



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – PROCESOS Y USO EFICIENTE DE ENERGÍA

ESTUDIO A PRIMEROS PRINCIPIOS SOBRE SUPERFICIES NANOHÍBRIDAS  
DE CARBONO, GRUPOS FUNCIONALES Y ÓXIDOS METÁLICOS PARA USO  
EN ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.

## T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

M. EN E. R. ALFREDO GUILLÉN LÓPEZ

### COMITÉ TUTORAL:

DR. JESÚS MUÑIZ SORIA, IER-UNAM. **Tutor Principal**

DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS, IER-UNAM.

DR. MIGUEL ROBLES PÉREZ, IER-UNAM.

DRA. MARINA ELIZABETH RINCON GONZÁLEZ, IER-UNAM.

DR. MARCELO LOZADA Y CASSOU, IER-UNAM.

Temixco, Morelos; Abril 2021.



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.

---

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Robles Pérez Miguel

Secretario: Dra. Cuentas Gallegos Ana Karina

1er. Vocal: Dr. Muñiz Soria Jesús

2do. Vocal: Dr. Amador Bedolla Carlos

3er. Vocal: Dr. Acevedo Peña Prospero

Temixco, Morelos, Mexico.

**TUTOR DE TESIS:**

---

Dr. Jesús Muñiz Soria

# Agradecimientos:

Profundamente a mi esposa Elizabeth por su paciencia, apoyo, motivación y amor durante esta etapa de preparación profesional.

A mis padres Alfonso y Vicenta por su valioso apoyo en toda la etapa doctoral.

Al Dr. Jesús Muñiz por aceptarme en su grupo de trabajo y motivarme a continuar con el trabajo en el área. Por su valioso apoyo, amistad y dirección de este trabajo en estos 4 años.

Al comité tutorial: Dra. Ana Karina Cuentas, Dr. Marcelo Lozada, Dra. Marina Rincón, Dr. Miguel Robles y Dr. Jesús Muñiz.

A mis amigos científicos Orlando Castro, Cornelio Delesma, Óscar Rojas, Jójhar Pascoe y José Pérez.

Agradezco al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM) por facilitarme un espacio en sus instalaciones para poder realizar este trabajo.

Al soporte financiero proporcionado por la Dirección General de Asuntos del Personal académico (DGAPA) con el proyecto IG100217 y PAPIIT-IA102820.

Al Departamento de Supercómputo y la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) de la Universidad Nacional Autónoma de México por los recursos de cómputo brindados bajo proyecto número LANCAD-UNAM-DGTIC-310 y LANCAD-UNAM-DGTIC-370.

Al Consejo Nacional de ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de doctorado otorgada mediante el número de becario 306891 y número de apoyo 453601.

Al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (CONACYT) bajo el proyecto número 270810 y al Laboratorio Multidisciplinario de Cómputo de Alto Rendimiento (CONACYT) de la Universidad Politécnica de Chiapas por el tiempo de cómputo brindado con el proyecto 156591.

Al proyecto Fronteras de la ciencia Núm. 245754 proporcionado por CONACYT y al Fondo Sectorial para la Educación-CONACYT por el soporte financiero con número de proyecto A1-S-13294 y A1-S-15336.

# Índice general

Índice de tablas	6
Índice de figuras	9
Resumen	10
Abstract	10
<b>1. Introducción</b>	<b>11</b>
<b>2. Teoría de Funcionales de la Densidad</b>	<b>14</b>
2.1. Mecánica Cuántica . . . . .	14
2.1.1. Postulados de la mecánica cuántica . . . . .	14
2.1.2. Hamiltoniano electrónico . . . . .	16
2.2. Aproximaciones a la solución de la ecuación de Schrödinger . . . . .	17
2.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	17
2.2.2. Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	18
2.3. Densidad electrónica . . . . .	19
2.4. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	19
2.5. Energía y ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	20
2.6. Aproximaciones del funcional de intercambio y correlación . . . . .	23
2.6.1. Aproximación de densidad local . . . . .	24
2.6.2. Aproximación de densidad local de spin . . . . .	25
2.6.3. Aproximación de gradiente generalizado . . . . .	25
2.7. Conjunto base . . . . .	26
<b>3. Átomos en moléculas</b>	<b>28</b>
<b>4. Transporte electrónico</b>	<b>31</b>
<b>5. Sistemas de almacenamiento de energía electroquímico</b>	<b>33</b>
5.1. Baterías . . . . .	34
5.2. Supercapacitores . . . . .	36

---

<b>6. SiW12 y nanotubo de carbono funcionalizado</b>	<b>39</b>
6.1. Detalles computacionales . . . . .	39
6.2. Análisis estructural . . . . .	41
6.2.1. Sistema $\varphi - X/CNT$ . . . . .	41
6.2.2. Polioxometalato $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ . . . . .	41
6.2.3. Sistema $\text{SiW}_{12}@CNT$ . . . . .	42
6.2.4. Sistema $\text{SiW}_{12}@\varphi - X/CNT$ . . . . .	45
6.3. Estructura electrónica . . . . .	47
6.3.1. Transferencia de carga . . . . .	47
6.3.2. Densidad de estados y Densidad de estados proyectados . . . . .	49
6.4. Propiedades de transporte electrónico . . . . .	51
6.5. Capacidad de retención de iones . . . . .	55
6.6. Conclusiones . . . . .	55
<b>7. PMo12 y carbon nanoporoso</b>	<b>57</b>
7.1. Detalles computacionales . . . . .	57
7.2. Reactividad química . . . . .	58
7.3. Nanocomposito $\text{PMo}_{12}@\text{npC}$ . . . . .	61
7.3.1. Energías de Adsorción y tipo de interacción . . . . .	61
7.3.2. Densidad de estados . . . . .	64
7.3.3. Transferencia de carga . . . . .	66
7.4. Conclusiones . . . . .	67
<b>8. Nanocompositos de carbono y óxidos metálicos</b>	<b>68</b>
8.1. Detalles computacionales . . . . .	68
8.2. Análisis de resultados . . . . .	70
8.2.1. Sistema $W@Carbon$ . . . . .	70
8.2.2. Sistema $nW@Carbon$ . . . . .	71
8.2.3. Sistema $n\text{WO}_3@Carbon$ . . . . .	75
<b>9. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>86</b>
<b>10. Anexos</b>	<b>88</b>
10.1. Parámetros estructurales del POM $\text{SiW}_{12}$ . . . . .	88
<b>Bibliografía</b>	<b>90</b>

# Índice de tablas

6.1.	Longitudes de interacción (d) y energías de adsorción de la simetrias $\text{SiW}_{12}@\text{CNT}$ . Se desglosan los valores obtenidos con funcional PBE y con interacciones van der Waals PBE-vdW. . . . .	44
6.2.	Longitudes de interacción (d) y energías de adsorción de los sistemas $\text{SiW}_{12}@\varphi-X/\text{CNT}$ . Se desglosan los valores obtenidos con funcional PBE y con interacciones van der Waals PBE-vdW. . . . .	45
6.3.	Valores de la densidad electrónica $\rho$ y el Laplaciano de la densidad electrónica $\nabla^2\rho$ en los puntos críticos de interés $r_{bc}$ para los modelos $\text{SiW}_{12}@\varphi-X/\text{CNT}$ (X= $\text{NH}_2$ , OH, COH, COOH). . . . .	46
6.4.	Diferencias de carga sobre el POM $\text{SiW}_{12}$ sobre el sistema $\text{SiW}_{12}@\varphi-X/\text{CNT}$ dado en $ e $ donde $e$ es la carga de un electrón. . . . .	48
6.5.	Valores de la conductancia ( $\mu\text{S}$ ) para los sistemas $\varphi-X/\text{CNT}$ . . . . .	54
7.1.	Energía de adsorción para cada uno de los $\text{PMo}_{12}@\text{npC}$ , considerando las dos aproximaciones del funcional de energía: PBE y vdW. . . . .	62
7.2.	Valores de la densidad electrónica y su Laplaciano en los puntos críticos de enlace ( $r_{bcp}$ ) de los tres sistemas $\text{PMo}_{12}@\text{npC}$ , con densidades $0.75 \text{ g/cm}^3$ , $1.03 \text{ g/cm}^3$ y $1.40 \text{ g/cm}^3$ . . . . .	63
7.3.	Transferencia de carga con la metodologías: Mulliken, Hirshfeld, Voronoi y Bader de cada uno de los sistemas $\text{PMo}_{12}@\text{npC}$ . . . . .	67
8.1.	Energías de adsorción del sistema $\text{W}@\text{Carbon}$ en las tres configuraciones (T, B, H). . . . .	71
8.2.	Energía de adsorción ( $E_{ads}$ ), distancias promedio de interacción ( $d_{int}$ ) y energía del nivel de Fermi ( $E_F$ ) de los sistemas $n\text{W}@\text{carbon}$ . . . . .	73
8.3.	Diferencia de carga con respecto a los átomos de W. Los valores positivos de $\Delta Q$ significan que la carga migró de los átomos de W a la matriz de carbón. . . . .	75
8.4.	$E_{ads}$ , $d_{int}$ y $E_F$ de los sistemas $n\text{WO}_3@\text{Carbon}$ . . . . .	78
8.5.	$\Delta Q$ para los sistemas $n\text{WO}_3@\text{Carbon}$ . . . . .	79
10.1.	Longitudes de enlace (pm) y ángulos (grados) obtenidos de nuestras estructuras de $\text{SiW}_{12}$ relajadas y los obtenidos experimentalmente [95] . . . . .	88
10.2.	Longitudes de enlace (pm) y ángulos (grados) obtenidos de nuestras estructuras de $\text{SiW}_{12}$ relajadas y los obtenidos experimentalmente [95] . . . . .	89

# Índice de figuras

4.1. Modelo para la aproximación de Landauer. . . . .	31
5.1. Gráfico Ragone . . . . .	33
5.2. Gráfico Ragone de los materiales para baterías. . . . .	34
5.3. Esquema del proceso de carga/descarga de una batería de ión Li. . . . .	35
5.4. Esquema de la batería de Whittingham . . . . .	35
5.5. Esquema de la batería de John Goodenoug . . . . .	36
5.6. Esquema de la batería de Akira Yoshino . . . . .	36
5.7. Premio Nobel de química 2019 . . . . .	37
5.8. Esquema representativo de un supercapacitor. Editado de [82] bajo licencia <i>Creative Commons License</i> . . . . .	37
6.1. Estructuras geométricas: <b>a)</b> POM SiW <sub>12</sub> simetría C3, <b>b)</b> POM SiW <sub>12</sub> simetría S4 (derecha) y <b>c)</b> CNT (7,7) con grupo funcional. Vistas superiores. . . . .	39
6.2. Modelo para el cálculo de transporte electrónico. (a) Vista lateral del sistema $\varphi - X/\text{CNT}$ con los electrodos de cobre izquierdo (L) y derecho (R) y la zona de dispersión (D), (b) Modelo de transporte para la zona de dispersión SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - X/\text{CNT}$ , (c) Modelo de transporte para la zona de dispersión CNT con una diferencia de potencial V aplicado, (d) Vista superior del electrodo de cobre empleado en los cálculos, la region azul representa los átomos de Cu en las capas intermedias. Figura reutilizada de [91]. . . . .	40
6.3. Estructuras geométricas optimizadas: <b>a)</b> $\varphi - \text{NH}_2/\text{CNT}$ , <b>b)</b> $\varphi - \text{OH}/\text{CNT}$ , <b>c)</b> $\varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$ y <b>d)</b> $\varphi - \text{COH}/\text{CNT}$ . . . . .	41
6.4. Estructuras geométrica optimizada del: <b>a)</b> POM SiW <sub>12</sub> simetría C3 y <b>b)</b> POM SiW <sub>12</sub> simetría S4. Vista lateral . . . . .	42
6.5. Estructuras geométricas optimizadas del sistema SiW <sub>12</sub> @CNT: <b>a)</b> Simetría C3 del POM <b>b)</b> Simetría S4 del POM. Vista lateral . . . . .	42
6.6. Vista superior de las 3 configuraciones del POM en simetría C3 sobre el CNT. . . . .	43
6.7. Vista superior de las 3 configuraciones del POM en simetría S4 sobre el CNT. . . . .	43
6.8. Energía relativa y energía de adsorción del sistema SiW <sub>12</sub> @CNT. . . . .	44
6.9. Modelo general del sistema SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - X/\text{CNT}$ . . . . .	45
6.10. Geometrías relajadas de los sistemas SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - X/\text{CNT}$ . <b>a)</b> SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$ , <b>b)</b> SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - \text{COH}/\text{CNT}$ , <b>c)</b> SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - \text{OH}/\text{CNT}$ , <b>d)</b> SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - \text{NH}_2/\text{CNT}$ . . . . .	46
6.11. Localización de los puntos críticos analizados a) SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - \text{NH}_2/\text{CNT}$ , b) SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - \text{COH}/\text{CNT}$ , c) SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - \text{OH}/\text{CNT}$ , d) SiW <sub>12</sub> @ $\varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$ . . . . .	47

6.12. Transferencia del CNT hacia el POM. . . . .	48
6.13. Isosuperficies de las diferencias de densidad de carga $\rho_{diff}$ . <b>a)</b> SiW <sub>12</sub> @ $\varphi$ -COOH/CNT, <b>b)</b> SiW <sub>12</sub> @ $\varphi$ -COH/CNT, <b>c)</b> SiW <sub>12</sub> @ $\varphi$ -OH/CNT, <b>d)</b> SiW <sub>12</sub> @ $\varphi$ -NH <sub>2</sub> /CNT. La región azul muestra el aumento de la carga y la región amarilla muestra la reducción de la misma. . . . .	49
6.14. Isosuperficie de la diferencia de densidad de carga $\rho_{diff}$ para el sistema SiW <sub>12</sub> @CNT. La región azul muestra el aumento de la carga y la región amarilla muestra la reducción de la misma. . . . .	49
6.15. Densidad de estados totales (DOS) y proyectadas (PDOS) de los sistemas <b>a)</b> CNT (7,7), <b>b)</b> SiW <sub>12</sub> y <b>c)</b> SiW <sub>12</sub> @CNT. . . . .	50
6.16. Densidad de estados totales (DOS) y proyectadas (PDOS) de los sistemas SiW <sub>12</sub> @ $\varphi$ - X/CNT: <b>a)</b> $\varphi$ -COOH, <b>b)</b> $\varphi$ -COH, <b>c)</b> $\varphi$ -OH y <b>d)</b> $\varphi$ -NH <sub>2</sub> . . . . .	51
6.17. Curvas de transmisión a 1 V de los sistemas: a) $\varphi$ - COH/CNT, b) CNT, c) $\varphi$ - COOH/CNT, d) $\varphi$ - NH <sub>2</sub> /CNT. . . . .	52
6.18. Curvas de transmisión a 1 V de los sistemas: a) $\varphi$ - COH/CNT, b) CNT, c) $\varphi$ - COOH/CNT, d) $\varphi$ - NH <sub>2</sub> /CNT . . . . .	52
6.19. Curvas corriente-voltaje (I-V) de los sistemas $\varphi$ - X/CNT, donde X=-COOH, -COH, -OH, -NH <sub>2</sub> ) y CNT. . . . .	53
6.20. Curvas corriente-voltaje (I-V) de los sistemas SiW <sub>12</sub> @ $\varphi$ - X/CNT, donde X=-COOH, -COH, -OH, -NH <sub>2</sub> ) y CNT. . . . .	54
6.21. Energías de adsorción de los sistemas SiW <sub>12</sub> @ $\varphi$ - X/CNT obtenidas mediante la dinámica molecular <i>ab-initio</i> . . . . .	56
6.22. Posición inicial de los iones de Na <sup>+</sup> en los procesos de dinámica molecular <i>ab-initio</i> de los sistemas SiW <sub>12</sub> @ $\varphi$ - X/CNT . . . . .	56
7.1. Estructuras geométricas: <b>a)</b> POM PMo <sub>12</sub> simetría S4 (vista superior), <b>b)</b> POM PMo <sub>12</sub> simetría S4 (vista lateral) y <b>c)</b> nanocomposito PMo <sub>12</sub> @npC. . . . .	57
7.2. Estructuras geométricas optimizadas: <b>a)</b> npC densidad 0.75 g/cm <sup>3</sup> , <b>b)</b> npC densidad 1.03 g/cm <sup>3</sup> y <b>c)</b> npC densidad 1.40 g/cm <sup>3</sup> . . . . .	59
7.3. <b>a)</b> Distribución de anillos, <b>b)</b> Distribución de poros. . . . .	59
7.4. Isosuperficies de las funciones electrofílicas de Fukui: <b>a)</b> npC densidad 0.75 g/cm <sup>3</sup> , <b>b)</b> npC densidad 1.03 g/cm <sup>3</sup> y <b>c)</b> npC densidad 1.40 g/cm <sup>3</sup> . Las zonas coloreadas en rojo representan zonas positivas y las amarillas representan zonas negativas. . . . .	60
7.5. Isosuperficies de las funciones electrofílicas de Fukui: <b>a)</b> npC densidad 0.75 g/cm <sup>3</sup> , <b>b)</b> npC densidad 1.03 g/cm <sup>3</sup> y <b>c)</b> npC densidad 1.40 g/cm <sup>3</sup> . Las zonas coloreadas en rojo representan zonas positivas y las amarillas representan zonas negativas. . . . .	61
7.6. Esquema del POM depositado sobre el npC. La distancia de enlace $d$ va de 0.774 a 6.25 Å. . . . .	62
7.7. Energía de adsorción a distintas distancias de enlace entre el POM y los modelos de npC: (a) $\rho = 0.75$ g/cm <sup>3</sup> , (b) $\rho = 1.03$ g/cm <sup>3</sup> , (c) $\rho = 1.40$ g/cm <sup>3</sup> . . . . .	62

---

7.8.	Representación gráfica de los puntos críticos de enlace en los modelos $\text{PMo}_{12}@np\text{C}$ . Los puntos en verde indican los puntos críticos de enlace para las densidades: (a) $0.75 \text{ g/cm}^3$ , (b) $1.03 \text{ g/cm}^3$ y (c) $1.40 \text{ g/cm}^3$ . . . . .	63
7.9.	Densidad de estados totales y proyectadas de los modelos de $np\text{C}$ : (a) $\rho = 0.75 \text{ g/cm}^3$ , (b) $\rho = 1.03 \text{ g/cm}^3$ , (c) $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ . . . . .	65
7.10.	Densidad de estados totales y proyectadas de los modelos $\text{PMo}_{12}@np\text{C}$ : (a) $\rho = 0.75 \text{ g/cm}^3$ , (b) $\rho = 1.03 \text{ g/cm}^3$ , (c) $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ . . . . .	65
7.11.	Densidad de estados . . . . .	65
7.12.	Isosuperficies de diferencia de densidad electrónica: (a) $\rho = 0.75 \text{ g/cm}^3$ , (b) $\rho = 1.03 \text{ g/cm}^3$ , (c) $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ . . . . .	66
8.1.	Estructuras geométricas: <b>a)</b> Matriz grafitizada de carbono, <b>b)</b> modelo $5W@Carbon$ y <b>c)</b> modelo $3WO3@Carbon$ . . . . .	69
8.2.	Estructuras geométricas iniciales para el modelo $1W@Carbon$ : <b>a)</b> posición B, <b>b)</b> posición H y <b>c)</b> posición T. . . . .	69
8.3.	Disposición geométrica del modelo para el cálculo TRANSIESTA <b>a)</b> modelo para los sistemas $nW@Carbon$ y <b>b)</b> modelo para los sistemas $nWO3@Carbon$ . . . . .	70
8.4.	Geometrías optimizadas modelo reducido $W@Carbon$ . . . . .	72
8.5.	Estructuras optimizadas $nW@Carbon$ . . . . .	72
8.6.	DOS de los sistemas $nW@Carbon$ . . . . .	74
8.7.	PDOS de los sistemas $nW@Carbon$ . . . . .	75
8.8.	Isosuperficies de diferencia de densidad de carga $\rho_{dif}$ de los sistemas: <b>a)</b> $1W@Carbon$ , <b>b)</b> $3W@Carbon$ , <b>c)</b> $5W@Carbon$ and <b>d)</b> $10W@Carbon$ . Las zonas amarillas (azules) representan regiones donde la densidad electrónica aumenta (disminuye). . . . .	76
8.9.	Estructuras optimizadas $nWO3@Carbon$ ( $n = 1, 2, 3$ ) . . . . .	77
8.10.	Estructuras optimizadas $nWO3@Carbon$ ( $n = 4, 5, 6$ ) . . . . .	79
8.11.	$\rho_{dif}$ para los sistemas $nWO3@Carbon$ . . . . .	80
8.12.	Densidad de estados de $nWO3@Carbon$ ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) . . . . .	82
8.13.	Densidad de estados proyectados: $1WO3@Carbon$ , $2WO3@Carbon$ . . . . .	83
8.14.	Densidad de estados proyectados: $3WO3@Carbon$ , $4WO3@Carbon$ . . . . .	84
8.15.	Densidad de estados proyectados: $5WO3@Carbon$ , $6WO3@Carbon$ . . . . .	85

---

## Resumen

En este trabajo se realizó un estudio de química computacional con metodos *ab-initio* implementados en códigos de estructura electrónica. Fueron analizados varios modelos de materiales nanocompuestos con potencial aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía electroquímico. **Los modelos tales como, polioxometalato de silicio-tungsteno y fósforo-molibdeno en interacción con nanotubos de carbono funcionalizados y carbón nanoporoso, respectivamente y trióxido de tungsteno en combinación con la superficie de carbón poroso.** En nuestros tres modelos, calculamos energías de adsorción, densidad de estados total y proyectados, transferencia de carga y magnitud del enlace. Para el primer y último modelo realizamos cálculos de transporte electrónico mediante el método de funciones de Green fuera del equilibrio.

