$, con distancia de 1.42 Å para el grafito cristalino).

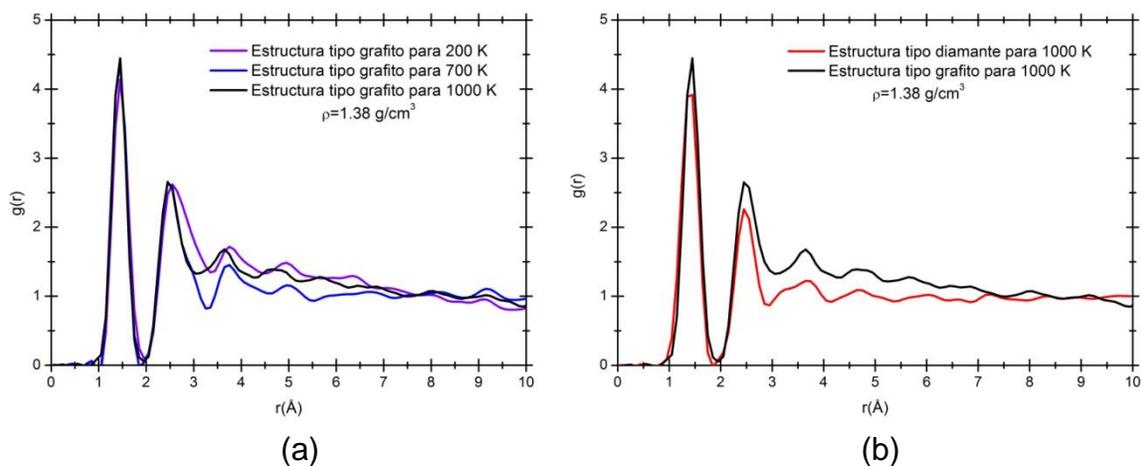
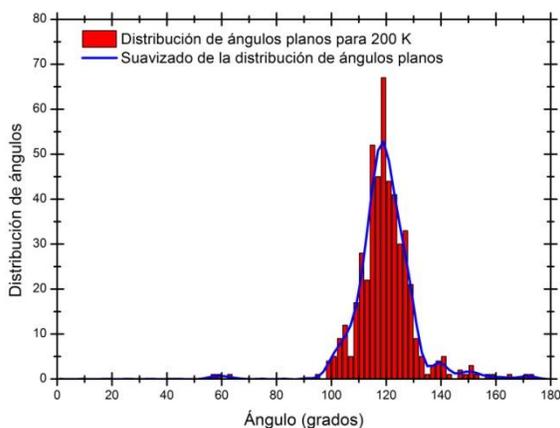


Figura 2.14. (a) Comparación de las RDF para las estructuras tipo grafito de carbono nanoporoso con una densidad de 1.38 g/cm³. (b) Las estructuras tipo grafito y tipo diamante de misma densidad y temperatura se contrastan.

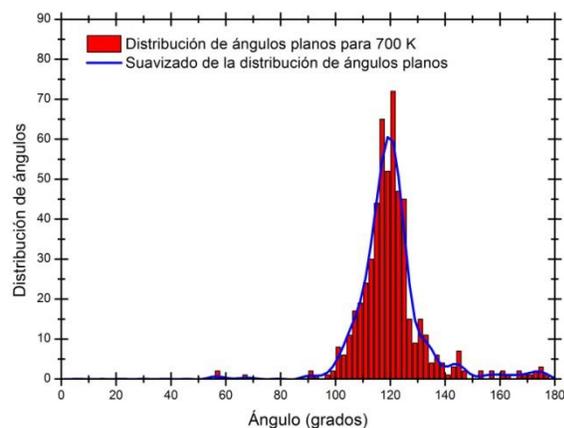
El desplazamiento de las curvas de 200 K y 700 K con respecto a la curva de 1000 K en la posición del segundo pico, y el desplazamiento de la curva de 200 K con respecto a las curvas de 700 y 1000 K en la posición del tercer pico en la figura 2.14(a) puede estar relacionado con la proporción de capas de grafeno agrupadas: 4:4 para la estructura nanoporosa de 200 K, 2:2:4 para la estructura

nanoporosa de 700 K y 3:5 para la estructura de 1000 K. Una característica interesante en la figura 2.14(b) es que más allá de 8.5 Å la curva de la estructura tipo grafito cae por debajo de la curva para la estructura tipo diamante, a pesar de que la estructura tipo diamante representa una mayor porosidad con respecto a la celda inicial. Esto debe verse con reserva ya que más allá de 7 Å, las RDF dan poca información por tener menos estructura. No obstante, pensamos que este efecto se origina por la distancia existente entre agrupamientos de capas de grafeno y la carencia de átomos en ese espacio (Santiago *et al.* (2012)). El porcentaje de átomos enlazados a 0 (aislados), 1 (moléculas), 2 (cadenas), 3 (trigonales) y 4 (tetraedrales) átomos vecinos es 0, 2.73, 16.02, 73.05 y 8.20 %, respectivamente, para la muestra de 200 K; 0, 0, 11.71, 80.46 y 7.81 % para la muestra de 700 K; y 0.78, 2.34, 22.27, 67.19 y 7.42 % para la muestra de 1000 K. El número de átomos de carbono linealmente coordinados es 6.25 % mayor en la estructura nanoporosa de 1000 K que en la de 200 K, en concordancia con las cadenas de carbono observadas en la muestra. Estos valores se relacionan con el área bajo el primer pico de la $J(r)$, es decir, los números de coordinación, los cuales son 3.07 para la muestra de 200 K, 2.96 la muestra de 700 K y 3.03 para la muestra de 1000 K. Todos los resultados están de acuerdo con el número de coordinación para la estructura cristalina de grafito. Se esperaba esta cercanía ya que el número de átomos con triple coordinación es de alrededor del 70% en las muestras.

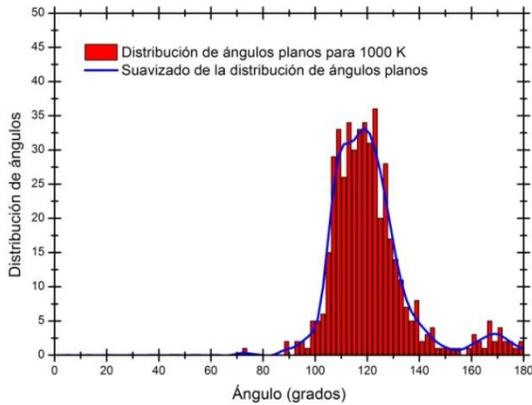
Respecto al cálculo de ángulos planos éstos arrojan como resultado distribuciones cuya media se encuentra alrededor de 120° en las tres muestras para las distintas temperaturas (figuras 2.15(a), 2.15(b), y 2.15(c)), valor típico de las estructuras gráficas. También se puede observar que con el aumento de la temperatura se presenta una mayor cantidad de ángulos hacia los 180°, lo que indica una mayor presencia de cadenas atómicas doblemente coordinadas.



(a)



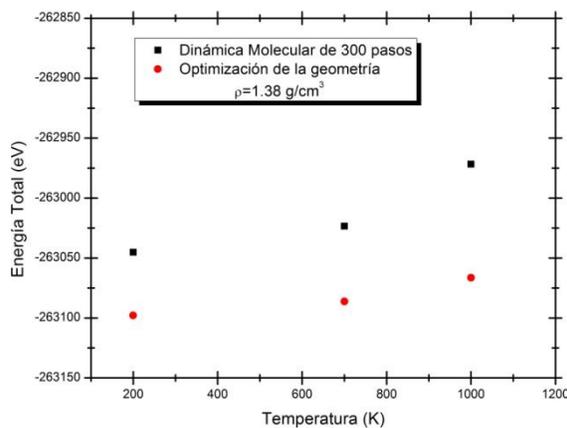
(b)



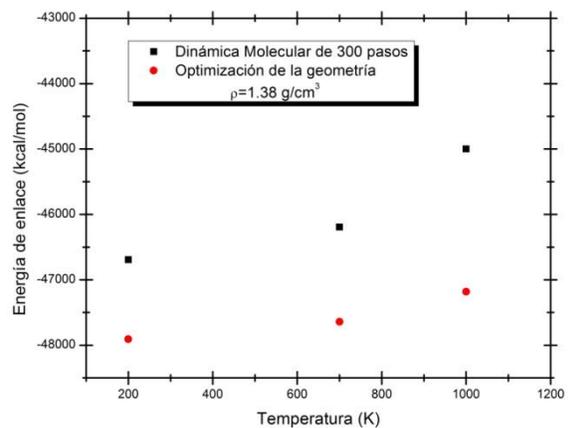
(c)

Figura 2.15. Distribución de ángulos planos para las estructuras tipo grafito optimizadas a las temperaturas: (a) 200 K, (b) 700 K y (c) 1000 K.

Los historiales de energía en las estructuras nanoporosas tipo grafito muestran un comportamiento similar al que se graficó relativo a la estructura nanoporosa tipo diamante en la figura 2.10(a) para el proceso de dinámica molecular y en la figura 2.10(b) para la optimización de la geometría; es decir, siguen un comportamiento en el que el valor de la energía total (la cual hace referencia en FastStructure a la energía potencial) va disminuyendo con el incremento en el número de pasos. Para el conjunto de estructuras nanoporosas con densidad de 1.38 g/cm^3 se hace una visualización de las energías totales finales adquiridas por cada una de las muestras para las diferentes temperaturas en la figura 2.16(a) y también se hace una visualización de las energías de enlace en la figura 2.16(b), donde la energía de enlace se refiere a la diferencia de energías entre los átomos agregados y los átomos aislados.



(a)



(b)

Figura 2.16. Energías (a) final total y (b) final de enlace como función de la temperatura de simulación para las estructuras nanoporosas tipo grafito con densidad 1.38 g/cm^3 .

En la figura 2.17(a) se comparan nuestros resultados de simulación con la RDF experimental de carbono nanoporoso de Petkov *et al.* (1999) para una densidad de 1.38 g/cm^3 y con la RDF experimental de carbono amorfo de Li y Lannin (1990) para una densidad de 2.00 g/cm^3 . Como con la muestra tipo diamante, se encuentra que la topología atómica que obtuvimos es más típica de una muestra porosa amorfa porque la función de distribución radial para el carbono amorfo de Li y Lannin coincide más (basados en la forma y posiciones de los picos) con la nuestra que la muestra nanoporosa de Petkov *et al.* para la misma densidad. En la figura 2.17(b) se compara nuestro trabajo con el trabajo teórico de Hawelek *et al.* (2008), cuyas estructuras de carbono poroso se generaron usando simulaciones de dinámica molecular y potenciales clásicos para grupos de dos hojas de grafeno (carbono activado AX21) y cuatro hojas de grafeno (carbono activado BP71). Las posiciones del primer y segundo pico del carbono activado AX21 coinciden exactamente con nuestra muestra simulada, mientras que existe un ligero corrimiento entre las posiciones de los picos en la muestra BP71 y la nuestra. Después del segundo pico, las muestras de carbono activado de Hawelek *et al.* exhiben una función de distribución radial con picos más definidos mostrando una reminiscencia cristalina más notoria.

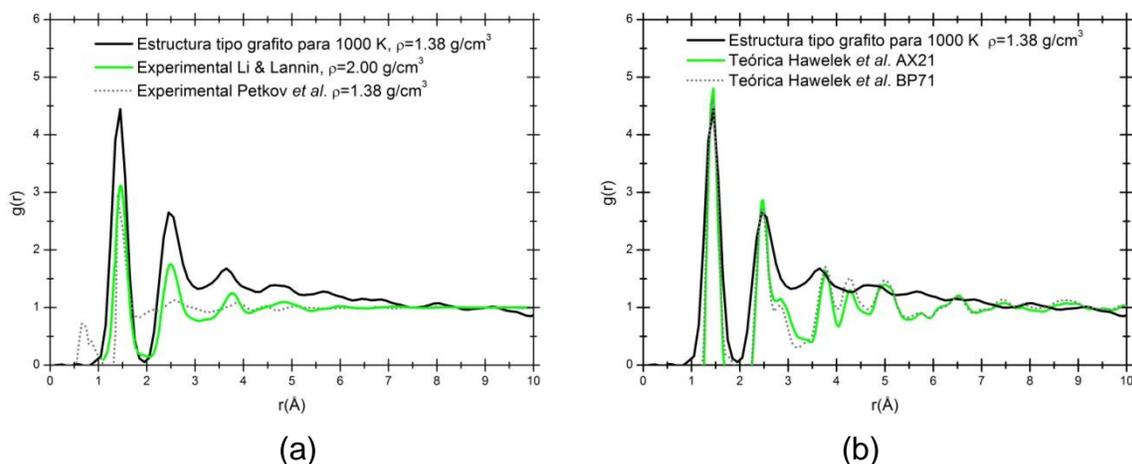


Figura 2.17. Comparación de nuestra $g(r)$ para la muestra nanoporosa hexagonal de 1000 K con muestras (a) experimentales para carbono nanoporoso con una densidad de 1.38 g/cm^3 y para carbono amorfo con una densidad de 2.00 g/cm^3 ; y (b) teóricas de carbono activado.

Las capas de grafeno en el carbono poroso de Hawelek *et al.* están curvadas, lo cual conduce a la formación de puentes entre ellas. Esta formación se

puede distinguir en nuestras estructuras, como se puede notar en las figuras 2.18(a) y 2.18(b).

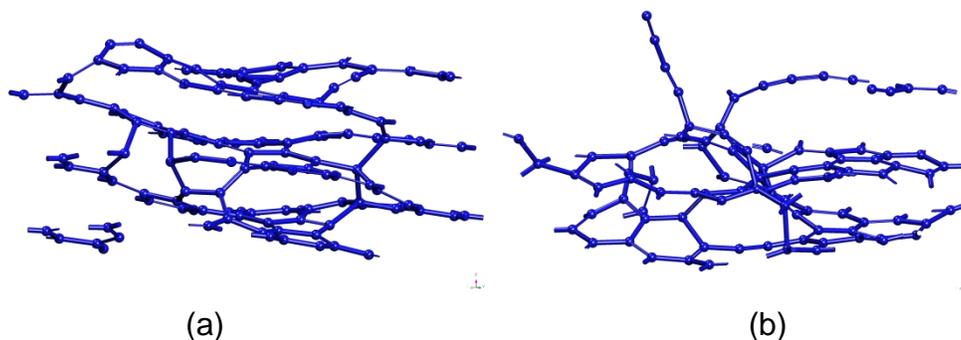
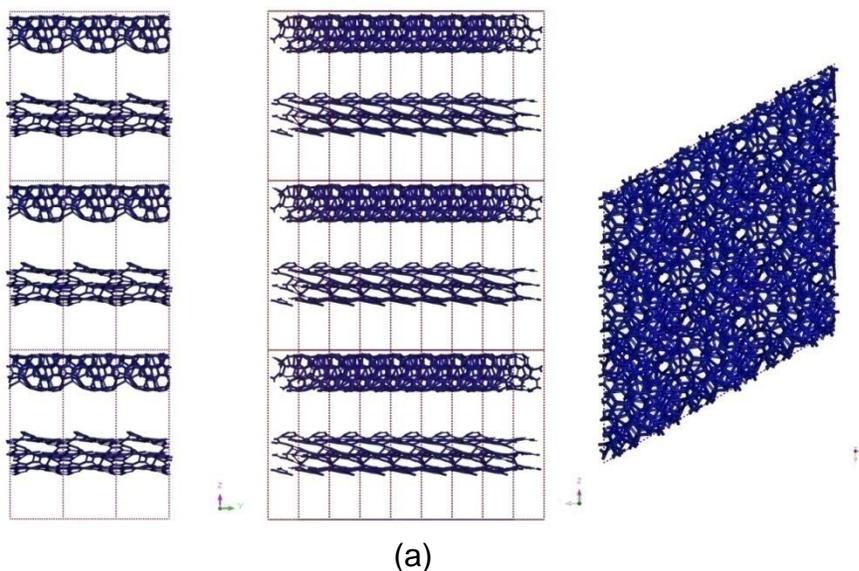


Figura 2.18. (a) Grupo de 4 capas de grafeno en la muestra de menor temperatura (200 K). (b) Grupo de 3 capas de grafeno en la muestra de mayor temperatura (1000K).

Finalmente, tomamos la supercelda nanoporosa y la replicamos tres veces a lo largo de cada una de las direcciones cristalográficas para observar la formación de poros tipo rendija con paredes compuestas de dos, tres, cuatro y cinco capas de grafeno (figuras 2.17(a), 2.17(b) y 2.17(c)), transversales a la dirección z . Una vista superior paralela al eje z muestra la ausencia notable de poros en esta dirección. La distancia entre grupos de capas oscila entre 7 y 9 Å, que identificamos como el ancho de la rendija.



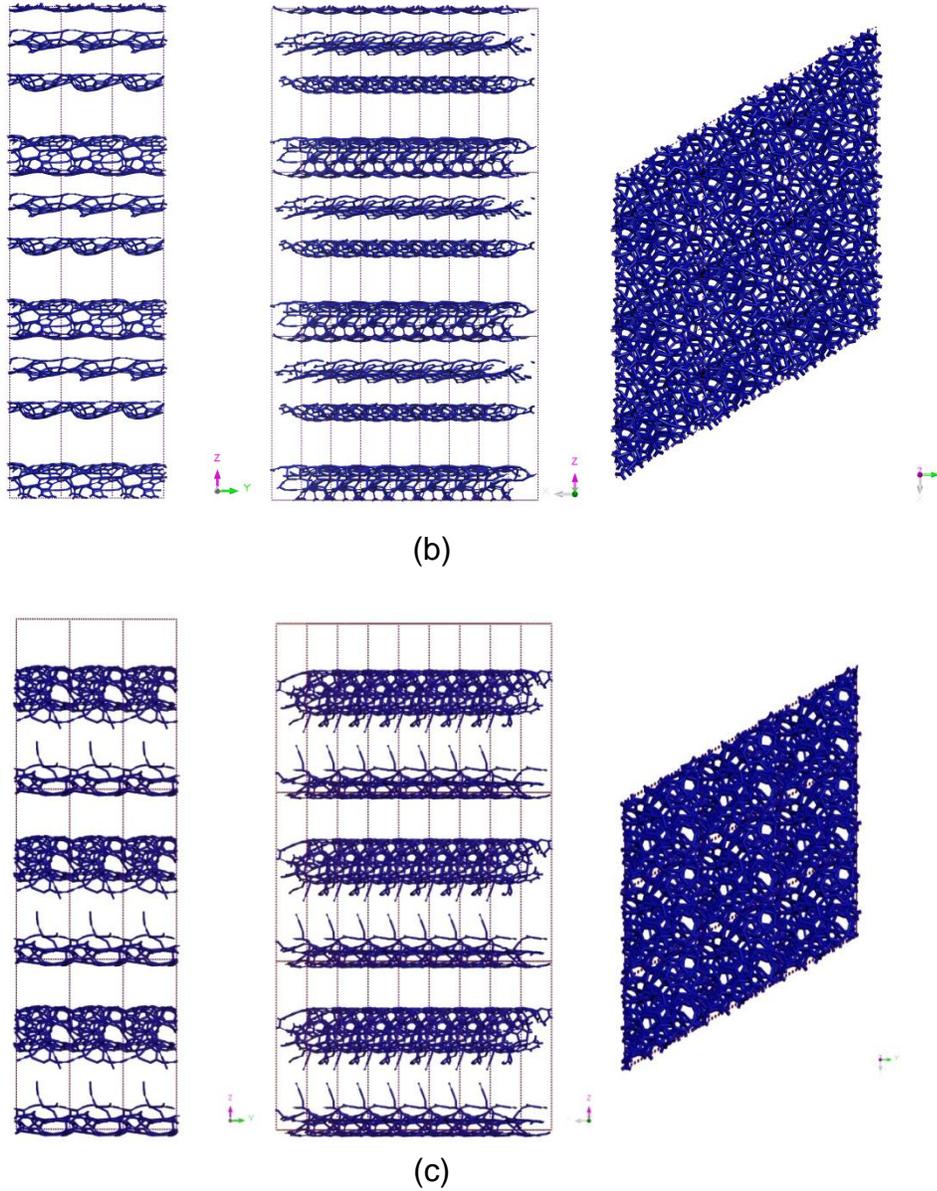


Figura 2.17. Vista de 3x3 superceldas nanoporosas de carbono en (a) una estructura tipo grafito a 200 K, (b) una estructura tipo grafito a 700 K y (c) una estructura tipo grafito a 1000 K.

Así hasta ahora se ha investigado la topología de las estructuras nanoporosas generadas con la misma densidad 1.38 g/cm^3 , aunque representando diferentes porosidades según se parte de una estructura tipo diamante o una estructura tipo grafito. Y también se observa el efecto de diferentes temperaturas para la estructura nanoporosa tipo grafito. A continuación analizaremos los resultados cuando se trabaja con diferentes densidades.

2.5.3 DIFERENTES DENSIDADES

Con el mismo modelo de rendija modificado se generan estructuras nanoporosas con densidades diferentes, y a su vez porosidades distintas. Las nuevas porosidades son del 75, 50 y 25 %. De igual forma, tomamos una estructura atómica base de grafito con densidad de 2.24 g/cm^3 , que contiene 4 átomos de carbono, e incrementamos su volumen por el alargamiento proporcional de sus aristas de $(2.45 \times 2.45 \times 6.8) \text{ \AA}^3$ a $(3.91 \times 3.91 \times 10.80)$, $(3.10 \times 3.10 \times 8.57)$ y $(2.71 \times 2.71 \times 7.48) \text{ \AA}^3$ para las respectivas porosidades. Estas longitudes finales se alcanzaron al multiplicar cada lado por un factor de 1.59, 1.26 y 1.10 para conseguir las densidad deseadas de 0.56 , 1.12 y 1.68 g/cm^3 , respectivamente, las cuales representan una porosidad del 75, 50 y 25 % comparado con la estructura inicial. Enseguida se reprodujo la estructura origen cuatro veces a lo largo de las tres direcciones cristalográficas para recabar 256 átomos en un volumen final V' igual a 9123.2 , 4561.6 y 3041.08 \AA^3 , respectivamente, comparado con el volumen de una supercelda de grafito ordinaria de $V=2280.8 \text{ \AA}^3$. La supercelda cristalina hexagonal resultante se sujeta a una dinámica molecular a temperatura de 1000 K , durante 300 pasos con tiempo de paso de 3.9 fs . Finalmente, cuando la simulación se completa se optimizan las estructuras al realizar una minimización de la energía. Los parámetros electrónicos son los mismos usados para la red hexagonal con densidad de 1.38 g/cm^3 . Las figuras 2.18(a), 2.18(b) y 2.18(c) muestran las estructuras atómicas de las muestras de carbono nanoporoso a las distintas densidades después de ser sujetas a una optimización de la geometría.

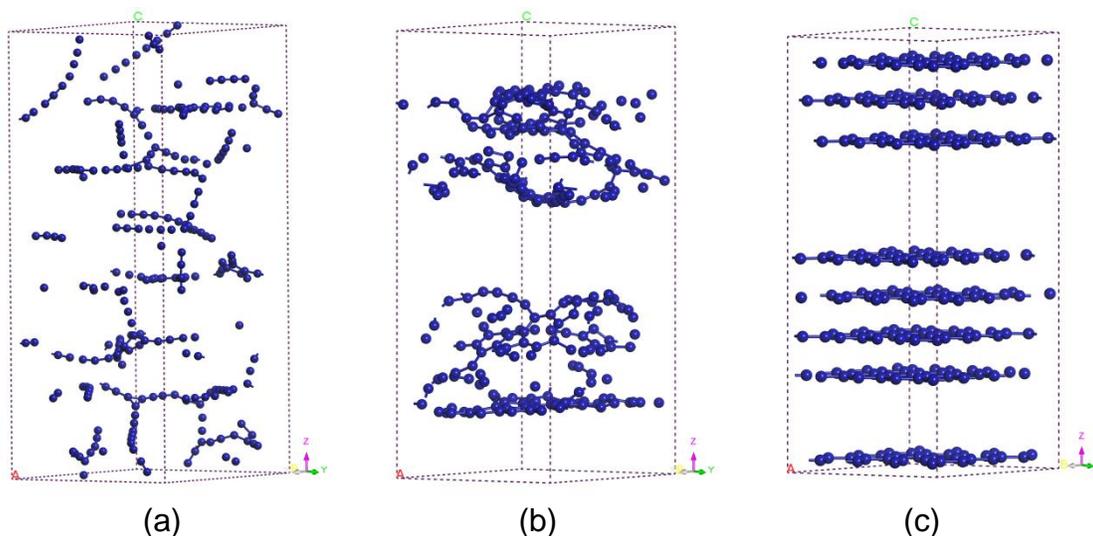


Figura 2.18. Estructuras atómicas optimizadas de la dinámica molecular a 1000 K para carbono nanoporoso hexagonal con densidad de (a) 0.56 g/cm^3 , (b) 1.12 g/cm^3 y (c) 1.68 g/cm^3 .

Se exhibe en la figura 2.19 una comparación de las RDF con suavizado de Fourier para las estructuras nanoporosas optimizadas con densidades de 0.56, 1.12 y 1.68 g/cm³. Para todas ellas se advierten tres picos bien definidos, pero que según la densidad, éstos se posicionarán en lugares distintos. Para la muestra de menor densidad, es decir la de mayor porosidad, las posiciones de los tres primeros picos son 1.25, 2.45 y 3.55 Å. Estos números no son de sorprender si fijamos nuestra atención en la figura 2.18(a), se puede apreciar una gran cantidad de cadenas de carbono y el primer pico de la RDF tiene un valor cercano con aquel reportado por Junquera *et al.* (2001) para cadenas de carbono periódicas con valor de 1.28 Å y, así mismo, indica la existencia de triples enlaces de carbono. Para la muestra de 50 % de porosidad – densidad 1.12 g/cm³ – se encuentra que las posiciones de los primeros tres picos son 1.35/1.45, 2.45 y 3.65; los cuales coinciden con los encontrados para la muestra de 1.38 g/cm³ y que es tan sólo 11.7 % más porosa. Finalmente, la muestra que presenta la mayor densidad con 1.68 g/cm³, y por tanto la menor porosidad, presenta posiciones de 1.55, 2.75/3.15 y 4.15 Å para los tres primeros picos. Estos valores resultan concordar con las distancias establecidas para primeros vecinos en una estructura cristalina de grafito, pero multiplicados por el factor 1.10 que se usó para el incremento de las aristas para esta densidad en la expansión de red; lo que dice que en la dinámica molecular las posiciones relativas son las mismas, empero las distancias entre capas se modificaron. En las tres muestras de menor densidad se puede apreciar un cuarto pico, pero más allá de 7 Å las RDF carecen esencialmente de estructura, no así en la muestra de mayor densidad.

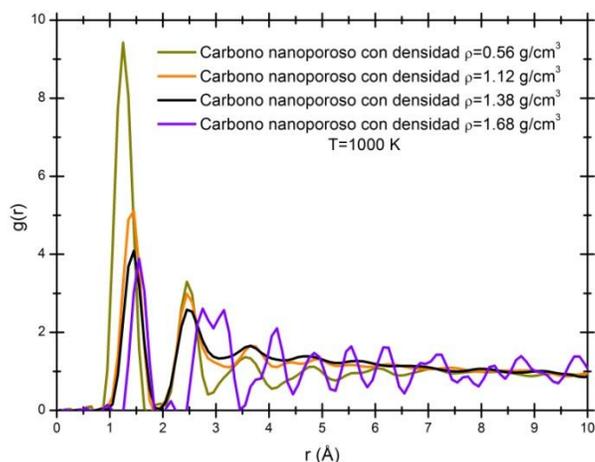


Figura 2.19. Comparación de las RDF para las estructuras tipo grafito de carbono nanoporoso generadas con densidades de 0.56, 1.12, y 1.68 g/cm³, agregando a la comparación la densidad de 1.38 g/cm³ de la sección anterior.

El porcentaje de átomos enlazados a 0 (aislados), 1 (moléculas), 2 (cadenas), 3 (trigonales) y 4 (tetraedrales) átomos vecinos es 3.12, 8.99, 67.19, 20.70 y 0 %, respectivamente, para la estructura más porosa; y 0, 0.78, 21.10, 70.31 y 7.81 % para la estructura 50 % porosa; en tanto la menos porosa tiene todos sus átomos trigonalmente coordinados. Los números de coordinación son 2.05, 2.85, y 3 corriendo desde la estructura menos densa hasta la más densa. Los dos últimos valores coinciden con la coordinación para una estructura cristalina de grafito, teniendo valores más bajos las muestras menos densas.

La medición de los ángulos planos en las muestras refuerza lo escrito. Para la muestra de menor densidad (figura 2.20(a)) se observa que predomina la cantidad de ángulos cerca de 180°, lo que confirma los resultados de una presencia significativa de cadenas atómicas doblemente coordinadas; mientras que para la muestra con 50% de porosidad, y densidad 1.12 g/cm³; la distribución de ángulos planos indica que la media se encuentran alrededor de 120° (figura 2.20(b)). Se omite la gráfica de distribución de ángulos planos para el caso de mayor densidad, o menor porosidad, ya que todos los átomos están trigonalmente coordinados (120°).

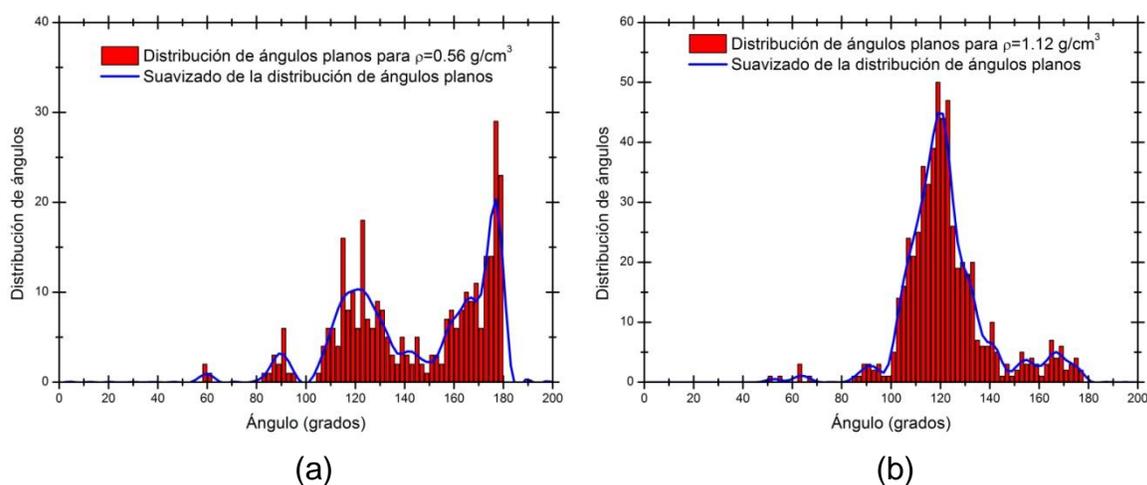


Figura 2.20. Distribución de ángulos planos para las estructuras tipo grafito optimizadas con densidad: (a) 0.56 g/cm³, (b) 1.12 g/cm³.

En tanto, un diagrama de las energías totales finales (figura 2.21(a)) en las estructuras nanoporosas con diferente densidad muestra, por un lado, que cuando a las estructuras nanoporosas se les realiza una optimización de la geometría, éstas disminuyen sus valores energéticos alcanzando un mínimo local de energía

con respecto a las estructuras a las que se les realiza únicamente la dinámica molecular (todas ellas con temperatura de simulación de 1000 K), comportamiento que también se observó en las figuras 2.16; por otro lado, también se nota una caída en la energía con el aumento de la densidad en la muestra, lo que nos indica que la de mayor densidad es una muestra más estable. Un diagrama de las energías de enlace (figura 2.21(b)) revela un comportamiento similar al de las energías totales; a mayor densidad, menor energía de enlace.

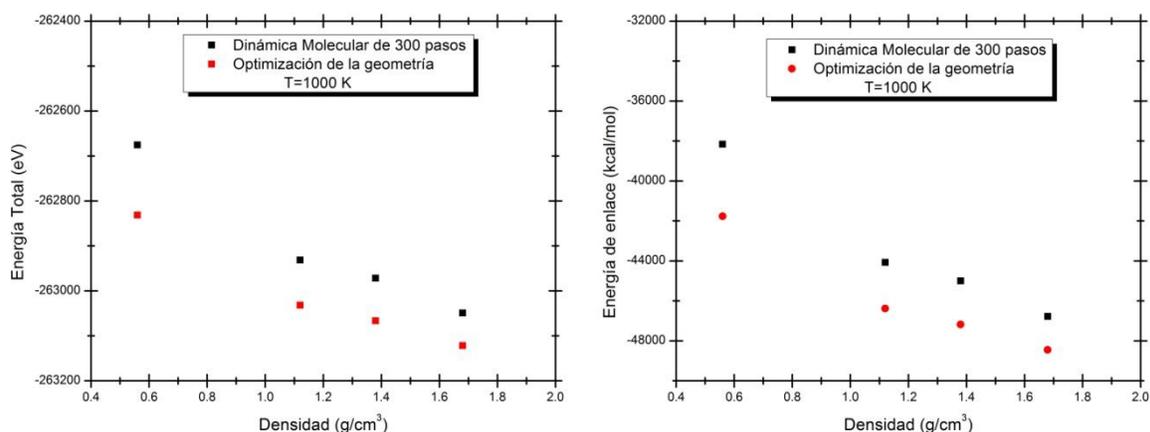


Figura 2.21. Energías (a) final total y (b) final de enlace como función de la densidad para las estructuras nanoporosas tipo grafito con temperatura de simulación de 1000 K.

El contraste que se hace de cada una de las estructuras nanoporosas de diferente densidad con las funciones de distribución radial experimentales para carbono amorfo de Li y Lannin (1990) y para carbono nanoporoso de Petkov *et al.* (1999), así como de la función de distribución radial teórica para carbono activado de Hawelek *et al.* (2008) generado por dinámica molecular para grupos de cuatro hojas de grafeno (identificado como BP71), da información importante. En la figura 2.22(a) se hace la comparación de nuestra simulación con densidad de 0.56 g/cm³ y se observa que hay un desplazamiento evidente hacia la izquierda de nuestra RDF con respecto a las RDF contrastadas. Esto tiene sentido ya que la densidad en nuestra simulación es significativamente más baja respecto a las muestras amorfa de 2.00 g/cm³ y nanoporosa de 1.38 g/cm³ – en la publicación de Hawelek *et al.* no se indica la densidad de su muestra – y, más aún, si fijamos la atención de nuevo en la figura 2.18(a) notamos una estructura que carece de anillos y que está totalmente conformada de cadenas y de átomos sin coordinación dada la alta porosidad del 75% en la muestra. Para la estructura con 50% de porosidad

(densidad 1.12 g/cm^3) se conservan los resultados obtenidos para la estructura con densidad de 1.38 g/cm^3 , esto es, la estructura es característica de una muestra porosa amorfa a vista de la similitud cualitativa con la muestra de carbono amorfo de Li y Lannin (1990) (figura 2.22(b)). Finalmente, en la figura 2.22(c) se observa que, en forma, la muestra se compara más favorablemente con las muestras de carbono nanoporoso de Petkov *et al.* y de carbono activado de Hawelek *et al.*, a pesar de que la RDF está desplazada hacia la derecha por la distancia interatómica incrementada que se alcanza al efectuar la expansión de red. El pico a bajas distancias en la RDF de Petkov *et al.* para la posición cercana a 0.7 \AA , el cual no se presenta en ninguna de nuestras muestras ni en la de Hawelek *et al.*, se puede atribuir a enlaces H–H (0.74 \AA) presentes en el carbono nanoporoso como un residuo del poli-2-furanometanol (*polyfurfuryl alcohol*).

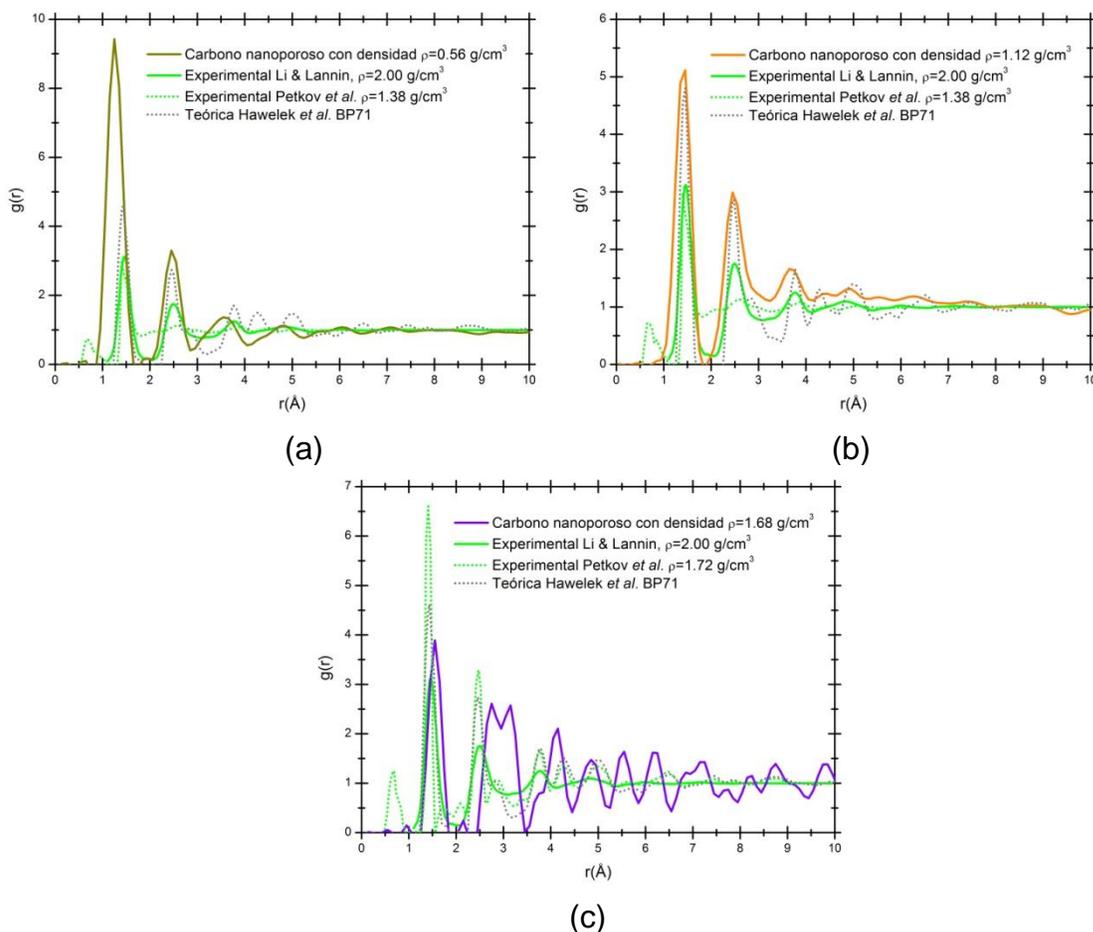
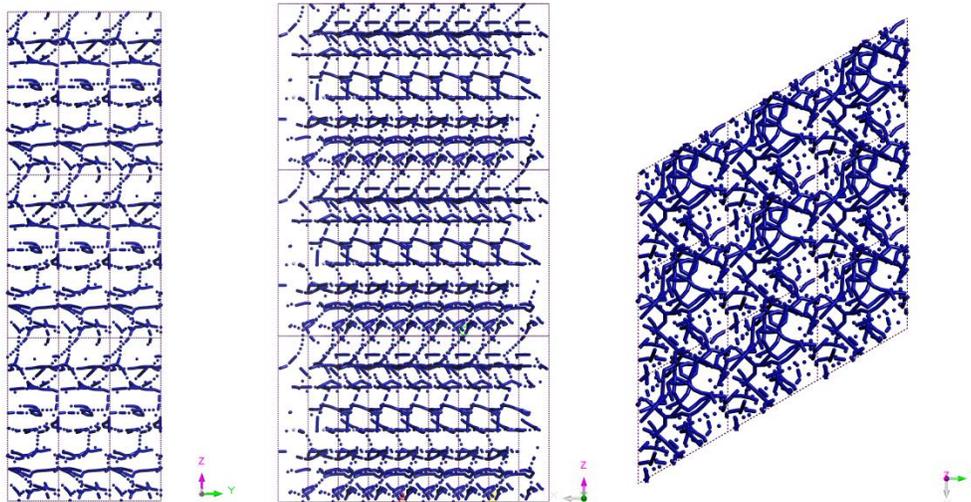
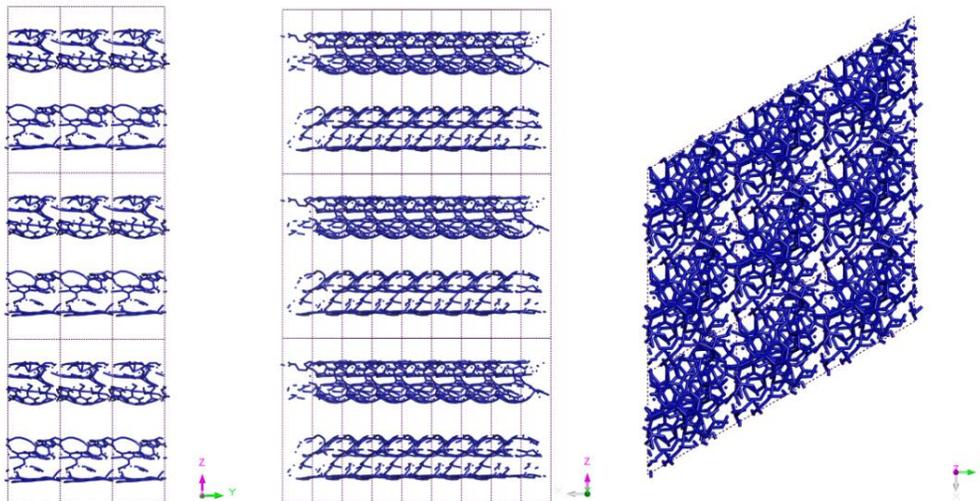


Figura 2.22. Comparación con muestras experimentales para carbono amorfo con una densidad de 2.00 g/cm^3 y para carbono nanoporoso con una densidad de 1.38 g/cm^3 ; y con muestra teórica de carbono activado con las estructuras nanoporosas con densidad: (a) 0.56 g/cm^3 , (b) 1.12 g/cm^3 y (c) 1.68 g/cm^3 .

Por último, las superceldas nanoporosas se replican tres veces a lo largo de cada una de las direcciones cristalográficas para descubrir que en la perpendicular a la dirección z en la figura 2.23(a) no hay una formación de poros dada la inexistencia de anillos, y los posibles poros que se puedan percibir son aquellos delimitados por cadenas, mientras en la figuras 2.23(b) y 2.23(c) se advierte la formación de poros tipo rendija entre conjuntos de cuatro capas de grafeno. Una vista superior paralela al eje z (extrema derecha) muestra ausencia de poros en esta dirección en todos los casos.



(a)



(b)

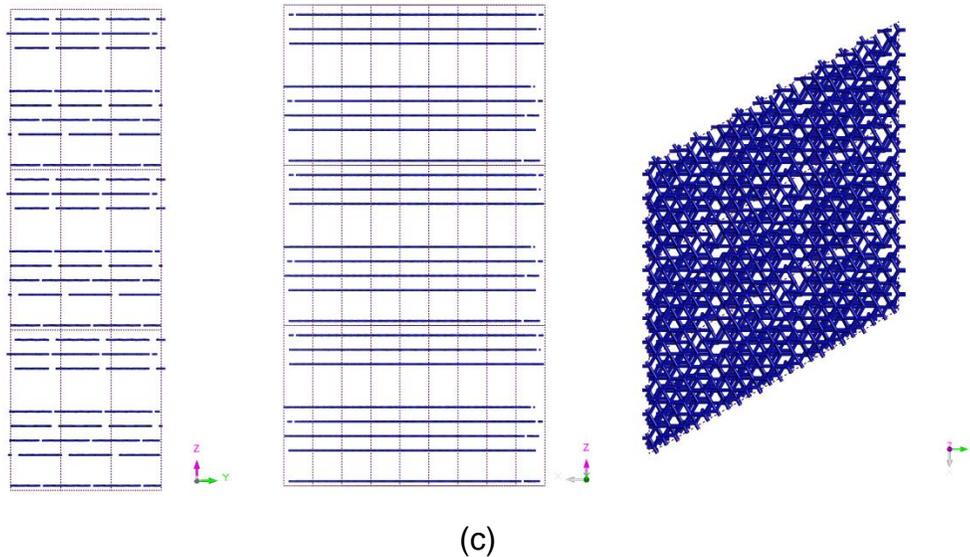


Figura 2.23. Vista de 3x3x3 superceldas nanoporosas de carbono con densidad: (a) 0.56 g/cm^3 , (b) 1.12 g/cm^3 y (c) 1.68 g/cm^3 .

Con esto se ha abarcado un espectro más amplio de análisis, por una parte se ha revisado la influencia de la temperatura y, por otra, se ha investigado el efecto de la densidad en la muestras nanoporosas tipo grafito; no obstante se advierten algunas deficiencias en los modelos cuando se comparan con los resultados obtenidos para carbono nanoporoso experimental y teórico. Por lo tanto, en las siguientes secciones se continuará con el modelado de carbono nanoporoso por otros métodos.

2.5.4 DESALEADO

Se aplicará la técnica de desaleado que formulara Santiago (2011) en el grupo de trabajo para la generación de metales porosos. Si bien esta técnica tiene características similares con la disolución selectiva o desaleación experimental, la forma en que él desarrolla su programa de “Desaleado” puede ser usado sin temor en nuestro material semiconductor; ya que consiste en la eliminación aleatoria de cierta cantidad de átomos dentro de la red. Entonces, se construye una supercelda cristalina de grafito con 256 átomos, a la cual se le retiran átomos hasta alcanzar la densidad de 1.38 g/cm^3 y, en este caso también, de 1.72 g/cm^3 (ambas densidades corresponden a cantidades logradas por Petkov *et al.*), quedando así dos estructuras con 158 y 195 átomos, respectivamente. Ambas estructuras se sujetan a procesos de dinámica molecular a temperatura constante, sin embargo,

como resultan ser estructuras que salen fácilmente de su estado de equilibrio por el número de vacancias adquiridas, entonces al realizar la dinámica molecular ocurren explosiones en la celda, o dicho de otro modo, átomos en la celda salen disparados fuera de ella a distancias significativas con valores más grandes que los parámetros de red; por tanto, se renuncia a realizar dinámica molecular y se aplica directamente una optimización de la geometría.

Las figuras 2.24(a) y 2.24(b) ilustran la estructura atómica de las muestras de carbono nanoporoso obtenidas del desaleado con densidades de 1.38 g/cm^3 y 1.72 g/cm^3 , respectivamente, después de 424 pasos en la optimización de geometría para la estructura de menor densidad y 394 pasos en la optimización de la geometría para la de mayor densidad. La muestra de 1.38 g/cm^3 representa una porosidad del 38.3 % con respecto a la supercelda original de grafito que contiene 256 átomos, mientras que la muestra de 1.72 g/cm^3 representa una porosidad del 23.2 %. Una vista rápida de estas dos estructuras evidencia la formación de largas cadenas de átomos

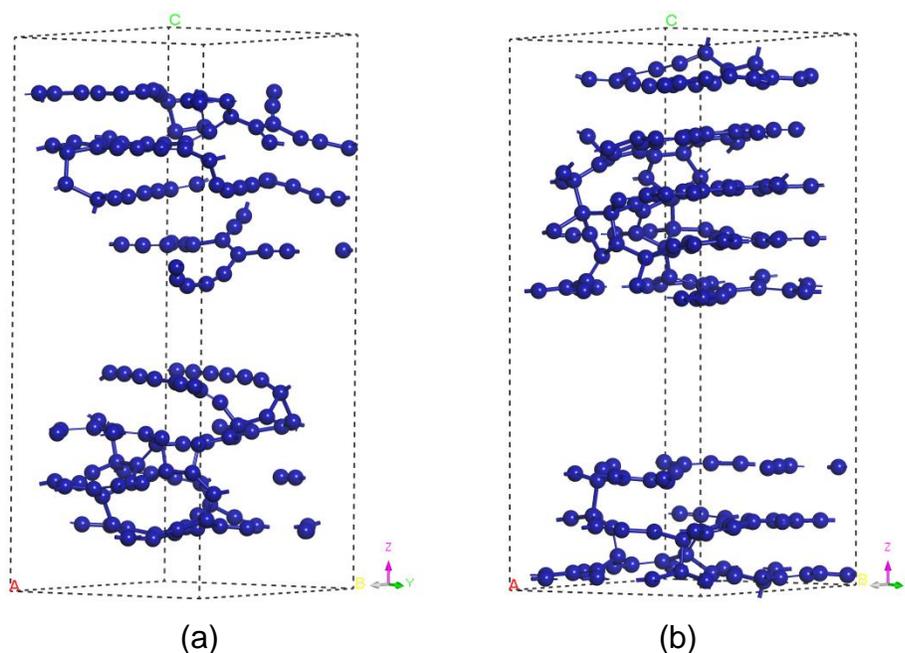


Figura 2.24. Estructuras hexagonales desaleadas llevadas a un mínimo de energía (a) con densidad de 1.38 g/cm^3 y (b) con densidad de 1.72 g/cm^3 .

Después de realizar un suavizado de Fourier sobre las RDF de las estructuras nanoporosas optimizadas desde el desaleado con densidades de 1.38

y 1.72 g/cm^3 , se comparan entre ellas en la figura 2.25. En ambas muestras, las posiciones del primer y segundo pico son coincidentes, 1.425 y 2.475 \AA , respectivamente. Estos dos valores son cercanos a aquéllos definidos para una hoja de grafeno o una estructura gráfica. Para la muestra de menor densidad se observa un tercer pico bien definido a 3.575 \AA , después de éste ya no se perciben picos realmente significativos. En el caso de la muestra con mayor densidad se nota que en el tercer pico existe un corrimiento hacia la derecha en la posición, tomando un valor de 3.775 \AA , además de que la función de distribución radial presenta más estructura a distancias más alejadas al tercer pico, esto en comparación con la muestra de densidad 1.38 g/cm^3 . El valor del tercer pico para la densidad de 1.72 g/cm^3 es más cercano al valor establecido para la distancia a cuartos vecinos en el grafeno (3.75 \AA), ya que en estructuras no cristalinas el tercer pico del grafeno está ausente. De forma cualitativa, la estructura de menor porosidad, o de mayor densidad, presenta una RDF que se asemeja más a una estructura cristalina de grafito.

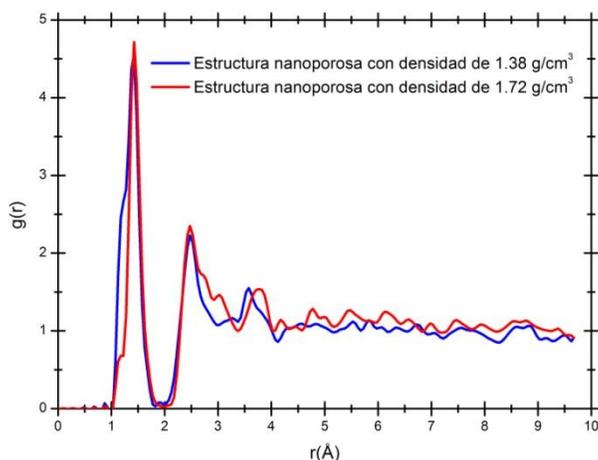


Figura 2.25. Comparación de las RDF para las estructuras desaleadas tipo grafito de carbono nanoporoso con una densidad de 1.38 g/cm^3 y 1.72 g/cm^3 .

Una vez más se advierte que a densidades más bajas existe una mayor cantidad de cadenas atómicas doblemente coordinadas, y así lo reafirman las figuras 2.26(a) y 2.26(b), en donde hay mayor cantidad de ángulos cerca de 180° en la muestra de 1.38 g/cm^3 que en la de 1.72 g/cm^3 . La distribución de ángulos planos indica que la media se encuentra alrededor de 120° en la muestra menos porosa o más densa, mientras que en la de menor densidad la media es 10° más grande.

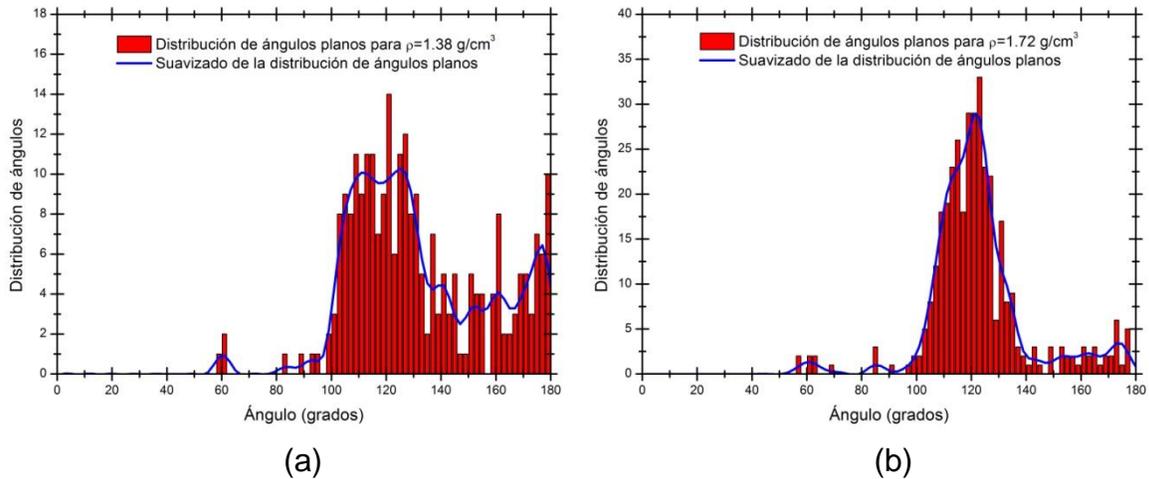


Figura 2.26. Distribución de ángulos planos para las estructuras nanoporosas optimizadas desde el desaleado con densidad: (a) 1.38 g/cm^3 , (b) 1.72 g/cm^3 .

Cuando se hace una representación pictográfica del historial de energía en las muestras desaleadas optimizadas se mira una gráfica con el comportamiento de la figura 2.10(b). A la estructura de 1.38 g/cm^3 le toma 424 pasos de simulación llegar a un mínimo local de energía, en tanto a la estructura con densidad de 1.72 g/cm^3 le toma un número de pasos menor llegar a su mínimo local de energía, 394 pasos de simulación.