El nanotubo de carbón con un grupo funcional particular crea una fuerte interacción con el polioxometalato de silicio-tungsteno. La interacción fuerte fue evidenciada con la metodología de átomos en moléculas (AIM, atoms in molecules) desarrollada por Bader. Además, las propiedades de transporte electrónico mostraron una mejora en las curvas de corriente-voltaje y las funciones de transmisión para este grupo funcional en particular. Fue encontrada una geometría curva de la matriz de carbono, la cual cambia los mecanismos de transferencia de carga con respecto a otros estudios con polioxometalatos y geometrías planas de carbono. Las propiedades de transporte electrónico mostraron que la concentración de trióxido de tungsteno depositada sobre la matriz de carbón influye en la transmisión electrónica para concentraciones bajas del óxido.

## Abstract

In this work, a computational chemistry study was performed with *ab-initio* methods implemented in electronic structure codes. Different models were analyzed of nanocomposite materials with potential application in electrochemical energy storage devices. The models such as, silicon-tungsten and phosphorous-molybdenum polyoxometalates in interaction with a functionalized carbon nanotube and nanoporous carbon, respectively, and tungsten trioxide in combination with the surface of porous carbon were modeled. In our three models, we calculated adsorption energy, total and projected density of states, charge transfer and the magnitude of the chemical bonding. For the first and last one models performed electronic transport calculations by the module of TranSIESTA.

We obtained that the carbon nanotube with a particular functional group create a strong interaction with silicon-tungsten polyoxometalates. The strong interaction was evidenced by atoms in molecule methodology (AIM) developed by Bader. Moreover, the electron transport properties performed with TranSIESTA shown an improvement in the current-voltage curves and the transmission function to this particular functional group. We shown that the curved geometry of the carbon matrix change the charge transfer mechanism with respect to other studies with polyoxometalates and planar geometry carbons. The electronic transport properties evaluated with TranSIESTA shown that the concentrations of tungsten trioxide grafted over carbon matrix influence in the electronic transmission to a low and particular concentration.

# Capítulo 1

## Introducción

Dentro de la temática de predicción de materiales de potencial uso en las energías renovables y almacenamiento de energía, los cálculos de primeros principios y la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, Density Functional Theory) ha sido de los métodos más usados en los últimos años, por ejemplo en el estudio de materiales para cátodo en baterías de litio [1], análisis del potencial de intercalación de litio en sistemas  $\text{LiMPO}_4$  y  $\text{LiMSiO}_4$  con  $M=\text{Fe, Mn, Co, Ni}$  [2], almacenamiento de hidrógeno [3, 4], materiales de electrodo para supercapacitores así como el tipo de enlace involucrado en grafeno y poli-oxometalatos [5, 6, 7, 8, 9], materiales fotovoltaicos [10, 11] y materiales orgánicos fotovoltaicos (OPV, Organic Photovoltaics) [12, 13, 14, 15, 16, 17]. El rápido crecimiento de los dispositivos electrónicos portátiles, el desarrollo de vehículos híbridos y el uso de fuentes de energía renovable ha provocado la búsqueda de nuevos dispositivos de almacenamiento de energía, por lo cual se ha desarrollado una creciente investigación tanto experimental como teórica en los últimos años en este tema[18].

Los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica se pueden dividir en dos categorías:

1. Dispositivos que envuelven reacciones rédox durante los ciclos de carga/descarga, por ejemplo: baterías electroquímicas y pseudocapacitores.
2. Dispositivos que no envuelven procesos químicos durante los ciclos de carga/descarga, por ejemplo: capacitores de doble capa eléctrica (EDLCs, electric double layer capacitors).

Las baterías electroquímicas son de gran utilidad cuando se requiere una demanda constante de energía durante largos periodos de tiempo, pero las reacciones rédox que ocurren durante los procesos de carga y descarga conducen a la degradación del electrodo y del electrolito, limitando el tiempo de vida de la misma [19]. Por otro lado, los EDLCs comúnmente llamados supercapacitores o ultracapacitores, son dispositivos capaces de entregar altos promedios de potencia de energía en un corto lapso de tiempo pero no son capaces de almacenar la capacidad de carga que almacena una batería.

Los supercapacitores son dispositivos que pueden cargarse/descargarse completamente en cuestión de segundos y son una tecnología prometedora como dispositivos de almacenamiento de energía. Las propiedades eléctricas de un supercapacitor son determinadas por la selección

---

del material que se utilice como electrodo, como el almacenamiento de energía ocurre en la interfaz del electrodo y electrolito las características de la superficie del electrodo influyen en la capacitancia obtenida [20], dentro de los materiales más usados son: a base de carbono como carbón activado, derivados de carburo (CDC, carbide derived carbons), nanotubos de carbón (CNT), grafeno, óxidos metálicos, polímeros y recientemente los composites que son una combinación de carbono-óxidos metálicos, carbono-polímeros y recientemente carbono-polioxometalato (POM).

## Óxidos metálicos

El uso de óxidos metálicos contribuye al almacenamiento de energía electroquímico mediante reacciones farádicas de óxido-reducción con transferencia de carga, la densidad de energía asociada a este tipo de reacciones es aproximadamente un orden de magnitud mayor que la obtenida mediante el mecanismo de la doble capa. En este sentido los avances en el diseño y optimización de electrodos de alta eficiencia, la combinación de carbones con diferentes metales y óxidos metálicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ )[21, 22] para dar origen a los supercapacitores híbridos.

En la búsqueda de materiales más amigables con el medio ambiente y con buen rendimiento es un tema de investigación en creciente desarrollo. Dentro de la búsqueda de alternativas para sustituir a ciertos óxidos metálicos como el  $\text{RuO}_2$  y  $\text{IrO}_2$ , el trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) es un candidato atractivo para tal efecto, debido a que es amigable con el ambiente, su bajo costo y sus atractivas características redox. Experimentalmente se produjo  $\text{WO}_3$  de manera amigable con el medio ambiente utilizando energía solar [23] mediante el horno solar ubicado en el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM). El material producido fue caracterizado y tiene una estructura triclinica predominante y al combinarlo con carbón Vulcan® se observa que hay una mejora en las curvas de los voltamperogramas con muy bajas concentraciones. En este sentido, que propiedades hacen que con muy poca cantidad de  $\text{WO}_3$  depositada sobre el carbón Vulcan® produzcan una mejora en la capacitancia.

## Polioxometalatos

Los Polioxometalatos (POM) de tipo Keggin son óxidos metálicos de la forma  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$  con  $\text{M}=\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$  y  $\text{X}=\text{Si}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Pd}$  [24]. Los POM presentan propiedades químicas y físicas muy importantes que combinadas con su comportamiento redox hacen de ellos un material con aplicaciones potenciales en catálisis, materiales fotovoltaicos, biomédicos y almacenamiento de energía [25, 26, 27, 28]. El uso de POM directamente para aplicaciones en dispositivos de estado sólido ha sido difícil debido a la solubilidad del POM en agua y en la mayoría de solventes orgánicos, pero las investigaciones se han centrado en desarrollar un nanocompuesto que utilice POM y substratos sólidos [29].

Para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía el material más común para incorporación de POM es el carbón, debido a una mayor area superficial, estabilidad y conductividad [30]. El proceso de funcionalizar matrices de carbono mediante tratamiento electroquímico con precursores de grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{OH}$  eleva la concentración de POM sobre las matrices y aumenta la densidad de corriente durante los ciclos de carga/descarga [31].

---

Los trabajos teóricos en relación a los POM combinados con matrices de carbón han sido pocos. Wen et al. [32] estudiaron un sistema que involucra un POM de PW12 y una matriz de grafeno. Ellos determinaron las energías de interacción en el sistema PW12@Graphene con DFT, utilizaron una aproximación de tipo GGA y otra de tipo LDA. En su trabajo exponen que la transferencia de carga fluye del grafeno hacia el POM. Continuando con su estudio, realizaron un modelado de un sistema  $\text{PMo}_{12}\text{@SWCNT}$  con un nivel de teoría DFT de tipo GGA [33]. en su trabajo ellos encuentran que la transferencia de carga es sensible a la naturaleza conductora del nanotubo de carbono. Muñiz et al. [8] realizaron un estudio teórico con DFT sobre los modelos  $\text{PMo}_{12}\text{@Graphene}$  y  $\text{PMo}_{12}\text{@}\varphi - X\text{@Graphene}$ . Ellos reportan que las interacciones dominantes son de tipo electrostático y que la funcionalización del grafeno con grupos -OH ayudan a la retención de más carga electrónica. Muñiz et al. [34] llevaron su estudio a un conjunto de POM de tipo Keggin interaccionando con grafeno. Dentro de sus resultados destacan la estabilidad de dos nuevos POM, PdMo12 y RuNb12, y que al interaccionar con grafeno las propiedades de almacenamiento de energía podrían verse favorecidas debido al incremento de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi, esto puede llevar a que el transito de los iones sea más efectiva en los procesos de carga y descarga de un dispositivo de almacenamiento de energía.

Dentro del tratamiento electroquímico aplicado a las matrices de carbono para posterior anclaje del polioxometalato, resaltan los grupos funcionales (-NH<sub>2</sub>, -OH, -COOH, -COH). De manera experimental se buscan trayectorias de síntesis en las que buscan que grupos funcionales permiten que los POM se adsorban fuertemente sobre los CNT, pero cuál permitirá al POM ( $\text{SiW}_{12}$ ) quedar fuertemente adsorbido a la matriz del CNT.

## Carbon poroso

Los carbones porosos son un prometedor material para su implementación en dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía, debido a su estabilidad química, rápida respuesta electrónica y su alta área superficial específica [35]. Las características intrínsecas del carbón poroso tales como el área superficial específica, distribución del tamaño de poro y la conductividad, juegan un papel importante en el rendimiento electroquímico. La porosidad del carbón puede funcionar como una esponja que absorbe a los iones y también puede actuar como una matriz que aporta rutas de difusión de los electrones.

Las propiedades electrónicas del carbón poroso se pueden mejorar incorporando polímeros, otros carbones nanoestructurados y óxidos metálicos. Los óxidos metálicos son una buena alternativa para ser utilizados en combinación con los materiales de carbón para electrodos de dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía, esto debido a que los óxidos metálicos presentan alta capacitancia específica y baja resistencia. Una alternativa es utilizar los polioxometalatos que son óxidos metálicos que tiene bajo costo de producción y baja toxicidad comparada con los óxidos antes mencionados. Esto combinado con su único comportamiento redox que permite alta estabilidad en los procesos de oxidación y reducción permiten ser una alternativa para utilizarlos en nanocompositos de carbón e implementarlos como electrodos en dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía. Pero que lugares son más favorables para que los clusters de  $\text{PMo}_{12}$  interaccionen de una manera más eficiente en los carbones porosos.

# Capítulo 2

## Teoría de Funcionales de la Densidad

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. En este capítulo daremos una descripción de la Teoría de Funcionales de la Densidad, revisando conceptos de la mecánica cuántica, así como los postulados que rigen la DFT.

### 2.1. Mecánica Cuántica

La Mecánica Cuántica es una rama de la física que se encarga del estudio y descripción del comportamiento de la materia a escala reducida (nivel electrónico). En este capítulo daremos los postulados base de la mecánica cuántica, además de que daremos los fundamentos de la teoría de funcionales de la densidad.

#### 2.1.1. Postulados de la mecánica cuántica

**Postulado 2.1.** *El estado de un sistema dinámico de  $N$  partículas está completamente descrito por una función  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, t)$ , la cual puede ser compleja.*

El postulado 2.1 afirma que toda información acerca de las propiedades de un sistema está contenida en una función  $\Psi$ , la cual es llamada *función de onda* y depende de las coordenadas ( $q_i$ ) de las  $N$  partículas y del tiempo ( $t$ ).

**Definición 2.1. (Valor Esperado)**

*El valor esperado de un operador  $\Omega$  para un estado arbitrario  $\Psi$  es denotado por  $\langle \Omega \rangle$  y está definido por:*

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\int \Psi^* \Omega \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\langle \Psi | \Omega | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.1)$$

**Postulado 2.2.** *Dado un sistema descrito por una función de onda  $\psi$ , el valor medio de la observable  $\Omega$  en una serie de mediciones es igual al valor esperado de su correspondiente operador.*

El postulado 2.2 nos brinda la relación entre la función de onda, los operadores y los cálculos matemáticos formales con las observaciones experimentales.

---

**Postulado 2.3. (*Interpretación de Born*)**

La probabilidad de encontrar una partícula en un elemento de volumen  $d\tau$  en el punto  $q$  es proporcional a  $|\Psi(q)|^2 d\tau$ .

La cantidad  $|\Psi(q)|^2 d\tau$  es llamada **densidad de probabilidad**, recordemos que la función de onda  $\Psi$  puede ser compleja, de lo cual tenemos que:

$$|\Psi(q)|^2 = \Psi^* \Psi, \quad (2.2)$$

donde  $\Psi^*$  es el complejo conjugado de  $\Psi$ .

Notemos que para que estas funciones tengan una interpretación física, deben sujetarse a las restricciones siguientes:

- La función  $\Psi$  debe ser continua de clase  $C^2$ , esto es con primera y segundas derivadas continuas.
- La función debe ser univaluada, es decir que cada valor  $x$  del dominio de  $\Psi$  tenga únicamente un valor  $\Psi(x)$  en el codominio.
- El cuadrado de la función debe ser integrable.

Estas restricciones surgen del hecho de que  $\Psi^* \Psi$  es proporcional a una probabilidad, de esto decimos que debe ser finita.

Decimos que la función  $\Psi$  está **normalizada**, si existe un número real  $a$  tal que :

$$\int \Psi^* \Psi d\tau < a. \quad (2.3)$$

Nosotros supondremos que las funciones de onda están normalizadas a 1 a menos que se indique lo contrario.

**Postulado 2.4.** La evolución del estado  $\Psi(q, t)$  en el tiempo está dada por la ecuación:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (2.4)$$

donde  $H$  es el operador de Hamilton o Hamiltoniano asociado a la energía total del sistema y está dado por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r).$$

La ecuación diferencial parcial 2.4 es llamada **ecuación de Schrödinger** introducida por Erwin Schrödinger en 1926.

### 2.1.2. Hamiltoniano electrónico

La química cuántica describe las propiedades moleculares de un sistema a nivel de estructura electrónica, por ello es posible utilizar los postulados anteriores en sistemas con muchas partículas. Se asume que los núcleos y electrones son partículas puntuales con masa y carga. Bajo esta suposición, las propiedades físicas y químicas de un sistema pueden ser determinadas resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para muchos cuerpos:

$$H\Psi_i(r, R) = E_i\Psi_i(r, R), \quad (2.5)$$

donde,  $\Psi_i$  es la función de onda de un electrón,  $E_i$  es el eigenvalor asociado a los estados de energía,  $R = \{R_I\}$ ,  $I = 1, 2, \dots, P$ , es el conjunto de las  $P$  coordenadas nucleares,  $r = \{r_i\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , es el conjunto de las  $i$  coordenadas electrónicas y  $H$  es el Hamiltoniano electrónico [36] definido por:

$$H = -\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|R_I - r_i|}, \quad (2.6)$$

donde  $M_I$  y  $Z_I$  son las masas y cargas de los  $P$  núcleos, respectivamente.

La interpretación física de cada término de la ecuación (2.6) es la siguiente:

$$\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad \text{Energía cinética de los } P \text{ núcleos.}$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad \text{Energía cinética de los } N \text{ electrones.}$$

$$\frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad \text{Energía potencial debida a la repulsión entre los núcleos.}$$

$$\frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{Energía potencial debida a la repulsión entre los electrones.}$$

$$e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \quad \text{Energía potencial debida a la atracción entre núcleos y electrones.}$$

---

## 2.2. Aproximaciones a la solución de la ecuación de Schrödinger

### 2.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La primera simplificación de la ecuación de Schrödinger se le conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer [37] propuesta en 1927. Esta aproximación separa a la función de onda molecular en sus componentes electrónicos y nuclear. Se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y debido a esto se puede considerar que los núcleos están fijos en el espacio mientras que los electrones realizan el movimiento. De esta forma podemos omitir el término de la energía cinética de los núcleos y así el hamiltoniano se simplifica para obtener la ecuación de valores propios:

$$(H_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el} \quad (2.7)$$

donde:

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_I - r_J|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|R_I - r_i|}, \quad (2.8)$$

es el hamiltoniano puramente electrónico y

$$V_{NN} = \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}, \quad (2.9)$$

es la repulsión entre los núcleos.

En esta aproximación la distancia entre los núcleos  $I$  y  $J$  no son variables sino constantes. Puesto que las variables en la ecuación de Schrödinger son las coordenadas de los electrones y la cantidad  $V_{NN}$  no depende de estas coordenadas,  $V_{NN}$  se puede considerar una constante para una configuración nuclear dada, con ello podemos omitir el término  $V_{NN}$  de la ecuación (2.7), quedando la expresión siguiente:

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}, \quad (2.10)$$

donde  $E_{el}$  es la energía puramente electrónica y se relaciona con la energía  $U$  cuando le sumamos el término  $V_{NN}$ ,  $U = E_{el} + V_{NN}$

Una vez que resolvemos la parte electrónica de la molécula, debemos considerar nuevamente la energía cinética nuclear, aproximando la ecuación de Schrödinger nuclear por:

$$\left( -\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U \right) \Psi_N = E\Psi_N, \quad (2.11)$$

donde  $E$  es la energía total de la molécula.

## 2.2.2. Aproximacion de Hartree-Fock

En la aproximación de Born-Oppenheimer se usa el hamiltoniano electrónico (2.8), a pesar de haber simplificado el hamiltoniano original, el término

$$\frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_I - r_J|}$$

representa un problema al resolver computacionalmente. Hartree propone una solución a este problema y supone que cada electrón en el sistema siente una energía potencial promedio debida a otros electrones [38] y expresar la función de onda como un producto de funciones de onda de un sólo electrón.

Para determinar las funciones de onda de un solo electrón, Hartree-Fock introdujeron un método que toma en cuenta el principio de exclusion de Pauli y la función de onda es aproximada por un producto antisimétrico de  $N$  funciones de onda de un sólo electrón, conocido como *determinante de Slater* [36]:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N] \quad (2.12)$$

Las funciones  $\psi_i(r_i)$  son el producto de un orbital espacial  $\phi(r)$  y una función de spin  $\sigma(s) = \alpha(s)$  o  $\beta(s)$ , esto es

$$\psi(r) = \phi(r)\sigma(s), \quad (2.13)$$

a la expresión (2.13) se le denomina *orbital de spin* [39], el factor  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  es una constante de normalización.

El valor esperado de la energía es encontrado con la expresión [40]:

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.14)$$

donde

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx, \quad (2.15)$$

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2, \quad (2.16)$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2, \quad (2.17)$$

La ecuación (2.16) se le conoce como *integrales de Coulomb* y la ecuación (2.17) como *integrales de intercambio*.

En [40] encontramos que la energía de Hartree-Fock está dada por:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - V_{ee}, \quad (2.18)$$

donde

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.19)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.20)$$

la ecuación (2.19) corresponde a la energía de los orbitales y la ecuación (2.20) corresponde a la energía de repulsión total electron-electron.

Con lo anterior encontramos que la energía total molecular está dada por [40]:

$$W_{HF} = \sum_{i=1}^N H_i + V_{ee} + V_{nn}, \quad (2.21)$$

donde  $V_{nn}$  es la energía de repulsión núcleo-núcleo.

## 2.3. Densidad electrónica

La formulación moderna de la teoría de funcionales de la densidad tiene su origen en los escritos de P. Hohenberg y W. Kohn en 1964 [41] (sección 2.4). En este trabajo, demostraron que la densidad de electrones en el estado base de un sistema cuántico de muchos cuerpos tiene un papel muy importante en la descripción de las propiedades del sistema.

El término ***densidad electrónica*** es el número de electrones por unidad de volumen. Esta cantidad es la más importante en la teoría de funcionales de la densidad y está dada por [42]:

$$\rho(r) = N \int \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.22)$$

La cantidad  $\rho(r)$  nos determina la probabilidad de encontrar a un electrón en un elemento de volumen  $dr_1$ , una propiedad muy importante es que integra el número total de electrones, esto es:

$$\int \rho(r) dr = N.$$

## 2.4. Teoremas de Hohenberg-Kohn

La aproximación de Hohenberg y Kohn es la base para la teoría de funcionales de la densidad. La demostración dada por Hohenberg y Kohn establece que la energía electrónica del estado base de un sistema cuántico está completamente determinado por la densidad electrónica  $\rho_0$  del estado base del sistema.

---

Para un sistema electrónico descrito por el hamiltoniano de la ecuación (2.8), la energía del estado base y la función de onda del estado se determinan minimizando la energía  $E$ . Pero para un sistema de  $N$ -electrones, el potencial externo determina el hamiltoniano, así  $N$  y el potencial externo  $v(r)$  determinan las propiedades del estado base.

**Teorema 2.1.** *Para un sistema no degenerado de partículas interactuantes en un potencial externo  $v(r)$ , el potencial externo  $v(r)$  se determina, salvo una constante aditiva, por la densidad electrónica del estado base  $\rho_0(r)$ .*

Del teorema 2.1 tenemos que  $N$  y  $v(r)$  están determinados por la densidad electrónica  $\rho$ , podemos describir entonces a la energía cinética, potencial y total en términos de  $\rho$ , escribimos la energía total  $E_v(\rho)$  como:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr, \quad (2.23)$$

donde  $F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ ,  $V_{ee} = J[\rho] + \text{término no clásico}$  y  $J[\rho]$  es la energía de repulsión clásica.