En la figura 2.27(a) se compara nuestra RDF para la estructura nanoporosa de densidad 1.38 g/cm^3 con la RDF experimental reportada por Petkov *et al.* (1999) para una estructura nanoporosa con la misma densidad. Se nota que la función de distribución radial de Petkov *et al.* tiene muy poca estructura, tiene un primer pico bien definido, un segundo medianamente definido y más allá de este segundo pico es una estructura básicamente homogénea; pero si nos fijamos en la posición de este primer pico hay una diferencia de 0.015 \AA entre el suyo y el nuestro, la experimental tiene su pico en 1.41 \AA y la nuestra está en 1.425 \AA . Por el contrario, la muestra experimental de Petkov *et al.* con densidad de 1.72 g/cm^3 presenta una RDF con mayor estructura (figura 2.27(b)), estando los tres primeros picos muy bien definidos e, incluso, todavía se pueden apreciar perfectamente dos picos más. Las posiciones del primer pico son las mismas que para la estructura menos densa, 1.41 \AA en la suya y 1.425 \AA en la nuestra. La posición para segundos vecinos es la misma en la suya y en la nuestra, y para terceros vecinos ellos reportan un valor de 2.85 \AA , pero en nuestro caso en una posición cercana se aprecia un hombro del segundo pico estando nuestro tercer pico en la posición que para ellos resulta ser un cuarto pico. Este comportamiento en la estructura de

mayor densidad de Petkov *et al.* se percibe como un resultado de la cristalinidad “grafítica” de su muestra, en la figura 2.27(b) se indican las posiciones para los cuatro primeros vecinos próximos en el plano del grafito cristalino.

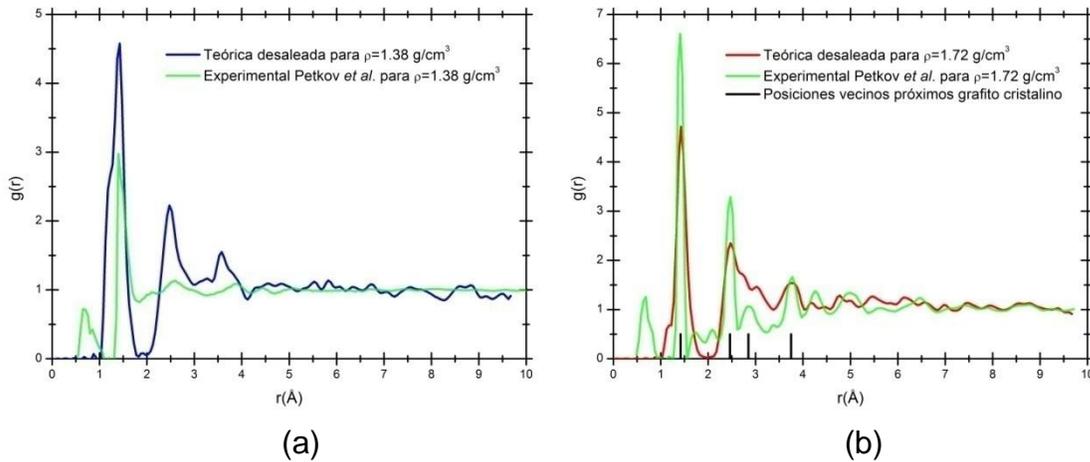
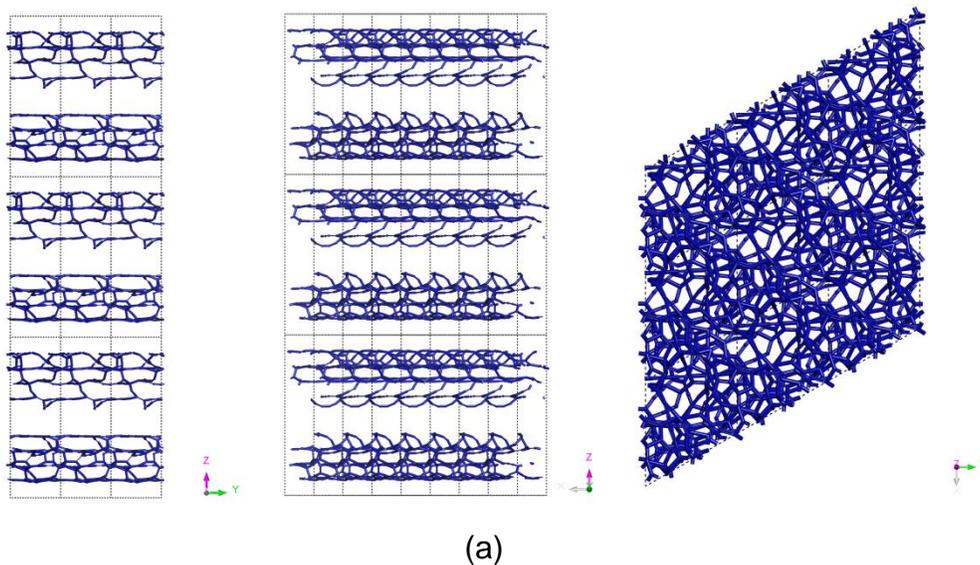


Figura 2.27. Comparación de nuestras $g(r)$ para las muestras desaleadas con las experimentales de Petkov *et al.* con densidades de (a) 1.38 g/cm^3 y (b) 1.72 g/cm^3 .

Finalmente, tomamos la supercelda nanoporosa y la replicamos tres veces a lo largo de cada una de las direcciones cristalográficas para observar la formación de poros tipo rendija con paredes compuestas de cuatro capas de grafeno (figuras 2.28(a) y 2.28(b)), transversales a la dirección z . Una vista superior paralela al eje z (extrema derecha) muestra la ausencia de poros notable en esta dirección.



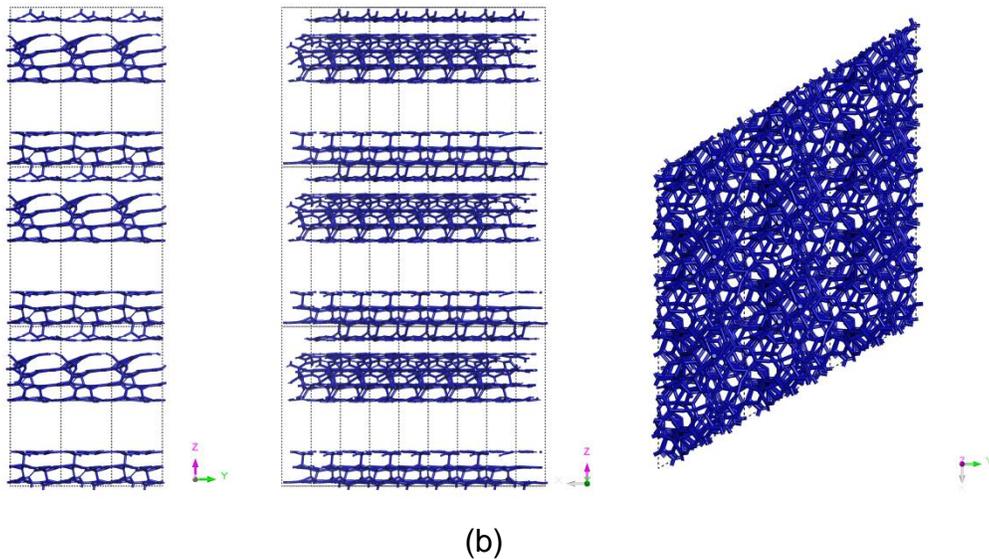


Figura 2.28. Vista de 3x3x3 superceldas nanoporosas de carbono por el método de desaleado con densidad: (a) 1.38 g/cm^3 y (b) 1.72 g/cm^3 .

Lo que se ha podido advertir hasta el momento es que las muy bajas densidades no son buenos candidatos para ser usados como carbonos nanoporosos por la alta formación de cadenas, y como vimos en el primer capítulo en las aplicaciones de estos materiales se requieren áreas superficiales grandes. Con esto en mente, usaremos alguna densidad que represente una porosidad menor al 50 % y la simularemos por algún método diferente a los empleados en esta tesis, hasta ahora.

2.5.5 MODELO TURBOESTRÁTICO MODIFICADO

El término turboestrático se refiere a capas de átomos de carbono, que en su forma más perfecta son las conocidas capas de grafeno, y en donde estas capas existen con algún paralelismo pero no en una secuencia ABABAB o ninguna otra secuencia; sino que se hace la suposición de que están aleatoriamente orientadas una respecto a la otra (para obtener mayor información sobre los diferentes tipos de secuencia de apilamiento en el grafito cristalino véase Romero (2007)). Algunos autores, como Marsh (2005), critican el uso del término turboestrático e incluso indican que debe evitarse, ya que tiene su origen en los primeros estudios de los materiales carbonáceos cuando no se tenía un conocimiento real de la estructura de todas las formas de carbono existentes y, en este sentido, servía para describir a todas las formas de carbono excepto al

grafito. En su lugar se prefiere hacer uso del término de carbones no-grafíticos para describir a las estructuras conformadas de planos hexagonales de átomos de carbono que carecen de orden cristalográfico en la dirección perpendicular a las láminas. Sin embargo, es un término que es ampliamente usado con una equivalencia de significado al término carbono no-grafítico y, en esta tesis, se usará el término turboestrático con esta equivalencia de significado.

Además hay que mencionar que el concepto turboestrático se complementa muy bien con la idea del modelo de rendija en la obtención de materiales nanoporosos. Entonces para generar nuestras estructuras nanoporosas de carbono, tomamos una estructura atómica base de grafito con densidad de 2.24 g/cm^3 , que contiene 4 átomos de carbono y la reproducimos cuatro veces a lo largo de las tres direcciones cristalográficas para recabar 256 átomos en una estructura atómica base a la que se le incrementa su volumen $V=2280.8 \text{ \AA}^3$ mediante el alargamiento de su arista en la dirección z hasta llegar a una longitud de 48 \AA y conseguir un nuevo volumen final de $V'=4024.9 \text{ \AA}^3$ y una nueva densidad de 1.27 g/cm^3 , sin cambiar distancias interatómicas en los planos. Este aumento de volumen representa una porosidad del 43.3 % comparado con la estructura original. La supercelda cristalina hexagonal resultante se sujeta a una dinámica molecular a cuatro diferentes temperaturas: 300, 1000, 1500 y 2000 K, durante 300 pasos con tiempo de paso de 3.9 fs. Los parámetros electrónicos son los mismos que los usados en el modelo de rendija modificado. En las figuras 2.29(a), 2.29(b), 2.29(c) y 2.29(d) se muestran las estructuras nanoporosas de carbono obtenidas sin ser sujetas a una optimización de la geometría, ya que se recrystalizaban cuando se sometían a este proceso de minimización de la energía. Esto debido a que la deformación en las láminas es tan sutil que cuando se busca el mínimo local de la estructura resulta ser el cristal elongado tanto en aristas como en distancias interatómicas, sucediendo esta reorganización como un posible efecto de la gran estabilidad de la estructura hexagonal del grafito, a pesar de que la estructura de inicio en el modelo turboestrático modificado sostiene un vacío casi equivalente al espesor de las láminas superior a la inferior. Esto sucede con las cuatro temperaturas arriba mencionadas, sin embargo veremos al final de esta sección que también se trabajó con temperaturas mayores a 2000 K, en las cuales el comportamiento fue muy distinto a lo aquí descrito.

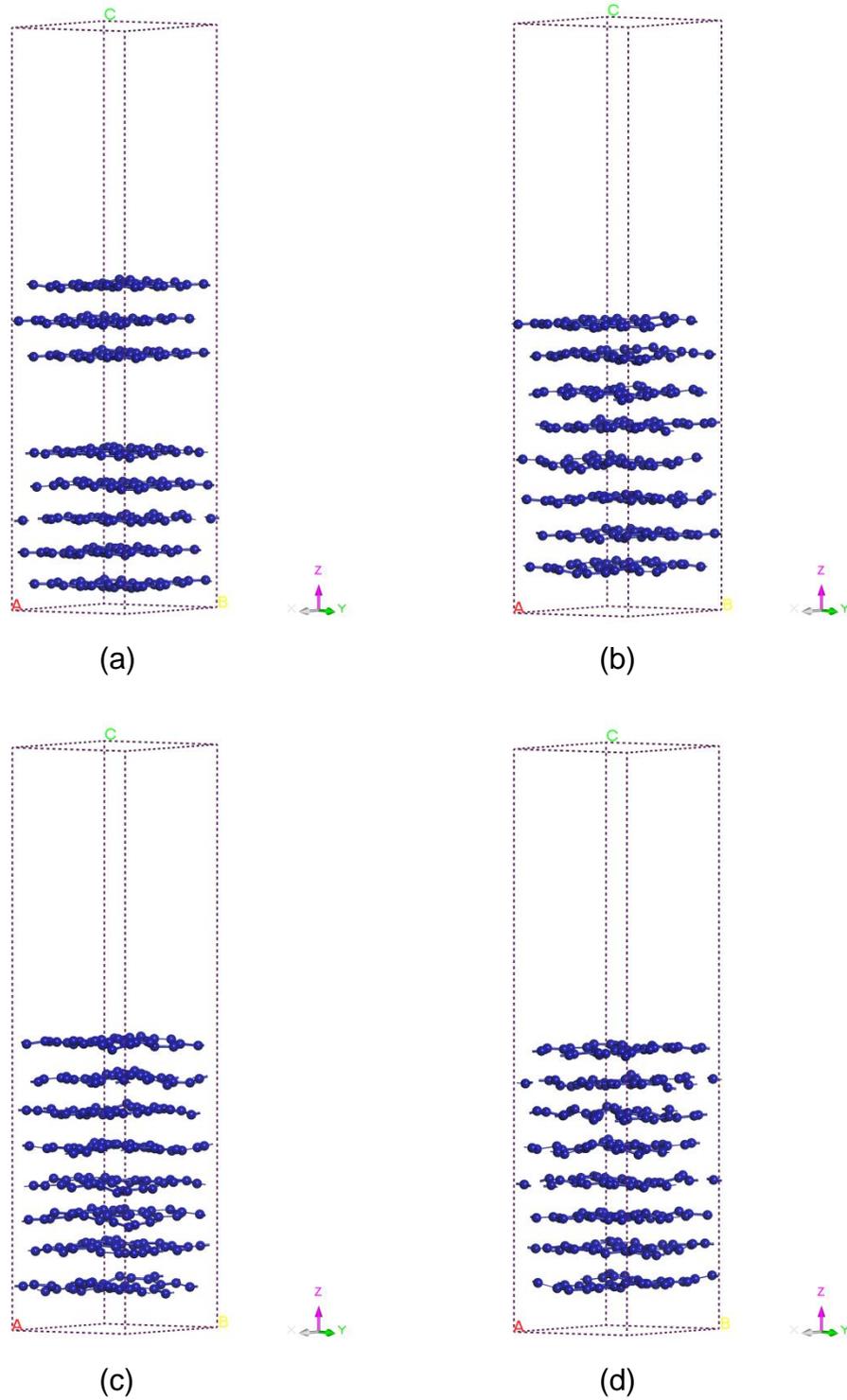


Figura 2.29. Estructuras con densidad de 1.27 g/cm^3 obtenidas de un proceso de dinámica molecular para temperaturas de simulación de: (a) 300 K (b) 1000 K, (c) 1500 K y (d) 2000 K.

Cuando las estructuras nanoporosas de la figura 2.29 se replican tres veces a lo largo de cada una de las direcciones cristalográficas se observa que se tienen poros tipo rendija como los de la figura 2.23(c) con placas de grafeno que van adquiriendo una cierta curvatura con el aumento de la temperatura.

En la figura 2.30 se presenta una comparación de las RDF bajo suavizado de Fourier de las muestras nanoporosas a 300, 1000, 1500 y 2000 K. Se distinguen más picos en las estructuras sometidas al modelo turboestrático modificado que en todos los modelos anteriores usados. En las cuatro RDF la posición del máximo del primer pico está en 1.45 Å, la posición para segundos vecinos tiene valor máximo de 2.45, pero en el caso de la temperatura más baja de 300 K existe una clara bimodalidad (u hombro pronunciado) en el valor de 2.95 Å que va desapareciendo con el aumento de la temperatura. En terceros vecinos también se observa una bimodalidad en la que sus máximos se encuentran en 3.75 y 4.25 Å, misma que también va desapareciendo con el aumento de la temperatura. El porcentaje de átomos enlazados a 0, 1, 2, 3 y 4 átomos vecinos es 0, 0, 0, 100 y 0 %, respectivamente, para las muestras de 300 y 1000 K; 0, 0, 0.78, 99.22 y 0 % para la muestra de 1500 K; y 0, 0.78, 4.69, 94.53 y 0 % para la muestra de 2000 K. Esto nos dice que con el aumento de la temperatura van rompiendo los enlaces en las hojas planas hexagonales provocando una curvatura en estas hojas. Los números de coordinación son (de menor a mayor temperatura): 3, 3, 2.99 y 2.93. Todos los resultados están de acuerdo con el número de coordinación para la estructura cristalina de grafito. Se esperaba esta cercanía ya que el número de átomos con triple coordinación está por arriba del 90% en las muestras.

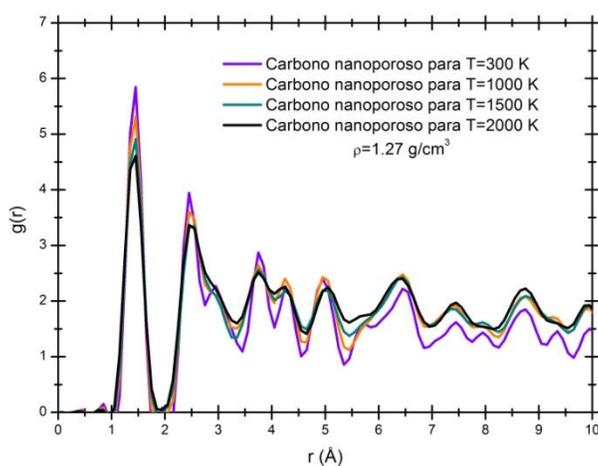


Figura 2.30. Comparación de las RDF para las estructuras con temperaturas de simulación de 300 K, 1000 K, 1500 K y 2000 K.

Los diagramas de energías totales finales de la figura 2.31(a) y el de energías de enlace de la figura 2.31(b) revelan que con el aumento de temperatura hay un aumento en los valores de la energía.

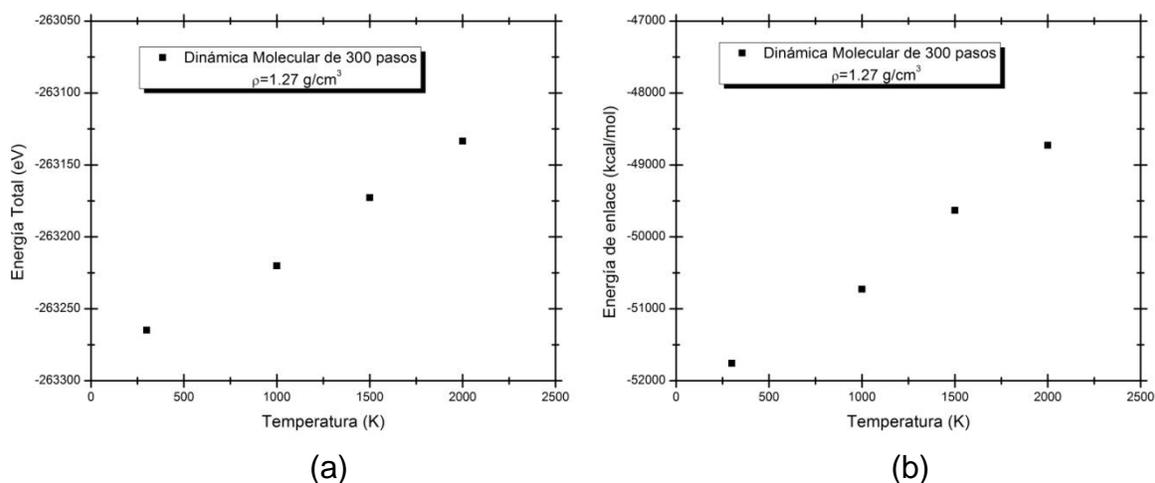


Figura 2.31. Energías (a) final total y (b) final de enlace como función de la temperatura para las estructuras nanoporosas tipo grafito con densidad de 1.27 g/cm^3 después de 300 pasos de simulación.

Finalmente, en las figuras 2.32(a), 2.32(b), 2.32(c) y 2.32(d) se comparan nuestros resultados de simulación (normalizados con el máximo de Aleshina *et al.* para un óptimo contraste) con las RDF experimentales de carbono nanoporoso de Petkov *et al.* (1999) para densidades de 1.38 y 1.72 g/cm^3 y con la RDF experimental de carbono nanoporoso de Aleshina *et al.* (2011) con densidad no reportada por los autores. Las muestras de Aleshina *et al.* se producen de carburo de silicio y se estudian con difracción de rayos X. La estructura de carbono nanoporoso de menor temperatura tiene una semejanza cualitativa mayor con la RDF experimental de Petkov *et al.* con densidad de 1.72 g/cm^3 , mientras que el carbono nanoporoso para la temperatura mayor tiene un espectro más semejante con la RDF de Aleshina *et al.* Sin embargo en ninguna de estas cuatro muestras se encuentra un parecido exacto con la muestra experimental de densidad de 1.38 g/cm^3 , es decir, la más cercana a la nuestra. Esto lo podemos atribuir a que en realidad la muestra de Petkov *et al.* se encuentra en un estado metaestable, lejos de un mínimo local de energía. Esta explicación surge de los estudios mismos que realicé con este modelo turboestrático modificado y que, a pesar de considerarlos incorrectos, presento más adelante en la figura 2.33.

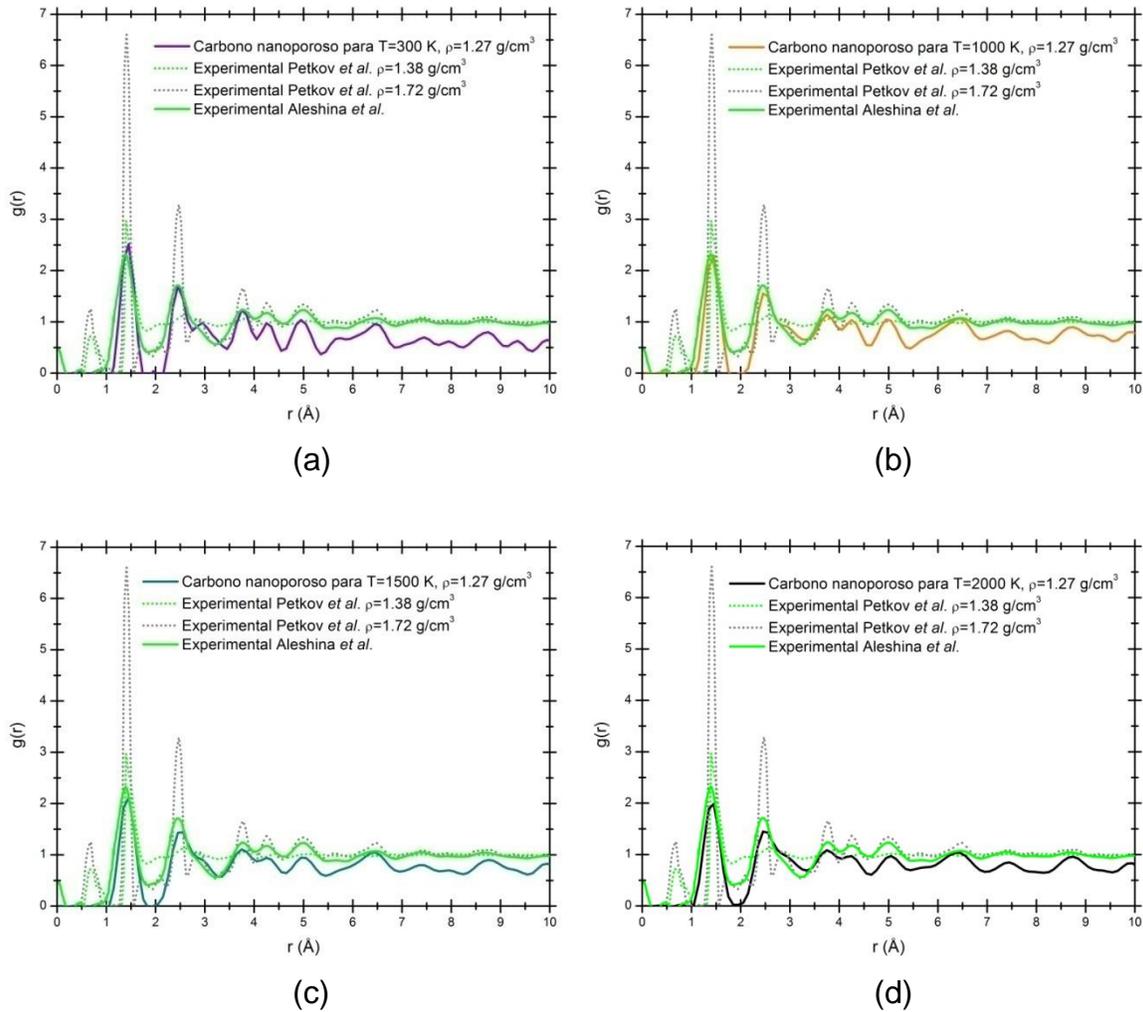


Figura 2.32. Comparación de nuestras $g(r)$ de las muestras nanoporosas de carbono con densidad de 1.27 g/cm³ y temperaturas de (a) 300 K, (b) 1000 K, (c) 1500 K y (d) 2000 K con las muestras experimentales para carbono nanoporoso de Petkov *et al.* y Aleshina *et al.*

Cuando se aumenta la temperatura más allá de los 2000 K, se observan explosiones como las que ocurrían en el método de desaleado bajo dinámica molecular, es decir, de la expulsión de átomos de carbono de la supercelda a distancias mayores que la mitad de los parámetros de celda. Conforme se incrementa la temperatura a 3000, 4000, 5000 y 6000 K, las explosiones son más dramáticas y la función de distribución radial se asemeja más a la RDF de Petkov a 1.38 g/cm³ (figura 2.33). En estas RDF de nuestras muestras de carbono nanoporoso se puede distinguir lo siguiente: 1) los picos a partir de los terceros vecinos se van aplanando y evolucionando; por tanto, se obtiene una RDF con

menor estructura; 2) el mínimo entre primeros y segundos vecinos comienza a desaparecer como si se tratase de un líquido; y 3) con el aumento de la temperatura, el pico alrededor de 0.85 Å se va haciendo más pronunciado, lo que podemos asociar a pares de átomos que se acercan tanto que, eventualmente, la proximidad ocasiona que se repelan dando origen a las llamadas explosiones. Al suceder estas explosiones, se obtienen muestras lejos de un mínimo local de energía, y los átomos expelidos no se encontrarán en una supercelda vecina, sino se tendrá que replicar la supercelda gran cantidad de veces en todas las direcciones cristalográficas para asegurar que formarán parte del conteo para mantener la misma densidad en la muestra de carbono nanoporoso.

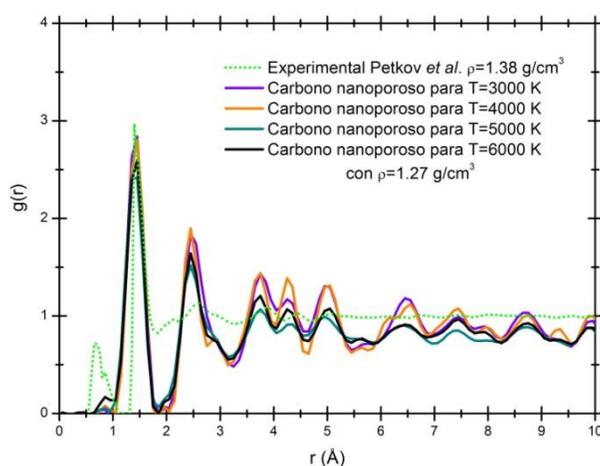


Figura 2.33. Comparación de nuestras $g(r)$ de las muestras nanoporosas de carbono con densidad de 1.27 g/cm^3 y temperaturas de 3000 K, 4000 K, 5000 K y 6000 K, con la muestra experimental para carbono nanoporoso de Petkov *et al.* de densidad 1.38 g/cm^3 .

A su vez, la muestra experimental de Petkov *et al.* (1999) con densidad de 1.38 g/cm^3 aparenta ser poco confiable para comparar, por ser el resultado de una suma de fallos como para considerarse una muestra representativa de carbono nanoporoso. A una temperatura de pirólisis relativamente baja ($400 \text{ }^\circ\text{C}$), el carbono nanoporoso generado tiene un ordenamiento atómico bastante desordenado tal que la extensión de las regiones curvadas o planas de hojas de grafeno son difícilmente observables y su extensión es solo de $5\text{-}6 \text{ \AA}$, además de que la densidad promedio del material es considerablemente menor que la del grafito. Dado que el número de coordinación es 1.9 ± 0.2 (como reportan Petkov *et al.* (1999)) y dado que los anillos aromáticos se presentan ocasionalmente en este

material, se puede pensar como un carbono nanoporoso conformado por un conjunto de cadenas cortas de átomos de carbono interconectadas. El contenido significativo de hidrógeno en la muestra también puede ser la causa de la estructura no plana, y los átomos de hidrógeno probablemente son aquellos que llenan los enlaces libres. Los segundos y terceros vecinos poco definidos en la función de distribución radial y el número de coordinación mucho más bajo claramente indican que los anillos aromáticos, si hay alguno, están altamente distorsionados y defectuosos en este material desordenado. La cantidad de átomos de hidrógeno sobrantes en la muestra puede sugerir que, en este caso, las porciones de hojas de grafeno son pequeñas y completadas con hidrógeno, en contraste con las muestras sintetizadas a temperaturas mayores, así lo explica Petkov *et al.* Esto es claro cuando se observa el pico a bajas distancias en su RDF en un valor alrededor de 0.7 Å, ya que la distancia de enlaces H–H es de 0.74 Å y la distancia de enlaces C–H es de 1.09 Å, ambos valores contenidos en dicho pico. El hecho de que el mínimo entre primeros y segundos vecino en Petkov *et al.* no baje a cero se intuye como la reminiscencia del estado de agregación original del poli-2-furanometanol que es líquido.

De todos los modelos aquí desarrollados para la generación de estructuras nanoporosas de carbono, consideramos que este último es el que tiene mayor concordancia con los resultados experimentales de Petkov *et al.* y Aleshina *et al.*, esto desde el punto de vista topológico y estructural. En el siguiente capítulo nos daremos a la tarea de investigar las propiedades electrónicas y vibracionales de los modelos expuestos en esta tesis, lo que permitirá reafirmar o desechar la suposición de que el modelo turboestrático modificado es el modelo que mejor describe a los carbonos nanoporosos.

3

Densidad de estados

Mucho trabajo de investigación se ha hecho en el campo para examinar las propiedades estructurales del carbono nanoporoso, pero poca atención se ha puesto para explorar las propiedades electrónicas y, aún menos, para estudiar las propiedades vibracionales. En el capítulo anterior se reportaron resultados relacionados con las propiedades estructurales estáticas como números de coordinación, posiciones del primer pico en la función de distribución radial y el porcentaje de átomos aislados, en moléculas, en cadenas, trigonal y tetraedralmente coordinados para estructuras nanoporosas tipo diamante y tipo grafito, generadas por una aproximación de dinámica molecular de primeros principios. Ahora en este capítulo se buscan los espectros de energía de las muestras generadas para obtener información sobre los niveles de energía con el fin de deducir sus propiedades electrónicas. También se realizarán cálculos dinámicos sobre los modelos generados para obtener la densidad de estados vibracionales, dado que la estructura de fonones está relacionada con las propiedades termodinámicas.

3.1 DENSIDAD DE ESTADOS ELECTRÓNICOS

El concepto de densidad de estados electrónicos (eDOS, por sus siglas en inglés *electronic Density of States*) describe en un sistema el número de estados por intervalo de energía, en aquellos niveles de energía disponibles para ser ocupados por electrones. En muchos textos, acertadamente señala Sutton (1993), la densidad de estados se aplica a todo un cristal, sobre todo porque consideran sólo cristales puros perfectos donde todos los sitios atómicos son equivalentes. No obstante, se puede generalizar la noción de densidad de estados al concepto de densidad de estados local, que aplica para un solo átomo y es tan válido para un material amorfo como para uno cristalino.

3.1.1 Bases teóricas

Por ejemplo, consideremos el caso de un anillo infinito de átomos idénticos, la densidad de estados total $D(E)$ simplemente es el número de átomos N por la densidad de estados $d(E)$ sobre un átomo. Lo mismo es válido para cristales perfectos bi y tridimensionales. Pero supóngase que se considera una cadena lineal semi-infinita, en este caso ya no se puede esperar que la densidad de estados sobre el átomo 1, 2, 3, ..., etc. sea la misma, aunque a su vez no podemos esperar que la densidad de estados sobre el átomo 1000 sea muy diferente a la de un átomo en un anillo infinito. Esta explicación en un cristal tridimensional es equivalente a decir que no se puede esperar que la densidad de estados de un átomo en la superficie sea la misma que la de un átomo en el bulto del cristal. De hablar en un comienzo de una densidad de estados por átomo, en el caso en que los sitios atómicos son todos equivalentes, se ha terminado por discutir una densidad de estados sobre un átomo donde los sitios atómicos ya no son equivalentes. La conclusión es que se puede asociar una densidad de estados con cada átomo, y que sitios atómicos no equivalentes tendrán diferentes densidades de estados. Aquí se está usando el concepto de densidad de estados local, $d(E)$, en contraposición con la densidad de estados total $D(E)$ para todo el sistema. Lo que se está diciendo es que la densidad de estados local varía con el ambiente atómico local.

Para una cadena lineal semi-infinita considérese un estado propio $|\Psi_k\rangle$ que está expresado como un conjunto de bases ortonormales de estados atómicos $|a\rangle$, con coeficientes de expansión $\langle a|\Psi_k\rangle$

$$|\Psi_k\rangle = \sum_a \langle a|\Psi_k\rangle |a\rangle \quad (3.1.1)$$

Todos los átomos para los cuales el coeficiente de expansión $\langle a|\Psi_k\rangle$ no es cero contribuyen a este estado propio. Para estos estados propios la probabilidad de encontrar un electrón en el estado base particular $|n\rangle$ es $|\langle n|\Psi_k\rangle|^2$ como un factor de peso a la contribución de la densidad de estados total, $D(E)$, del estado propio $|\Psi_k\rangle$ en el sitio n . Sea E_k la energía de este estado propio. Si existe más de un estado propio con energía $E = E_k$ se deben sumar los pesos $|\langle n|\Psi_k\rangle|^2$ de todos ellos para obtener el factor de peso total en la energía E para la densidad de estados local para el estado base $|n\rangle$. La densidad de estados total $D(E)$ es en realidad un contador. El número total, $S(E)$, de estados hasta la energía E se obtiene de contar el número de estados propios con energías menores que E . La contribución del estado propio $|\Psi_k\rangle$ al número total de estados hasta la energía E es cero, al menos que $E \geq E_k$ con lo cual la contribución es uno.

Lo que se puede observar es que $S(E)$ y $D(E)$ son realmente funciones discontinuas, pero se les puede entender mejor al aproximarlas por una función continua más familiar y entonces tomar el límite en que las aproximaciones tienden a cero. Como ejemplo considere la siguiente aproximación a la contribución a $D(E)$ del estado propio con energía E_k

$$f(E - E_k) = \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + (E - E_k)^2}. \quad (3.1.2)$$

Esta función continua es una lorentziana centrada en $E = E_k$ con un ancho ε . Si esta aproximación es buena se tiene un valor de 1 cuando se integra $f(E - E_k)$ desde $E = -\infty$ a $E = +\infty$ para que el estado aporte uno al número total S de estados en el sistema. De hecho se hace, para cualquier valor finito ε

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + (E - E_k)^2} dE = \frac{1}{\pi} \left[\tan^{-1} \left(\frac{E - E_k}{\varepsilon} \right) \right]_{E=-\infty}^{E=+\infty} = 1. \quad (3.1.3)$$

Conforme el ancho de ε de la lorentziana se aproxima a cero su altura tiende a infinito y la integral de $f(E - E_k)$ a través de cualquier intervalo pequeño de energías centrado en E_k tiende a 1. De este modo $f(E - E_k)$ se convierte en una mejor aproximación para la contribución del estado en $E = E_k$ a la densidad de estados. En el límite en que ε tiende a cero se obtiene una descripción exacta de esta contribución. La función que obtenemos al tomar el límite es una función delta

$$\delta(E - E_k) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + (E - E_k)^2}. \quad (3.1.4)$$

Esta función es cero excepto en $E = E_k$ cuando es infinito, y ésta tiene la importante propiedad de que su integral sobre cualquier intervalo de energías, que incluya $E = E_k$, es 1. La conclusión a la que se ha llegado es que la contribución del estado propio en $E = E_k$ a la densidad de estados total es $\delta(E - E_k)$ y por lo tanto $D(E)$ se puede expresar como

$$D(E) = \sum_{\text{todo } E_k} \delta(E - E_k). \quad (3.1.5)$$

En el límite de un sistema infinito, donde el número de estados propios se hace infinito y el intervalo entre contribuciones a $D(E)$ de funciones delta sucesivas se vuelve infinitesimalmente pequeño, $D(E)$ se vuelve una función suave, continua.

Pero es aún útil tener en mente que es en realidad un conjunto de funciones delta que están tan estrechamente juntas que no se les puede resolver.

Ahora se puede escribir una expresión para la densidad de estados local, $d_n(E)$, asociadas con el estado base $|n\rangle$ en la energía E . Cada contribución $\delta(E - E_k)$ a la densidad de estados total debe estar pesada por el factor $|\langle n|\Psi_k\rangle|^2$ y así se obtiene la siguiente expresión

$$d_n(E) = \sum_{\text{todo } E_k} |\langle n|\Psi_k\rangle|^2 \delta(E - E_k) \quad (3.1.6)$$

La densidad de estados total se recupera simplemente al sumar todas las densidades de estados locales

$$D(E) = \sum_{\text{todo } E_k} d_n(E) = \sum_{\text{todo } E_k} \delta(E - E_k), \quad (3.1.7)$$

donde se ha usado la condición de normalización de los valores propios

$$\sum_{\text{todo } E_k} |\langle n|\Psi_k\rangle|^2 = 1. \quad (3.1.8)$$

3.1.2 Resultados para los carbonos nanoporosos modelados

Las muestras generadas se usaron para obtener la densidad de estados electrónicos (eDOS por sus siglas en inglés, *electronic Density of States*) total –al sumar sobre todas las bandas– por medio de cálculos de energía *single point* en el código DMol³ de la paquetería de programas de *Materials Studio* (MS, 2005). El número de estados electrónicos en un intervalo de energía, se obtiene al usar un esquema de interpolación lineal simplificado desarrollado por Ackland (1998). Este método se basa en la interpolación lineal en paralelepípedos formados por los puntos del conjunto Monkhorst-Pack, seguido por el muestreo en histograma del conjunto resultante de las energías de banda. Además del cálculo de la eDOS total, *Materials Studio* calcula también la densidad de estados parcial, lo que resulta ser una herramienta útil para el análisis semicualitativo de la estructura electrónica. A diferencia de la densidad de estados local, la cual indica qué átomos en el sistema aportan estados electrónicos a diversas partes del espectro de energía, en la densidad de estados parcial se restringen aún más estos resultados al determinar las aportaciones en función del momento angular de los estados.

Resulta conveniente tener conocimiento de si los principales picos de la eDOS son de carácter s , p o d . Los cálculos de las eDOS parciales se basan en análisis de población de Mulliken, que hace posible el cálculo de la aportación de cada banda de energía a un determinado orbital atómico. La suma de estas contribuciones sobre todas las bandas produce una eDOS que en DMol³ permite seleccionar el tipo orbital requerido.

Como punto de partida, en la figura 3.1 se muestra la densidad de estados totales y parciales (orbitales atómicos s y p) obtenidas con DMol³ tanto para la estructura nanoporosa tipo diamante como para la estructura nanoporosa tipo grafito después de ser llevadas a un mínimo de energía, ambas generadas computacionalmente por el *método de expansión de red* y sometidas a una dinámica molecular a 1000 K y con una densidad de 1.38 g/cm³. Las energías se grafican respecto al nivel de Fermi E_F . En la banda de valencia se observa en ambas muestras que en el intervalo de -20 a -14 eV la mayor aportación a la eDOS total viene de la banda s . Para energías mayores, la contribución p se vuelve importante y muestra un pico alto centrado alrededor de -6 eV, ésta es la banda p . Se puede ver que en el caso de la estructura nanoporosa tipo grafito el pico en la banda p es mucho más prominente que el pico de la banda s ; esto es, el pico p tiene casi el doble de la altura del pico s debido a la presencia de una mayor cantidad de orbitales puros p relacionados a la hibridación sp^2 en esta supercelda. Otra característica interesante por señalar es el valor elevado que tiene la eDOS en el nivel de Fermi, lo que nos permite especular que la mayoría de estados alrededor de E_F son enlaces sueltos, del tipo π para la supercelda tipo grafito y enlaces libres para la supercelda tipo diamante.

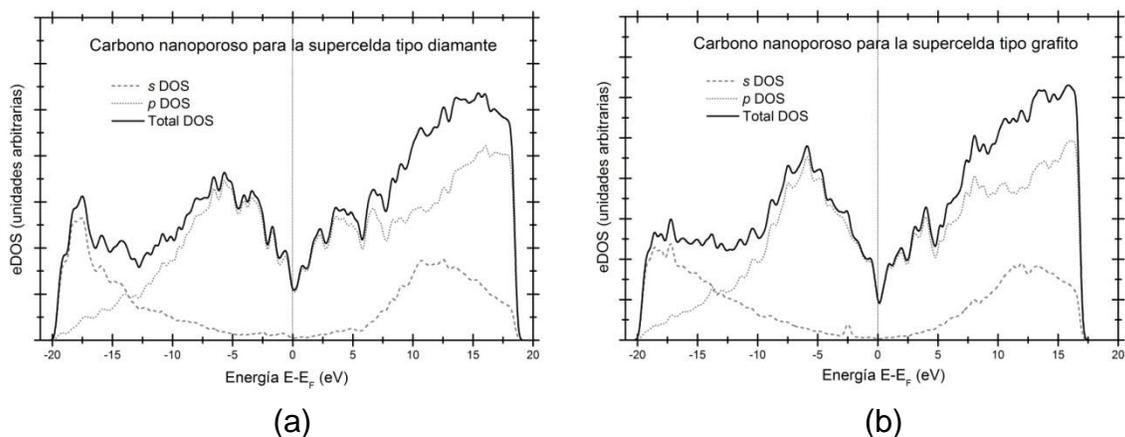


Figura 3.1. eDOS total y parciales obtenidas para nuestras estructuras nanoporosas (a) tipo diamante y (b) tipo grafito, ambas de densidad 1.38 g/cm³.

La figura 3.2 compara la eDOS total para las estructuras nanoporosas tipo diamante y tipo grafito con la eDOS teórica calculada por Galli *et al.* (1989) usando métodos de dinámica molecular *ab initio* para obtener carbono amorfo con una densidad de 2.00 g/cm^3 y con la eDOS teórica calculada por López *et al.* (2011) usando funcionales de la densidad de primeros principios para carbono derivado de carburos (CDC por sus siglas en inglés *carbide derived carbon*), un tipo de carbono nanoporoso, con una densidad de 0.77 g/cm^3 . Se debe mencionar que con el fin de realizar una correcta comparación se normalizaron todas las curvas a uno. Nuestras dos estructuras porosas amorfas aquí modeladas son sistemas que carecen de brecha energética, lo cual indica que existe una mayor presencia de enlaces π , pero de igual forma como sucede en la fase amorfa del carbono, nuestros modelos presentan una mezcla de sitios de enlace π y σ , y exhiben una densidad de estados electrónica diferente de cero en el nivel de Fermi. Ambos carbonos nanoporosos tienen forma similar en la banda de valencia, así como en la banda de conducción.

Una comparación con el carbono amorfo a temperatura ambiente con densidad de 2.00 g/cm^3 de Galli *et al.* evidencia que en su corrida de dinámica molecular con 54 átomos de carbono la banda s obtenida tiene más estructura que la nuestra. En nuestros carbonos nanoporosos se distingue en la banda de conducción un pico agudo π^* (con máximo en cerca de 4 eV por arriba del nivel de Fermi) y un pico más ancho σ^* enseguida del pico π^* , como en los cálculos de Galli *et al.* Cuando nuestros resultados se comparan con la curva eDOS dependiente del espín de López *et al.*, obtenida de cálculos DFT para una celda reducida que contiene 256 átomos de la muestra original CDC con 62500 átomos, existe una buena similitud en la parte de la banda de valencia, en especial con la estructura nanoporosa tipo grafito. Esto se puede deber al hecho de que su estructura nanoporosa muestra paredes porosas tipo grafito interconectadas. En la banda de conducción de López *et al.* se observa una zona con dos picos en el intervalo de 0 a 2.5 eV que también se presenta en nuestras muestras de carbono nanoporoso. No obstante hay que tener en cuenta que los resultados de los estados excitados en DFT no son fiables debido a la dificultad de garantizar la ortogonalidad de las funciones de onda "excitadas" con respecto a las funciones de onda del estado base.

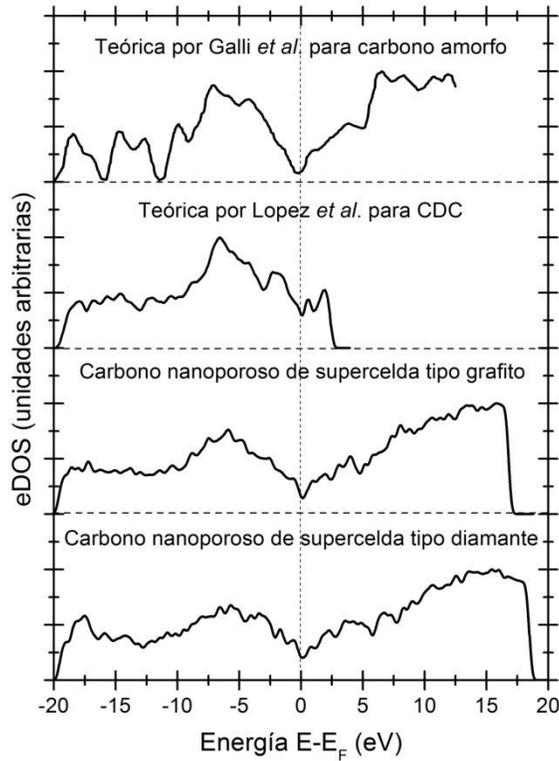


Figura 3.2. eDOS normalizadas para nuestros carbonos nanoporosos comparados con los resultados teóricos de López *et al.* y Galli *et al.*

También se muestran las eDOS de la supercelda cristalina de diamante con 216 átomos y la supercelda cristalina de grafito con 256 átomos en la figura 3.3, ambas calculadas con DMol³, y se contrastan con las eDOS disponibles en la literatura, tanto teóricas como experimentales. Se advierte que existe una similitud en la forma de nuestra curva eDOS con los resultados teórico y experimental en la literatura para el diamante cristalino si se realiza un corrimiento de la energía, ya que el nivel de energía de Fermi en nuestros cálculos se fija en el tope de la banda de valencia. Nuestra supercelda cristalina de grafito se compara satisfactoriamente, desde el punto de vista cualitativo, con la eDOS teórica de Robertson y O'Reilly (1987), pero no tan bien con la experimental conjunta de Wesner *et al.* (1983) y Fink *et al.* (1983). La discrepancia se puede deber al hecho de que el experimento representa los resultados de sólo una de las capas en la estructura del grafito.

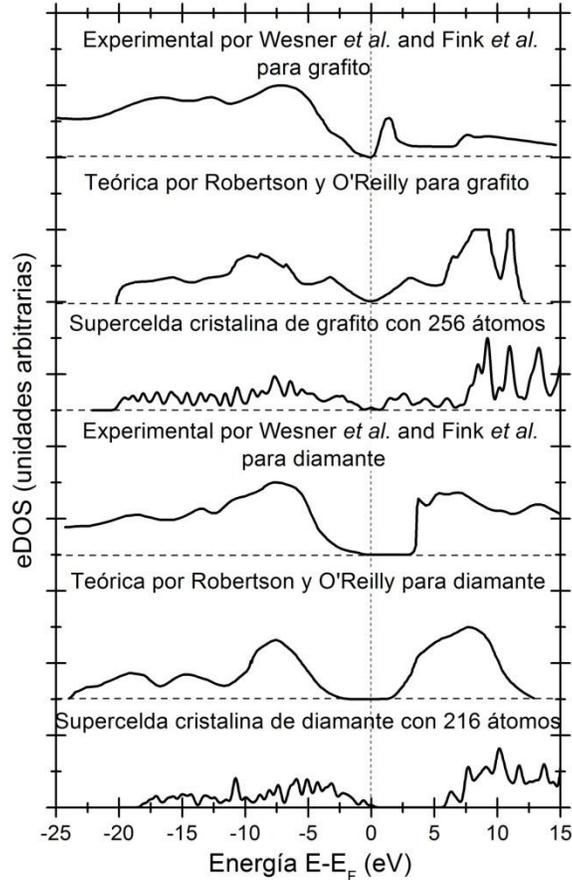


Figura 3.3. Las eDOS normalizadas de nuestras superceldas cristalinas de diamante y grafito contrastadas con los resultados teóricos de Robertson y O'Reilly y con los resultados experimentales de Wesner *et al.* y Fink *et al.*

Como es bien sabido, la versatilidad de los materiales de carbono recae en la multiplicidad de tipos de enlace que el carbono atómico desarrolla (Romero (2007)); el tipo sp^2 es específico a la forma alotrópica del carbono en el grafito, mientras el tipo sp^3 es característico del carbono tetraedral en forma de diamante. La eDOS calculada para el diamante cristalino presenta una brecha grande de ≈ 5 eV, como era de esperar, puesto que el enlace σ es responsable de la estructura de diamante que da lugar a esta brecha de energía. De acuerdo con los resultados experimentales, la intensidad relativa de excitación electrónica del estado base $1s$ al estado π^* disminuye con el incremento de la fracción sp^3 , explica Koivusaari *et al.* (1999). La eDOS para el grafito cristalino muestra que con la aparición de enlaces π se cierra la brecha energética, convirtiendo al grafito en un semimetal con prácticamente una brecha de 0 eV.

Ahora es de interés ver el efecto de la temperatura en las muestras nanoporosas de carbono. A las estructuras con densidad de 1.38 g/cm^3 obtenidas por el método de rendija modificado y temperaturas de simulación de 200 y 700 K, se les calcula la densidad de estados electrónicos totales y parciales después de aplicar una optimización de la geometría, figura 3.4. Al igual que en la muestra nanoporosa tipo grafito generada a 1000 K se encuentra en la banda de valencia una contribución principal de la banda s a la eDOS total en un intervalo de -21 a -12.5 eV , además de que el pico más alto de la banda de valencia a -6 eV corresponde al pico mayor de la banda p . Los orbitales puros p tienen mayor presencia en ambas estructuras y alrededor del nivel de Fermi hay un mínimo por arriba del cero, lo que parece indicar presencia de enlaces sueltos tipo π . Nuestros sistemas carecen de brecha energética, dada la presencia significativa de enlaces π .

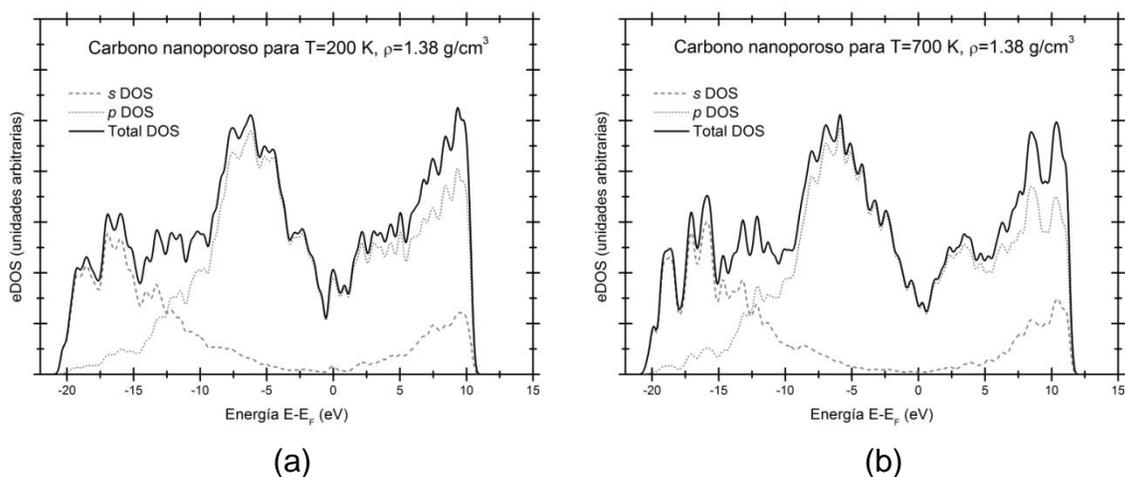


Figura 3.4. Densidad de estados electrónicos total y parciales obtenidos para carbonos nanoporosos con densidad de 1.38 g/cm^3 y temperaturas de simulación de (a) 200 K y (b) 700 K.

Cuando se comparan las estructuras nanoporosas entre ellas a las diferentes temperaturas, y entre las curvas teóricas eDOS para carbono amorfo con densidad de 2.00 g/cm^3 de Galli *et al.* y para carbono nanoporoso CDC con una densidad de 0.77 g/cm^3 , figura 3.5, se observa lo siguiente: 1) la banda s tiene más estructura en los carbonos nanoporosos a 200 K y 700 K que en el de 1000 K, siendo estas dos primeras más semejantes a la estructura del carbono amorfo; 2) el carbono nanoporoso a 1000 K cualitativamente está más acorde al CDC de López *et al.*, a pesar de que casi tiene el doble de densidad; 3) con el aumento de

la temperatura en la banda de conducción se va formando un pico alrededor de los 4 eV correspondiente al estado excitado π^* y se va distinguiendo una clara separación con el estado excitado σ^* .