**Teorema 2.2.** *Un funcional universal de la energía  $E[\rho(r)]$  puede ser definido por cualquier potencial externo  $v(r)$ . Para un  $v(r)$  particular, la energía del estado base del sistema es un valor mínimo global de  $E[\rho(r)]$  y la densidad  $\rho(r)$  que minimiza la energía  $E$  es la densidad del estado base  $\rho_0(r)$ .*

## 2.5. Energía y ecuaciones de Kohn-Sham

La energía del estado base de un sistema de muchos electrones puede ser obtenida minimizando el funcional de energía:

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F[\rho] \quad (2.24)$$

donde  $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ .

Los teoremas de Hohenberg-Kohn nos dicen que la energía se puede minimizar mediante el uso de la densidad electrónica, pero no dan una expresión de como calcular  $E_0$  a partir de la densidad  $\rho$ .

*El primer teorema de Kohn-Sham* nos expresa que es conveniente buscar una forma de calcular las propiedades moleculares a partir de la densidad electrónica. *El segundo teorema de Kohn-Sham* indica que una aproximación variacional puede llevar a una forma de calcular la energía y la densidad electrónica, y con ello poder obtener las propiedades del sistema [43]. Una aproximación variacional análoga a la de Hartree-Fock, llevó a Kohn-Sham en 1965 a deducir las ecuaciones que llevan su nombre [44], las cuales son la base de los cálculos computacionales DFT en la actualidad.

---

## Energía de Kohn-Sham

Para obtener la energía electrónica, la estrategia usada por Kohn-Sham fue, separar la energía en términos que puedan ser calculadas de manera exacta sin tener que utilizar funcionales y otro término el cual sea relativamente pequeño, el cual requiera el uso del funcional.

Kohn y Sham dieron una solución a este problema, la idea de ellos fue asumir que la densidad del estado base del sistema cuántico original es igual a la densidad de un sistema no-interactuante [45]. Esta idea está basada en que para todo sistema interactuante existe un potencial local  $v_s(r)$  tal que la densidad  $\rho_s(r)$  de un sistema ficticio de electrones no interactuantes es igual a la densidad del estado base  $\rho_0(r)$  del sistema interactuante [44]. Recordemos que la energía real del estado base está dado por la suma de la energía cinética de los electrones, la energía potencial de atracción núcleo-electrón y la energía potencial de repulsión electrón-electrón, esto es:

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle, \quad (2.25)$$

recordando que la notación brackets ( $\langle \rangle$ ) indica *el valor promedio* o *valor esperado*, ver [40] para más detalles.

El término  $\langle T[\rho_0] \rangle$  puede ser escrito en términos de la densidad electrónica como:

$$\langle V_{Ne} \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.26)$$

de lo cual utilizando la ecuación (2.26) en la ecuación (2.25) obtenemos:

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle. \quad (2.27)$$

Para poder utilizar la ecuación (2.27), Kohn y Sham tuvieron la idea de utilizar un sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes que tuvieran exactamente la misma densidad electrónica del sistema real [45, 44].

Definieron *la desviación de la energía cinética* del sistema real de la del sistema de referencia como  $\Delta \langle T[\rho_0] \rangle$  [43]:

$$\Delta \langle T[\rho_0] \rangle = \langle T[\rho_0] \rangle - \langle T[\rho_0] \rangle_{ref} \quad (2.28)$$

y *la desviación de la energía potencial de repulsión* debida a: la energía de repulsión electrón-electrón del sistema real y a la energía de repulsión clásica de Coulomb de una nube cargada, como  $\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$ , recordemos que la energía de repulsión clásica es un medio de la suma de las energías de repulsión tomada a pares en elementos infinitesimales de volumen  $\rho(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1$  y  $\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2$  dividido entre la distancia  $\mathbf{r}_{12}$  que las separa, además del cálculo infinitesimal, sabemos que la suma infinitesimal está dada por una integral, de lo cual tenemos que el término  $\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$  está dado por [43]:

$$\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.29)$$

Ahora utilizando las ecuaciones (2.28) y (2.29) y sustituirlas en la ecuación (2.27), obtenemos:

---


$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle T[\rho_0] \rangle_{ref} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle, \quad (2.30)$$

en los últimos dos términos de lado derecho, está involucrado el problema principal de DFT; la suma de: desviación de la energía cinética y desviación de la energía potencial, es llamado **energía de intercambio-correlación**.

### Energía de intercambio y correlación

La *energía de intercambio-correlación* es un funcional de la densidad de electrones y esta determinada por:

$$E_{XC}[\rho_0] = \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle. \quad (2.31)$$

El término  $\Delta \langle T[\rho_0] \rangle$  representa la *energía cinética de correlación* de los electrones y el término  $\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$  representa la *energía de intercambio y correlación*.

Sustituyendo la ecuación (2.31) en la ecuación (2.30), obtenemos:

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle T[\rho_0] \rangle_{ref} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho_0]. \quad (2.32)$$

El primer término de la ecuación (2.32) es la suma de la energía de atracción de cada núcleo tomada por cada carga infinitesimal, si conocemos la densidad  $\rho_0$  este término se puede calcular fácilmente.

El segundo término es la energía cinética de los electrones no interactuantes del sistema de referencia, Kohn y Sham demostraron que la energía cinética del sistema de referencia puede escribirse en términos de orbitales de spin, llamados *orbitales espaciales de Kohn-Sham* y dado por [44] :

$$\langle T[\rho_0] \rangle_{ref} = T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi^{KS} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi^{KS} \rangle. \quad (2.33)$$

El tercer término de la ecuación (2.32), es la energía de repulsión (electrón-electrón) electrostática clásica, el cual se puede calcular fácilmente si conocemos  $\rho_0$ .

El último término es la energía de intercambio y correlación, para el cual no tenemos un método para calcularlo, desarrollar un funcional de intercambio y correlación es la principal investigación de la DFT.

### Ecuaciones de Kohn-Sham

Recordemos que la energía cinética de un sistema no interactuante está dado por:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi^{KS} | \nabla^2 | \psi^{KS} \rangle, \quad (2.34)$$

donde  $\psi^{KS}$  son los *orbitales de Kohn-Sham*, es decir los  $N$  menores eigenestados del Hamiltoniano de un sólo electrón [42]:

$$\hat{h}_s \psi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.35)$$

y la energía está dado por:

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi^{KS} | \nabla^2 | \psi^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho_0]. \quad (2.36)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham son obtenidas por la diferenciación de la energía (ec. 2.36) con respecto a los orbitales de Kohn-Sham y están dados por:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \left( v(r) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \right] \psi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}, \quad (2.37)$$

a la ecuación (2.37) le llamamos **ecuaciones de Kohn-Sham**; en [42] se encuentra la discusión detallada.

En las ecuaciones de Kohn-Sham, la cantidad  $\epsilon_i^{KS}$  representa los **niveles de energía de Kohn-Sham**, la cantidad  $v_{xc}$  es un potencial debido a la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$ , el cual no se conoce de forma explícita y se define a partir de la derivada de  $E_{xc}$  respecto a  $\rho$  y lo llamamos **potencial de intercambio y correlación** dado por:

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho}. \quad (2.38)$$

## 2.6. Aproximaciones del funcional de intercambio y correlación

Para obtener la energía de un sistema, tenemos que resolver la ecuación (2.36), en la cual conviene dividir el funcional de intercambio y correlación  $E_{XC}[\rho]$  en dos términos, un término para la energía de intercambio  $E_X$  y un término para la energía de correlación  $E_C$ , los cuales son desconocidos [46]. Recordemos que ambos términos son funcionales de la densidad electrónica, así que debemos de obtener expresiones con las que podamos calcular la densidad electrónica del sistema. En la Teoría de Funcionales de la Densidad, existen varios funcionales que aproximan la energía de intercambio y correlación, la diferencia entre ellos radica en la parametrización analítica que se utilizaron para su deducción.

### 2.6.1. Aproximación de densidad local

La aproximación de densidad local (LDA, local density approximation), supone que la densidad electrónica se puede tratar localmente como un gas uniforme de electrones, es decir, una función que sufre cambios lentamente.

La energía de intercambio y correlación usando la aproximación de densidad local, está dada por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.39)$$

donde  $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  está dado por:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.40)$$

La densidad de energía de intercambio exacto está dada por:

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{0,458}{r_s} \text{ a. u.}, \quad (2.41)$$

donde  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$  es la distancia inter-electrónica expresada en unidades atómicas.

La densidad de energía de correlación  $\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  es aproximada, la mejor aproximación para ésta cantidad está basada en métodos cuánticos de Monte Carlo. Ésta cantidad ha sido parametrizada por Perdew y Zunger con una buena aproximación numérica [47]:

$$\varepsilon_C^{PZ}[\rho] = \begin{cases} A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + Dr_s, & r_s \geq 1 \\ \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}, & r_s < 1 \end{cases} \quad (2.42)$$

donde los coeficientes principales  $A, B, C, D$  para sistemas no polarizados (NP) tienen los siguientes valores [48, 49]:  $A^{NP} = 0,0311$ ,  $B^{NP} = -0,048$ ,  $C^{NP} = 0,002$ ,  $D^{NP} = -0,0116$  y para sistemas polarizados (P) tienen los siguientes valores [50, 49]:  $A^P = 0,01555$ ,  $B^P = -0,0269$ ,  $C^P = 0,0007$  y  $D^P = -0,0048$ . Para los coeficientes  $\gamma, \beta_1, \beta_2$  se tienen los siguientes valores para sistemas no polarizados  $\gamma^{NP} = -0,1423$ ,  $\beta_1^{NP} = 1,0529$  y  $\beta_2^{NP} = 0,3334$  y para sistemas polarizados  $\gamma^P = -0,0843$ ,  $\beta_1^P = 1,3981$  y  $\beta_2^P = 0,2611$  [49].

Otra parametrización para  $\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  es la propuesta por Vosko, Wilk y Nusair y está dado por:

$$\frac{\varepsilon_C^{VWN}[r_s]}{A} = \ln \left( \frac{r_s}{F(\sqrt{r_s})} \right) + \frac{2b}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{r_s} + b} \right) - \frac{bx_0}{F(x_0)} \left[ \ln \left( \frac{\sqrt{r_s} - x_0}{F(\sqrt{r_s})} \right) + \frac{2(b - 2x_0)}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{4c - b^2}}{\sqrt{r_s} + b} \right) \right], \quad (2.43)$$

con  $F(x) = x^2 + bx + c$  y  $A, b, c$  y  $x_0$  son coeficientes que varían para sistemas polarizados y no polarizados [51].

### 2.6.2. Aproximación de densidad local de spin

En esta aproximación, la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  es tomada en dos densidades de *spin*:  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  y  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ . A partir de esto la densidad la expresamos como una suma de ambas contribuciones  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$  e introducimos una relación más para mejorar la aproximación y esta es la magnetización  $\zeta(\mathbf{r}) = (\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}))/\rho(\mathbf{r})$  con la cual introducimos polarización en los cálculos.

La extensión de LDA a sistemas *spin-polarizados* es conocida como *Aproximación de densidad local de spin* (LSDA, local spin-density approximation). En esta aproximación reemplazamos  $E_{XC}$  con las expresiones de spin-polarizado [46]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^h[\rho(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})]. \quad (2.44)$$

La densidad de energía  $\varepsilon_{XC}^h$  de la ecuación (2.44) es interpolada entre densidades de energía de intercambio y correlación para sistemas polarizados ( $\varepsilon_{XC}^P$ ) y no polarizados ( $\varepsilon_{XC}^{NP}$ ) utilizando interpolación que dependa de  $\zeta$ . Si tenemos una función de interpolación  $f(\zeta)$ , expresamos a  $\varepsilon_{XC}^h$  por:

$$\varepsilon_{XC}^h[\rho(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})] = f(\zeta) \varepsilon_{XC}^{NP}[\rho] + (1 - f(\zeta)) \varepsilon_{XC}^P[\rho], \quad (2.45)$$

Una aproximación para  $f(\zeta)$  fue dada por Von Barth y Hedin [52]:

$$f^{VBH}(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2}. \quad (2.46)$$

### 2.6.3. Aproximación de gradiente generalizado

Una mejora a la aproximación de la energía de intercambio y correlación es considerar los cambios en la variación de la densidad electrónica con respecto a la posición, esto lo hacemos al considerar el gradiente de la densidad electrónica e incluirla en el cálculo de la  $E_{XC}$ . La *aproximación de gradiente generalizado* toma en cuenta esta necesidad y una expresión para ello está dada al considerar una expansión de gradientes de segundo orden. La energía de intercambio y correlación está determinada por la siguiente ecuación:

$$E_{XC} = \int A_{XC}[\rho] \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{XC}[\rho] \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad (2.47)$$

Expresiones para expansiones de la ecuación (2.47) han sido investigadas principalmente entre 1986 y 1996, con los trabajos de Perdew, Filippi, Umrigar, y Gonze [53, 54, 55]. En este trabajo se utilizó la parametrización dada por Perdew, Burke y Ernzerhof, conocido como funcional PBE [56].

#### Funcional PBE

En 1996 Perdew, Burke y Ernzerhof, dieron a conocer en su artículo un funcional de intercambio y correlación que satisface muchas propiedades formales, conocido como **funcional**

**PBE** [56]. Ellos encontraron que para la parte de intercambio, el intercambio local viene dado por [56, 46]:

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.48)$$

donde  $\mu = 0,21951$ ,  $\beta = 0,066725$  y  $s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho}$ .

La energía de correlación fue propuesta por Perdew y Wang en 1992 [57] y la expresan por:

$$E_C^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_C^{LDA}(\rho, \zeta) + H[\rho, \zeta, t]] d\mathbf{r}, \quad (2.49)$$

con

$$H[\rho, \zeta, t] = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.50)$$

donde  $t$  es el gradiente adimensional de densidad,  $\phi$  es factor de ajuste de spin,  $\beta = 0,066725$ ,  $\gamma = 0,031091$  y la función  $A$  está dada por:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ e^{-\frac{a_0 \varepsilon_C^{LDA}[\rho]}{\gamma \phi^3 e^2}} - 1 \right]^{-1} \quad (2.51)$$

## 2.7. Conjunto base

Para resolver los problemas de estructura electrónica computacionalmente, se requiere de métodos que reduzcan el tiempo de cómputo y simplifique los cálculos, esto se logra utilizando una representación matemática para los orbitales de un solo electrón.

En 1951 Roothaan y Hall de manera independiente, encontraron una forma de simplificar los cálculos de energía en moléculas, su solución es expresar los orbitales moleculares como una combinación lineal de *funciones base*, las funciones base son un conjunto de funciones matemáticas [39, 58].

Dados los orbitales moleculares  $\psi_i$ ;  $i = 1, 2, \dots, m$ , expresamos a cada orbital como combinación lineal de funciones base  $\phi_j$  como:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2 + c_{31}\phi_3 + \dots + c_{m1}\phi_m \\ \psi_2 &= c_{12}\phi_1 + c_{22}\phi_2 + c_{32}\phi_3 + \dots + c_{m2}\phi_m \\ \psi_3 &= c_{13}\phi_1 + c_{23}\phi_2 + c_{33}\phi_3 + \dots + c_{m3}\phi_m, \\ &\vdots \\ \psi_m &= c_{1m}\phi_1 + c_{2m}\phi_2 + c_{3m}\phi_3 + \dots + c_{mm}\phi_m \end{aligned} \quad (2.52)$$

donde los coeficientes  $c_{ij}$  son llamados constantes de normalización y al conjunto  $\{\phi_j : j = 1, 2, \dots, n\}$  se denomina **conjunto base**.

---

La distribución electrónica alrededor del átomo puede ser representado por: *funciones tipo hidrógeno*, las cuales se basan en la soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, *funciones polinomiales con parámetros ajustables*, *funciones tipo Slater* y *funciones tipo gaussianas*, debido a que las funciones tipo gaussianas y tipo Slater son matemáticamente más simple, éstas son las más utilizadas en los cálculos computacionales [43].

# Capítulo 3

## Átomos en moléculas

Las herramientas computacionales aplicadas a la físico-química han presentado avances muy importantes en los últimos años, permitiendo que las propiedades de un sistema molecular puedan ser modeladas con una buena aproximación a los sistemas experimentales.

Las propiedades de la densidad electrónica son estudiadas a partir del estudio del campo vectorial formado por sus gradientes, propiedades de este campo nos dan herramientas para definir elementos de la estructura molecular de los sistemas estudiados y son caracterizados en términos del Laplaciano de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ). En este capítulo daremos una breve introducción de algunos conceptos de la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, Quantum Theory of Atoms in Molecules) desarrollada por Richard F. W. Bader y colaboradores [59] la cual es una herramienta ampliamente utilizada para describir las interacciones atómicas en moléculas [60, 61], clusters moleculares [62], cristales moleculares [63, 64], proteínas [65] y ADN [66, 67]. Si el lector desea conocer más acerca del enfoque matemático e indagar más en el tema, le sugerimos consultar los textos de R. Bader [59] y P. Popelier [68].

### Densidad electrónica

La expresión base de la QTAIM es la densidad electrónica, la cual es el medio para analizar la naturaleza de los enlaces en los sistemas moleculares. Recordemos que la densidad de electrones viene dada por la expresión:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = N \int \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})d\tau, \quad (3.1)$$

donde  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}$  y  $d\tau$  son las coordenadas electrónicas, nucleares y un diferencial de volumen, respectivamente. La densidad electrónica es modificada por la interacción entre dos núcleos y el estudio de sus propiedades topológicas y sus derivadas son de gran utilidad para caracterizar los enlaces a través de sus puntos críticos de enlace (BCP, bond critical point) y trayectorias de enlace [59, 60].

### Puntos críticos

Para el estudio de las propiedades de la densidad electrónica requerimos el uso de los puntos críticos los cuales se definen como los puntos en los que la primera derivada de una

función es igual a cero. Diremos que un punto  $\mathbf{r}_c$  es un punto crítico de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  si:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}_c) = \mathbf{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} = 0$$

Existen 4 tipos de puntos críticos estables (ver Fig. ??-b) y c)):

- \* (3,-3), denominado punto crítico nuclear (NCP, nuclear critical point)
- \* (3, -1), denominado punto crítico de enlace (BCP, bond critical point)
- \* (3,+1), denominado punto crítico de anillo (RCP, ring critical point)
- \* (3,+3), denominado punto crítico de jaula (CCP, cage critical point)

Son de particular interés los BCP, ya que en ellos se concentra la información del tipo de enlace formado en el sistema molecular.

### Laplaciano $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y caracterización de las interacciones

Una vez obtenidos los BCP, procedemos a calcular el Laplaciano de  $\rho(\mathbf{r})$  el cual nos proporcionará información importante de cuando la carga electrónica se repele o se concentra. El Laplaciano de la función de distribución electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  está determinado por las segundas derivadas de la función:

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2}$$

Las propiedades de  $\nabla^2\rho$  nos da una relación entre la forma de  $\rho(\mathbf{r})$  y sus propiedades mecánicas y es fundamental en la caracterización de las interacciones químicas y pueden combinarse con otros conceptos de la teoría de estructura electrónica molecular.

Basándonos en el signo del Laplaciano en un punto  $\mathbf{r}$ :

- Si  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$  tenemos que la carga electrónica se concentra en la línea de interacción y la magnitud de la disminución de la energía potencial es mayor que la disminución de la energía cinética, lo cual crea fuerzas de atracción e interacciones enlazantes compartidas.
- Si  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$  la carga electrónica es contraída hacia los núcleos y la curvatura de  $\rho$  es mayor, lo cual provoca fuerzas de repulsión sobre los núcleos.

Con lo anterior y considerando el valor de la densidad electrónica en los BCP tenemos la siguiente caracterización de interacciones [69, 70, 71]:

- \* Si  $\rho(\mathbf{r}) > 0,1$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$  en el punto crítico de enlace, entonces dicha interacción es considerada **covalente**.
- \* Si  $\rho(\mathbf{r}) < 0,01$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$  en el punto crítico de enlace, entonces dicha interacción es considerada **punto de hidrógeno**.

- 
- \* Si  $\rho(\mathbf{r}) < 0,001$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$  en el punto crítico de enlace, entonces dicha interacción es considerada **tipo vdW**.
  - \* Si  $0,002 < \rho(\mathbf{r}) < 0,034$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$  en el punto crítico de enlace, entonces dicha interacción es considerada también de **tipo vdW**.

# Capítulo 4

## Transporte electrónico

Las necesidades tecnológicas e industriales de tener detalles a escala atómica de sus dispositivos y el estudio de las propiedades de transferencia de electrones, son tema abierto en la actualidad. La transferencia de electrones es un proceso químico que nos ayuda a entender todas las reacciones rédox involucradas y depende de las propiedades del material donador o aceptor, solvente y el acoplamiento entre los estados electrónicos.

La transferencia de electrones entre dos contactos metálicos o semiconductores pasando a través de uniones moleculares consideradas como defectos en un sistema de contactos ideal (Fig. 4.1), ha adquirido atención en el estudio de las propiedades de conducción de moléculas individuales o un ensamble de moléculas. Para entender las propiedades de transporte electrónico a escala atómica, un método es utilizar la teoría de dispersión [72]. En este método la transmisión de electrones es descrito como la dispersión de un electrón por una región de contacto estático sin embargo, esto es un problema de no-equilibrio que requiere considerar los estados de muchos cuerpos [73, 74, 75, 76].