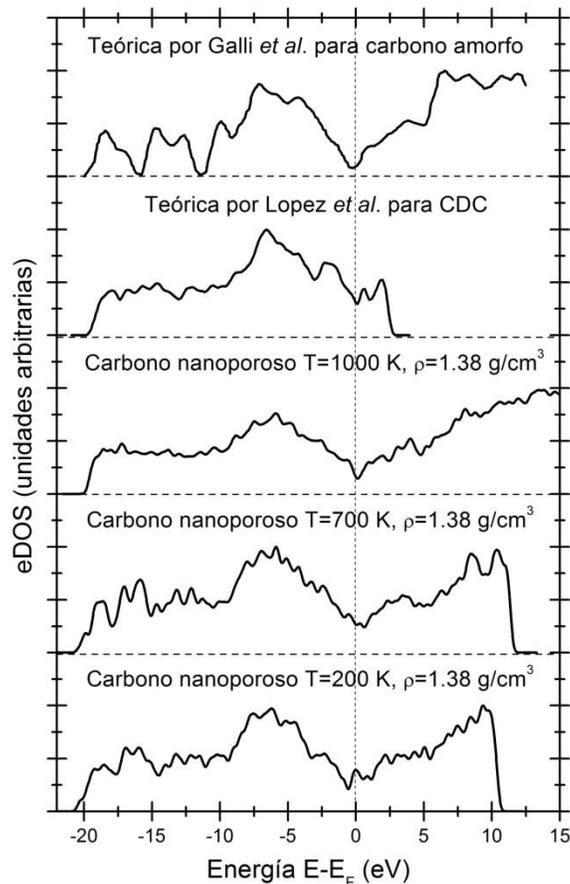


Figura 3.5. Comparación de las eDOS normalizadas para los carbonos nanoporosos obtenidos a temperaturas de simulación de 200, 700 y 1000 K con resultados teóricos de López *et al.* y Galli *et al.*

Al explorar los efectos de la densidad sobre las estructuras nanoporosos obtenidas del *modelo de rendija modificado* y de optimizaciones de la geometría se encuentra que las curvas de las bandas *s* y *p* se intersecan en la parte de la banda de valencia alrededor de -12.5 eV para las densidades de 1.12 (50 % de porosidad) y 1.68 g/cm³ (25 % de porosidad), ver en la figura 3.6. La muestra de mayor densidad tiene una banda *s* con notable estructura en los extremos exteriores de las bandas de valencia y conducción, tanto que en la parte central (en la vecindad del nivel de Fermi) no tiene ninguna contribución a la densidad de

estados total, pero que con la disminución de la densidad se va haciendo presente. Dada la gran cantidad de orbitales puros p existentes en nuestros carbonos porosos con densidad de 1.12 y 1.68 g/cm^3 se tienen hibridaciones sp^2 que cierran la brecha energética. El carbono nanoporoso con densidad de 1.12 g/cm^3 tiene un valor por arriba del cero en el nivel de Fermi, en analogía con la muestra antes estudiada con densidad de 1.38 g/cm^3 , indicando presencia de enlaces sueltos alrededor de la energía de Fermi. Para la muestra con densidad de 0.56 g/cm^3 los cálculos no arrojaron eDOS parciales, lo cual se puede asociar al hecho de ser una estructura conformada principalmente por cadenas de carbonos y átomos aislados y, a su vez es un sistema que carece de brecha energética producto de las propiedades geométricas globales de la estructura.

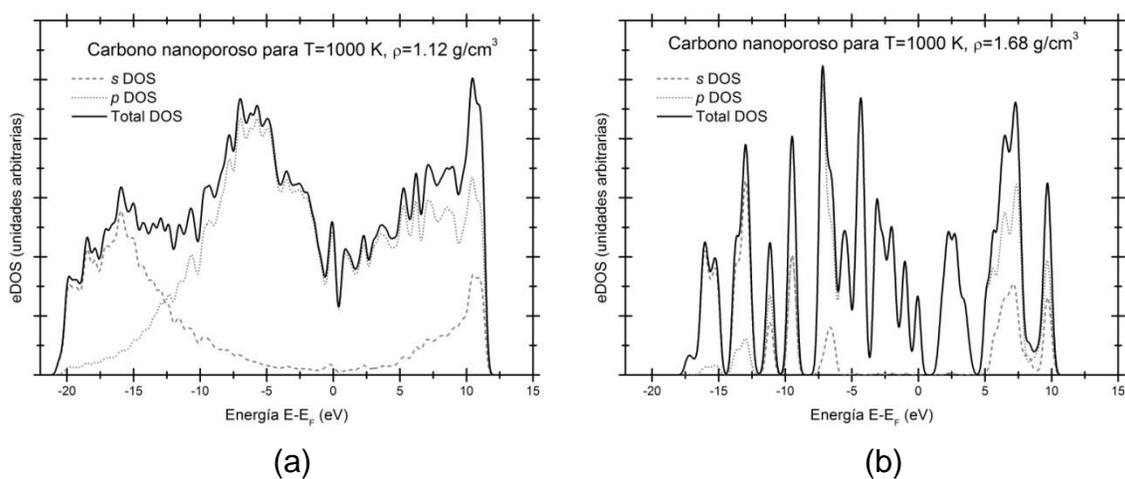


Figura 3.6. Densidad de estados electrónicos total y parciales obtenidos para carbonos nanoporosos con temperatura de simulación de 1000 K y densidad de (a) 1.12 g/cm^3 (50 % de porosidad) y (b) 1.68 g/cm^3 (25 % de porosidad).

Si se cotejan nuestras curvas eDOS de las tres distintas densidades para estructuras nanoporosas tipo grafito a $T=1000 \text{ K}$ con nuestra eDOS teórica del grafito, con la eDOS teórica de carbono amorfo por Galli *et al.* y con la eDOS teórica de carbono nanoporoso CDC por López *et al.*, figura 3.7, se observa que la de mayor densidad (o menor porosidad) tiene mayor similitud con la densidad de estados electrónicos para el grafito cristalino, mientras que la de densidad y porosidad intermedia tiene mayor semejanza con el carbono nanoporoso CDC, y finalmente la de menor densidad (mayor porosidad) tiene una apariencia más próxima al carbono amorfo, al menos en la banda de valencia. En cuanto a la variación de la densidad en las estructuras nanoporosas se nota que con el

incremento de la densidad hay una tendencia del número de estados π^* a desaparecer, es decir, los estados que se encuentran en la base de la banda de conducción se desvanecen progresivamente.

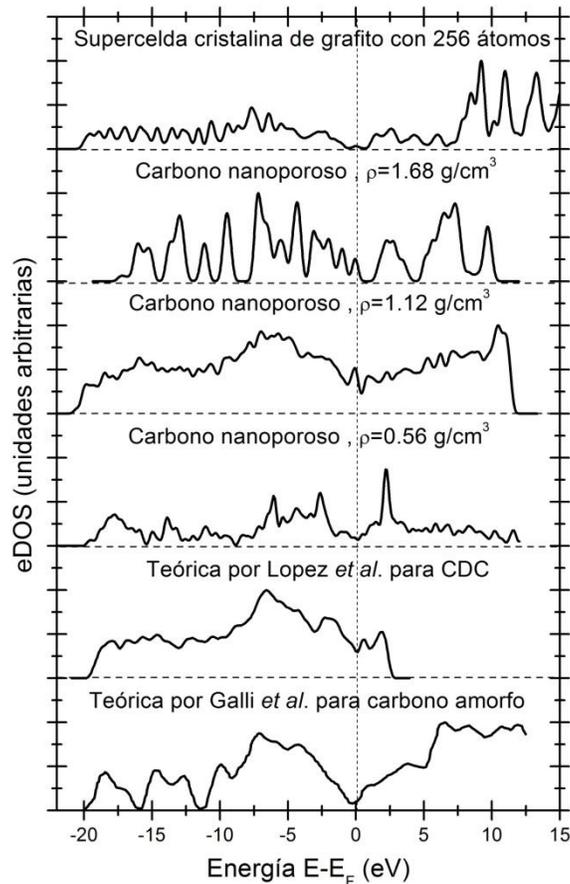


Figura 3.7. Comparación de nuestras eDOS normalizadas para los carbonos nanoporosos obtenidos a densidades de 0.56, 1.12 y 1.68 g/cm^3 con los resultados teóricos de López *et al.*, de Galli *et al.* y nuestra eDOS teórica para grafito cristalino a $T=1000 \text{ K}$.

A continuación, en la figura 3.8, se muestran las curvas de la densidad de estados electrónicos para muestras con dos densidades diferentes obtenidas por el *método de desaleado*. Se puede observar que ambas eDOS tienen propiedades electrónicas similares a las dos primeras tratadas en esta sección. La mayor aportación de la banda s en la banda de valencia se da en el intervalo que va desde -21 a -12.5 eV, en la misma banda de valencia el pico más alto centrado alrededor de -5.5 eV es resultado de la contribución máxima de la banda p ,

aunque en este caso la diferencia de alturas en picos máximos de las bandas s y p no es tan drástica. La cantidad de orbitales puros p presente señala que existen hibridaciones sp^2 , dando origen a estados π que están débilmente ligados y cercanos al nivel de Fermi tanto en la banda de valencia como en la de conducción, por lo que tenemos sistemas que no muestran una brecha energética.

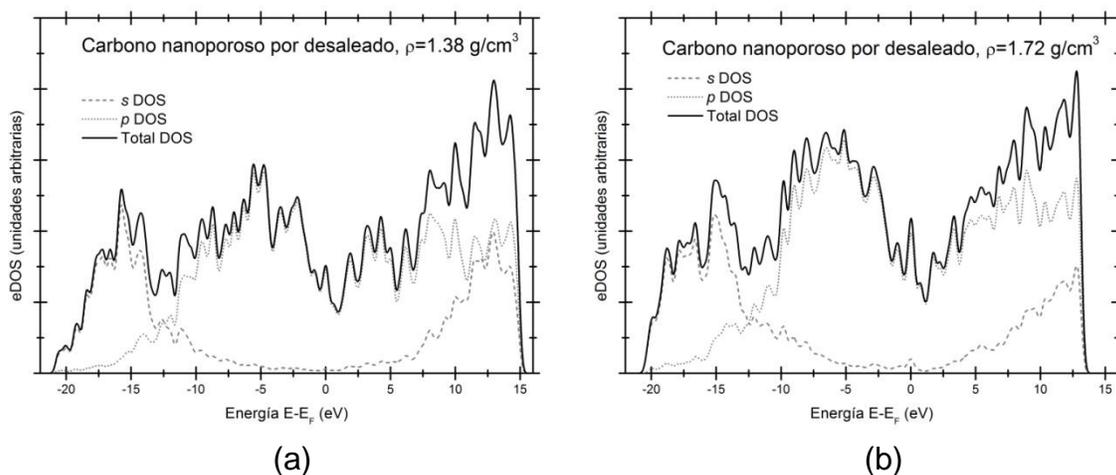


Figura 3.8. eDOS total y parciales para carbonos nanoporosos obtenidos por el método de desaleado para densidades de (a) 1.38 g/cm^3 y (b) 1.72 g/cm^3 .

En tanto, cuando se contraponen las densidades de estados electrónicos de estas dos estructuras nanoporosas con los resultados teóricos de carbono amorfo de Galli *et al.* y de carbono nanoporoso CDC de López *et al.* en la figura 3.9, se percibe que tienen características intermedias entre la curva nanoporosa y la curva amorfa. En la banda de conducción es más evidente la separación de los picos π^* y σ^* en la muestra de menor densidad, entretanto en la de mayor densidad no es claramente perceptible; en congruencia con lo dicho anteriormente, el número de estados π^* decrece conforme la densidad se incrementa. Es de mencionar que la discrepancia evidente entre las curvas de la muestra de densidad 1.68 g/cm^3 obtenida por el método de expansión de red y la muestra desaleada de densidad 1.72 g/cm^3 , a pesar de ser densidades muy cercanas, recae en el hecho de la reorganización al “cristal” expandido sufrida por la estructura cuando se somete al proceso de minimización de la energía en el modelo de expansión de red, mientras que con el método de desaleado las vacancias promueven el desorden en las posiciones de los átomos con la optimización de la geometría.

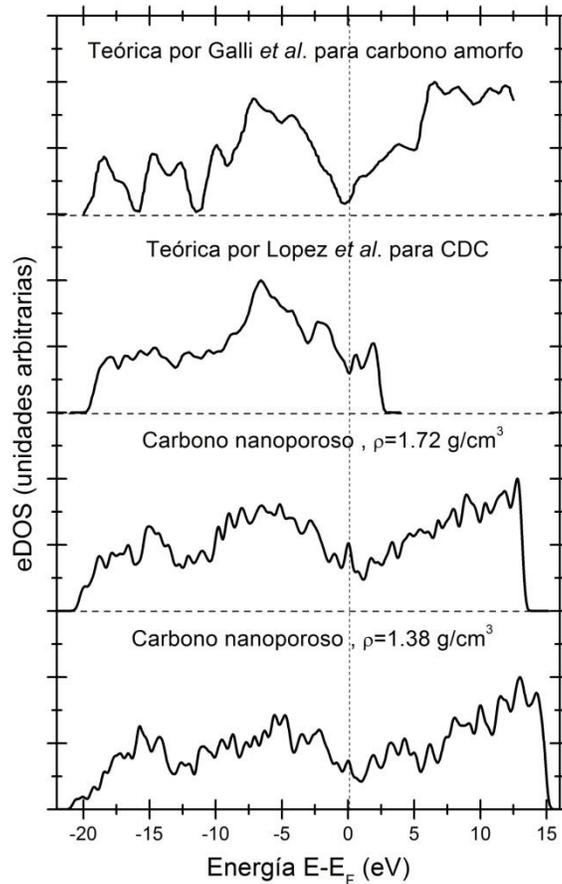


Figura 3.9. Las eDOS normalizadas de López *et al.* y Galli *et al.* contrastadas con nuestros sistemas desaleados con densidades de 1.38 g/cm^3 y 1.72 g/cm^3 .

Finalmente se analizan las eDOS de las estructuras nanoporosas con densidad de 1.27 g/cm^3 generadas según el *modelo turboestrático modificado* a cuatro diferentes temperaturas de simulación, figura 3.10. A todas las temperaturas en las curvas de densidad de estados electrónicos hay un mínimo en la banda de valencia alrededor de -12 eV , que corresponde a un punto donde se intersecan las bandas s y p y un punto donde se exhibe un valle que con el aumento de la temperatura se va cerrando en el eje de las abscisas y elevando en el eje de las ordenadas, tal como ocurre en el nivel de Fermi. La banda s también presenta un llano en torno al nivel de Fermi que con el incremento de la temperatura disminuye su extensión y contribuye más a la densidad de estados total. Se tienen sistemas con hibridaciones sp^2 que cierran la brecha energética y, más aún, con la creciente elevación de temperatura se generan enlaces sueltos π alrededor de E_F por la aparición de cadenas (consistente con la proporción de

átomos linealmente coordinados reportada en el capítulo 2 para estos sistemas), y por tanto, de una mayor cantidad de enlaces π en las muestras de temperatura más alta.

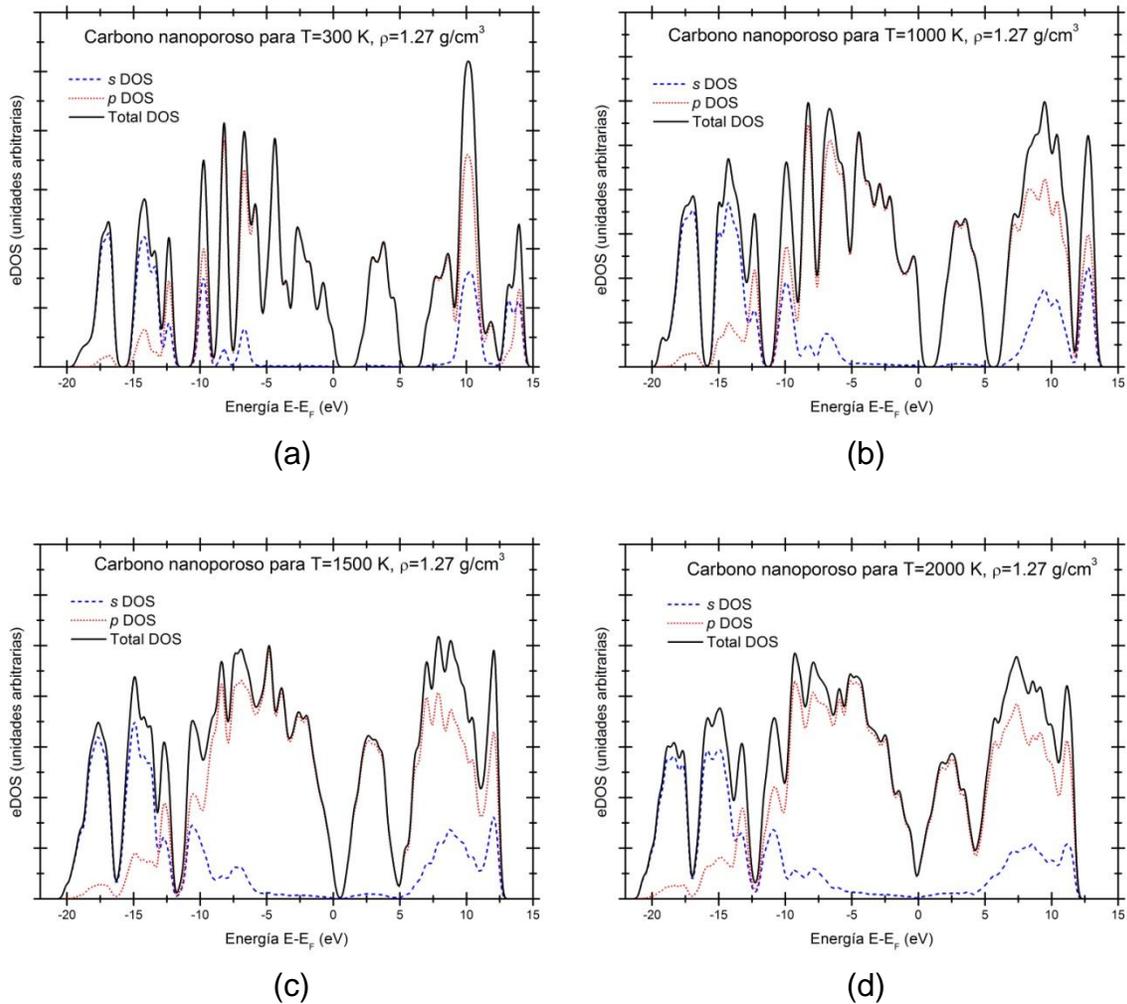


Figura 3.10. Densidad de estados electrónicos total y parciales obtenidos para carbonos nanoporosos con densidad de 1.27 g/cm^3 y temperaturas de simulación de (a) 300 K, (b) 1000 K, (c) 1500 K y (d) 2000 K.

En la figura 3.11 se advierte que a bajas temperaturas hay una similitud con el estado cristalino del grafito y que, al ir creciendo, evoluciona hacia un estado amorfo. La estructura nanoporosa con mayor temperatura se compara favorablemente con el carbono amorfo de Galli *et al.* tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción.

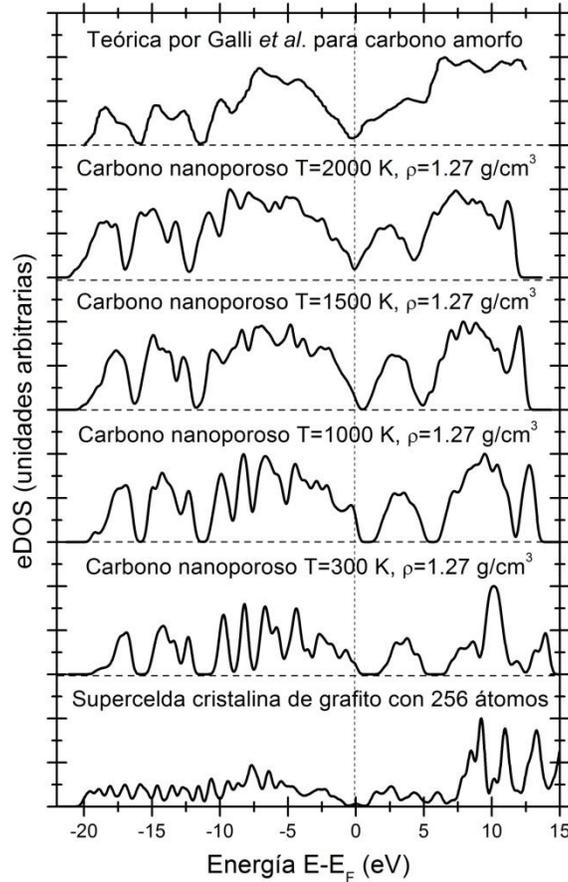


Figura 3.11. Las eDOS normalizadas de nuestros carbonos nanoporosos con densidad de 1.27 g/cm^3 generados a temperaturas de 300, 1000, 1500 y 2000 K contrastados con la eDOS teórica de Galli *et al.* y nuestra eDOS teórica para grafito cristalino.

Del análisis efectuado a todas las estructuras se puede detectar que lo que sucede alrededor del nivel de Fermi depende principalmente de la concentración y disposición de los estados π y, de forma secundaria, de otros factores. También en el nivel de Fermi se pueden encontrar estados electrónicos que, dependiendo de la localización, pueden ser móviles. Una observación más nos lleva a plantear que para las estructuras nanoporosas de carbono a las temperaturas más altas aquí reportadas, y densidades cercanas al 50% de la porosidad del material, se obtienen sistemas carentes de brechas energéticas en la banda.

3.2 DENSIDAD DE ESTADOS VIBRACIONALES

Se ha logrado un alto nivel de comprensión de las propiedades y el comportamiento de los sólidos sin haber prestado atención al movimiento de los átomos en los sólidos, no obstante, hay una serie de interrogantes que no se pueden abordar sin considerar la dinámica, esto incluye gran parte del área de la termodinámica.

3.2.1 Bases teóricas

En la representación clásica, explica Srivastava (1990), con la aproximación armónica, los átomos (digamos, N en número) de un cristal se visualizan como que están unidos por resortes armónicos, y la dinámica del cristal se analiza en términos de una combinación lineal de $3N$ modos normales de vibración. Un modo normal de vibración se expresa como una onda viajera de la forma $A \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$, donde \vec{q} muestra la dirección de propagación de la onda, ω es la frecuencia circular de la onda y A es la amplitud de vibración. Las energías de los modos normales de un cristal están cuantizadas: para el q -ésimo modo las energías son $(n_{\vec{k}} + 1/2) \hbar \omega(\vec{k})$, $n_{\vec{k}} = 0, 1, 2, \dots$. El cuanto de energía $\hbar \omega(\vec{k})$ está asociado con una excitación elemental llamada fonón. Así un fonón es un cuanto de energía de vibración del cristal. El concepto de fonón es similar al de un fotón el cual es un cuanto de energía en un campo electromagnético. Claro que en la aproximación armónica se tiene la representación física de fonones no interactuantes en un cristal. Como el concepto de fonón se origina del movimiento relativo de los átomos, más que del movimiento de sus centros de masa, un fonón en un cristal no tiene momento. Sin embargo, para fines prácticos se asigna un momento $\hbar \vec{k}$ a un fonón en el k -ésimo modo. Por esta razón un fonón se describe como una cuasipartícula.

Según la aproximación armónica, y como lo escribe Dove (2003), en principio, si $u_{j,\alpha}$ describe una componente del vector de desplazamiento ($\alpha = x, y, z$) del átomo etiquetado como j desde su posición de equilibrio, la energía puede expresarse como una expansión de Taylor:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,j' \\ \alpha,\alpha'}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha,j} \partial u_{\alpha',j'}} u_{\alpha,j} u_{\alpha',j'} + \dots + \frac{1}{n!} \sum_{\substack{j^{(1)}, \dots, j^{(n)} \\ \alpha^{(1)}, \dots, \alpha^{(n)}}} \frac{\partial^n E}{\partial u_{\alpha^{(1)},j^{(1)}} \dots \partial u_{\alpha^{(n)},j^{(n)}}} u_{\alpha^{(1)},j^{(1)}} u_{\alpha^{(n)},j^{(n)}} + \dots \quad (3.2.1)$$

E_0 es la energía de la red en equilibrio. No hay un término de primer orden en la expansión ya que, por la definición de equilibrio, todas las fuerzas residuales son cero. El término de segundo orden es la energía armónica. Todos los términos de mayor orden se clasifican como energía anarmónica. Dentro de los atributos de la aproximación armónica se encuentra que desprecia todos los términos anarmónicos.

La aproximación armónica puede parecer un tanto rudimentaria, pero su mérito en el contexto inmediato es que da un modelo matemático que tiene soluciones exactas. El modelo anarmónico, aún si se trunca en el primer término adicional, no se puede resolver exactamente. El mérito, en particular, que tiene el modelo armónico es que los términos anarmónicos se pueden introducir como una corrección al modelo armónico, estipulando que los desplazamientos atómicos no sean grandes. Esta condición a menudo se satisface. El modelo armónico da muchas características de la dinámica de la red, tal como la dependencia de la frecuencia con el vector de onda, y los rasgos que no son explicados por el modelo armónico (como la expansión térmica) se pueden incorporar en un modelo que sea tipo armónico. Así la aproximación armónica hace bastante más que simplemente ofrecer un modelo que se puede resolver, ésta brinda todo el esquema para el estudio de la dinámica de red el cual se puede mejorar con poco perjuicio al sistema al incorporar ciertas correcciones.

Existen vibraciones con longitudes de onda larga, y por tanto vectores de onda cortos, las cuales tienen una correspondencia con las ondas de sonido en el límite de $k \ll 1$, pero aquí nos enfocaremos en las que tiene longitudes de onda más corta. Pensemos en una cadena lineal monoatómica con un número N infinitamente grande de átomos separados por una distancia a en la celda unitaria, y cada uno de ellos con masa m . Todos los átomos se encuentran en un entorno idéntico, permitiendo suponer que se trata de una cadena cerrada, de tal forma que el átomo $(N+1)$ es el primer átomo (condiciones de frontera de Born-von Kármán o periódicas), y que sólo las fuerzas de los vecinos más próximos son relevantes. Estas fuerzas se supondrán que son armónicas.

Si se considera cada vector de onda por separado, se puede resolver la ecuación de movimiento para cada onda de propagación particular a lo largo de la cadena. Suponga que a un instante dado, el n -ésimo átomo en la cadena tiene un desplazamiento u_n y cuya fuerza que siente del resto (la cual se obtiene de la diferencial de la energía) está ligada con su aceleración por la segunda ley de Newton y la ley de Hooke, así

$$\begin{aligned}
F_n &= -\frac{\partial E_n}{\partial u_n} = \Lambda \left[(u_{n+1} - u_n) + (u_{n-1} - u_n) \right] \\
&= -\Lambda (2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) = m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2},
\end{aligned} \tag{3.2.2}$$

donde Λ es la constante de fuerza para los vecinos más próximos. El objetivo es encontrar el conjunto de frecuencias de estas ondas. Una onda con un cierto vector de onda k y una frecuencia angular ω_k provocará que el n -ésimo átomo se desplace de acuerdo a la ecuación de onda viajera

$$u_{n,k} = A_k \exp[i(kx_n - \omega t)] \tag{3.2.3}$$

con $x_n = na$ y donde A_k , la amplitud de movimiento, da la dirección del movimiento atómico, a saber el de u_n . Aquí sólo se ha permitido un modo de vibración, ya sea longitudinal en el caso que los átomos vibren a lo largo de la cadena (la cual es la línea de propagación) o transversal en el caso de que los átomos vibren perpendiculares a la cadena. Por esta razón no se ha representado a u_n y A_k como vectores. Insertando la ecuación de onda viajera en la expresión de fuerza encontramos que

$$\begin{aligned}
F_n &= -\Lambda u_n \left[2 - \exp(ika) - \exp(-ika) \right] \\
&= -2\Lambda u_n \left[1 - \cos(ka) \right] \\
&= -2\Lambda u_n \text{sen}^2(ka/2).
\end{aligned} \tag{3.2.4}$$

El término de masa por aceleración se da como

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = -m\omega_k^2 u_n \tag{3.2.5}$$

Cuando se igualan las dos expresiones anteriores, se obtiene la siguiente expresión para la frecuencia angular ω_k como una función del vector de onda:

$$\begin{aligned}
\omega_k^2 &= \left(\frac{4\Lambda}{m} \right) \text{sen}^2 \left(\frac{ka}{2} \right) \\
\Rightarrow \omega_k &= \left(\frac{4\Lambda}{m} \right)^{1/2} \left| \text{sen} \left(\frac{ka}{2} \right) \right|
\end{aligned} \tag{3.2.6}$$

De este resultado se observa que el comportamiento de la frecuencia angular es el de una onda sinusoidal, tal que el movimiento de todo el sistema corresponde a un conjunto de ondas viajeras. La gráfica de ω_k contra el vector de onda se le conoce como curva de dispersión. Hay que resaltar que las vibraciones con curvas de dispersión de forma sinusoidal, es decir con $\omega \rightarrow 0$ cuando $k \rightarrow 0$, se les llama modos acústicos. Este nombre destaca el vínculo con las ondas del sonido en el límite de $k \rightarrow 0$.

Para representar la dinámica de red de cristales con varios átomos en la celda unitaria, se puede hacer una extensión del modelo de una cadena unidimensional. Se va a considerar dos tipos de átomos con masa M y m interactuando con una constante de fuerza Λ , y desplazamientos U y u . Cada átomo está separado $a/2$ cuando se está en el reposo, y sólo se toma las interacciones con los vecinos más próximos.

Las ecuaciones de movimiento para el sistema son:

$$\begin{aligned}
 f_n &= -\Lambda [(u_n - U_{n-1}) + (u_n - U_n)] \\
 &= -\Lambda (2u_n - U_n - U_{n-1}) = m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2}, \\
 F_n &= -\Lambda [(U_n - u_n) + (U_n - u_{n+1})] \\
 &= -\Lambda (2U_n - u_n - u_{n+1}) = M \frac{\partial^2 U_n}{\partial t^2}.
 \end{aligned} \tag{3.2.7}$$

Para la solución se va a suponer el mismo tipo de soluciones generales que se usaron para la cadena monoatómica, pero aquí será una para cada tipo de átomo. Así las ecuaciones de valores propios acopladas son:

$$\begin{aligned}
 -\omega^2 mA_1 &= -\Lambda \{2A_1 - A_2 [1 + \exp(-ika)]\} \\
 -\omega^2 MA_2 &= -\Lambda \{2A_2 - A_1 [1 + \exp(ika)]\}.
 \end{aligned} \tag{3.2.8}$$

Estas ecuaciones se pueden combinar en la forma

$$\omega^2 A_i = \sum_{j=1}^2 D_{ij} A_j, \quad i=1,2 \tag{3.2.9}$$

donde D es la llamada matriz dinámica. La solución no trivial de las ecuaciones está dada al resolver la ecuación secular, la cual resulta en

$$\omega^2 = \Lambda \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \Lambda \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \text{sen}^2 ka \right]^{1/2}. \quad (3.2.10)$$

Consideremos dos tipos de ondas en la solución para vectores de onda pequeños. El primero es una onda de sonido, donde todos los átomos se mueven en fase. Una extensión del primer modelo conduce al resultado para la frecuencia de modos acústicos para k pequeñas:

$$\omega = a \left(\frac{\Lambda}{2(M+m)} \right)^{1/2} k. \quad (3.2.11)$$

El segundo tipo es una onda que tiene átomos vecinos (de diferentes tipos) moviéndose fuera de fase. Para un cristal iónico, esta onda tendría los cationes moviéndose en dirección opuesta a los aniones vecinos. Para $k=0$ la condición de que el centro de masa no se mueve significa que $MU_n = -mu_n$. Esto nos lleva al resultado para la frecuencia angular:

$$\omega^2 = 2\Lambda \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \quad (3.2.12)$$

A diferencia de los modos acústicos, estas vibraciones tienen frecuencia diferente de cero en $k=0$ lo que es, a primer orden, independiente de k . Esta es una onda estacionaria, la cual se define correctamente como tal por la condición $\partial\omega/\partial k = 0$. Estos se llaman modos ópticos, ya que si los dos átomos tienen carga opuesta sus movimientos relativos corresponden a los movimientos que serían inducidos por el paso de una onda electromagnética de frecuencias ópticas. De hecho las frecuencias de los modos ópticos en general están en la región del infrarrojo del espectro electromagnético.

Sin embargo, en el caso de los sólidos amorfos, expresa Srivastava (1990), dada la ausencia de orden a largo alcance, ya no es posible considerar los modos vibracionales en un sólido como ondas planas con vectores \vec{k} bien definidos. En otras palabras, los fonones no son cuasipartículas bien definidas en los sólidos amorfos. No obstante, experimentos de dispersión inelástica de neutrones sugieren que una descripción aproximada de excitaciones vibracionales a baja frecuencia en sólidos amorfos se puede dar en términos de fonones con longitudes de onda mayores que alguna unidad estructural característica del

material. Incluso en ese límite, las relaciones de dispersión de fonones $\omega(\vec{k})$ no están bien definidas y se considera a la densidad de estados fonónica $g(\omega)$ como la cantidad de interés principal.

Las características principales de la densidad de estados vibracionales en sólidos amorfos se pueden extraer de mediciones en dispersión de neutrones, absorción infrarroja (o reflexión) y dispersión Raman. En espectroscopía de absorción infrarroja, el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ se relaciona con la densidad de estados vibracionales infrarroja $g_{IR}(\omega)$ de sólidos amorfos como

$$\alpha(\omega) = |M(\omega)|^2 g_{IR}(\omega) \quad (3.2.13)$$

donde $M(\omega)$ es el elemento de matriz de momento dipolar. En el intervalo de bajas frecuencias se supone que $M(\omega) \propto \omega^2$ tal que

$$g_{IR}(\omega) \propto \frac{\alpha(\omega)}{\omega^4}. \quad (3.2.14)$$

La intensidad de la luz dispersada se determina por el tensor de Raman $I(\omega)$. Para sólidos amorfos el tensor de Raman se relaciona con la densidad de estados vibracionales $g_R(\omega)$ como

$$I(\omega) = C(\omega) \frac{[1 + \bar{n}(\omega, T)]}{\omega} g_R(\omega) \quad (3.2.15)$$

donde $\bar{n}(\omega, T)$ es la distribución de Bose-Einstein y $C(\omega)$ mide el acoplamiento de los modos vibracionales de frecuencia ω con la luz. Para ω pequeña se supone que $C(\omega) \propto \omega^2$ tal que

$$g_R(\omega) \propto \frac{I(\omega)}{\omega [1 + \bar{n}(\omega, T)]}. \quad (3.2.16)$$

Existe cierta incertidumbre acerca de la dependencia de $C(\omega)$ con ω . En cualquier caso, el tensor de Raman reducido se puede definir como

$$I^R(\omega) = \frac{\omega^m I(\omega)}{C(\omega)[1 + \bar{n}(\omega, T)]} \propto g_R(\omega) \quad (3.2.17)$$

con $\omega^m / C(\omega) = \text{constante}$.

Teóricamente es mucho más difícil, al menos en principio, calcular la densidad de estados de sólidos amorfos. En la práctica, no obstante, se han adoptado varias ideas con diferentes niveles de simplificación. Estas ideas se pueden agrupar en dos clases distintas: métodos numéricos y métodos analíticos. Los métodos numéricos procuran resolver la matriz dinámica la cual se determina con base en el modelo estructural de grupo en la red aleatoria y fuerzas interatómicas adecuadas. El resultado para la densidad de estados vibracionales $g(\omega)$ de tal aproximación, usualmente contiene contribuciones de la superficie del grupo de átomos o moléculas y se requiere condiciones de frontera adecuadas para eliminar los modos espurios del espectro calculado. Para una mejor descripción de $g(\omega)$, se desea un grupo de átomos y moléculas apropiadamente grande. Esto resulta en una matriz dinámica grande cuya diagonalización puede ser un auténtico problema computacional.

Estrictamente hablando, no hay un análogo de los modos acústicos y ópticos de los fonones en los sólidos amorfos. Sin embargo, es instructivo estudiar el espectro de la densidad de estados de los sólidos amorfos en términos de los rasgos que son tipo acústico transversal (TA), óptico transversal (TO), acústico longitudinal (LA) y óptico longitudinal (LO), apunta Srivastava (1990).

3.2.2 Resultados para los carbonos nanoporosos modelados

Las frecuencias vibracionales de las estructuras nanoporosas generadas se obtuvieron usando el código DMol³ también. La densidad de estados vibracionales (vDOS) ha sido calculada en la aproximación armónica al diagonalizar la matriz dinámica correspondiente. Los elementos de la matriz son las segundas derivadas pesadas por la masa, que no son calculados analíticamente, pero DMol³ inicialmente calcula las diferencias finitas de las primeras derivadas, luego los gradientes se calculan en geometrías desplazadas y, finalmente, las segundas derivadas se obtienen numéricamente usando un método de diferenciación a dos puntos para reducir errores numéricos de truncado. El tamaño de paso usado en la evaluación de las diferencias finitas del hessiano fue el valor por defecto de 0.01 bohr.

Las propiedades del carbono tienen como distintivo una dependencia de la densidad, razón por la cual explícitamente mencionamos las densidades que se han usado al realizar las simulaciones en nuestro trabajo. La vDOS calculada para nuestras estructuras nanoporosas de carbono tipo diamante y tipo grafito con densidad de 1.38 g/cm^3 y temperatura de simulación de 1000 K se presentan en la figura 3.12. Las curvas se suavizan usando una suma de gaussianas con una desviación estándar de 2 meV mediante el programa desarrollado en el grupo de trabajo por Santiago (2011). Las características más relevantes en estos espectros vibracionales son: 1) el espectro no se extiende más allá de 316 meV; 2) existe una caída de la intensidad en 126 y 132 meV para las estructuras nanoporosas tipo diamante y tipo grafito, respectivamente, de tal forma que se separan los modos de vibración de estiramiento a altas frecuencias de los modos de vibración de torsión a bajas frecuencias; esto es, parecen conducir a una separación de los modos óptico y acústicos; y 3) se observa una caída de intensidad muy marcada en 213 y 223 meV para las estructuras tipo diamante y tipo grafito, respectivamente.

Nuestras curvas nanoporosas normalizadas de carbono se comparan en la figura 3.12 con la muestra de carbono amorfo a densidad 2.00 g/cm^3 generadas computacionalmente por Köhler *et al.* (1995) usando dinámica molecular de amarre fuerte no ortogonal basada en funcionales de la densidad. De esta comparación se puede observar un comportamiento similar entre nuestras curvas nanoporosas de carbono y la curva de carbono amorfo de Köhler. Su vDOS exhibe un espectro vibracional que se extiende por arriba y cerca de 320 meV, como las nuestras, y exhibe también una separación de los modos ópticos y acústicos indicada por una caída en la intensidad en aproximadamente 120 meV, algo más baja que las nuestras. Si se confronta nuestra vDOS con la estructura P8BAL (una estructura primitiva equilibrada conteniendo anillos octagonales), que se obtiene usando métodos de amarre fuerte no ortogonal por Valencia *et al.* (2003), se observa que existe una separación similar de los modos ópticos y acústicos en su espectro, pero estando éste menos extendido. Cuando se compara la vDOS teórica reportada por Köhler *et al.* (1995) con los resultados experimentales reportados por Kamitakahara (1996), ambos para carbono amorfo con una densidad de 2.00 g/cm^3 , se observa que la vDOS experimental es más suave y se extiende sólo hasta aproximadamente 220 meV; además se nota una diferencia notable en la altura de los picos, ya que el pico óptico es mayor que el pico acústico en la vDOS de Kamitakahara, contrario a los resultados reportados por Köhler y contrario a nuestros resultados en donde sucede exactamente la situación inversa.

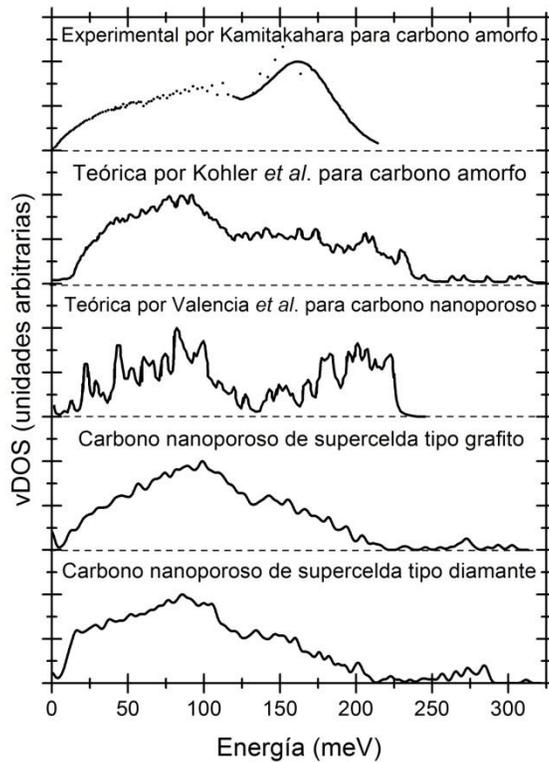


Figura 3.12. Comparación entre las vDOS normalizadas para nuestros carbonos nanoporosos con los resultados teóricos de Valencia *et al.* para carbono nanoporoso, y los carbonos amorfos teórico de Köhler *et al.* y experimental de Kamitakahara; estas dos últimas muestras amorfas con una densidad de 2.00 g/cm³.

Por otra parte en la figura 3.13 se hace una representación de las curvas vDOS normalizadas para nuestras muestras cristalinas de diamante y grafito, donde se aprecia que el límite superior del grafito se extiende a frecuencias mayores con respecto a la de diamante. Los resultados teórico de Köhler *et al.* (1995) y experimental de Kamitakahara (1996) de la vDOS para diamante cristalino encontrados en la literatura concuerdan bien cualitativamente con nuestra muestra cristalina de diamante. Por debajo de 50 meV tenemos un pequeño pico que no se detecta en la vDOS experimental; ésta es la región donde la señal de dispersión de neutrones es débil debido a la dureza del diamante, explica Kamitakahara (1996). En el caso del grafito, los resultados experimentales de Rols *et al.* (2000) – los cuales se reportan en la curva vDOS del artículo de Wirtz y Rubio (2004) – parecen no concordar con nuestros resultados, pero si realizamos un suavizado con gaussianas y desviación estándar de 5 meV en el

programa de Santiago (2011) (observe curva punteada en la figura 3.13), esto para simular un sistema más grande, entonces la semejanza es mayor. Por ejemplo, el primer pico arriba de 30 meV se localiza en alrededor de 60 meV para los resultados de Wirtz y Rubio (2004) y para los nuestros, en concordancia razonable. Después ambas curvas muestran un decremento y aparece un nuevo pico. El valle alrededor de 138 meV existe en ambos resultados indicando una concordancia cualitativa entre nuestra simulación y el experimento.

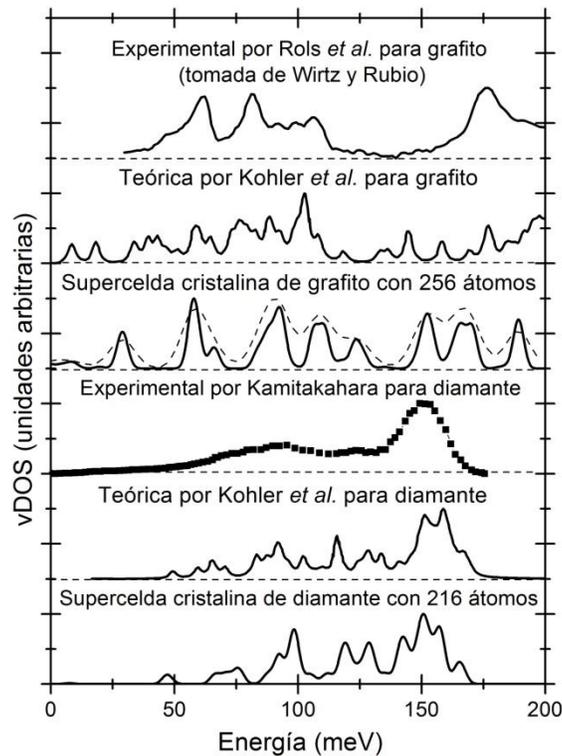


Figura 3.13. Las vDOS normalizadas de nuestras estructuras cristalinas se comparan con las muestras normalizadas teóricas de Köhler *et al.* (1995) y experimentales de Rols *et al.* (2000) y Kamitakahara (1996). También se añade la curva vDOS suavizada (línea punteada) para nuestra muestra cristalina de grafito usando una desviación estándar de 5 meV.

En este punto es relevante mencionar que Kamitakahara (1996) realiza estudios vibracionales experimentales sobre la misma muestra de carbono amorfo elaborada y reportada por Li y Lannin seis años antes. Al principio él promovió la idea de que el pico alrededor de 160 meV (pico óptico, el cual es mayor que el

pico acústico más o menos localizado en 100 meV) podría estar relacionado con los modos de batimiento o cabeceo (*wagging*) de los enlaces carbón-hidrógeno en la muestra, la cual originalmente tenía casi 3 % at. H como mencionan Li y Lannin (1990), esta idea la abandonó posteriormente. Creemos que se necesitan más resultados experimentales, ya que en el trabajo de Kamitakahara (1996) no es claro cuánto tiempo transcurrió entre la elaboración de la muestra y la determinación experimental de sus propiedades vibracionales y, también, no es claro cuáles fueron las condiciones de almacenamiento de la muestra. Podría haber ocurrido que la estructura de la muestra evolucionará hacia la topología de mínima energía del cristalino. Este efecto se puede observar en la figura 3.14 cuando se compara la densidad de estados vibracionales experimental del diamante cristalino y el carbono amorfo, ambos reportados por Kamitakahara (1996). Nuestras muestras nanoporosas amorfas y la amorfa de Köhler *et al.* muestran un pico acústico más prominente que el pico óptico, en concordancia cualitativa con los resultados obtenidos para el silicio amorfo por nuestro grupo de trabajo en Valladares *et al.* (2006). Una señal a notar es el gran número de modos a frecuencias bajas que aparecen en la muestra amorfa de Li y Lannin, una característica común de los materiales amorfos.

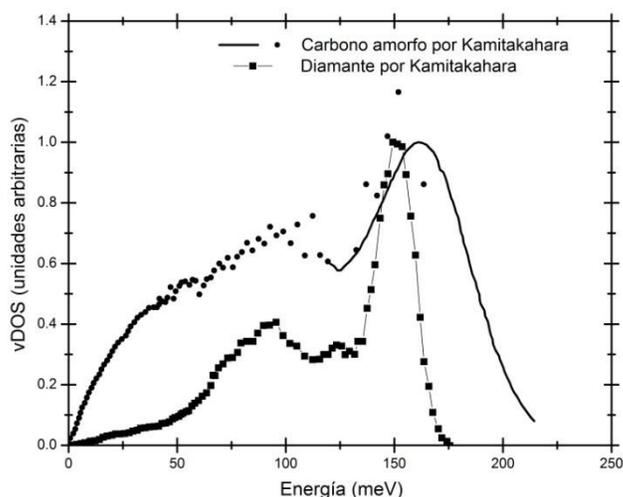


Figura 3.14. Comparación entre las mediciones experimentales para carbono amorfo y diamante realizadas por Kamitakahara (1996).

El tiempo transcurrido entre la elaboración experimental de las muestras y las mediciones realizadas puede ser un factor sobresaliente que se debe asentar. Para enfatizar el hecho de una posible recristalización es de interés presentar los

resultados previos del grupo de trabajo, en donde Valladares *et al.* (2006) logran reproducir los resultados experimentales de Kamitakahara *et al.* (1984) para la vDOS del silicio amorfo de forma muy satisfactoria usando tanto un potencial parametrizado clásico debido a Tersoff y métodos *ab initio* basados en la funcional de Harris. Posteriormente Kamitakahara *et al.* (1987) publican nuevos resultados vibracionales argumentando que estos son más confiables y precisos que los publicados tres años antes; no obstante, hasta donde podemos decir usaron la misma muestra para ambas mediciones. Estos resultados se incluyen en las figuras 3.15(a) y 3.15(b) y no es de sorprender que se observe un incremento en la altura del pico óptico precisamente como en el carbono amorfo, donde la evolución del tiempo pudo haber fomentado la cristalización en la muestra amorfa original. Esto puede explicar la discrepancia entre Kamitakahara y Köhler *et al.*, y nuestro trabajo.

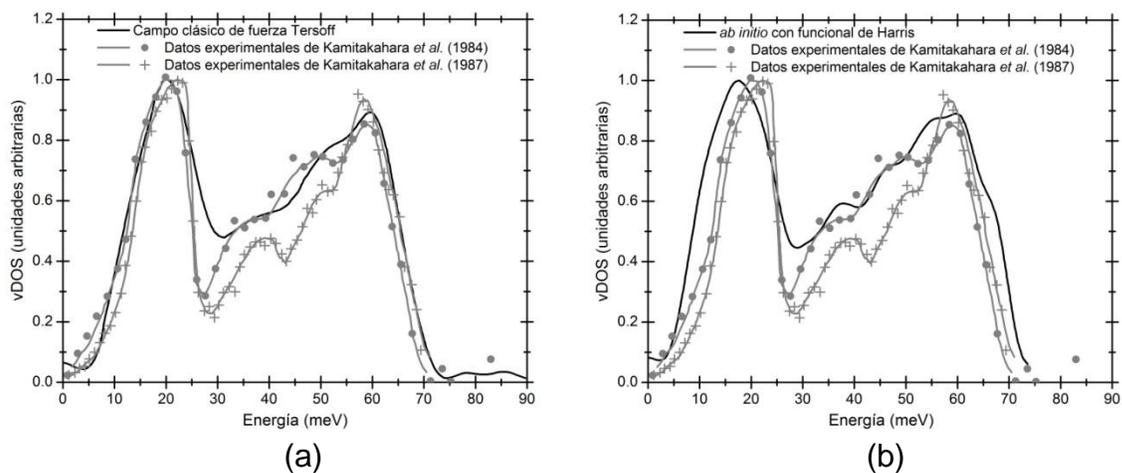


Figura 3.15. Los resultados experimentales de Kamitakahara *et al.* (1984) y Kamitakahara *et al.* (1987) son comparados con la vDOS obtenida para una supercelda con 216 átomos de silicio amorfo por a) un campo de fuerza clásico de Tersoff y b) métodos *ab initio* basados en la funcional de Harris.

Ahora en la figura 3.16 se dibujan las curvas vDOS para los carbonos nanoporosos tipo grafito con variación en la temperatura y con densidad de 1.38 g/cm^3 . Dentro de las características más notorias se tiene que con el aumento de la temperatura se hace más evidente la división entre los modos acústicos y ópticos en un punto alrededor del valor de 130 meV, dicho de otra forma, se contempla una evolución de una joroba tipo dromedario a baja temperatura hasta ir formando dos jorobas tipo camello a temperaturas más altas, cuyo mínimo en la

parte alta de energía de ambos tipos de joroba se encuentra cerca de los 220 meV. También es visible un aumento de los modos a bajas frecuencias, así como una ampliación en la extensión del espectro fonónico. Cuando se compara con los resultados teóricos de Valencia *et al.* y Köhler *et al.* se aprecia una concordancia favorable con ambas muestras y en especial con la muestra amorfa, ya que el carbono nanoporoso de Valencia *et al.* tiene más estructura. De aquí en adelante hemos decidido desechar como instrumento de comparación el resultado experimental para carbono amorfo de Kamitakahara por considerarlo no preciso según los argumentos ya antes expuestos.

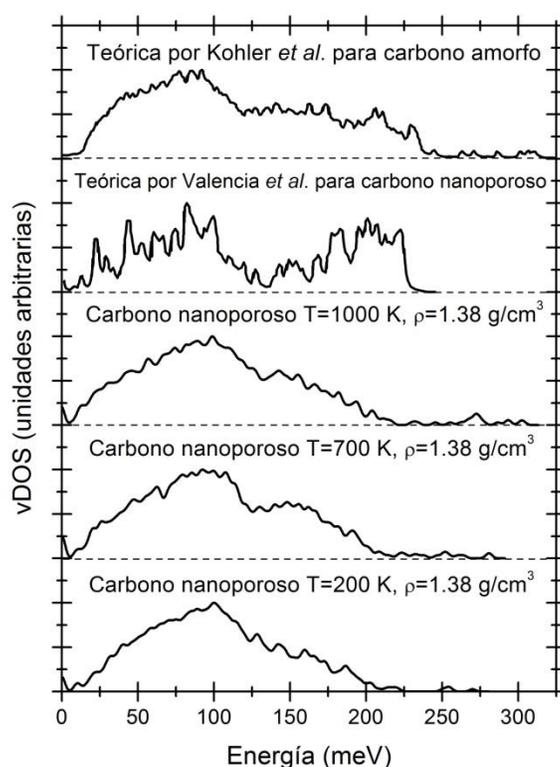


Figura 3.16. vDOS normalizadas para nuestros carbonos nanoporosos generados a tres distintas temperaturas y comparadas con los resultados teóricos de Valencia *et al.* para carbono nanoporoso y de Köhler *et al.* para carbono amorfo.

Si se contraponen nuestras curvas vDOS de las tres distintas densidades para estructuras nanoporosas tipo grafito a T=1000 K con la vDOS teórica de carbono nanoporoso por Valencia *et al.*, con la vDOS teórica de carbono amorfo Köhler *et al.* y con nuestra muestra teórica de grafito cristalino, figura 3.17, se

logran ver diferencias drásticas entre ellas. La de mayor densidad se compara de mejor forma con el grafito cristalino, esto concuerda con lo encontrado en las propiedades estructurales y electrónicas, y la extensión del espectro fonónico es la menor de todas las vDOS presentadas. El espectro fonónico del carbono nanoporoso de densidad intermedia se asemeja al con el carbono amorfo de Köhler *et al.* y tiene las mismas características listadas en el caso del carbono nanoporoso con densidad de 1.38 g/cm^3 y $T=1000 \text{ K}$, como lo es la caída de intensidad que separa modos acústicos de ópticos. La estructura nanoporosa de menor densidad parece tener un espectro que se encuentra en medio de los espectros amorfo de Köhler y nanoporoso de Valencia *et al.*, aunque no hay una similitud obvia y directa con ninguno de los dos.

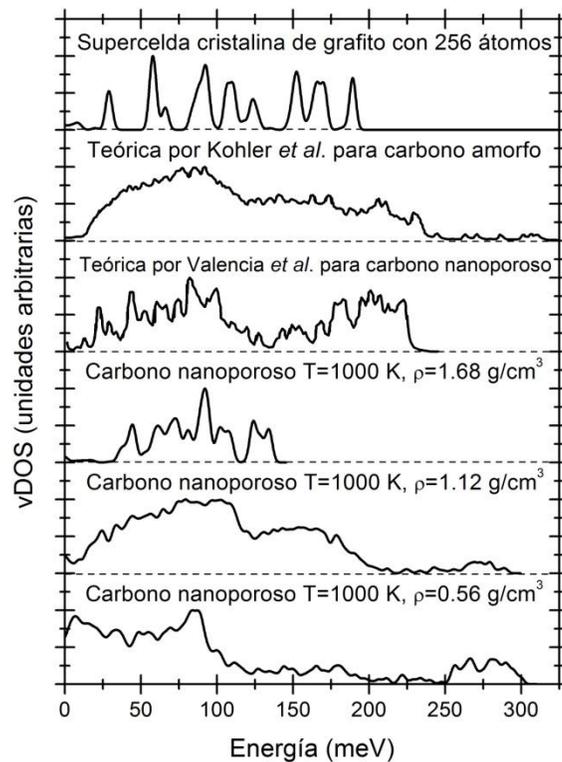


Figura 3.17. vDOS normalizadas para nuestros carbonos nanoporosos generados a tres distintas densidades y comparadas con los resultados teóricos de Valencia *et al.* para carbono nanoporoso y de Köhler *et al.* para carbono amorfo.