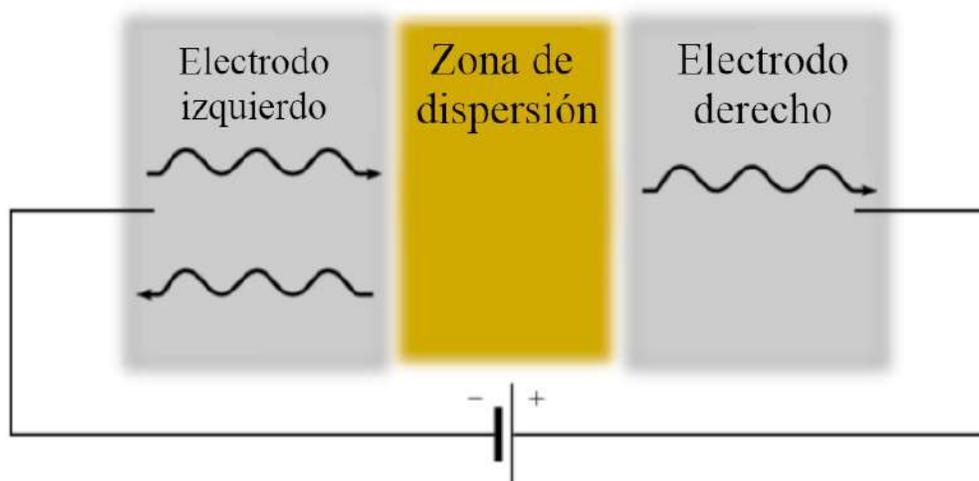


Figura 4.1: Modelo para la aproximación de Landauer.

Es de importancia entender la relación entre la estructura molecular de las uniones y sus propiedades de transmisión y de conducción, ya que la diversidad, versatilidad y el control

que se tiene sobre las moléculas y los ensambles moleculares hacen que de ellos componentes importantes en los nano-dispositivos electrónicos.

En esta sección daremos una breve descripción de la metodología TRANSIESTA, la cual nos ayuda a describir las propiedades de transporte electrónico y propiedades de conducción a través de la probabilidad de que un electrón pueda ser transmitido a través de sistemas moleculares. Para un estudio más profundo el lector puede revisar las referencias [77, 78, 79].

Landauer propuso describir la corriente a través de un conductor en términos de la probabilidad de que un electrón pueda transmitirse a través de este. Este formalismo está basada en la fórmula de Landauer para la conductancia:

$$G = \frac{2e^2}{h}T = G_0T, \quad (4.1)$$

en la ecuación 4.1,  $T$  representa la probabilidad de transmitir un electrón de un extremo a otro en un conductor. La cantidad  $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ , es el *quanto de conductancia*. Esta aproximación para el estudio de las propiedades de transporte de electrones, es uno de los modelos más utilizados [72].

La probabilidad de transmisión de un electrón en cada nivel de energía de un sistema de muchos electrones, podemos obtenerla a partir del uso de las funciones de Green en combinación con la DFT. Los coeficiente de transmisión electrónica viene dada por la siguiente expresión:

$$T(E) = Tr[\Gamma_L G^R \Gamma_R (G^R)^\dagger], \quad (4.2)$$

donde  $\Gamma_{L(R)}$  son las matrices que describen la interacción entre los electrodos izquierdo (L) o derecho (R) con la zona central de dispersión y el el factor  $G^R$  ( $(G^R)^\dagger$ ) son las funciones de Green (y su traspuesta) de nuestro sistema. Al considerar el flujo de la corriente de izquierda a derecha al aplicar una diferencia de potencial  $V_b$ , la corriente en la ventana de potencial  $\mu_L - \mu_R$  está relacionada con los coeficientes de transmisión mediante la siguiente fórmula:

$$I(V_b) = G_0 \int_{-\infty}^{\infty} dE [f_L(E) - f_R(E)] T(E, V_b), \quad (4.3)$$

en la que  $f_{L(R)}$  es la función de distribución del electrodo izquierdo (derecho) y  $T(E, V_b)$  es como se definió en la ecuación 4.2.

A partir de la definición de conductancia  $G = I/V$  y utilizando las ecuaciones 4.3 y 4.2, tenemos que:

$$G = \frac{G_0}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dE [f_L(E) - f_R(E)] T(E, V_b). \quad (4.4)$$

Hemos utilizado el módulo TranSIESTA [80] implementado en el código SIESTA. TranSIESTA es un módulo que resuelve la estructura electrónica de un sistema formado por una estructura central colocada entre dos electrodos semi-infinitos (ver Fig. 4.1), se aplica una diferencia de potencial en ambos electrodos para conducir una corriente. Utiliza la metodología de funciones de Green para encontrar la solución de la densidad electrónica del Hamiltoniano DFT. El método utilizado por el módulo es descrito en el trabajo de Mads Brandbyge, Pablo Ordejón et al. [80].

# Capítulo 5

## Sistemas de almacenamiento de energía electroquímico

El cambio climático, el incremento de la demanda energética, aumento de los dispositivos electrónicos portátiles y el aumento del consumo de combustibles fósiles han provocado la búsqueda de nuevas fuentes de almacenamiento y conversión de energía que sean más amigables con el medio ambiente y se puedan renovar naturalmente. Dentro de la búsqueda de nuevos sistemas de almacenamiento de energía, el área de los dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía (EES, electrochemical energy storage) ha tenido un crecimiento de investigaciones científicas y tecnológicas en los últimos años. Dentro de los principales dispositivos de EES se encuentran: baterías, baterías de ión Litio (LIBs, Lithium ion batteries), supercapacitores (SCs), configuraciones híbridas entre LIBs y SCs (LIBs-SCs) y celdas de combustible. La eficiencia de cada dispositivo es diferente (ver Fig. 5.1) y la búsqueda por alcanzar a los combustibles fósiles ha sido tema intenso de investigación. En este capítulo daremos una breve descripción de las baterías, LIBs, SCs y LIBs-SCs como dispositivos EES.

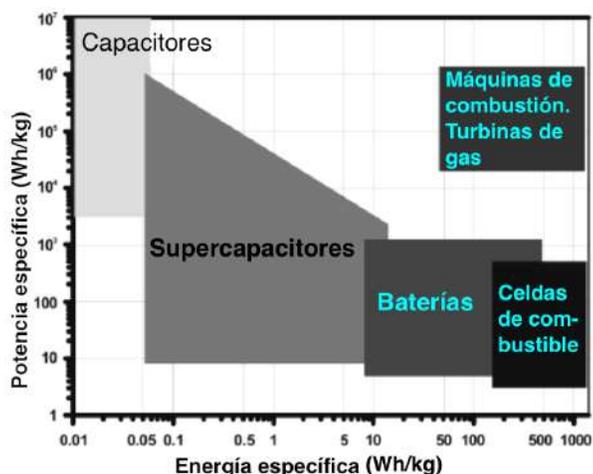


Figura 5.1: Gráfico Ragone de los tipos de almacenamiento de energía electroquímico respecto a las máquinas de combustión interna. Adaptado con permisos de: Martin Winter and Ralph J. Brodd, Chem. Rev. 2004, 104, 10, 4245–4270. Copyright 2004 American Chemical Society.

## 5.1. Baterías

Las baterías son dispositivos que almacenan energía mediante reacciones Farádicas que se llevan a cabo entre los iones de la interfaz electrodo-electrolito y es la batería el dispositivo más utilizado para el almacenamiento de energía. La primer batería fue la de plomo-ácido y fue desarrollada por Gaston Plante en 1859 y llevada a la comercialización a finales del siglo XIX por Emile Alphonse Faure. Una batería convencional consiste en dos electrodos (un cátodo y un ánodo), un electrólito y un separador (aislante o material poroso). Dentro de los materiales más empleados para el desarrollo de baterías se encuentran: plomo-ácido, níquel-cadmio, níquel-metal-hidruro, iones de litio, sulfuro de sodio (ver Fig. 5.2).

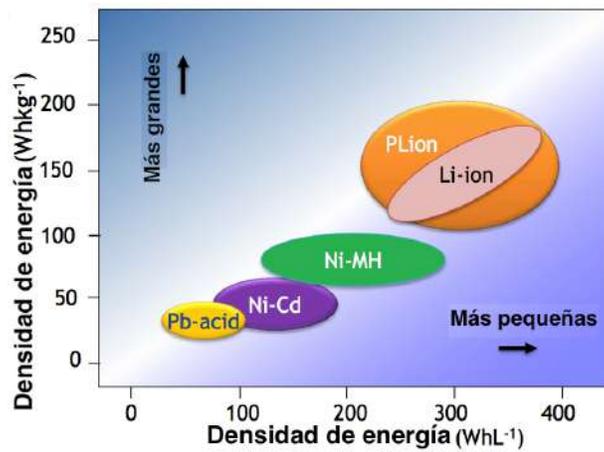


Figura 5.2: Gráfico Ragone de los materiales más empleados para el desarrollo de las baterías. Editado de [81] bajo licencia *Creative Commons Attribution 3.0 License*.

En los últimos años las baterías de ión Litio han adquirido mayor interés debido a mejores rendimientos, la demanda de los dispositivos electrónicos y la recarga de los mismos. En las LIBs, el transporte de iones de Litio cambia durante los procesos de carga y descarga (ver Fig. 5.3): los iones se transfieren del ánodo al cátodo durante la carga y del cátodo al ánodo durante la descarga. El proceso es reversible, ya que es posible volver a reducir el litio si se le proporciona energía similar a la que produce (aproximadamente 3.2 V), en este proceso se dice que la batería se “carga”, pues se puede considerar que las especies volvieron a su estado inicial, lo que permite utilizarlas varias veces más, hasta que eventualmente, los iones de litio no se pueden reducir más veces.

Durante la década de los 70, Stanley Whittingham trabajaba en nuevos métodos para generar energía sin utilizar combustibles derivados del petróleo. Durante su trabajo descubrió que el disulfuro de titanio poseía excelentes propiedades aplicables a energía y lo utilizó como parte del material para cátodo en una batería y para el ánodo utilizó litio en forma metálica Fig. 5.4, obteniendo aproximadamente 2 V de potencial.

El trabajo de Whittingham fue retomado por John Goodenough, en 1980 demostró que reemplazando al disulfuro de titanio por óxido de cobalto con iones de litio intercalados, podían producir hasta 4 V de potencial, un esquema de la batería puede verse en la Fig. 5.5. Este descubrimiento fue un gran avance para el desarrollo de baterías más potentes.

Con lo trabajos de Whittingham y Goodenough, el químico japonés Akira Yoshino utilizó

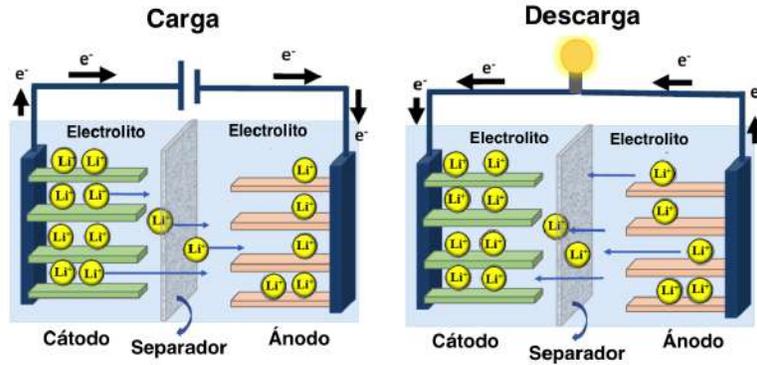


Figura 5.3: Esquema representativo del proceso de carga y descarga de una batería de iones de litio. Adaptado con permisos de: Kamali-Heidari, E., Kamyabi-Gol, A., Heydarzadeh sohi, M., Ataie, A. (2018). Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review. Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, 51(1), pp. 1-12.

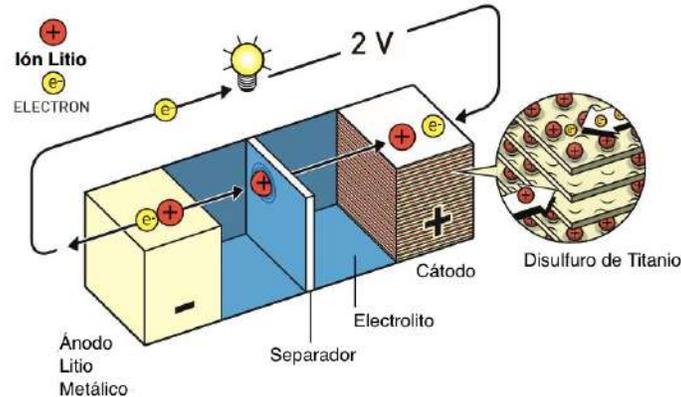


Figura 5.4: Esquema de la batería de Whittingham. Primer batería recargable hecha con materiales sólidos. Adaptado de ©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences. Popular information. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021. Fri. 5 Feb 2021. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/popular-information/>.

el óxido de cobalto como material para el cátodo y coque de petróleo como material para el ánodo (ver Fig. 5.6). El coque de petróleo es un material que también puede intercalar iones de litio, con este diseño de materiales obtuvo en 1985 una batería resistente, ligera y estable que permitía varios ciclos de carga/descarga sin disminuir su rendimiento de manera significativa. Al ser una batería más estable, se consideró como una batería de iones litio lista para comercialización.

Estos hallazgos permitieron un gran avance en las tecnologías de almacenamiento de energía, las baterías de ión litio. Esta tecnología es de gran importancia en aplicaciones como la electrónica, vehículos eléctricos, dispositivos portátiles y sistemas de almacenamiento de energía. Por ello, en 2019, John Goodenough, Akira Yoshino y Stanly Whittingham (ver Fig. 5.7) fueron galardonados con el premio Nobel de química; por el desarrollo y creación de las baterías de ión litio.

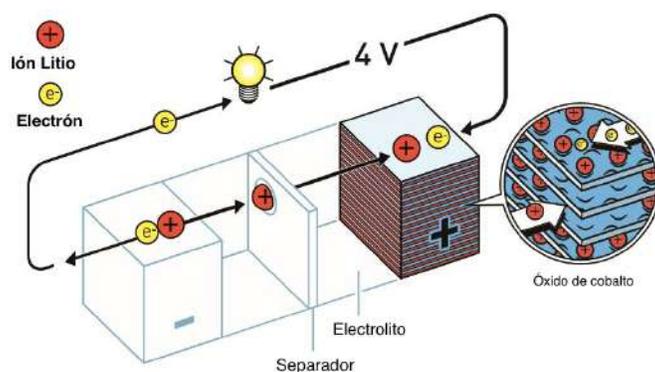


Figura 5.5: Esquema de la batería de John Goodenough. Batería recargable con mayor potencia en la época. Adaptado de ©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences. Popular information. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021. Fri. 5 Feb 2021. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/popular-information/>.

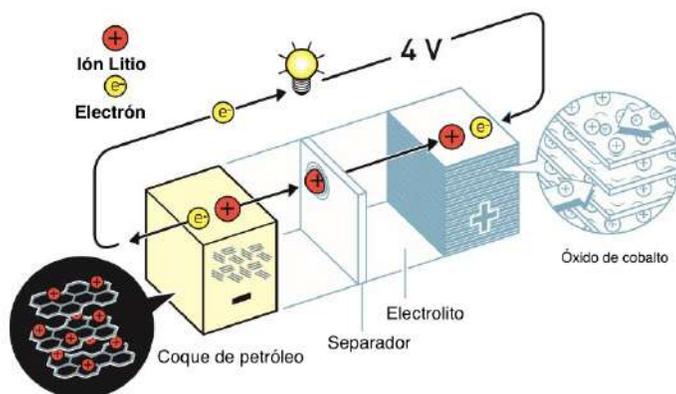


Figura 5.6: Esquema de la batería de Akira Yoshino. Primer batería recargable de iones de litio comercializable. Adaptado de ©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences. Popular information. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021. Fri. 5 Feb 2021. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/popular-information/>.

## 5.2. Supercapacitores

Un dispositivo EES también viable para el almacenamiento de energía que presenta alta densidad de potencia, rápida capacidad de carga/descarga y baja resistencia interna son los supercapacitores. Los supercapacitores tienen arquitectura similar a la de las baterías, tienen dos electrodos, un electrolito y un separador que funciona como aislante eléctrico de los dos electrodos.

Los supercapacitores (SCs) también llamados *ultracapacitores* o *capacitores de doble capa* (*EDLC*, *electric double-layer capacitors*), son dispositivos que almacenan energía mediante adsorción/desorción electrostática de los iones en la interfaz electrodo/electrolito y por reacciones en la que se da la transferencia de carga entre el electrodo y electrolito. Cuando un SC está cargado, los iones del electrolito se difunden hacia la superficie del electrodo con

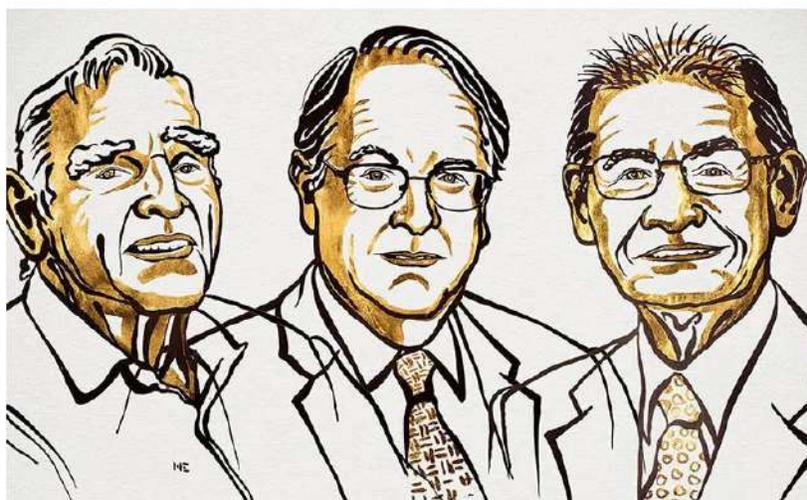


Figura 5.7: John Goodenough, Stanley Whittingham y Akira Yoshino premio Nobel de Química 2019. Adaptado de ©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences. Popular information. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021. Fri. 5 Feb 2021. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/popular-information/>.

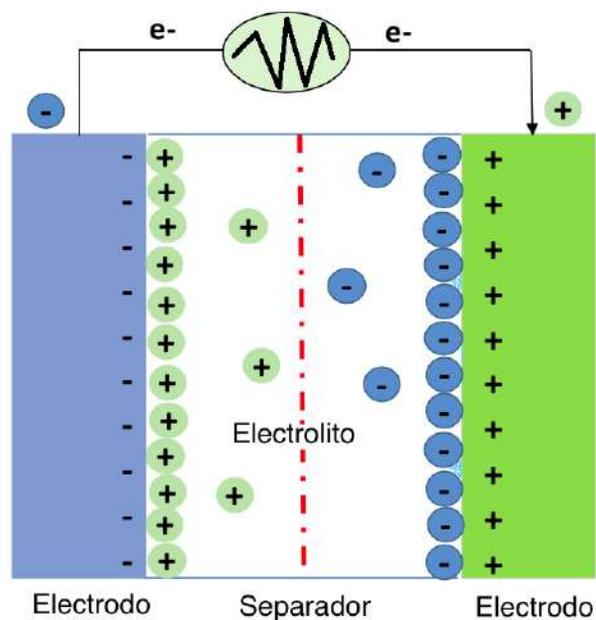


Figura 5.8: Esquema representativo de un supercapacitor. Editado de [82] bajo licencia *Creative Commons License*.

carga opuesta formando la doble-capa eléctrica y puede ser calculada mediante la siguiente expresión:

---

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d}, \quad (5.1)$$

expresión en la que  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $A$  y  $d$  representan la constante dieléctrica del electrolito, constante dieléctrica del vacío, área superficial del electrodo y la distancia de separación de carga, respectivamente.

La búsqueda de mejores propiedades capacitivas ha sido objeto de un aumento en las investigaciones en los últimos años y un procedimiento es realizar la combinación de los mecanismos de almacenamiento de energía. La combinación de estos mecanismos de carga podríamos llamarlo *híbrido*, que pueden ser:

- \* Tipo composito. En este tipo de arquitectura, los electrodos utilizan una combinación de materiales a base de carbón con la incorporación de óxidos metálicos o polímeros conductores.
- \* Tipo asimétrico. Se utilizan electrodos con diferentes características. El electrodo negativo puede ser de carbón y el electrodo positivo puede ser de óxido metálico o polímero conductor.
- \* Tipo batería. Es similar al asimétrico, salvo que un electrodo es de los empleados en baterías.

# Capítulo 6

## SiW<sub>12</sub> y nanotubo de carbono funcionalizado

En esta sección se detallan los resultados obtenidos en el análisis de la estructura de nanotubo funcionalizado con grupos -NH<sub>2</sub>, -OH, -COOH y -COH y su interacción con el POM de SiW<sub>12</sub>.

### 6.1. Detalles computacionales

Nuestro modelo de estudio es el POM [SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> (SiW<sub>12</sub>) de tipo tipo Keggin. Hemos utilizado dos simetrías para interaccionar sobre la matriz de carbono: C3 y S4. Dichas geometrías las observamos en la Fig. 6.1-a) y Fig. 6.1-b). Para modelar el nanotubo de carbono se empleó un CNT (7,7) tipo armchair y posteriormente se funcionalizó con los grupos funcionales  $\varphi - X$  donde  $X = \text{COOH}, \text{COH}, \text{OH}, \text{NH}_2$  ( $\varphi - X/\text{CNT}$ ) (ver Fig. 6.1-c)).

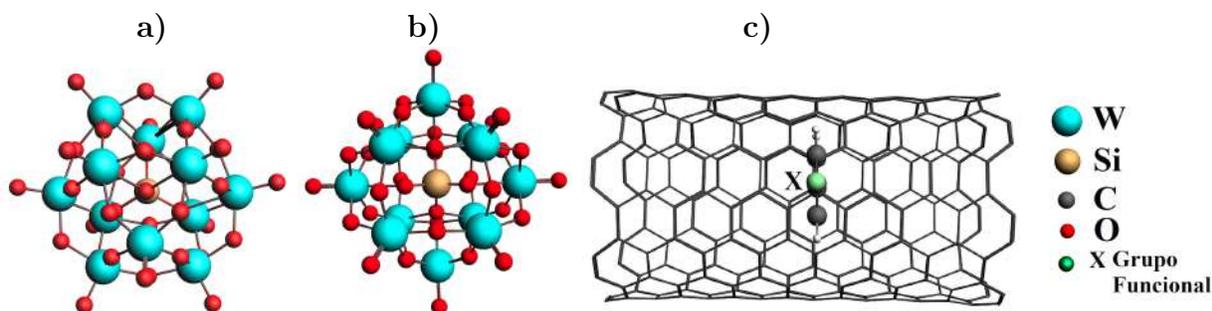


Figura 6.1: Estructuras geométricas: a) POM SiW<sub>12</sub> simetría C3, b) POM SiW<sub>12</sub> simetría S4 (derecha) y c) CNT (7,7) con grupo funcional. Vistas superiores.

Todos los sistemas bajo estudio se optimizaron considerando una celda de simulación de  $40 \times 25 \times 70$  Å. Se utilizó la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation) con el funcional PBE [83] y conjunto base DZP (double- $\zeta$  polarizada) utilizando orbitales atómicos localizados y pseudopotenciales de norma conservada de Troullier-Martins implementados en el paquete de química computacional SIESTA [84, 85, 86]. Hemos utilizado una malla de  $1 \times 1 \times 3$  puntos  $k$  en la definición de Monkhorst

and Pack [87] para la primer zona de Brillouin. Se consideraron las contribuciones van der Waals utilizando el funcional PBE-vdW desarrollado por Tkatchenko et al. [88] implementados en el paquete FHI-aims [89, 90]. El funcional PBE-vdW fue utilizado para obtener las contribuciones energéticas y estructurales debidas a las interacciones orgánico/metálico presentes en los sistemas  $\text{SiW}_{12}@CNT$  y  $\text{SiW}_{12}@φ - X/CNT$ .

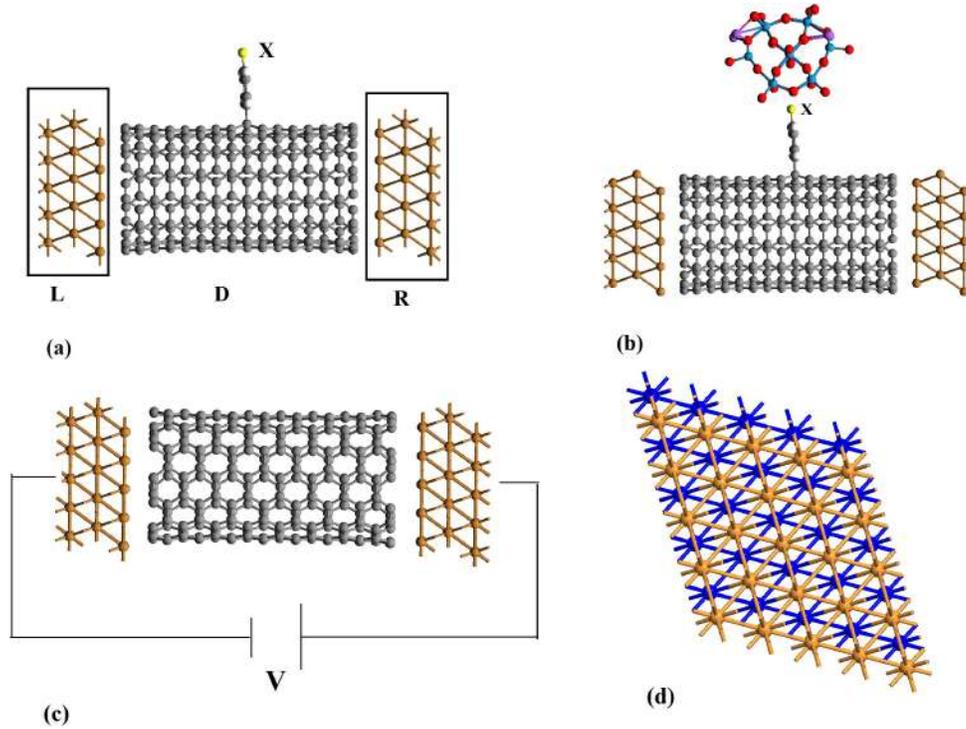


Figura 6.2: Modelo para el cálculo de transporte electrónico. (a) Vista lateral del sistema  $φ - X/CNT$  con los electrodos de cobre izquierdo (L) y derecho (R) y la zona de dispersión (D), (b) Modelo de transporte para la zona de dispersión  $\text{SiW}_{12}@φ - X/CNT$ , (c) Modelo de transporte para la zona de dispersión CNT con una diferencia de potencial  $V$  aplicado, (d) Vista superior del electrodo de cobre empleado en los cálculos, la region azul representa los átomos de Cu en las capas intermedias. Figura reutilizada de [91].

Para el estudio de las propiedades de transporte electrónico se utilizó el modelo mostrado en la Fig. 6.2 y el método está implementado en el modulo TranSIESTA del código SIESTA. Utilizamos el modelo siguiendo una metodología previa reportada por Milowska et al. [92], donde un nanotubo de carbono es utilizada como zona de dispersión entre dos electrodos de cobre Cu(111). Nuestro modelo de electrodo de cobre (ver Fig. 6.2-(a) y 6.2-(d)) fue construido a partir de un slab de Cu(111) considerando 3 capas de espesor. Se eligió el material de cobre por sus características conductoras y al ser un conductor ideal, las interacciones debidas a la zona de dispersión serán evidenciados de una forma más adecuada en el cálculos TranSIESTA. El uso de este material en nuestro cálculo no tiene relación con su uso en materiales para almacenamiento de energía. El sistema modelo para el dispositivo fue construido considerando electrodo izquierdo/derecho y una región central constituida por los 3 sistemas CNT (Fig. 6.2-(c)),  $φ - X/CNT$  (Fig. 6.2-(a)) y  $\text{SiW}_{12}@φ - X/CNT$  (Fig. 6.2-(b)) consi-

---

derando una distancia interplanar C-Cu de 1.5 Å como sugieren trabajos teóricos previos [93, 94] donde estudian interacción entre superficies de cobre y moléculas orgánicas.

## 6.2. Análisis estructural

### 6.2.1. Sistema $\varphi - X/CNT$

Posterior a la optimización geométrica de los grupos funcionales  $\varphi - X$  ( $X = \text{COOH}$ ,  $\text{COH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ) y el CNT, se procedió a depositar sobre el CNT a los grupos funcionales para realizar la optimización geométrica de lo que llamamos CNT funcionalizado ( $\varphi - X/CNT$ ). Las estructuras optimizadas se presentan en la Fig. 6.3. La distancia media de enlace fue de 1.56 Å entre el CNT y  $\varphi - X$ .

Estructuralmente el nanotubo de carbono permanece sin modificaciones en los enlaces C-C fuera de la vecindad de interacción con el grupo funcional. La distancia promedio fuera de la vecindad de interacción fue de 1.43 Å la cual es la misma en el CNT sin grupo funcional. Por otra parte, en las cercanías de la interacción con el grupo funcional, los carbonos cercanos a  $\varphi - X$  presentan una elongación de 0.11 Å en promedio.

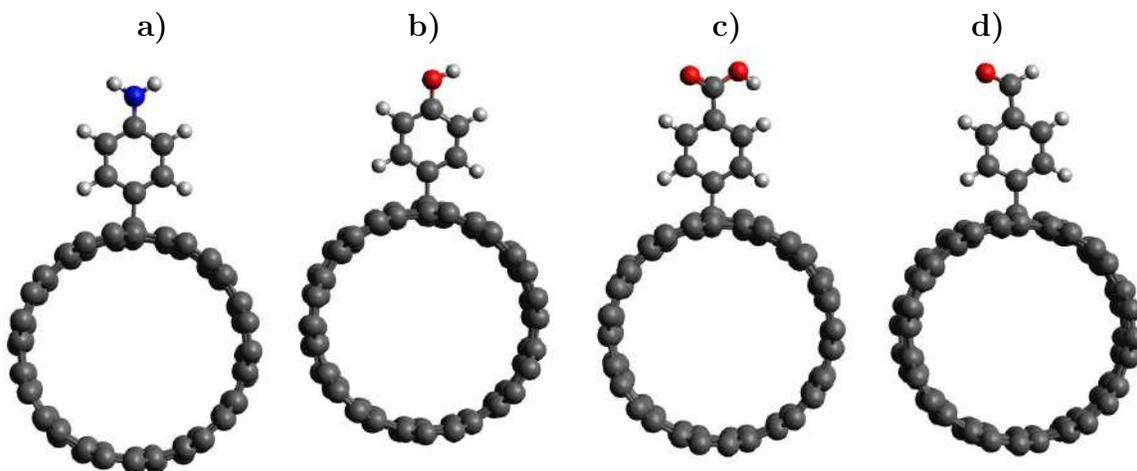


Figura 6.3: Estructuras geométricas optimizadas: a)  $\varphi - \text{NH}_2/CNT$ , b)  $\varphi - \text{OH}/CNT$ , c)  $\varphi - \text{COOH}/CNT$  y d)  $\varphi - \text{COH}/CNT$ .

### 6.2.2. Polioxometalato $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

En la Fig. 6.4 se muestra una vista lateral del POM  $\text{SiW}_{12}$  obtenido de la optimización computacional. Experimentalmente se utilizó el  $\text{SiW}_{12}$  que obtuvo el grupo de Kong et al. [95] para comparar las longitudes de enlace y ángulos representativos, los resultados son mostrados en la Tabla 10.1 de los Anexos 10. Las distancias promedio entre los átomos de Tungsteno (W) y oxígenos terminales ( $\text{O}_t$ ) oscilan en promedio 172.0 pm mientras que por la parte experimental es de 169.3, para los enlaces  $\text{W}-\text{O}_b$  obtuvimos en promedio 193.6 pm que es cercano al valor experimental de 189.8 pm, las distancias de enlace entre  $\text{W}-\text{O}_a$  en promedio es de 190.4 pm para el experimento y nosotros obtuvimos 194.3 pm mientras que

para las distancias Si-O son de 155.6 pm y de 166.8, experimental y teórico respectivamente. El porcentaje de error entre Si-O es de alrededor de 7%, para los enlaces  $W-O_a$  y  $W-O_b$  es de 2%, para el  $W-O_t$  es de 1.6%. y para los ángulos 2%, el cual es un error mínimo y sugiere que nuestra elección de nivel de teoría resulta adecuada.

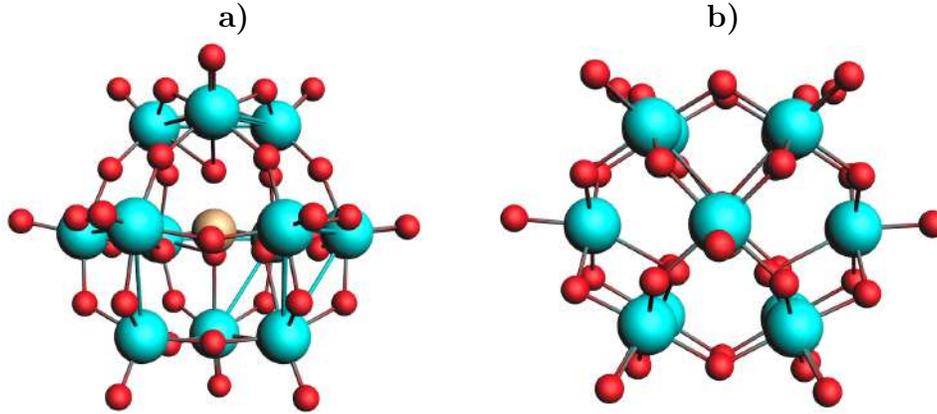


Figura 6.4: Estructuras geométricas optimizadas del: **a)** POM  $SiW_{12}$  simetría C3 y **b)** POM  $SiW_{12}$  simetría S4. Vista lateral

### 6.2.3. Sistema $SiW_{12}@CNT$

Una vez que optimizamos las estructuras previas, se procedió a depositar al POM en simetría C3 y S4 a una distancia de 2.5 Å sobre la estructura de CNT previamente optimizada para obtener el sistema  $SiW_{12}@CNT$  (Fig. 6.5). La forma en que colocamos el POM para interactuar con el CNT fue elegida de tal forma que simulemos las posibles configuraciones de interacción a nivel experimental.

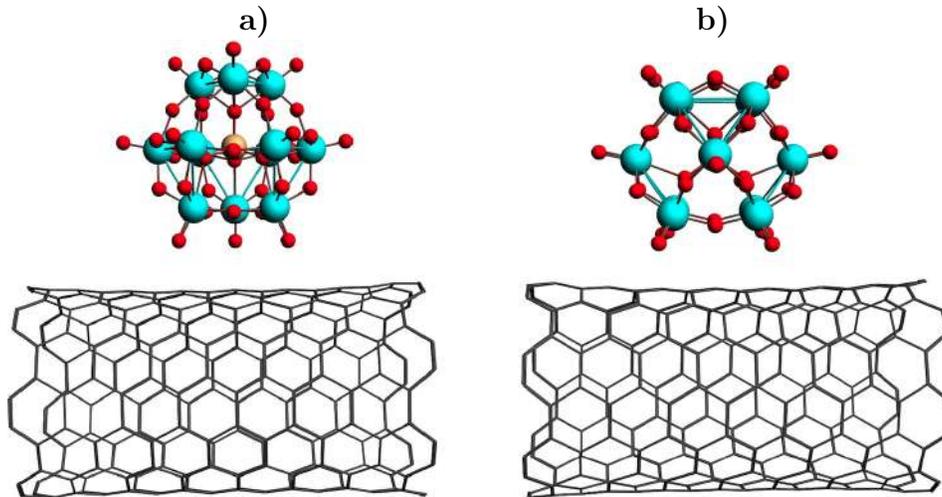


Figura 6.5: Estructuras geométricas optimizadas del sistema  $SiW_{12}@CNT$ : **a)** Simetría C3 del POM **b)** Simetría S4 del POM. Vista lateral

Se tomaron tres posiciones con respecto al átomo de Si: proyectado sobre un átomo de carbono Top (T), proyectado a la mitad del enlace C-C Bridge (B) y proyectado sobre el centro de un anillo del CNT Hollow (H), estas configuraciones las podemos observar en la Fig. 6.6 y Fig. 6.7.

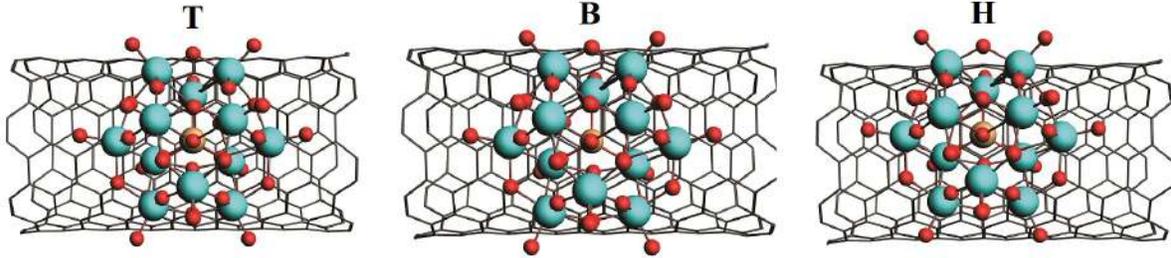


Figura 6.6: Vista superior de las 3 configuraciones del POM en simetría C3 sobre el CNT.

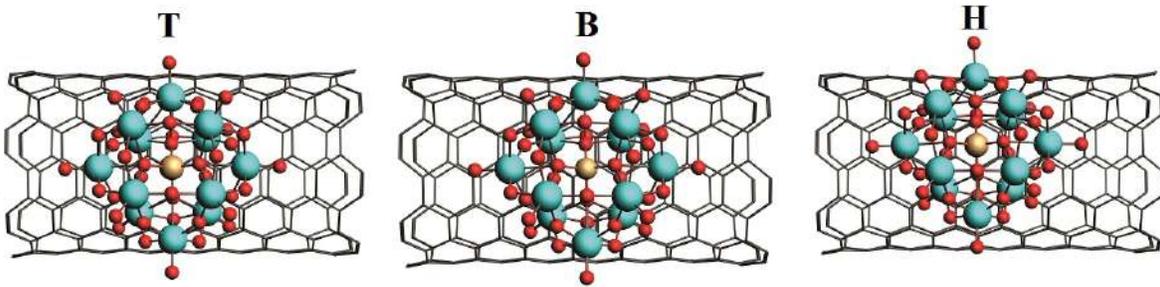


Figura 6.7: Vista superior de las 3 configuraciones del POM en simetría S4 sobre el CNT.

Una vez obtenida las estructuras optimizadas de las 3 configuraciones posibles del sistema  $\text{SiW}_{12}@\text{CNT}$  en sus dos simetrías, se calcularon las energías de adsorción de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_{ads} = E_{tot} - E_{S1} - E_{S2}, \quad (6.1)$$

donde  $E_{ads}$  es la energía de adsorción del sistema,  $E_{tot}$  es la energía total del sistema con las especies  $S1$  y  $S2$ ,  $E_{Si}$  es la energía de la especie  $Si$  ( $i=1,2$ ).

Los valores obtenidos para  $E_{ads}$ , las distancias de interacción y la energía considerando contribuciones vdW se presentan en la Tabla 6.1 y en la parte inferior de la Fig. 6.8. Además de las estructuras  $\text{SiW}_{12}@\text{CNT}$  analizadas, normalizamos la energía final de cada sistema con respecto a la menor energía obtenida, estos resultados los presentamos en la parte superior de la Fig. 6.8.

De acuerdo a la Tabla 6.1, los valores negativos para  $E_{ads}$  nos indican que la adsorción es favorable [32], además que los valores obtenidos indican interacciones de tipo electrostáticas entre el CNT y el POM. Las configuraciones de la simetría S4 del  $\text{SiW}_{12}$  presentan las  $E_{ads}$  más favorables esto puede atribuirse a la mayor cantidad de oxígenos del POM interaccionando

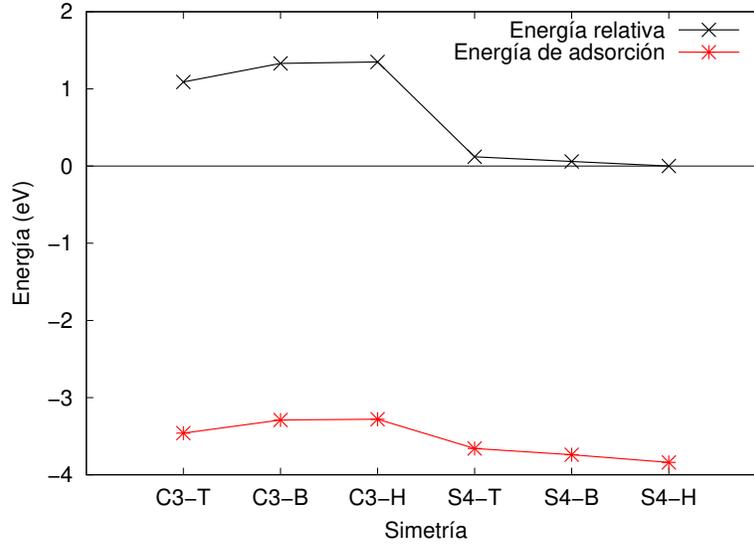


Figura 6.8: Energía relativa y energía de adsorción del sistema  $\text{SiW}_{12}\text{@CNT}$ .

Modelo	d (pm)	$E_{ads}$ (eV)	
		PBE	vdW
$\text{SiW}_{12}\text{@CNT}$	PBE		
C3 T	224.6	-3.45	-4.25
C3-B	211.0	-3.29	-3.98
C3-H	236.4	-3.27	-3.96
S4-T	190.0	-3.66	-5.13
S4-B	211.2	-3.74	-5.12
S4-H	187.1	-3.83	-5.10

Tabla 6.1: Longitudes de interacción (d) y energías de adsorción de la simetrías  $\text{SiW}_{12}\text{@CNT}$ . Se desglosan los valores obtenidos con funcional PBE y con interacciones van der Waals PBE-vdW.

sobre la matriz de CNT. Se observa además que la geometría S4-H resultó ser la más estable energéticamente y consideramos que es la más favorable para interactuar con el CNT [32, 33, 8, 9].

La energía de interacción entre el POM (simetría S4-H) y el CNT es de -3.8 eV la cual es cercana a la presente en el sistema  $\text{SiW}_{12}\text{@Graphene}$  de -3.7 eV obtenida por Muñiz et al. [9]. La distancia interplanar de interacción del POM y CNT es de aproximadamente 210.0 pm y los resultados para cada simetría son mostrados en la Tabla 6.1 y se observa que la simetría S4-H tiene una menor distancia de interacción de 187.1 pm con respecto a las otras configuraciones. De las energías de adsorción calculadas con interacciones vdW mostradas en la Tabla 6.1, observamos que la aportación vdW es de entre 17-19% y del 25-29% para las simetrías C3 y S4, respectivamente. Esto nos indica que existe una fuerte aportación de atracción debidas a contribuciones vdW.

Con los resultados obtenidos concluimos que la simetría S4 del POM  $\text{SiW}_{12}$  es la estructura

que interacciona de manera más favorable con la matriz CNT, por ello será la estructura que utilizaremos para el estudio de las propiedades al interactuar con CNT funcionalizado.

#### 6.2.4. Sistema $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$

De acuerdo a los resultados de la sección 6.2.3, tomamos la simetría S4 del  $\text{SiW}_{12}$  y lo colocamos a una distancia de 2.54 Å sobre el sistema  $\varphi - X/\text{CNT}$ , donde  $X = \text{COOH}$ ,  $\text{COH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  (ver Fig. 6.9). Los modelos obtenidos fueron relajados bajo los mismos parámetros de los cálculos previos (ver sec. 6.1) y las estructuras geométricas optimizadas al estado base de mínima energía se presentan en la Fig. 6.10.