En la figura 3.18, se muestran las curvas del espectro vibracional para muestras con dos densidades diferentes obtenidas por el *método de desaleado*. Ambas vDOS tienen propiedades similares a las tratadas por el *método de expansión de red* para densidad intermedia (1.12 y 1.38 g/cm³), en donde la extensión del espectro es hasta 300 meV, la separación de modos acústicos y ópticos se da a 120 meV, y la parte alta de energía en las jorobas se encuentra en 205 meV. De modo cualitativo, nuestros carbonos nanoporosos de desaleado empatan con afinidad propia al carbono amorfo de Köhler *et al.*

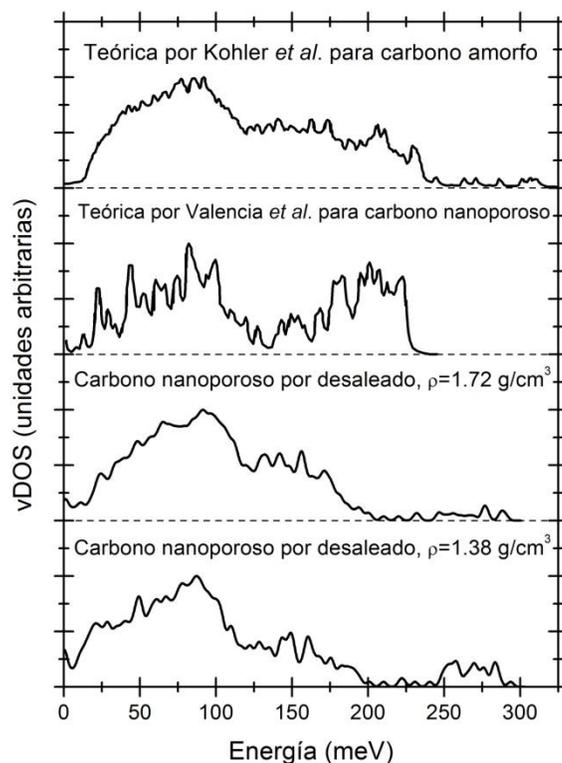


Figura 3.18. Comparación entre las vDOS normalizadas para nuestros carbonos nanoporosos por desaleado con los resultados teóricos de Valencia *et al.* para carbono nanoporoso y de Köhler *et al.* para carbono amorfo.

Finalmente tenemos los carbonos nanoporosos obtenidos del modelo turboestrático modificado a cuatro distintas temperaturas de simulación (modelo que resultó ser el más cercano a los resultados experimentales de Petkov *et al.* en cuanto a las propiedades estructurales), por lo que es importante ver qué sucede con la densidad de estados vibracionales en estas muestras, figura 3.19. A bajas temperaturas el espectro cae en congruencia con el espectro del grafito cristalino y conforme se va aumentando progresivamente la temperatura de simulación se llega a un espectro que es cercano al carbono amorfo.

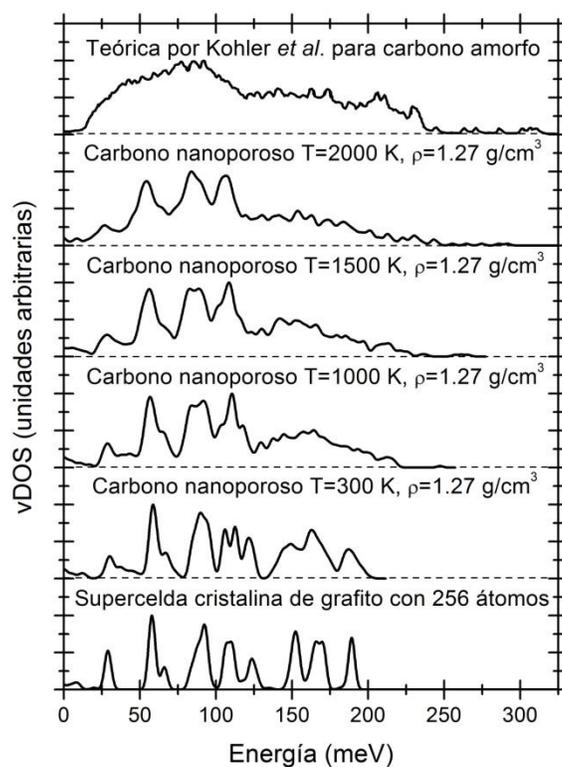


Figura 3.19. Comparación entre las vDOS normalizadas para nuestros carbonos nanoporosos turboestráticos con los resultados teóricos para carbono amorfo de Köhler *et al.* y para nuestra supercelda cristalina de grafito.

Lo que se puede concluir del análisis vibracional es que en analogía con los materiales amorfos, el pico acústico se ensancha y se desplaza hacia frecuencias más bajas mostrando un gran número de modos de baja frecuencia. A su vez, cuando se extiende el espectro vibracional a frecuencias mayores indica la

presencia de una gran cantidad de enlaces tipo sp^2 , esto es claro cuando se comparan los espectros vibracionales del diamante y del grafito cristalino (veáse figura 3.13).

4

Reactividad

Un último punto de interés en el desarrollo de esta tesis es determinar si las estructuras obtenidas cumplen con ciertas propiedades de adsorción deseables. Hemos visto en la introducción que el carbono activado o nanoporoso es un excelente material para adsorber gases, lo que se traduce en un material que tiene múltiples aplicaciones. Entre ellas, y de mayor interés aquí, es la de ser un material utilizable en el almacenamiento de hidrógeno. Mucho esfuerzo, apuntan Cabria *et al.* (2007), se ha hecho para investigar las posibilidades de un almacenamiento de hidrógeno eficiente para aplicaciones automotrices a bordo. Se tienen objetivos bien definidos de almacenaje de forma tal que se consigan vehículos cuyo funcionamiento esté basado en el hidrógeno y que, a su vez, su desempeño iguale a los vehículos actuales, cuyo funcionamiento está basado en combustibles fósiles. Para ello, en este capítulo nos daremos a la tarea de encontrar de forma cualitativa los sitios en donde nuestro material es más reactivo al hidrógeno mediante el uso de las funciones de Fukui condensadas.

4.1 LA FUNCIÓN DE FUKUI

La función de Fukui se puede interpretar como una medida de la sensibilidad, en su origen para moléculas, del potencial químico de un sistema ante un cambio en el potencial externo o como una medida de cómo varía la densidad electrónica al aumentar el número de electrones del sistema. Según esta última definición, y en el contexto de la teoría de las funcionales de la densidad, se propone como una función que es capaz de describir reactividad para identificar los sitios más reactivos para procesos electrofílicos o nucleofílicos en una molécula. La expresión más común, Ayers *et al.* (2009), para la función de Fukui es:

$$f = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N_e} \right)_{V_{ext}}, \quad (4.1.1)$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad de electrones y

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.1.2)$$

es el número total de electrones en el sistema. Dicho de una forma más detallada, f , según Bultinck *et al.* (2003), refleja el cambio en la densidad de electrones en un punto \vec{r} con respecto al cambio en el número de electrones N_e , sometido a un potencial externo constante V_{ext} . Para una reacción electrofílica, ésta tendrá lugar ahí, donde la densidad de electrones del orbital molecular ocupado más alto (energéticamente) – HOMO por sus siglas en inglés, *Highest Occupied Molecular Orbital*– es la mayor en la molécula. Igualmente, para la reacción nucleofílica, el orbital molecular desocupado más bajo – LUMO por sus siglas en inglés, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*– indica el sitio preferente en la molécula.

En su origen es un problema pensado y resuelto para moléculas, que cuando éstas se encuentran aisladas y a temperatura cero, la función de Fukui no está bien definida dada la discontinuidad en su derivada. Para resolver esta dificultad, las funciones de Fukui se definen usando las derivadas laterales que se aproximan por la derecha y por la izquierda,

$$f^+ = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N_e} \right)_{V_{ext}}^+ = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\rho_{N_e+\varepsilon}(\vec{r}) - \rho_{N_e}(\vec{r})}{\varepsilon} \quad (4.1.3)$$

$$f^- = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N_e} \right)_{V_{ext}}^- = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\rho_{N_e}(\vec{r}) - \rho_{N_e-\varepsilon}(\vec{r})}{\varepsilon}. \quad (4.1.4)$$

Cuando una molécula acepta electrones, los electrones tienden a irse a lugares donde $f^+(\vec{r})$ es grande, ya que es en estos lugares donde la molécula es más capaz de estabilizar electrones adicionales. Por tanto una molécula es susceptible a un ataque nucleofílico en sitios donde $f^+(\vec{r})$ es grande. De forma similar, una molécula es susceptible a un ataque electrofílico en donde $f^-(\vec{r})$ es grande, porque estas son las regiones donde el quitar electrones desestabiliza la molécula lo mínimo.

De lo anterior se desprende la suposición de que la función de Fukui no es más que una reformulación de la teoría de orbitales moleculares frontera (FMO por sus siglas en inglés, *Frontier Molecular Orbital*) inspirada en la teoría de las funcionales de la densidad, Fukui *et al.* (1952). Esto no es del todo cierto. Dado

que la DFT es, en principio, exacta, la función de Fukui incluye efectos – en particular correlación de electrones y relajación de orbitales – que en un inicio se desprecian en una aproximación FMO. Esto es más claro cuando se expresa en términos de los orbitales de espín ocupados de Kohn-Sham,

$$\rho_{V_{ext}, N_e}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_{V_{ext}, N_e}^i(\vec{r})|^2. \quad (4.1.5)$$

Con frecuencia se prefiere asociar propiedades moleculares como la reactividad química con entidades atómicas en la molécula y no con un cierto punto en el espacio. Esto significa que se necesita identificar de algún modo un átomo en la molécula, el cual sea más probable de reaccionar con un ataque electrofílico o nucleofílico. Como aún no se ha definido un operador el cual, actuando sobre la función de onda o la densidad electrónica, realice una división de espacio como tal, no existe definición única de un átomo en una molécula. Pese a este problema básico, las funciones de Fukui muchas veces se condensan a resolución atómica.

Estas funciones de Fukui condensadas son, según Ayers y Parr (2000), (2001), en el contexto de una aproximación variacional a la reactividad química, indicadores aún más ilustrativos de la reactividad molecular de sitio que la verdadera función de Fukui, como se introduce en la ecuación (4.1.1). Yang y Mortier (1986) fueron los primeros en introducir las funciones de Fukui atómicas condensadas usando el análisis de población de Mulliken. La función de Fukui sobre un átomo α se calcula entonces como el cambio de la carga atómica con respecto al cambio en el número total de electrones en la molécula,

$$f_{\alpha} = - \left(\frac{\partial q_{\alpha}}{\partial N_e} \right)_{V_{ext}}. \quad (4.1.6)$$

Estas funciones normalmente se evalúan usando la metodología de diferencias finitas y considerando números discretos de electrones. Así se realizan cálculos para la molécula neutra y para las especies catiónicas y aniónicas con la misma geometría molecular. En los cálculos de diferencias finitas se introducen tres tipos de funciones de Fukui, dependiendo de la especie involucrada; entonces las formas siguientes se definen:

$$\begin{aligned}
 f_{\alpha}^{+} &= q_{N_e} - q_{N_e + \Delta N_e}, \\
 f_{\alpha}^{-} &= q_{N_e - \Delta N_e} - q_{N_e}, \\
 f_{\alpha}^0 &= \frac{1}{2} (q_{N_e - \Delta N_e} - q_{N_e + \Delta N_e}),
 \end{aligned}
 \tag{4.1.7}$$

que corresponden a aproximaciones de la derivada real de la izquierda y de la derecha, respectivamente. Las funciones de Fukui f_{α}^{+} y f_{α}^{-} describen la capacidad de un átomo α de alojar un electrón extra o de lidiar con la pérdida de un electrón. Entonces f_{α}^0 se considera como un indicador de la reactividad radical.

En el esquema de cálculos arriba mencionado se pueden introducir diversos errores, posiblemente teniendo un importante impacto sobre los valores resultantes. Dentro de estos errores, uno tiene en primer lugar el problema matemático de usar la aproximación de diferencias finitas con $\Delta N_e = 1$ en la ecuación (4.1.7). Ésta es una aproximación burda para el cálculo de la derivada. Se afirma por Bultinck *et al.* (2003) que con funcionales de la densidad se puede considerar un número de electrones no entero. Con esto se presenta un número adicional de preguntas de carácter filosófico, como considerar obsoleta la indivisibilidad de las partículas involucradas en el fenómeno químico. Siguiendo a estos problemas, otra suposición burda es que el método usado para la molécula neutra se ajusta de igual forma para las especies catiónicas y aniónicas. La funcional y el conjunto de bases deben ser igualmente precisos para la molécula neutra, la cual frecuentemente está en un estado singulete, como para moléculas cargadas, las cuales a menudo son estados dobletes. Además se necesita abordar la forma en cómo se definieron los átomos dentro de la molécula. Generalmente esto lleva el problema hacia el método usado para el análisis de población.

4.2 MÉTODO

A algunos de los carbonos nanoporosos aquí modelados se les calcula, mediante el código DMol³ de la paquetería de programas de *Materials Studio* (MS,2005), las funciones de Fukui utilizando la aproximación de diferencias finitas y las densidades de carga autoconsistentes para la molécula neutra, el catión y el anión, justo después de realizarles cálculos de energía *single point*. Cada función de Fukui se entrega como un conjunto de datos volumétricos, lo que quiere decir que las funciones de Fukui son evaluadas punto a punto a partir de la densidad de carga electrónica (la cual presenta un valor para cada punto en el espacio), tal que se obtienen los tres archivos siguientes:

- $f(+)$, que refleja la susceptibilidad al ataque nucleófilo
- $f(-)$, que refleja la susceptibilidad al ataque electrófilo
- $f(0)$, que refleja la susceptibilidad al ataque por radicales; esto es, el promedio de $f(+)$ y $f(-)$.

El cálculo en las tres dimensiones se hace utilizando un enrejado en cada una de las direcciones x , y , z con un espaciado fino de 0.15 Å en la rejilla con una extensión de 3 Å (el cual es equivalente al radio de corte). Aquí hay que decir que este tipo de cálculos en las funciones de Fukui, según MS (2005), es posible cuando se toman sistemas periódicos que utilizan el Γ y no para estructuras periódicas con múltiples puntos k .

La asignación de las cargas de Fukui en su forma condensada de la ecuación (4.1.7) se hace por medio de un análisis de población de Mulliken, ya que recordemos que, específicamente, la función de Fukui mide la sensibilidad de la densidad de carga $\rho(\vec{r})$ con respecto a la ganancia o pérdida de electrones a través de las expresiones:

$$f^+(\vec{r}) = \frac{1}{\Delta N} \left(\rho_{N+\Delta}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}) \right) \quad (4.2.1)$$

$$f^-(\vec{r}) = \frac{1}{\Delta N} \left(\rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-\Delta}(\vec{r}) \right).$$

Como se mencionó en el marco teórico, en los cálculos de funciones de Fukui convencionales se utiliza un valor de 1 para ΔN , es decir, se elimina o se añade un electrón completo para el cálculo de la densidad de carga de los iones. DMol³ puede utilizar cargas fraccionarias para este propósito, esto provoca que la convergencia del campo autoconsistente sea más rápida, y resulta más cerca del límite de $\Delta N = 0$. El valor ΔN usado en nuestros cálculos fue el que se da por defecto que es de 0.1.

Al realizar el cálculo de las funciones de Fukui se hacen ciertas modificaciones a los parámetros electrónicos, que hasta este punto se habían estado utilizando, la primera es considerar un conjunto de bases estándar más polarización y la segunda es tomar una funcional de intercambio y correlación en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés *Generalized Gradient Approximation*) por Perdew y Wang (1991), en lugar de la funcional VWN. En un principio sí se usó la funcional VWN, sin embargo los resultados obtenidos no fueron energéticamente favorables, por lo que se decidió hacer el cambio de funcional al de tipo de corrección con gradientes, ya que en

GGA no sólo se usa la información alrededor de la densidad en un punto particular, sino se usa una densidad suplementaria con información acerca del gradiente de la densidad de carga y, por tanto, se toma en cuenta la no homogeneidad de la verdadera densidad electrónica.

4.3 RESULTADOS PARA LOS CARBONOS NANOPOROSOS MODELADOS

En esta sección nos limitaremos a presentar las funciones de Fukui para tan sólo algunos de los sistemas modelados en este trabajo por considerarlos los más representativos según los resultados obtenidos en la parte de estructura del capítulo dos. La primera estructura con la que comenzaremos es con aquella generada a partir del *método de expansión de una red* cúbica. Como hemos mencionado en la sección 4.2, los índices de Fukui son evaluados de forma volumétrica, pero justo esta característica volumétrica complica la visualización de los valores de las funciones de Fukui en las curvas de nivel en dos dimensiones y las isosuperficies en tres dimensiones, ya que se requiere de una gran cantidad de imágenes para que den una representación completa de los resultados obtenidos, lo que dificulta su interpretación. Por ello, y para obtener información útil de los resultados, se hace un mapeo de las funciones de Fukui sobre una superficie de isodensidad en lugar de hacer una visualización de isosuperficies en las funciones de Fukui.

En la figura 4.1 se observan las funciones de Fukui nucleofílica, electrofílica y radical con esta idea de la isodensidad al contemplar el comportamiento en valores energéticos de dos intervalos distintos. El primer intervalo (en color azul) corre en valores que van de los 300 a los 400 meV, el cual es el intervalo óptimo para que ocurra fisisorción con hidrógeno molecular sobre la superficie del carbono nanoporoso según reportan Cabría *et al.* (2007), y como reporta el grupo de trabajo por Valladares *et al.* (2008) al obtener un valor dentro de este intervalo de 340 meV. El segundo intervalo (en tonos naranja) se encuentra entre los valores de 3.1 y 4.2 eV; el mínimo corresponde al dato reportado por Valladares *et al.* (2006) para átomos de hidrógeno quimisorbidos en carbono y el máximo corresponde a aquel reportado por Huheey *et al.* (1997) para un enlace normal C–H. A su vez, por cuestiones de visualización se genera un campo del volumen atómico y una superficie de Connolly. La superficie se define como puntos del espacio donde la densidad electrónica toma un cierto valor a conveniencia para formar así superficies continuas en las cuales se puedan observar las regiones accesibles por solvente.

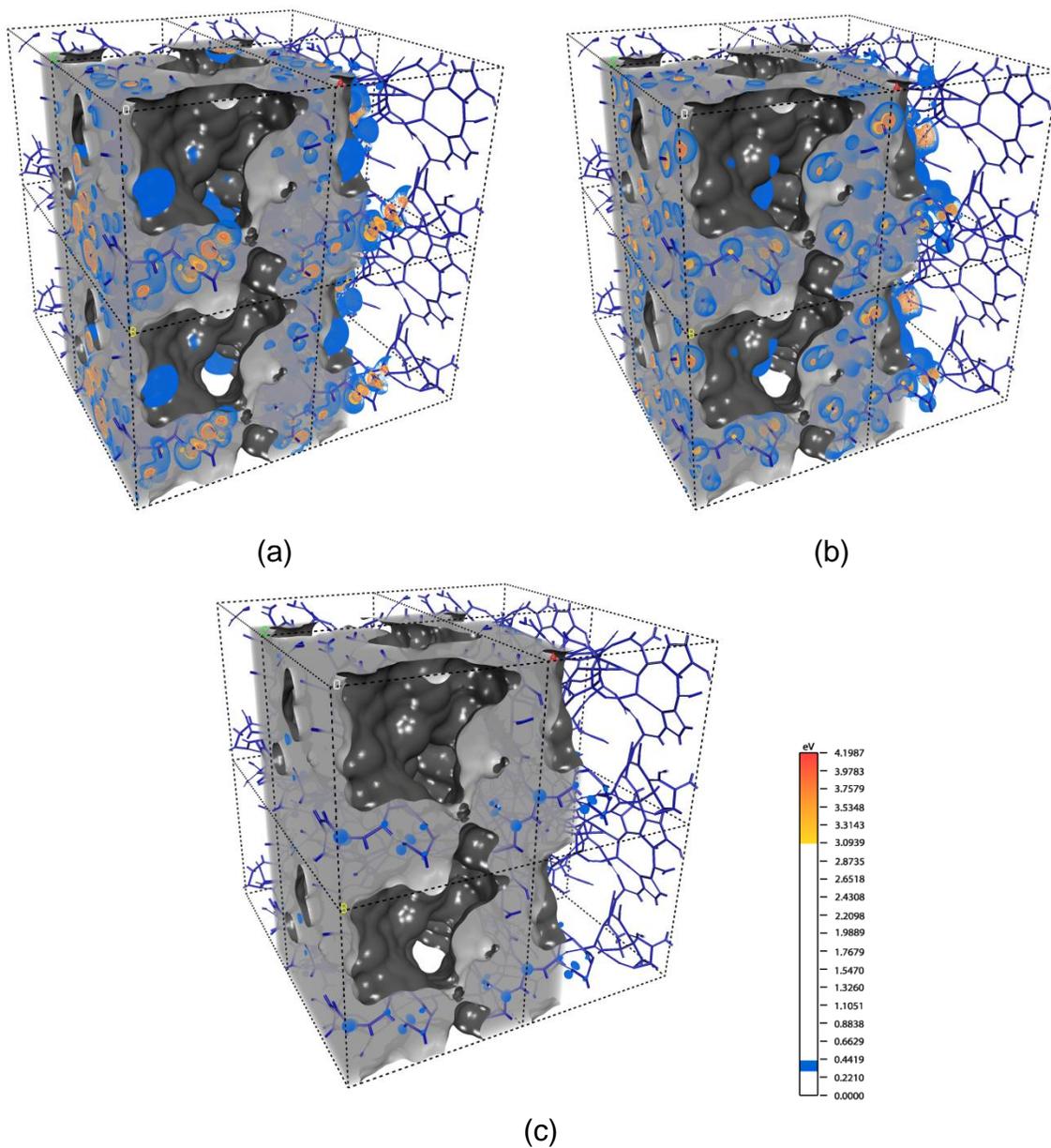


Figura 4.1. Funciones de Fukui sobre la estructura topológica nanoporosa cúbica de carbono con densidad de 1.38 g/cm^3 (a) nucleofílica, (b) electrofílica y (c) radical. En tonos grises se distingue el volumen atómico y superficie de Connolly, mientras que en color azul se observan los valores de fisisorción y en naranja los de quimisorción.

En las figuras 4.1(a) y 4.1(b) se notan claramente las zonas en donde la estructura es susceptible a ataques nucleofílico y electrofílico, respectivamente. La figura 4.1(c); es decir, la radical, no resulta ser útil para ilustrar la reactividad en la

estructura nanoporosa. En las dos primeras se observa en color azul los valores correspondientes para que ocurra una adsorción reversible del hidrógeno molecular sobre la estructura nanoporosa y en naranja las zonas en donde ocurre una adsorción química. Al revisar con cuidado las figuras resalta el hecho de que la fisisorción es la que tiene más probabilidades de ocurrir, ya que las zonas azules son las que sobresalen en diversas partes de la superficie en el bulto (el cual está representado por el volumen atómico y la superficie de Connolly en tono gris); mientras que para que ocurra la quimisorción el hidrógeno debe de ingresar de una forma más interna en la estructura de bulto. Este comportamiento es más evidente en la función de Fukui nucleofílica. Por tanto, tenemos una estructura nanoporosa que es más susceptible a un ataque nucleofílico y que presenta zonas donde se cumple uno de los requerimientos para almacenamiento de hidrógeno; esto es, energías de enlace en las superficie en torno a los valores de 300 y 400 meV para que sucedan enlaces tipo van der Waals o de adsorción reversible.

Ahora, tomamos únicamente la Fukui nucleofílica f^+ , la cual ilustra favorablemente la reactividad, y le hacemos un corte transversal sobre el plano xy en una posición cercana a la mitad de la estructura. En nuestro sistema encontramos valores positivos y negativos en las tres funciones de Fukui, pero mostramos en específico en la figura 4.2 la nucleofílica.

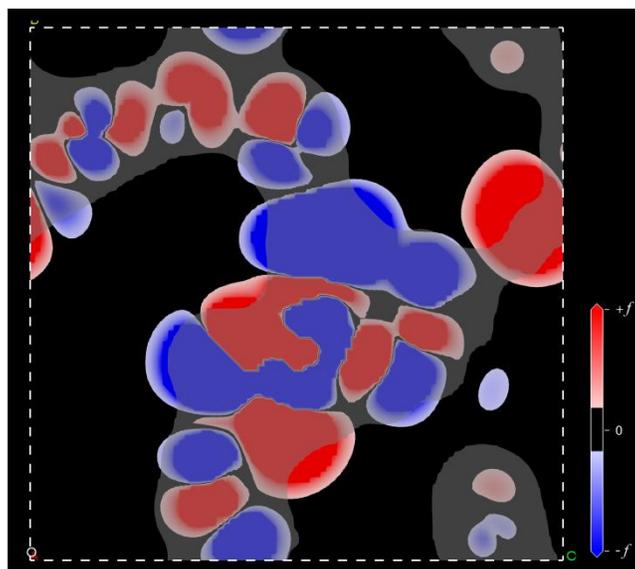


Figura 4.2. Corte transversal a la f^+ en el plano xy de la estructura nanoporosa cúbica de carbono, en donde se muestran valores positivos y negativos de la función de Fukui nucleofílica.

En la literatura se ha discutido mucho el sentido que tienen los valores negativos de Fukui, si es que lo tiene. Bultnick *et al.* (2003) explican que una función de Fukui con valores negativos significa que cuando se añade un electrón a la molécula, en algunos sitios la densidad electrónica se reduce, en cambio cuando se remueve un electrón de la molécula, en algunos sitios la densidad electrónica crece, y esto es contrario a la intuición. Para sólidos, cuando una especie cargada negativamente se acerca a la superficie, surge una concentración negativa en la región por donde la carga se aproxima. Si tal comportamiento es físicamente correcto no es fácilmente demostrable, y el único requisito resuelto consiste en que deben de sumar uno, *i.e.*, las funciones de Fukui deben estar normalizadas. Por tanto su existencia no se ha descartado, al menos, matemáticamente.

También hay evidencias (Bultnick *et al.* (2002)) de que cuando se hace un gráfico de funciones de Fukui como función de distancias interatómicas, aparecen funciones de Fukui negativas para distancias interatómicas bastante pequeñas. Además concluyeron que tan pronto como la geometría molecular no se encuentre muy distorsionada, sólo se encontrarán funciones de Fukui positivas. Una explicación final se da por Ayers (2006), en la cual adjudican los valores negativos al tipo de análisis poblacional empleado.

Como se señaló en el capítulo 2, las estructuras con porosidad menor y cercana al 50% resultaron ser las mejores candidatas para ser usadas como carbonos nanoporosos, haremos un análisis similar al efectuado arriba para la estructura nanoporosa cúbica de carbono obtenida por el *método de expansión de red*, pero ahora aplicado para la estructura nanoporosa obtenida por el *método de desaleado* con densidad de 1.38 g/cm^3 . En la figura 4.3 se muestra la función de Fukui nucleófila únicamente para el carbono nanoporoso por desaleado, ya que de igual forma que para el carbono nanoporoso cúbico fue la que mejor ilustra la reactividad en la muestra. Los resultados son similares, los sitios de adsorción reversible sobresalen del bulto especificado por el volumen atómico y la superficie de Connolly, en tanto la quimisorción se da en el interior de este bulto representativo del bulto estructural.