Modelo	d (pm)		$E_{ads}$ (eV)	
	PBE	PBE+vdW	PBE	vdW
$\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$				
$\varphi - \text{COOH}$	133	143	-21.33	-21.64
$\varphi - \text{COH}$	115.1	121.5	-3.29	-3.45
$\varphi - \text{OH}$	111.5	98.6	-3.56	-3.84
$\varphi - \text{NH}_2$	103	111.6	-3.59	-3.8

Tabla 6.2: Longitudes de interacción (d) y energías de adsorción de los sistemas  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$ . Se desglosan los valores obtenidos con funcional PBE y con interacciones van der Waals PBE-vdW.

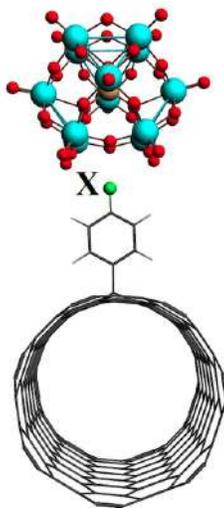


Figura 6.9: Modelo general del sistema  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$ .

De acuerdo a los resultados obtenidos sobre  $E_{ads}$  y distancias de interacción que presentamos en la Tabla 6.2, las energías de interacción entre el POM  $\text{SiW}_{12}$  y CNT funcionalizado son del tipo electrostático con interacción no covalente para los funcionales  $\varphi - \text{COH}$ ,  $\varphi - \text{OH}$  y  $\varphi - \text{NH}_2$  con valores de -3.3, -3.5 y -3.6 eV, respectivamente. Estas energías son negativas con lo cual tenemos atracción entre ambos sistemas. Las contribuciones vdW calculadas para estos sistemas son mínimas por lo que sugiere que las interacciones son del tipo electrostático.

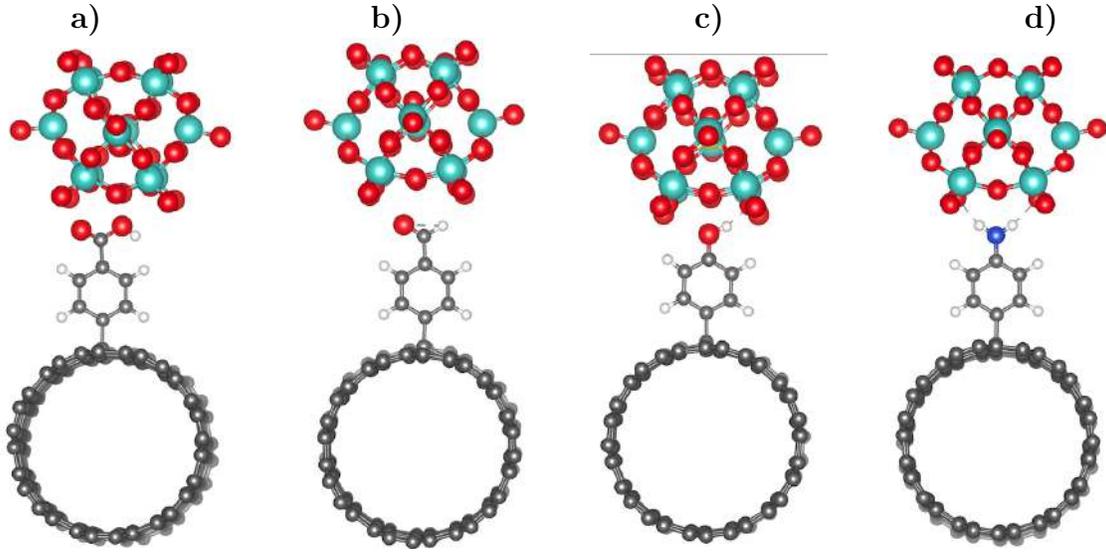


Figura 6.10: Geometrías relajadas de los sistemas  $\text{SiW}_{12}@φ - X/\text{CNT}$ . **a)**  $\text{SiW}_{12}@φ\text{-COOH}/\text{CNT}$ , **b)**  $\text{SiW}_{12}@φ\text{-COH}/\text{CNT}$ , **c)**  $\text{SiW}_{12}@φ\text{-OH}/\text{CNT}$ , **d)**  $\text{SiW}_{12}@φ\text{-NH}_2 / \text{CNT}$ .

El sistema  $φ\text{-COOH}$ , destaca de entre todos los demás bajo estudio. La energía de interacción entre el POM y el sistema  $φ\text{-COOH}/\text{CNT}$  es de  $-21.3$  eV, comparable con un enlace de tipo covalente. Experimentalmente se ha reportado un enlace de tipo covalente entre  $\text{PMo}_{12}$  y nanotubos de carbono, cuando el CNT es funcionalizado con grupos ácidos [96]. Para confirmar que nuestra energía de interacción son de tipo covalente realizamos un estudio implementado por Bader, Atom in Molecules, para analizar los puntos críticos de enlace situados entre el  $\text{SiW}_{12}$  y grupo funcional, la metodología la describimos en el capítulo 3.

Después de realizar la búsqueda de los puntos críticos de enlace (BCP, Bond critical points) en la interfaz, obtuvimos los resultados mostrados en la figura 6.11.

Los valores obtenidos para los BCP en la interfaz se enlistan en la tabla 6.3 y la posición se muestra en la figura 6.11. De acuerdo a la caracterización, tenemos que para el sistema  $\text{SiW}_{12}@φ\text{-COOH}/\text{CNT}$  los valores obtenidos ( $\rho(r_{bc}) = 0,1002$  y  $\nabla^2\rho(r_{bc}) < 0$ ) nos garantiza que la interacción entre los dos sistemas es fuerte del tipo covalente, confirmando lo que se obtuvo con las energías de absorción.

X	$\text{SiW}_{12}@φ\text{-X}/\text{CNT}$	
	$\rho(r_{bc})$ (a.u.)	$\nabla^2\rho(r_{bc})$ (a.u.)
$\text{NH}_2$	$2 \times 10^{-4}$	0.005
OH	$1.41 \times 10^{-4}$	0.006
COH	$1.42 \times 10^{-4}$	0.001
COOH	0.1002	-1.15

Tabla 6.3: Valores de la densidad electrónica  $\rho$  y el Laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$  en los puntos críticos de interés  $r_{bc}$  para los modelos  $\text{SiW}_{12}@φ\text{-X}/\text{CNT}$  ( $X = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{COH}, \text{COOH}$ ).

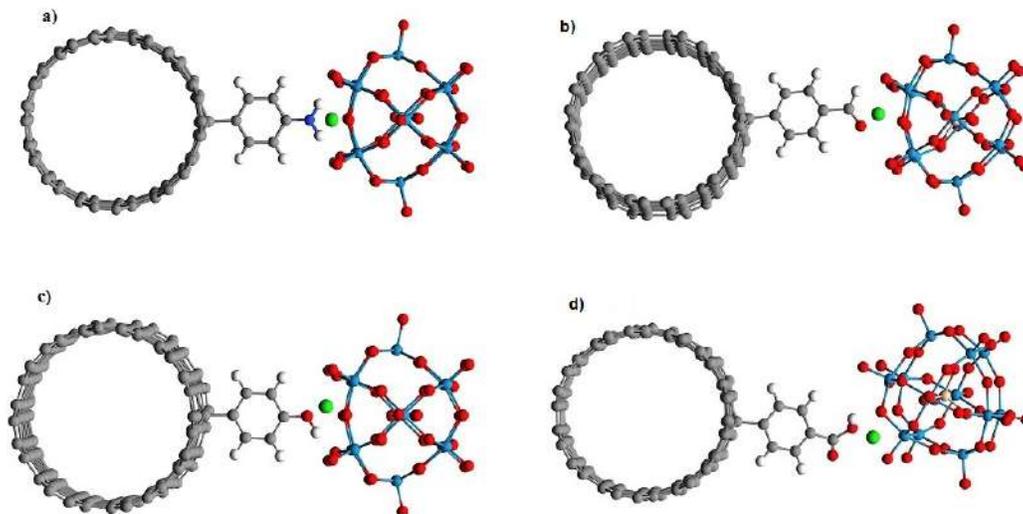


Figura 6.11: Localización de los puntos críticos analizados a)  $SiW_{12}@φ - NH_2/CNT$ , b)  $SiW_{12}@φ - COH/CNT$ , c)  $SiW_{12}@φ - OH/CNT$ , d)  $SiW_{12}@φ - COOH/CNT$ .

Las distancias interplanares entre el POM y el grupo funcional se presentan en la tabla 6.2 y para el sistema  $SiW_{12}@φ - COOH/CNT$  es de 143 y 133 pm con y sin correcciones de vdW, respectivamente. Para los otros sistemas la distancia es de 103, 111.5 y 115.1 pm sin corrección de vdW y de 111.6, 98.6 y 121.5 pm con corrección de vdW para los sistemas  $SiW_{12}@φ - NH_2/CNT$ ,  $SiW_{12}@φ - OH/CNT$  y  $SiW_{12}@φ - COH/CNT$ , respectivamente. La variación entre ambos resultados (PBE y PBE+vdW) oscilan entre el 5-10 % respecto a las halladas con interacciones vdW.

Del presente estudio consideramos que la funcionalización de CNT con grupos predecesores de ácidos carboxílicos favoreceran a la retención de  $SiW_{12}$ . Lo cual predice que si a nivel experimental los CNT se tratan con una funcionalización con precursores de grupos carboxílicos, el anclaje de los POM de silicio-tungsteno será más favorable y con mayor presencia sobre la matriz de carbono.

## 6.3. Estructura electrónica

Una vez que se confirmó la interacción fuerte con el grupo  $φ - COOH$ , se procedió a estudiar las propiedades electrónicas de los sistemas híbridos. En esta sección presentamos los resultados obtenidos sobre el mecanismo de transferencia de carga, el comportamiento de la densidad de estados y que relación tiene con el transporte electrónico en el sistema.

### 6.3.1. Transferencia de carga

Un aspecto importante de analizar es el comportamiento de la transferencia de carga y los cálculos se realizaron utilizando la metodología Mulliken, Hirshfeld y Voronoi implementados

en SIESTA, el análisis se realizó sobre los sistemas completos  $\text{SiW}_{12}@CNT$  y  $\text{SiW}_{12}@φ - X/CNT$ , se tomó como referencia al  $\text{SiW}_{12}$  antes y después de interaccionar con el CNT y el CNT funcionalizado. Para corroborar ésta transferencia de forma gráfica se construyeron las isosuperficies de las diferencias de carga  $\rho_{diff}$  de cada modelo y fueron realizadas mediante el software VESTA [97] y definidas mediante:

$$\rho_{diff}(r) = \rho_{ST}(r) - \rho_{S1}(r) - \rho_{S2}(r); \quad (6.2)$$

donde ST, S1 y S2 corresponde a los sistemas  $\text{SiW}_{12}@CNT$  y  $\text{SiW}_{12}@φ - X/CNT$ ,  $Q_{S1}$ , CNT y  $φ - X/CNT$  y  $\text{SiW}_{12}$ , respectivamente.

Una vez obtenidos los resultados se colocaron en la tabla 6.4 y observamos que para los sistemas  $\text{SiW}_{12}@φ - X/CNT$  el valor de la carga transferida se mantiene similar entre ellos y el carácter negativo de estos resultados indican que el mecanismo de la transferencia de carga se da del CNT funcionalizado al POM  $\text{SiW}_{12}$ , como se muestra en la figura 6.12, este mecanismo es muy diferente al encontrado por Wen et al. y Muñiz et al. sobre los sistemas  $\text{POM}@Graphene$  y  $\text{POM}@φ - X/Graphene$  [32, 8, 9] y además un resultado similar al nuestro es mostrado por el grupo de Wen sobre sistema  $\text{PMo}_{12}@CNT$  [33].

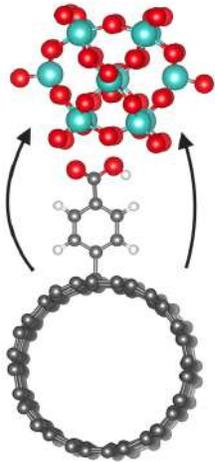


Figura 6.12: Transferencia del CNT hacia el POM.

Sistema	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi
$\text{SiW}_{12}@φ - \text{COOH}/CNT$	-0.92	-0.99	-0.99
$\text{SiW}_{12}@φ - \text{COH}/CNT$	-0.95	-0.95	-0.99
$\text{SiW}_{12}@φ - \text{OH}/CNT$	-0.95	-0.95	-0.99
$\text{SiW}_{12}@φ - \text{NH}_2/CNT$	-1.00	-0.99	-1.06
$\text{SiW}_{12}@CNT$	-1.31	-1.26	-1.31

Tabla 6.4: Diferencias de carga sobre el POM  $\text{SiW}_{12}$  sobre el sistema  $\text{SiW}_{12}@φ - XCNT$  dado en  $|e|$  donde  $e$  es la carga de un electrón.

Notemos que para el caso  $\text{SiW}_{12}@CNT$  la transferencia de carga sigue siendo del CNT hacia el POM y al funcionalizar el CNT los valores de las cargas aumentan significativamente. Este comportamiento puede deberse a la curvatura de la matriz de carbono y la característica aceptora de electrones del POM [33] que actúa como una esponja absorbente de electrones.

En la Fig. 6.13 se muestran las isosuperficies de las diferencias de densidad de carga de los sistemas  $\text{SiW}_{12}@φ - X/CNT$  y en la Fig. 6.14 mostramos el modelo  $\text{SiW}_{12}@CNT$ , la región azul muestra el aumento de la carga y la región amarilla muestra la reducción de la misma. A pesar de que el valor numérico para la carga localizada alrededor del POM es similar en todos los casos  $\text{SiW}_{12}@φ - X/CNT$  (ver Tabla 6.4), analizando las representaciones 3D de las isosuperficies de las diferencias de densidad de carga (ver Fig. 6.13) el grupo  $φ - \text{COOH}$

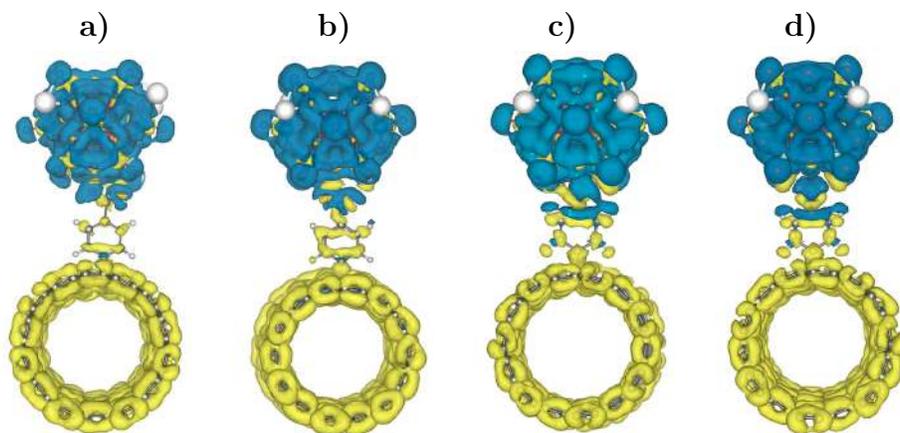


Figura 6.13: Isosuperficies de las diferencias de densidad de carga  $\rho_{diff}$ . **a)**  $\text{SiW}_{12}@ \varphi\text{-COOH/CNT}$ , **b)**  $\text{SiW}_{12}@ \varphi\text{-COH/CNT}$ , **c)**  $\text{SiW}_{12}@ \varphi\text{-OH/CNT}$ , **d)**  $\text{SiW}_{12}@ \varphi\text{-NH}_2 / \text{CNT}$ . La región azul muestra el aumento de la carga y la region amarilla muestra la reducción de la misma.

presenta una mayor concentración de carga que los otros grupos funcionales lo cual mejora el proceso e induce una interacción química entre el POM y el CNT.

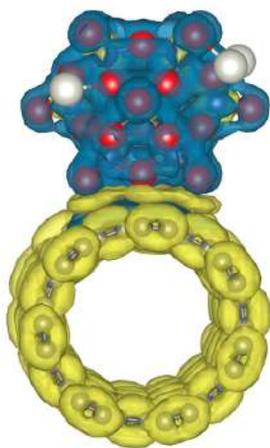


Figura 6.14: Isosuperficie de la diferencia de densidad de carga  $\rho_{diff}$  para el sistema  $\text{SiW}_{12}@ \text{CNT}$ . La región azul muestra el aumento de la carga y la region amarilla muestra la reducción de la misma.

### 6.3.2. Densidad de estados y Densidad de estados proyectados

Para examinar los efectos de las propiedades electrónicas de la absorción del POM  $\text{SiW}_{12}$  sobre el CNT y  $\varphi - X/\text{CNT}$ , se mapearon la densidad de estados totales (DOS, density of States) y la densidad de estados proyectados (PDOS, projected Density of States) alrededor del nivel de Fermi de cada uno de los sistemas bajo estudio. Para los sistemas  $\text{SiW}_{12}$ , CNT (7,7) y  $\text{SiW}_{12}@ \text{CNT}$  se presentan en la Fig. 6.15 y en la Fig. 6.16 se presentan la DOS y la

PDOS de los sistemas  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$ .

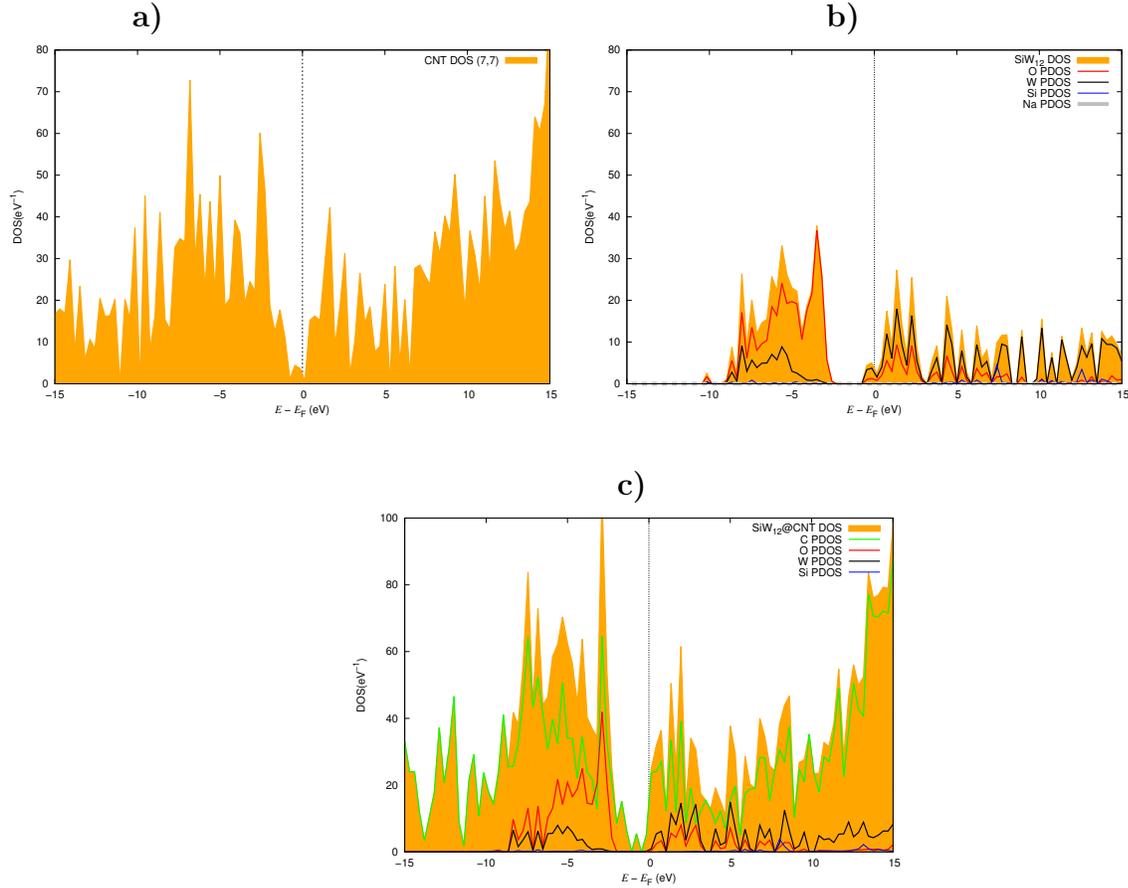


Figura 6.15: Densidad de estados totales (DOS) y y proyectadas (PDOS) de los sistemas **a)** CNT (7,7), **b)**  $\text{SiW}_{12}$  y **c)**  $\text{SiW}_{12}@ \text{CNT}$ .

Observamos que el carácter metálico del CNT (7,7) se ve evidenciado por la población de estados alrededor del nivel de Fermi (ver Fig. 6.15-a). Para el caso del POM  $\text{SiW}_{12}$  tenemos el comportamiento metálico evidenciando población alrededor del nivel de Fermi, la cual es debida principalmente a los átomos de W (ver Fig. 6.15-b).

Al realizar la interacción de POM y CNT en el sistema  $\text{SiW}_{12}@ \text{CNT}$ , la DOS y PDOS de este sistema muestra un aumento en la población de estados al nivel de Fermi, donde la presencia del  $\text{SiW}_{12}$  da origen a los nuevos estados alrededor del nivel de Fermi (Ver Fig. 6.15-c)). Esto puede deberse a la atracción tipo electrostática entre los materiales lo cual reduce el carácter metálico del CNT.

Las gráficas de la DOS y PDOS de los sistemas funcionalizados  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$  se presentan en la Fig. 6.16-a)- d). La DOS y PDOS de estos sistemas presentan tendencia similar alrededor del nivel de Fermi de igual forma que en el sistema  $\text{SiW}_{12}@ \text{CNT}$ . Se ve el aumento en la DOS de los modelos híbridos y esto podría ser indicios de la apertura de nuevas rutas para la intercalación de los iones en el composito. Retomando la característica particular que se obtuvo del sistema  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - \text{COOH} / \text{CNT}$  en la que hay una fuerte

interacción covalente, la población en la DOS alrededor del nivel de Fermi se ve aumentada, esto podría contribuir a que se de una mejora en la densidad de corriente durante los ciclos de carga/descarga, sobresaliendo de los otros sistemas (ver Fig. 6.16-a) y sección 6.4).

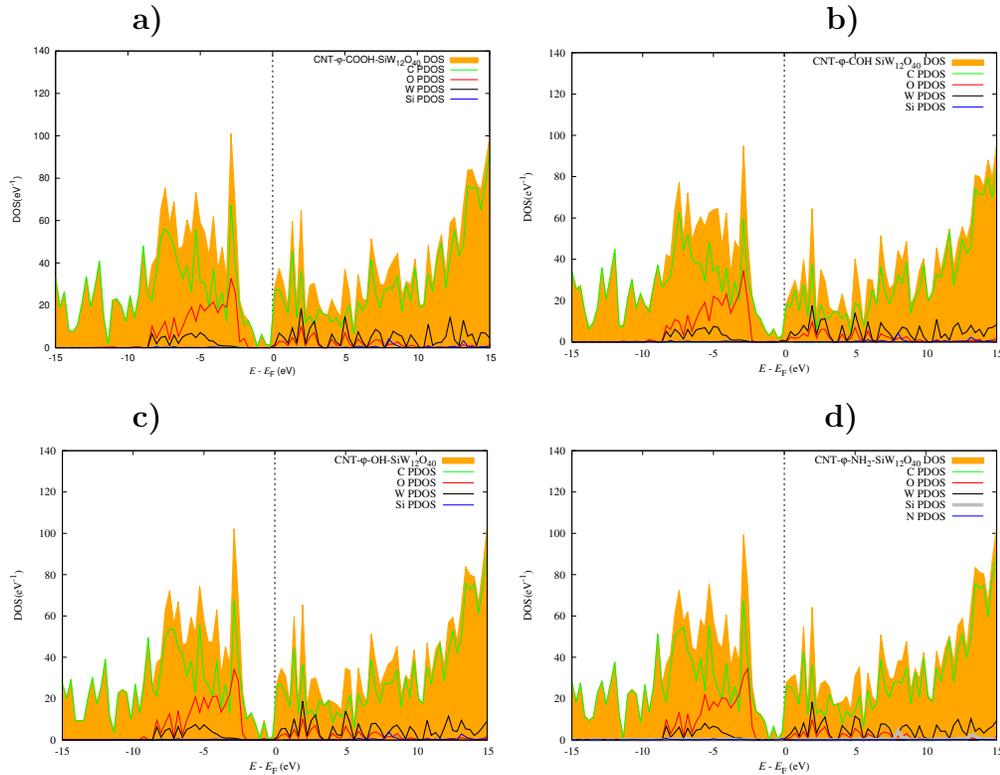


Figura 6.16: Densidad de estados totales (DOS) y y proyectadas (PDOS) de los sistemas  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$ : **a)**  $\varphi - \text{COOH}$ , **b)**  $\varphi - \text{COH}$ , **c)**  $\varphi - \text{OH}$  y **d)**  $\varphi - \text{NH}_2$ .

## 6.4. Propiedades de transporte electrónico

Hemos realizado cálculos de transporte electrónico mediante funciones de Green (NEGF, Non-Equilibrium Green's Functions) construida a partir del Hamiltoniano DFT. La metodología en la que se basa se muestra en el capítulo 4 y los detalles computacionales del modelo utilizado se encuentran en la sección 6.1.

En la Fig. 6.17 mostramos las curvas de transmisión para los sistemas  $\varphi - X/\text{CNT}$  a una diferencia de potencial de 1 V. De acuerdo a la figura, observamos que el sistema  $\varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$  al nivel de Fermi presenta las mayores contribuciones a la transmisión electrónica comparada contra los demás sistemas. Los sistemas  $\varphi - X/\text{CNT}$  presentan contribuciones alrededor del nivel de Fermi en el siguiente orden:  $\varphi - \text{COOH}/\text{CNT} > \varphi - \text{COH}/\text{CNT} > \varphi - \text{OH}/\text{CNT} > \text{CNT} > \varphi - \text{NH}_2/\text{CNT}$ . Se ve influencia del grupo funcional sobre las propiedades de transmisión electrónica, presentando incremento conforme agregan oxígenos y carbono.

También realizamos el cálculo de los coeficientes de transmisión a zero bias y los comparamos con las DOS de los sistemas bajo estudio para ver la influencia de la estructura

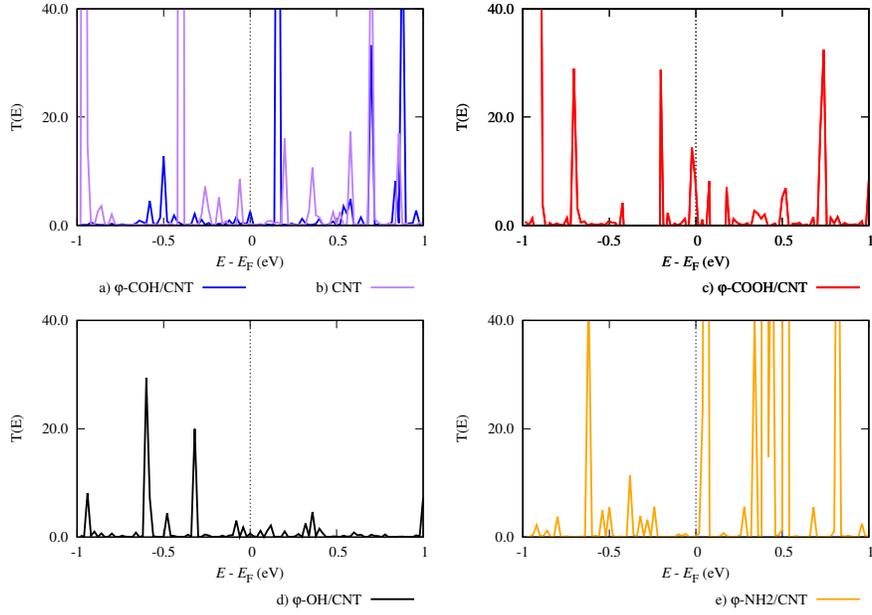


Figura 6.17: Curvas de transmisión a 1 V de los sistemas: a)  $\varphi - COH/CNT$ , b) CNT, c)  $\varphi - COOH/CNT$ , d)  $\varphi - NH_2/CNT$ .

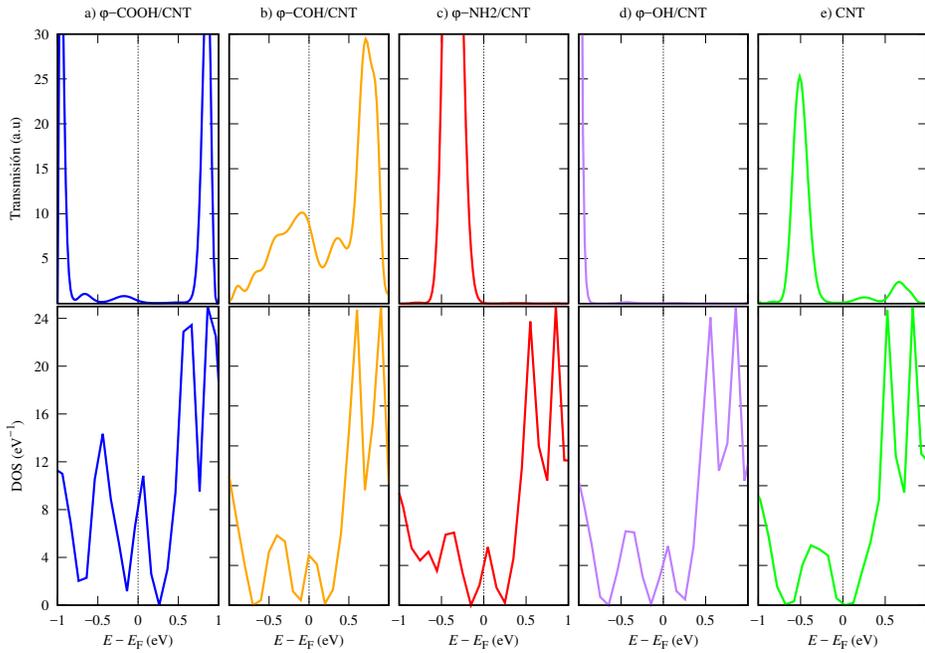


Figura 6.18: Curvas de transmisión a 1 V de los sistemas: a)  $\varphi - COH/CNT$ , b) CNT, c)  $\varphi - COOH/CNT$ , d)  $\varphi - NH_2/CNT$

electrónica en el transporte de los electrones sin influencia de una diferencia de potencial. Los resultados los presentamos en la Fig. 6.18 en función de la energía en un intervalo de (-1,1) eV. Se observa que los estados localizados inducen una caída en la transmisión de elec-

trones a través del dispositivo esto puede deberse a que existe una retención de los electrones por parte de la zona de dispersión provocando la disminución de la probabilidad de transporte. Cuando los estados localizados son menores se observa un aumento en la transmisión, la funcionalización del CNT podría mejorar la transmisión en los sistemas.

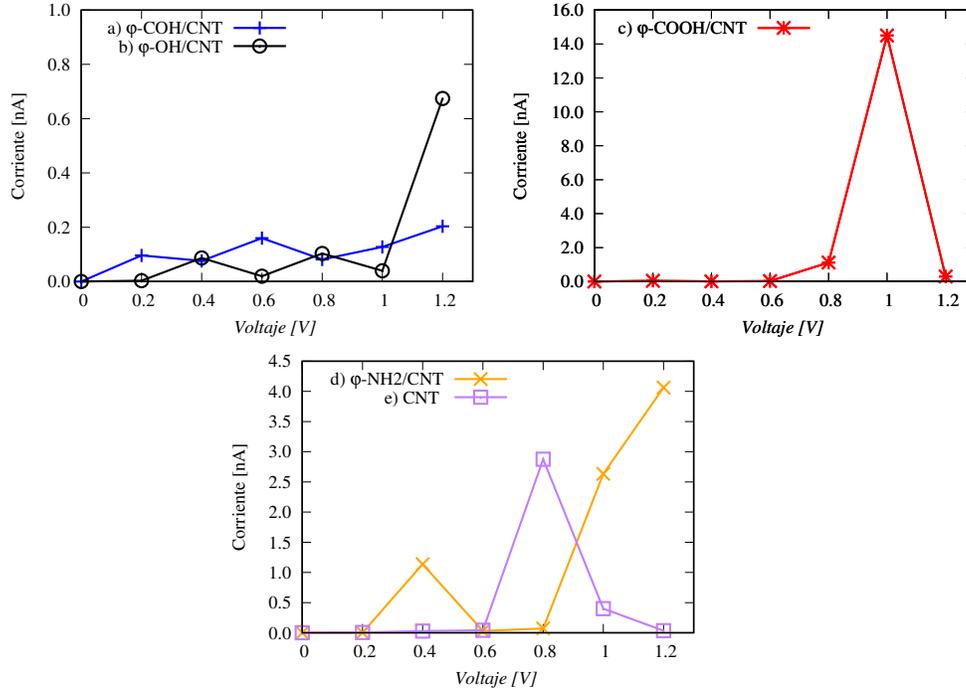


Figura 6.19: Curvas corriente-voltaje (I-V) de los sistemas  $\varphi - X/\text{CNT}$ , donde  $X = -\text{COOH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) y CNT.

Del post-procesamiento de los cálculos de transporte electrónico, también podemos obtener las corrientes  $I$  generadas a cierto potencial  $V$ , así como los valores de la conductancia. Los datos obtenidos los presentamos en la Fig. 6.19 y en la Tabla 6.5.

De la Fig. 6.19 observamos que el sistema  $\varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$  reporta los mayores valores de corriente en la mayor parte de la ventana de potencial en comparación con los otros sistemas. El grupo funcional  $\varphi - \text{COOH}$  mejora el transporte de electrones sobre el CNT y se relaciona también con la mejora en la densidad de estados, se podría decir que el sistema  $\varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$  representa un candidato con potencial para ser implementado en combinación con el  $\text{SiW}_{12}$  como un electrodo híbrido para dispositivos de almacenamiento de energía y podría mejorar la transferencia de iones en los ciclos de carga y descarga.

Los valores de la conductancia en los sistemas  $\varphi - X/\text{CNT}$  fueron calculados de acuerdo a los detalles mostrados en la sección 4 y fueron capturados en la Tabla 6.5. Podemos observar que en promedio la conductancia con mayor valor corresponde al sistema  $\varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$  y los valores en promedio siguen el orden:  $\varphi - \text{COOH}/\text{CNT} > \varphi - \text{NH}_2/\text{CNT} > \varphi - \text{COH}/\text{CNT} > \varphi - \text{OH}/\text{CNT}$  comportamiento similar al observado en los gráficos de transmisión. La funcionalización de los CNT podría ayudar a mejorar el carácter conductor de los CNT y con ello mejorar la recolección de iones en los procesos electroquímicos de carga/descarga.

Una vez que estudiamos el comportamiento del transporte electrónico en los nanotubos funcionalizados decidimos realizar los cálculos para obtener las curvas de corriente-voltaje

Conductancia ( $\mu S$ )				
Voltaje (V)	$\varphi - COOH/CNT$	$\varphi - COH/CNT$	$\varphi - OH/CNT$	$\varphi - NH_2/CNT$
0.2	$1.86 \times 10^{-4}$	$4.81 \times 10^{-4}$	$1.56 \times 10^{-5}$	$8.30 \times 10^{-6}$
0.4	$2.66 \times 10^{-5}$	$1.90 \times 10^{-4}$	$2.17 \times 10^{-4}$	$2.84 \times 10^{-3}$
0.6	$4.47 \times 10^{-5}$	$2.66 \times 10^{-4}$	$3.28 \times 10^{-5}$	$4.96 \times 10^{-5}$
0.8	$1.39 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$1.29 \times 10^{-4}$	$9.05 \times 10^{-5}$
1.0	$1.45 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-4}$	$3.94 \times 10^{-5}$	$2.63 \times 10^{-3}$
1.2	$2.49 \times 10^{-4}$	$1.70 \times 10^{-4}$	$5.62 \times 10^{-4}$	$3.39 \times 10^{-3}$

Tabla 6.5: Valores de la conductancia ( $\mu S$ ) para los sistemas  $\varphi - X/CNT$ .

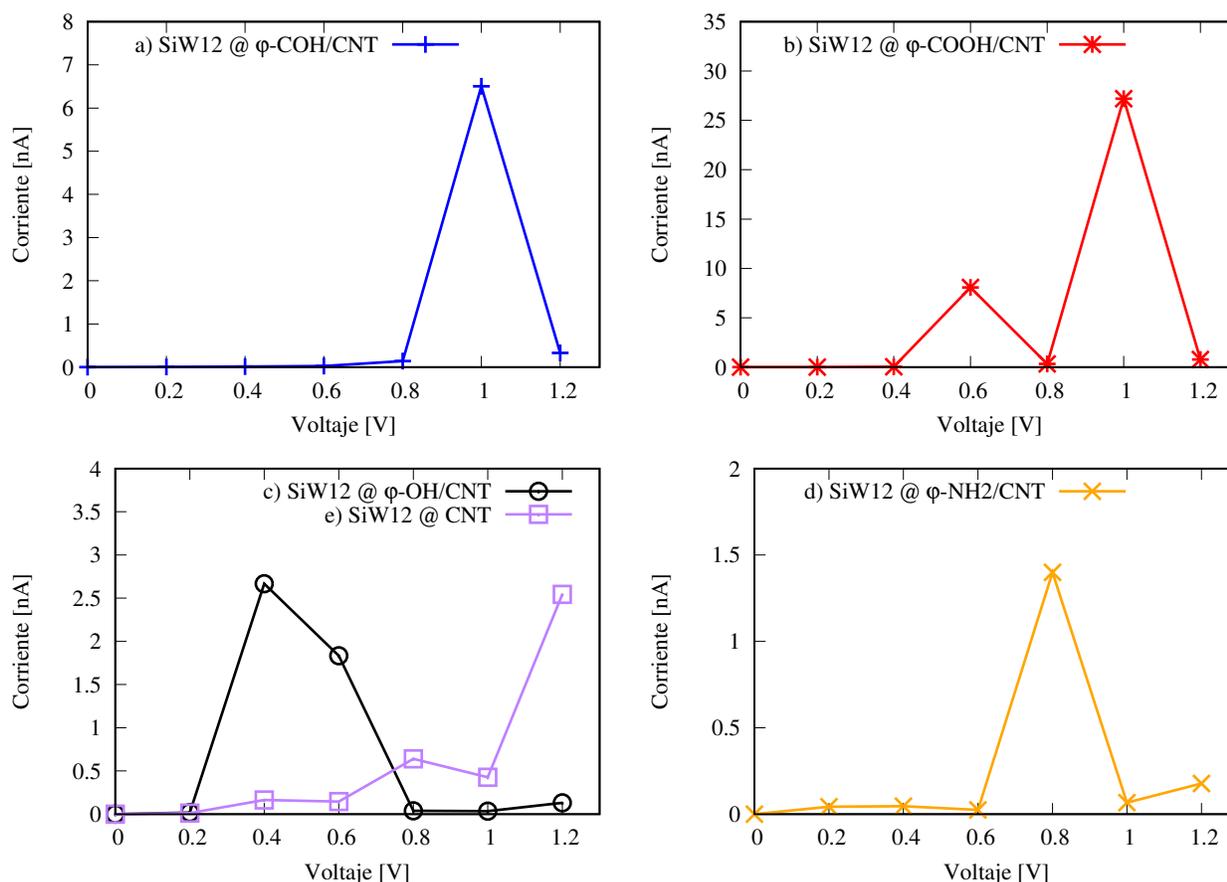


Figura 6.20: Curvas corriente-voltaje (I-V) de los sistemas  $SiW_{12}@ \varphi - X/CNT$ , donde  $X = -COOH, -COH, -OH, -NH_2$  y  $CNT$ .

al estar en interacción los nanotubos funcionalizados con el POM de  $SiW_{12}$ . Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica de la Fig. 6.20. Los resultados obtenidos muestran que al momento de interactuar con el POM, la intensidad de la corriente se ve aumentada a ciertos voltajes con respecto al  $CNT$  funcionalizado. Por ejemplo el caso  $SiW_{12}@ \varphi - COOH/CNT$ , a 0.6 y 1 V la corriente se ve aumentada en aproximadamente el doble de intensidad que el caso  $\varphi - COOH/CNT$  (Ver Fig. 6.19-c) y Fig. 6.20-c)) y sigue presentando los mayores valores

con respecto a los otros sistemas  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$ . Observamos también que los sistemas  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$  ( $X=-\text{COH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) y  $\text{SiW}_{12}@ \text{CNT}$  presentan corriente aproximadamente cero en los voltajes 0.2, 0.4 y 0.6 V, mientras que el sistema  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - \text{OH}/\text{CNT}$  solo para 0.2, 0.8, 1 y 1.2 V (ver Fig. 6.20).

La mejora en el sistema  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$  puede atribuirse a la mejor interacción electrónica entre los compuestos debido al enlace fuerte de tipo covalente y que la transferencia de carga se da hacia el POM reteniendo electrones para poder ser transferidos en la interfaz.

## 6.5. Capacidad de retención de iones

Para dar indicios de la capacidad de nuestros nano-compositos  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$  para retener iones, hemos realizado cálculos de dinámica molecular (MD) *ab-initio* de un ion de sodio  $\text{Na}^+$  en la periferia de nuestro sistema. Utilizamos el ensamble NVT implementado en el código SIESTA con 10 pasos de 1 fs cada uno regulado con el termostato de Nosé [98] a temperatura constante de 298 K. Las energías de adsorción en cada instante  $t$  de la simulación fueron obtenidas mediante la ecuación 6.1, donde:  $E_T$  sería la energía total del sistema  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$  y  $\text{SiW}_{12}@ \text{CNT}$  con el ión  $\text{Na}^+$ ,  $E_{S1}$  sería la energía total del sistema  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$  y  $\text{SiW}_{12}@ \text{CNT}$  y  $E_{S2}$  sería la energía total del ión  $\text{Na}^+$  aislado, en cada caso  $X = -\text{COOH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ .

En las Fig. 6.21 y Fig. 6.22 presentamos los resultados obtenidos de las energías de adsorción durante cada paso de la MD y de la posición inicial del ión de  $\text{Na}^+$ , respectivamente. Los resultados indican que la retención del catión sodio resulta favorable en el tiempo para los sistemas funcionalizados y la energía se estabiliza. La influencia del grupo funcional es muy importante en la retención del catión, esto puede deberse a la estabilidad de la retención del POM a la matriz del carbono pristino. Notemos que el sistema  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$  es el que retendría por más tiempo al catión.

## 6.6. Conclusiones

De todo el estudio realizado podemos concluir que realizar una funcionalización de CNT con grupos predecesores de  $-\text{COOH}$  ayudará a una mejor retención de POM  $\text{SiW}_{12}$  sobre la matriz de nanotubo de carbono, además de contribuir a una mejora en la densidad de corriente. Lo cual hace del sistema  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - \text{COOH} / \text{CNT}$  un sistema prometedor para implementarse como electrodo en dispositivos de almacenamiento de energía.

La dispersión del POM de  $\text{SiW}_{12}$  sobre  $\varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$  resulta ser la manera más eficiente de evitar la solubilidad del POM en dispositivos de estado sólido, ya que se presenta una interacción de tipo covalente entre ellos.