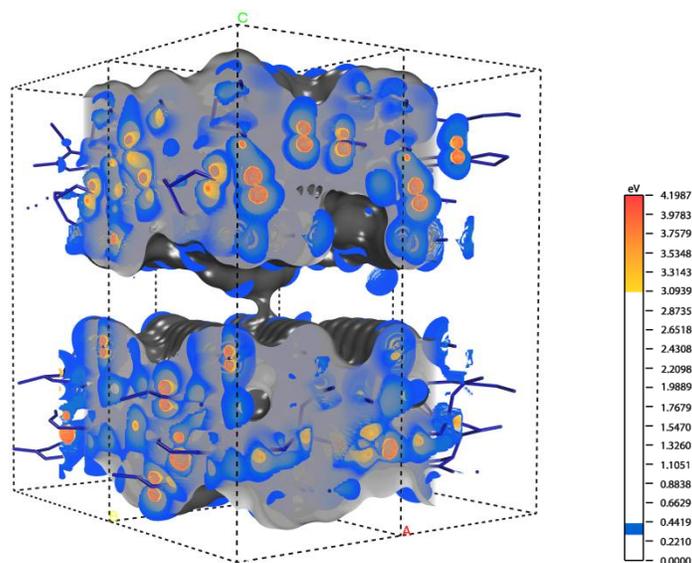


Figura 4.3. Función f^+ sobre la estructura nanoporosa de carbono con densidad de 1.38 g/cm^3 obtenida del *modelo de desaleado*. En color azul se observan los valores de fisorción y en naranja los de quimisorción.

Similarmente, tomamos sólo la Fukui nucleofílica f^+ , pero en esta ocasión hacemos un corte transversal sobre el plano yz justo a la mitad de la estructura. En nuestro sistema también observamos una notable cantidad de valores negativos para la reactividad nucleofílica, véase figura 4.4.

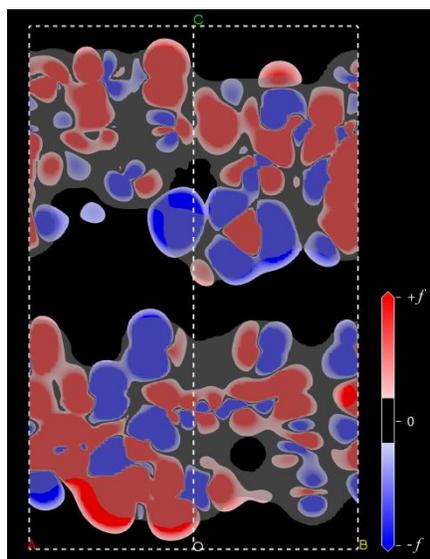


Figura 4.4. Corte transversal a la f^+ en el plano yz de la estructura nanoporosa desaleada, en donde se muestran valores positivos y negativos para la reactividad nucleofílica.

Finalmente veremos la reactividad en la estructura obtenida mediante el *modelo turboestrático modificado* a temperatura de 2000 K, ya que fue la muestra que coincidió mejor con los resultados experimentales estructurales y topológicos para el carbono nanoporoso. De nuevo, únicamente mostramos la función de Fukui nucleofílica por ser la que mejor ilustra la reactividad. En esta estructura no son perceptibles sitios representativos de quimisorción, como lo demuestra la figura 4.5, por lo que el único tipo de enlace presente es débil, del tipo van der Waals y por tanto de adsorción reversible e idóneo para una aplicación de almacenamiento de hidrógeno.

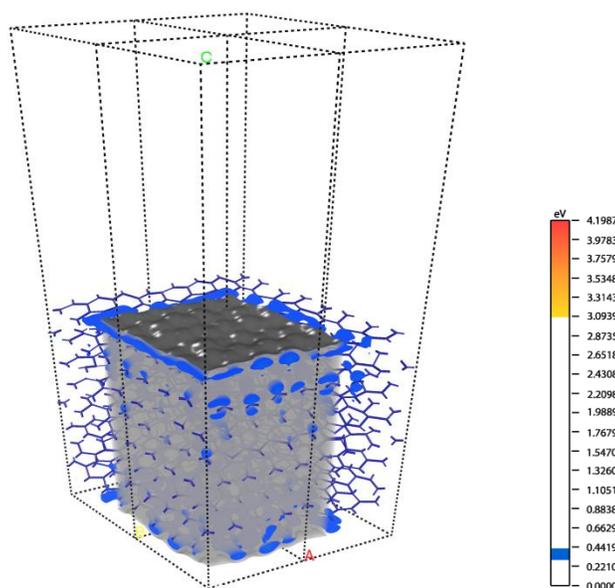


Figura 4.5. Reactividad f^+ sobre la estructura nanoporosa de carbono obtenida del *modelo turboestrático modificado*, siendo característica de un proceso de fisorción como lo muestran los sitios de color azul.

En la figura 4.6 se presenta el corte transversal sobre el plano yz para la función de Fukui nucleofílica a la mitad de la estructura. En este sistema se advierte que el número de valores negativos es mucho menor al de las dos muestras descritas antes.

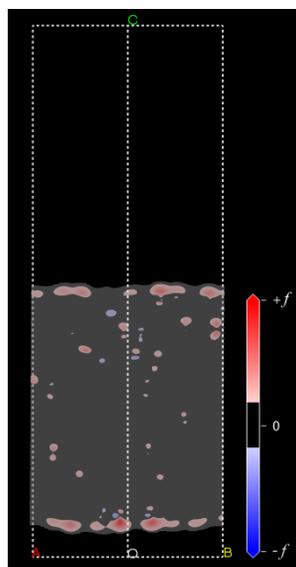


Figura 4.6. Corte transversal a la f^+ en el plano yz de la estructura nanoporosa turboestrática, en donde se muestran valores positivos y negativos para la reactividad nucleofílica.

La amorficidad en sólidos como posible explicación del origen de las funciones de Fukui con valores negativos resuena mucho en nuestros resultados. Así, observamos que las estructuras que mas valores negativos presentan son aquellas que se muestran más desordenadas y geoméricamente distorsionadas, como lo son la estructura nanoporosa cúbica obtenida del *modelo de expansión de red* y la estructura nanoporosa obtenida del *método de desaleado*; mientras que la obtenida por el *modelo turboestrático modificado* tiene pocos valores negativos y es la que conserva más la estructura cristalina del grafito al suceder tan sólo una ligera curvatura en sus capas de grafeno. Otra de las explicaciones se centra en distancias interatómicas pequeñas, ya que bajo este precepto la cantidad de átomos linealmente coordinados (cuando los átomos tienden a estar más cercanos entre sí) en la estructura nanoporosa cúbica por *expansión de red* es 25 % mayor que en la estructura nanoporosa hexagonal del *modelo turboestrático modificado*, y es en la primera donde más valores negativos se encuentran.

Conclusiones

El propósito principal de esta tesis fue crear modelos estructurales de carbono nanoporoso consistentes con trabajos experimentales que reportasen funciones de distribución radial, ya que éstas son una útil herramienta que dan información cuantitativa y permiten la comparación de sistemas no cristalinos. En particular, se toma el trabajo experimental pionero de Petkov *et al.* (1999) por proporcionar importante información estructural del carbono nanoporoso con RDFs, tal que sus densidades se toman como punto de partida para el trabajo aquí desarrollado.

Se inicia el modelado de materiales nanoporosos de carbono al aplicar el *método de expansión de red* a una red cúbica de carbono y poder así obtener estructuras a comparar con aquella elaborada experimentalmente por Petkov *et al.* a la densidad de 1.38 g/cm^3 . Sin embargo el resultado conducirá a muestras nanoporosas más representativas de materiales amorfos, como la obtenida por Li y Lannin, en contraste con las estructuras obtenidas por Petkov y colaboradores como se reporta en Romero, *et al.* (2010b). Por tanto concluimos que nuestra estructura nanoporosas de carbono tipo diamante es amorfa, mientras que las de Petkov *et al.* parecen estar más cerca de ser materiales nanocristalinos que amorfos. Por otra parte, la proporción de átomos trigonalmente coordinados en nuestra muestra es consistente con la cantidad producida en la muestra de baja densidad de Petkov *et al.* La formación de poros ocurre en direcciones preferenciales.

Enseguida se trabaja con el *método de expansión de red*, pero en esta ocasión aplicado a una red hexagonal para conjuntarlo con la idea del modelo de rendija (dos placas de grafito paralelas semi-infinitas, cuya separación es equivalente al ancho del poro) y, de este modo, tratar de acercarnos al resultado de Petkov *et al.* para la misma densidad de 1.38 g/cm^3 , al mismo tiempo que se considera el efecto que tiene la temperatura de simulación en las muestras. En nuestras muestras se observa una curvatura de las capas de grafeno debido a la presencia de anillos no hexagonales que conducen a la formación de puentes entre estas capas y, por tanto, a la formación de paredes y regiones que podrían ser útiles en el almacenamiento de líquidos y gases. También se nota que las paredes recuerdan el comportamiento tipo fullereno descrito por Hawelek *et al.* (2008). Así, hemos encontrado poros tipo rendija por medio de cálculos de

dinámica molecular *ab initio* en superceldas hexagonales. Los poros rendija que hemos encontrado no son del tipo en que los espacios entre capas individuales de grafeno originan al poro sino que son los espacios entre grupos de capas de grafeno, a diferencia de lo que se ha informado para el modelo de rendija, pero consistente con lo reportado por Bhatia (2002) quien informa que las paredes de los microporos de carbono tienen el espesor de unas cuantas capas de grafeno, de una a tres. Se obtienen funciones de distribución radial que señalan que nuestros carbonos nanoporosos resultan ser del tipo amorfo como en el caso de la estructura tipo diamante y se encuentra que con la variación de temperatura la proporción de grupos de capas varía.

Una vez establecido el efecto de la temperatura de simulación en los resultados, se desea explorar el efecto de la variación de la porosidad en las estructuras. Se encuentra que para porosidades bastante mayores al 50 %, las estructuras nanoporosas obtenidas no parecen representar carbonos nanoporosos reales, mientras que a porosidades muy bajas tampoco se obtienen resultados consistentes con el *modelo de rendija modificado*. Las porosidades en torno al 50 % tienen un comportamiento similar al reportado para la densidad de 1.38 g/cm^3 , se obtienen estructuras nanoporosas de carbono amorfas donde el espacio entre grupos de capas de grafeno curvadas se identifica como el ancho de rendija; es decir, como el ancho de poro. El tamaño de poro oscila entre 3 y 9 Å.

Luego se aplica el *modelo de desaleado* (técnica usada para metales porosos, que consiste de la eliminación aleatoria de átomos en la red) a dos densidades reportadas por Petkov *et al.*, de 1.38 y 1.72 g/cm^3 . Los resultados para la muestra de menor densidad siguen sin compararse del todo bien con la muestra experimental y se sigue obteniendo una topología típica de carbono amorfo. Para la muestra de mayor densidad la comparación es más satisfactoria, en donde las funciones de distribución radial tienen más estructura, lo que nos lleva a una curva con un parecido más cercano al de la estructura cristalina del grafito. También se forman poros tipo rendija de grupos de capas de grafeno.

Finalmente se generan estructuras nanoporosas por medio del *modelo turboestrático modificado*, con densidad de 1.27 g/cm^3 y a diferentes temperaturas. Este último modelo es el que arroja resultados que se comparan satisfactoriamente con aquellos reportados por los trabajos experimentales. Para la muestra nanoporosa de Petkov *et al.* con densidad de 1.38 g/cm^3 la comparación es buena con nuestras muestras cuando se usan aquellas que no consideramos correctas por estar lejanas a un mínimo local de energía. Concluimos que la muestra de baja densidad de Petkov *et al.* parece ser una estructura metaestable con reminiscencia del estado de agregación líquido del

poli-2-furanometanol usado para la obtención del carbono nanoporoso y por tanto no resulta ser representativa de un carbono amorfo nanoporoso.

También se han calculado las densidades de estados electrónicos y vibracionales para todas las estructuras de carbono nanoporoso obtenidas por los diferentes modelos de generación estudiados en el segundo capítulo. Los estudios indican que nuestras estructuras nanoporosas de carbono son características de carbono amorfo a baja densidad (2.00 g/cm^3), dando nueva evidencia que refuerza los resultados estructurales. Las densidades de estados electrónicos revelan que nuestros sistemas carecen de brechas en la banda y tienen estados electrónicos en el nivel de Fermi que, dependiendo de la localización, pueden ser móviles. Un resultado de nuestros cálculos es que la estructura electrónica para la supercelda cristalina de diamante muestra una brecha grande (del orden de 5 eV) típica de un aislante, mientras que la brecha para la estructura cristalina de grafito es mucho menor (con algunos estados en el nivel de Fermi) lo que hace a este material un semimetal, como se esperaba.

En el espectro vibracional para las estructuras nanoporosas de carbono, el pico acústico es más prominente que el pico óptico ya que aparecen modos de frecuencia baja en las muestras nanoporosas amorfas, similar a lo que sucede en el silicio amorfo. La extensión del espectro vibracional a mayores frecuencias indica que se puede propagar a través de estas estructuras nanoporosas un intervalo más amplio de frecuencias. Como no se han encontrado resultados experimentales para las eDOS y vDOS, nuestros resultados se pueden considerar predictivos a pesar de que el tamaño de nuestras celdas es pequeño, como se concluye en Romero *et al.* (2013). Se observan algunas pequeñas diferencias en el espectro eDOS y vDOS de nuestros sistemas de carbono nanoporoso tipo diamante y tipo grafito, lo cual indica que las propiedades del material dependen del tamaño y la forma de los poros.

El fin último de nuestros estudios fue el de determinar si nuestras muestras nanoporosas resultan ser buenos candidatos para la aplicación de almacenamiento de hidrógeno, encaminado a la industria automotriz como una fuente limpia y renovable. De los estudios de reactividad realizados a las muestras más representativas de carbono nanoporoso modeladas en este trabajo, se desprenden resultados interesantes. De los cálculos en la obtención de las funciones de Fukui condesadas se encontró que la función nucleofílica es la que más sitios reactivos presenta en las estructuras estudiadas. El carbono nanoporoso de mayor temperatura en el *modelo turboestrático modificado* fue la estructura que presentó más sitios con energías de enlace tipo van der Waals, características del proceso de fisisorción (adsorción reversible) para el

almacenamiento adecuado del hidrógeno. Este resultado es congruente con el obtenido en la parte estructural, ya que esta muestra es la que coincidió mejor con los experimentos de Petkov *et al.* (1999) y Aleshina *et al.* (2011). En la existencia de valores negativos de Fukui, si bien no hay una explicación física completamente aceptada por la comunidad, se tiene una serie de interpretaciones donde se justifica su presencia. Por el comportamiento de nuestras muestras claramente se desprende la conclusión de que su existencia tiene que ver con la amorficidad y el desorden geométrico.

Referencias

Acharya, M.; Strano, M.S.; Mathews, J.P.; Billinge, S.J.L.; Petkov, V.; Subramoney, S. & Foley, H.C. (1999): *Phil. Mag. B*, **79**, 1499.

Ackland, G. J. (1998): *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2233.

Aleshina, L.A.; Loginov, D.V.; Fofavov, A.D. & Kyutt, R.N. (2011): *Phys. Solid State*, **53**, 1739.

Álvarez, Fernando (2002): *Propiedades topológicas, electrónicas y ópticas de silicio amorfo puro y contaminado*, Tesis de doctorado, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM.

Alvarez, Fernando & Valladares, Ariel A. (2003): *Phys. Rev. B*, **68**, 205203.

Ashcroft, Neil W. & Mermin, N. David (1976): *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia.

Ayers, P.W. & Yang, R.G. (2000): *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2010.

Ayers, P.W. & Yang, R.G. (2001): *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2007.

Ayers, P.W. (2006): *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3387.

Ayers, P.W.; Yang, W. & Bartolotti, L.J. (2009): *Fukui Function*, Ed. Kumar, P., Taylor and Francis, London, pág. 255-267.

Bagley, B.G. (1974): *The Nature of the Amorphous State en Amorphous and Liquid Semiconductors*, Ed. Tauc, J., Plenum Press, London, pág. 1-43.

Bathia, S.K. (2002): *Langmuir*, **18**, 6845.

Biggs, M.J. & Agarwal, P. (1992): *Phys. Rev. A*, **46**, 3312.

Biggs, M.J. & Buts. A. (2006): *Molecular Simulation*, **32**, 579.

Biggs, M.J.; Buts. A. & Williamson D. (2004): *Langmuir*, **20**, 5786.

Boissonade, J.; Gandais, M. & Theye M.L. (1974): *J. Non-Cryst. Solids*, **16**, 101.

Brodsky, M.H. (1985): *Amorphous Semiconductors: Topics in Applied Physics*, Volumen 3, 2ª edición, Springer-Verlag, Berlin, pp. 347.

Broom, D.P. (2011): *Hydrogen Storage Materials: The Characterization of Their Storage Properties*, Springer-Verlag, London, pp. 265.

Broyden, C.G. (1970): *J. Inst. Math. Appl.*, **6**, 222.

Bultinck, P.; Langenaeker, W.; Lahorte, P.; De Prof, F.; Geerlings, P.; Van Alsenoy, C. & Tollenaere, J. (2002): *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7887.

Bultinck, P.; Carbó-Dorca, R. & Langenaeker, W (2003): *J. Chem. Phys.*, **118**, 4349.

Burket, C.L.; Rajagopalan, R.; Marencic, A.P.; Dronvajjala, K. & Foley, H.C. (2006): *Carbon*, **44**, 2957.

Cabria, I.; López, M.J. & Alonso, J.A. (2007): *Carbon*, **45**, 2649.

Chatterjee, A. (2010): *Structure Property Correlations for Nanoporous Materials*, Taylor & Francis, New York, pp. 354.

Davis, M.E. (2002): *Nature*, **417**, 813.

De Wiest, R.J.M. (1969): *Flow Through Porous Media*, Academic Press, pp. 530.

Dove, M.T. (2003): *Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials*, Oxford University Press, New York, pág. 175-193.

Elliot, S.R. (1990): *Physics of Amorphous Materials*, 2ª edición, Longman Scientific & Technical, New York, pp. 504.

Emmett, P.H. (1948): *Chem. Rev.*, **43**, 69.

Ercolessi, F. (1997): *A Molecular Dynamics Primer*, Spring College in Computational Physics, Italia.

Faulon, J.L.; Carlson, G.A. & Hatcher, P.G. (1993): *Energy Fuels*, **7**, 1062.

FastStructure SimAnn (1996): *User Guide*, Release 4.0.0, San Diego, Molecular Simulations, Inc.

Fletcher, R. (1964): *Computer J.*, **7**, 149.

Fink, J.; Muller-Heinzerling, T.; Pfluger, J.; Bubenzer, A.; Koidl, P. & Crecelius, G. (1983): *Solid State Commun.*, **47**, 687.

Fukui, K.; Yonezawa, T. & Shingu, H. (1952): *J. Chem. Phys.*, **20**, 722.

Galli, G.; Martin, R.M.; Car, R. & Parrinello, M. (1989): *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 555.

Goldfarb, D. (1970): *Math. Comp.*, **24**, 23.

Grigorovici, R. (1969): *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 303.

Grigorovici, R. (1974): *Structure of Amorphous Semiconductors en Amorphous and Liquid Semiconductors*, Ed. Tauc, J., Plenum Press, London, pág. 45-99.

Haile, J. M. (1992): *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, John Wiley & Sons, New York, pág. 81.

Harris, J. (1985): *Phys. Rev. B*, **31**, 1770.

Hawelek, L.; Brodka, A.; Dore, J.C.; Honkimäki, V. & Burian, A. (2008): *Diamond & Related Materials*, **17**, 1633.

Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964): *Phys. Rev.*, **136**, B864.

<http://www.globalsino.com/micro/1/1micro9738.html>, [Fecha de acceso: 19 de agosto, 2013].

Huheey, J.E.; Keiter, E.A. & Keiter, R.L. (1997): *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, Prentice Hall, New York, pp. 964.

Ishizaki, K.; Komarneni, S. & Nanko, M. (1998): *Porous Materials: Process Technology and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Great Britain, pág. 181-201.

Jaroniec, Mietek (1995): *Characterization of Nanoporous Materials en Access in Nanoporous Materials*, Eds. Pinnavaia, T.J. & Thorpe, M.F., Plenum Press, New York, pág. 225-272.

Jenkins, S.B. (2010): *Nanoporous Materials: Types, Properties and Uses*, Nova Science Pub. Inc., pp. 336.

Joffe, A.F.; Regel, A.R. (1960): *Progress in Semiconductors*, Vol. 2, A.F. Gibson editor, Heywood, London, pp. 280.

Junquera, J.; Paz, O.; Sanchez-Portal, D. & Artacho, E. (2001): *Phys. Rev. B*, **64**, 235111.

Kamitakahara, W.A.; Shanks, H.R.; McClelland, J.F.; Buchenau, U.; Gompf, F. & Pintschovius, L. (1984): *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 644.

Kamitakahara, W.A.; Soukoulis, C.M.; Shanks, H.R.; Buchenau, U. & Grest, G.S. (1987): *Phys. Rev. B*, **36**, 6539.

Kamitakahara, W.A. (1996): *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 671.

Kane, M.S.; Goellner, J.F.; Foley, H.C.; DiFrancesco, R.; Billinge, S.J.L. & Allard, L.F. (1996): *Chem. Mater.*, **8**, 2159.

Koch, Wolfram & Holthausen, Max C. (2001): *A Chemist Guide to Density Functional Theory*, 2^a edición, Wiley Verlag, págs. 1-13, 19-24.

Köhler, T.; Frauenheim, T. & Jungnickel G. (1995): *Phys. Rev. B*, **52**, 11837.

Kohn, W. & Sham, L. J. (1965): *Phys. Rev.*, **140**, A1133.

Koivusaari, K.J.; Levoska, J. & Leppävuori, S. (1999): *J. Appl. Phys.*, **85**, 2915.

Kumar, A.; Lobo, R.F. & Wagner, N.J. (2005): *Carbon*, **43**, 3099.

Li, F. & Lannin, J.S. (1990); *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1905.

Lin, Z. & Harris, J. (1992): *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, 1055.

Lopez, M.J.; Cabria, I. & Alonso, J.A. (2011): *J. Chem. Phys.*, **135**, 104706.

Loustau, E.; Valladares, R.M. & Valladares, A.A. (2004): *J. Non-Cryst. Solids*, **338-340**, 416.

Loustau, E.; Estrada, R. & Valladares, A.A. (2006): *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 1332.

Manocha, Satish (2003): *Sadhana*, **28**, 335.

Marsh, H. & Rodríguez-Reinoso, F. (2005): *Activated Carbon*, Elsevier Science, London, pp. 554.

Mata, Zaahel (2010): *Propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo por simulación computacional ab initio*, Tesis de maestría, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM.

Morigaki, K. (1999): *Physics of Amorphous Semiconductors*, World Scientific Publishing Company, London, pp.418.

MS Modeling 3.2, Accelerys Inc., 2005.

Nalwa, Hari Singh (2001): *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Vol. 5, Academic Press, New York.

Perdew, J. P. & Wang, Y. (1991): *Phys. Rev. B*, **43**, 8911.

Peterson, T.; Yarovsky, I.; Snook, I.; McCulloch, D.G. & Opletal, G. (2004): *Carbon*, **42**, 2457.

Petkov, V.; DiFrancesco, R.G.; Billinge, S.J.L.; Acharya, M. & Foley, H.C. (1999): *Phil. Mag. B*, **79**, 1519.

Pikunic, J.; Clinard, C.; Cohaut, N.; Gubbins, K.E.; Guet, J.M.; Pellenq, R.J.M.; Rannou, I. & Rouzaud, J.N. (2003): *Langmuir*, **19**, 8563.

Proffen, T. & Billinge, S.J.L. (1999): *J. Appl. Cryst.*, **32**, 572.

Prutton, Martin (1994): *Introduction to Surface Physics*, Oxford University Press, New York, págs. 156-157.

Robertson, J. & O'Reilly, E.P. (1987): *Phys. Rev. B*, **35**, 2946.

Rols, S.; Benes, Z.; Anglaret, E.; Sauvajol, J.L.; Papanek, P.; Fischer, J.E.; Coddens, G.; Schober, H. & Dianoux, A.J. (2000): *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5222.

Romero, Cristina (2007): *Amorfización de estructuras no cúbicas del carbono: el caso del grafito romboedro*, Tesis de licenciatura, Facultad de ciencias, UNAM.

Romero, C.; Valladares, A.A.; Valladares, R.M.; Valladares, A. & Calles, A.G. (2009): *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1145**, 69.

Romero, C.; Noyola, J.C.; Santiago, C.U.; Valladares, R.M.; Valladares, A. & Valladares, A.A. (2010b): *Materials*, **3**, 467.

Romero, C.; Valladares, A.A.; Valladares, R.M. & Valladares, A. (2010): *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1216**, 200.

Romero, C.; Valladares, A.A.; Valladares, R.M. & Valladares, A. (2013): *J. Non-Cryst. Solids*, **362**, 14.

Roorda, S.; Martin C.; Droui, M.; Chicoine, M.; Kazimirov, A. & Kycia S. (2012): *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 255501.

Roque_Malherbe, Rolando (2007): *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press, USA, pág. 39.

Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everett, D.H.; Haynes, J.H.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W. & Unger, K.K. (1994): *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 1739.

Sadus, Richard (1999): *Molecular Simulation of Fluids*, Elsevier Science, Amsterdam, pág. 4.

Santiago, Cesar Ulises (2011): *Simulación de sistemas metálicos amorfos y porosos de elementos nobles*, Tesis de doctorado, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM.

Santiago, C.U.; Mejía-Mendoza, L.M; Valladares, R.M.; Valladares, A. & Valladares, A.A. (2012): *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, 596.

Segarra, E.I. & Glandt, E.D. (1994): *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2953.

Shano, D.F. (1978): *Math. Oper. Res.*, **3**, 244.

Srivastava, G.P. (1990): *The Physics of Phonons*, Taylor & Francis, Bristol, Philadelphia, pág. 326-335.

Sutton, A.P. (1993): *Electronic Structure of Materials*, Clarendon Press, Oxford, pág. 58-63.

Thomas, L.H. (1927): *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 542.; Fermi, E. (1927): *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6**, 602.

Thomson, K.T. & Gubbins, K.E. (2000): *Langmuir*, **16**, 5761.

Turnbull, D. (1969): *Contemp. Phys.*, **10**, 473.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1986): Vol. A5, VCH, Weinheim, Germany, pág. 124.

Valencia, F.; Romero, A.H.; Hernández, E.; Terrones, M. & Terrones, H. (2003): *New J. Phys.*, **5**, 123.

Valladares, A.; Valladares, R.M.; Alvarez-Ramirez, F. & Valladares, A.A. (2006): *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 1032.

Valladares, A.A.; Valladares, A. & Valladares, R.M. (2007): *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **988**, 97.

Valladares, R.M.; Valladares, A.; Calles, A.G. & Valladares, A.A. (2008): *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1042**, 28.

Verlet, L. (1967): *Phys. Rev.*, **159**, 98.

Vosko, S.H.; Wilk, L. & Nusair M. (1980): *Can. J. Phys.*, **58**, 1200.

Waseda, Yoshio (1980); *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill.

Wesner, D.; Krummacher, S.; Carr, R.; Sham, T.K.; Strongin, M.; Eberhardt, W.; Weng, S.L.; Williams, G.; Howells, M.; Kampas, F.; Heald, S. & Smith, F.W. (1983): *Phys. Rev B*, **28**, 2152.

Wirtz, L. & Rubio, A. (2004): *Solid State Commun.*, **131**, 141.

Yang, W.; & Mortier, W. (1986): *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5708.

Zallen, R. (1998): *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley-VCH, New York, pp. 318.

Zetterström, P.; Lindberg, F.; Delaplane, R.G.; Leis, J. & Svensson, G. (2005): *J. Phys. Condens. Matter*, **17**, 3509.