La transferencia de carga en los nano-compositos muestra un mecanismo que va del CNT y los nanotubos funcionalizados hacia el POM de silicio-tungsteno, podemos atribuirlo a la influencia de la geometría de la matriz de carbón ya que en geometría plana el mecanismo es a la inversa (del POM hacia la matriz).

Los cálculos de dinámica molecular para simular un proceso de retención de carga en los nano-compositos en presencia de un catión revelan que el sistema  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - \text{COOH}/\text{CNT}$

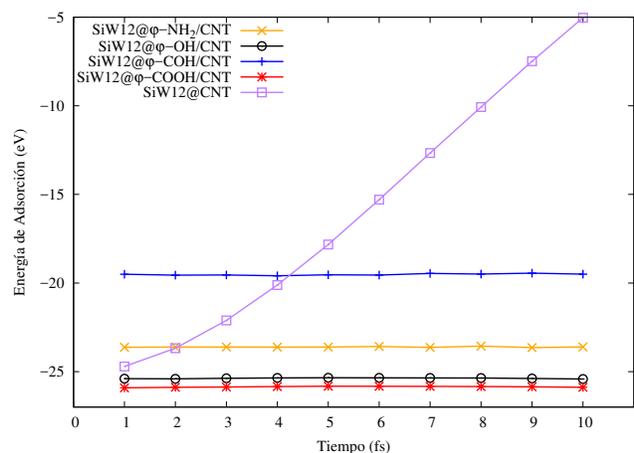


Figura 6.21: Energías de adsorción de los sistemas  $\text{SiW}_{12}@φ - X/\text{CNT}$  obtenidas mediante la dinámica molecular *ab-initio*.

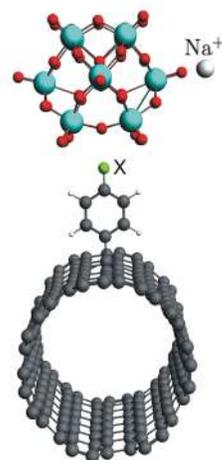


Figura 6.22: Posición inicial de los iones de  $\text{Na}^+$  en los procesos de dinámica molecular *ab-initio* de los sistemas  $\text{SiW}_{12}@φ - X/\text{CNT}$ .

es un candidato potencial para ser implementado como electrodo en un dispositivo de almacenamiento electroquímico de energía (baterías ion-Li, ion-Na, supercapacitores híbridos).

Esta metodología empleada puede ayudar a la búsqueda de nuevos grupos funcionales para la retención de distintos polioxometalatos en matrices sólidas para distintas aplicaciones.

# Capítulo 7

## PMo12 y carbon nanoporoso

Se ha estudiado una estructura curva de carbono en la sección anterior, ahora se estudiará la estructura amorfa del carbón y las propiedades tanto estructurales como electrónicas resultantes de la interacción con un POM. En este estudio no se tomará en cuenta el tratamiento con grupos funcionales del carbon amorfo, solamente se hizo interaccionar con el POM de fósforo molibdeno ( $\text{PMo}_{12}$ ). En esta sección presentamos un análisis de las principales propiedades del nanocomposito  $\text{PMo}_{12}@npC$  y su relación con el uso como electrodo en dispositivos de almacenamiento de energía. En esta sección abordaremos el estudio teórico de la interacción entre el POM  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  ( $\text{PMo}_{12}$ ) y un modelo reducido de carbón nanoporoso (npC) con 3 densidades diferentes. Se analizaron sus puntos reactivos, sus energías de interacción, su tipo de interacción, su densidad de estados y mecanismo de transferencia de carga.

### 7.1. Detalles computacionales

Para la realización de este trabajo hemos utilizado un modelo de  $\text{PMo}_{12}$  en simetría  $S_4$  y tres modelos de carbon amorfo con distintas densidades. En la Fig. 7.1 mostramos la estructura del  $\text{PMo}_{12}$  y al nanocomposito  $\text{PMo}_{12}@npC$ .

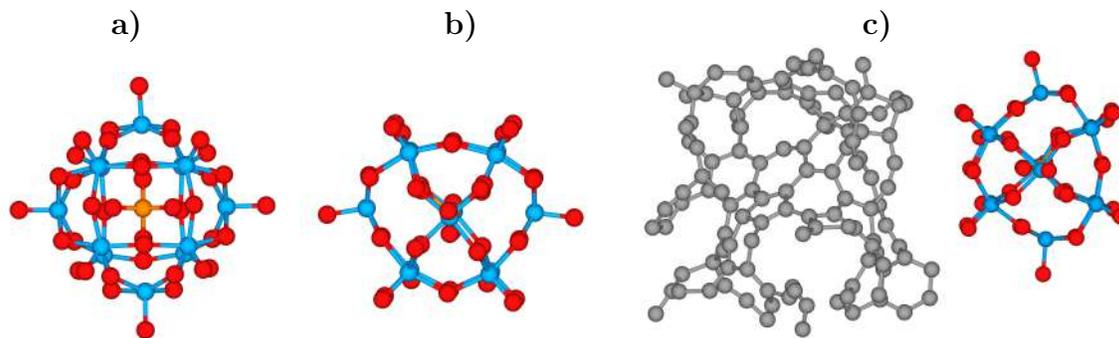


Figura 7.1: Estructuras geométricas: **a)** POM  $\text{PMo}_{12}$  simetría  $S_4$  (vista superior), **b)** POM  $\text{PMo}_{12}$  simetría  $S_4$  (vista lateral) y **c)** nanocomposito  $\text{PMo}_{12}@npC$ .

Los modelos npC fueron elegidos siguiendo los trabajos previos realizados con dinámica molecular utilizando el potencial de Tersoff [99]. En dicho trabajo Mejía-Mendoza et al.

generaron un conjunto de 1750 sistemas de carbón nanoporoso y los sistemas fueron caracterizados de acuerdo al área superficial, volumen libre, función de distribución radial (RDF), factores de estructura y el porcentaje de hibridación  $sp^3$ . Se seleccionaron tres densidades que junto con su área superficial son cercanas a los valores experimentales: 0.75, 1.03 y 1.4 g/cm<sup>3</sup> [31, 100, 101, 102] cuyas áreas van de 1485 a 3051 m<sup>2</sup>/g.

Los modelos npC con 125 átomos se colocaron en una supercelda cúbica, se realizaron sobre dichos modelos relajación con dinámica molecular *ab initio*. Se calentaron de manera lineal las muestras a 4000 K con una rampa de calentamiento de  $74 \times 10^{12}$  K/s y se enfrió a 300 K durante 0.5 ns para reducir las fluctuaciones de la energía mínima total.

Después de relajar las geometrías de los npC se utilizaron para realizar la optimización de geometría utilizando DFT mediante el código de química computacional Quantum Espresso [103]. Se utilizó el funcional PBE [83] y el funcional de Dion [104] que considera las interacciones de van der Waals, con pseudopotenciales de norma conservada de Troullier-Martins [105]. Se utilizó una energía de corte de ondas planas de 55 Ry así como una tolerancia de convergencia de  $1 \times 10^{-8}$  eV y  $5,14 \times 10^{-3}$  eV/Å para la convergencia de las fuerzas. Debido a la poca simetría de nuestros carbones consideramos únicamente el punto  $\Gamma$  para la optimización de geometría de nuestros carbones y para las DOS y propiedades electrónicas del estado basal hemos considerado una malla de  $3 \times 3 \times 1$  puntos  $k$  en base a la metodología de Monkhorst-Pack [87] para la zona de Brillouin.

Los modelos de npC fueron sometidos a la búsqueda de las regiones con mayor reactividad química, para ello se utilizaron las funciones de Fukui: nucleofílica ( $F^+(r)$ ), electrofílica ( $F^0(r)$ ) y neutral ( $F^-(r)$ ) definidas de una aproximación en diferencias finitas como:

$$\begin{aligned} F^+(r) &= \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r), \\ F^-(r) &= \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r), \\ F^0(r) &= 2^{-1}(\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)), \end{aligned} \tag{7.1}$$

donde  $\rho_{N+1}(r)$  es la densidad electrónica del anión con un electrón extra en el orbital más bajo desocupado (LUMO, Lower Unoccupied Molecular Orbital),  $\rho_N(r)$  es la densidad electrónica del sistema neutro y  $\rho_{N-1}(r)$  es la densidad electrónica del catión sin un electrón en el orbital más alto ocupado (HOMO, Higher Occupied Molecular Orbital). En base a las ecuaciones 7.1 se discutirá la reactividad química utilizando la teoría ácido-base sugerida por Méndez y Gázquez [106].

## 7.2. Reactividad química

La geometría optimizada de los 3 modelos de carbon se muestran en la fig. 7.2. Se observan cadenas de carbon y anillos que en la estructura completa forman poros o huecos las cuales beneficiarían la adsorción de iones. En la estructura de carbón cuya densidad es de 0.75 g/cm<sup>3</sup> se observa una forma de grafeno curvo con anillos de tipo no hexagonal. Con esta disposición, podríamos tener conexiones entre hojas de carbón que podrían conducir a una porosidad jerárquica ayudando a las propiedades capacitivas. Para las otras densidades que son mayores, la estructura grafitizada se ve disminuida y se ven anillos mas grandes.

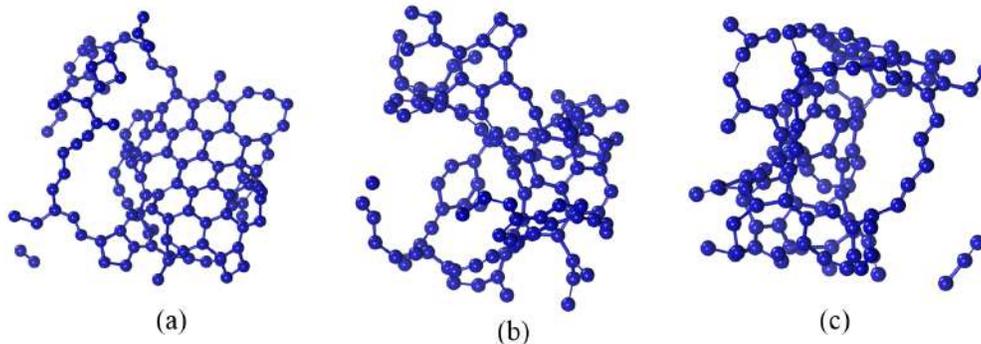


Figura 7.2: Estructuras geométricas optimizadas: **a)** npC densidad  $0.75 \text{ g/cm}^3$ , **b)** npC densidad  $1.03 \text{ g/cm}^3$  y **c)** npC densidad  $1.40 \text{ g/cm}^3$ .

De estas estructuras optimizadas se realizó una búsqueda de la distribución de tamaño de los poros, se utilizó el código Zeo++ [107] mediante la metodología de descomposición de Voronoi implementada en el código y que considera una molécula de prueba, en nuestro caso se utilizó nitrógeno con un tamaño de  $1.79 \text{ \AA}$  con la cual se realiza un algoritmo para abarcar todo el sistema y medir el tamaño de los poros y volumen accesible.

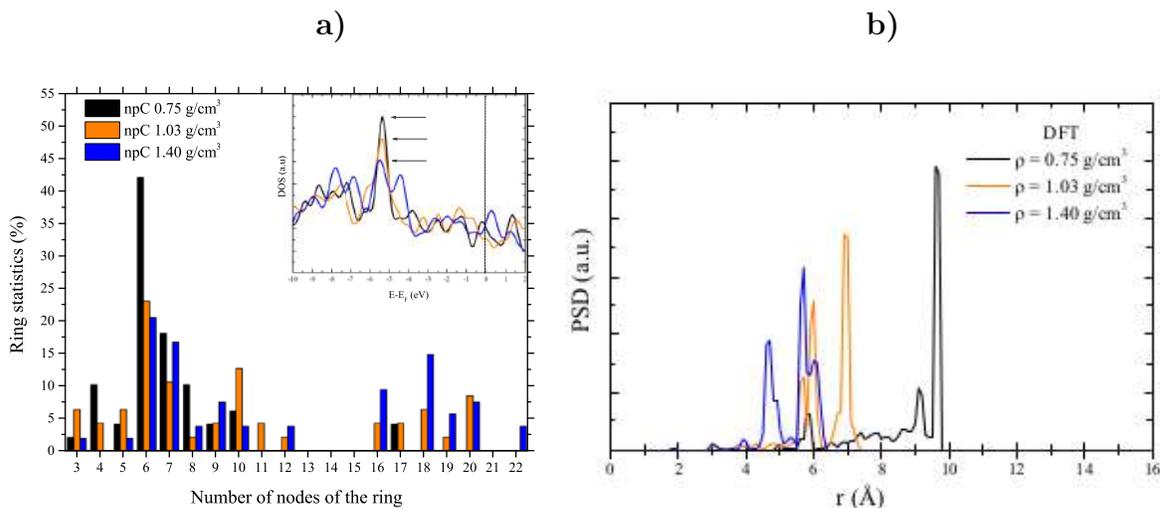


Figura 7.3: **a)** Distribución de anillos, **b)** Distribución de poros.

El tamaño de los poros es importante al momento de elegir un carbón para electrodo de un dispositivo de almacenamiento de energía, debido a una mayor capacidad de alojamiento de iones en la superficie. En nuestros modelos de npC tenemos una distribución de aproximadamente entre  $4 - 10 \text{ \AA}$  en el tamaño de poro (ver Figura 7.3 – **b)**), lo cual puede acaparar en cierto grado a iones de escala nanométrica. Se observa una disminución del tamaño de poro conforme la densidad disminuye. Por otra parte, la distribución de anillos de nuestros materiales nos indica que en el carbon cuya densidad es de  $0.75 \text{ g/cm}^3$  (npC75) los anillos de 6 vértices abundan más que en las otras densidades corroborando así la parte gráfica de la Figura 7.2. Estos datos pueden darnos pistas de donde colocar el óxido metálico para que

la interacción sea más favorable.

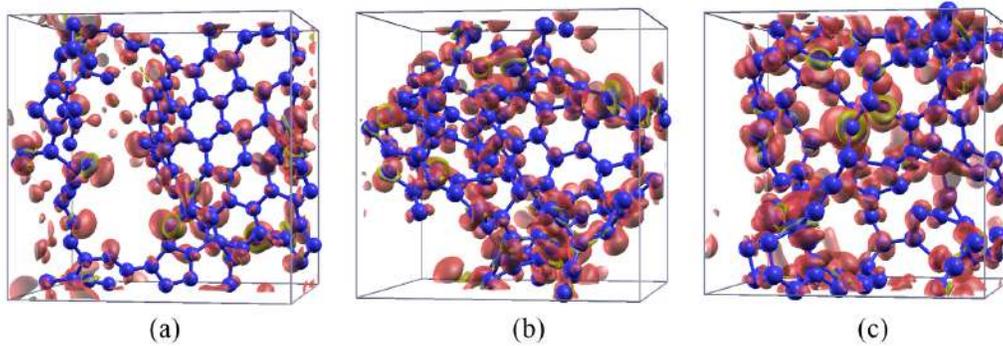


Figura 7.4: Isosuperficies de las funciones electrofílicas de Fukui: **a)** npC densidad 0.75 g/cm<sup>3</sup>, **b)** npC densidad 1.03 g/cm<sup>3</sup> y **c)** npC densidad 1.40 g/cm<sup>3</sup>. Las zonas coloreadas en rojo representan zonas positivas y las amarillas representan zonas negativas.

Ahora debemos analizar los lugares de nuestros modelos de npC con mayor probabilidad de reaccionar con el POM, para ello hemos realizado un estudio de los puntos reactivos del sistema npC mediante funciones de Fukui (ver sección 7.1). Hemos graficado las funciones electrofílicas  $0.0003 F^-(r)$  y se muestran en la Figura 7.4, dichas isosuperficies nos darán una idea de la tendencia de nuestro material al ser sometido a cambios químicos. Un punto importante es que los puntos más reactivos son los puntos en los que la densidad electrónica aumenta y como el POM es un catión, nos será de interés las funciones de Fukui electrofílicas.

Nuestros modelos npC son estructuras con poros y no presentan simetría en algún punto de la estructura, presentando curvaturas formadas por anillos de mas de 6 lados. Esta curvaturas en la estructura podría propiciar a cambios en la reactividad química de los carbonos. Las funciones  $F^-(r)$  muestran puntos reactivos en su mayoría en áreas desordenadas de los npC en la que la tensión local presenta mejora en la reactividad química. Notemos que la región grafitizada de nuestros npC muestran pocos puntos reactivos en comparación con las regiones donde se generan cadenas de carbón y anillos no-hexagonales (ver Fig. 7.4 región amarilla), esta primera aproximación no determina la posible fisorción o quimisorción que pueda ocurrir en los puntos reactivos mostrados.

Para apoyarnos en la interpretación de los lugares posiblemente más reactivos, en la Fig. 7.5 presentamos un corte transversal de los mapas de contorno de la densidad electrónica de las funciones  $F^-(r)$ . Los mapas de contorno se tomaron a partir de donde se forma el poro de nuestro npC y observemos que se presenta el mismo comportamiento en nuestras 3 densidades. Si los valores de la densidad electrónica son altos, estos indican mayor probabilidad de reactividad. De acuerdo a la Fig. 7.5 la mayor contribución se localiza en las regiones en donde hay poros formados por anillos de 6 nodos indicando una interacción preferencial orientada en esta dirección. Conforme a los contornos mostrados, se sugiere que la atracción química con un ión tiene mayor probabilidad de ser favorable en el npC con densidad de 0.75 gr/cm<sup>3</sup> debido a que hay mejores valores de las funciones de Fukui en la sección transversal. De lo anterior, vamos a colocar a nuestro POM sobre la región de nuestro npC en la que resultan más reactivas para inspeccionar las propiedades electrónicas de nuestro nanocomposito PMo<sub>12</sub>@npC.

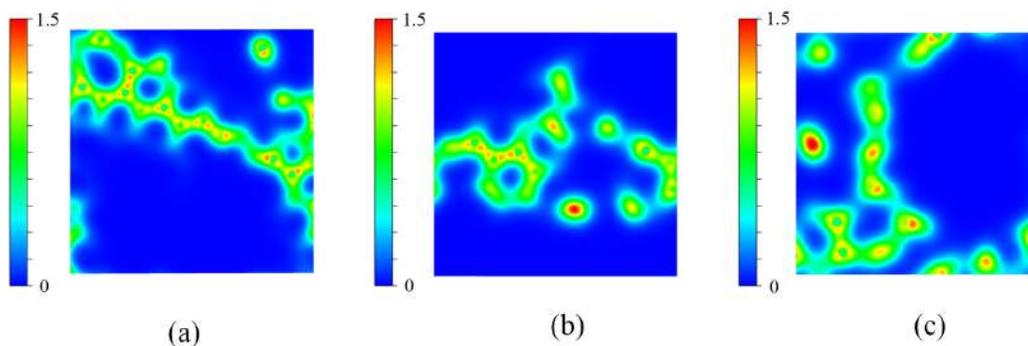


Figura 7.5: Isosuperficies de las funciones electrofílicas de Fukui: **a)** npC densidad  $0.75 \text{ g/cm}^3$ , **b)** npC densidad  $1.03 \text{ g/cm}^3$  y **c)** npC densidad  $1.40 \text{ g/cm}^3$ . Las zonas coloreadas en rojo representan zonas positivas y las amarillas representan zonas negativas.

### 7.3. Nanocomposito $\text{PMo}_{12}@np\text{C}$

En esta sección abordaremos los resultados de la interacción entre los modelos de carbon amorfo npC y nuestro polioxometalato. Las cavidad máxima de nuestros modelos de npC están entre  $4 - 10 \text{ \AA}$ , lo que sugiere que podemos alojar un ion de  $\text{PMo}_{12}$  en la superficie de nuestros carbones.

#### 7.3.1. Energías de Adsorción y tipo de interacción

Vamos a considerar como mencionamos, la interacción entre el cluster  $\text{PMo}_{12}$  y los substratos de carbón. Considerando los sitios reactivos de los 3 modelos de npC y de acuerdo al mapa de densidad presentado en la Fig. 7.5 hemos colocado sobre dichas regiones a nuestro POM. Debido al costo computacional y la difícil convergencia de los procesos de optimización geométrica de nuestro sistema, hemos realizado un mapeo de las energías de adsorción a distintas distancias de enlace entre el  $\text{PMo}_{12}$  y los npC. Las energías de interacción han sido calculadas para distancias de enlace entre  $0.774 \text{ \AA}$  a  $6.25 \text{ \AA}$ , medidas respecto a dos planos trazados respecto a los 4 oxígenos terminales de nuestro POM (plano P1) y la frontera del npC (plano P2), tal como se observa en la Fig. 7.6.

Una vez calculado la energía de adsorción, realizamos la gráfica de energías para identificar el valor del punto de mínima energía de interacción de nuestro nanocomposito, la gráfica la podemos observar en la Fig. 7.7. En la Fig. 7.7 se consideraron dos tipos de funcionales: PBE y vdW, para que se evaluaran las posibles contribuciones debidas a vdW en la interface óxido metálico con carbón. Se observa que para el nanocomposito con  $\rho=1.40 \text{ g/cm}^3$  se tiene una más favorable energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) en comparación de las otras densidades, los valores numéricos se presentan en la tabla 7.1.

Las  $E_{ads}$  obtenidas sugieren la formación de una interacción fuerte entre los npC y el  $\text{PMo}_{12}$ , en particular para la densidad  $\rho=1.40 \text{ g/cm}^3$ . Después de realizar el análisis de las contribuciones vdW, notamos que hay una considerable aportación vdW a la descripción de la interacción de los modelos con densidad  $\rho=0.75/\text{cm}^3$  y  $\rho=1.03 \text{ g/cm}^3$ , dicha contribución es de  $9.53\%$  y  $8.87\%$  la cual son importantes al considerar la selección de la interfaz.

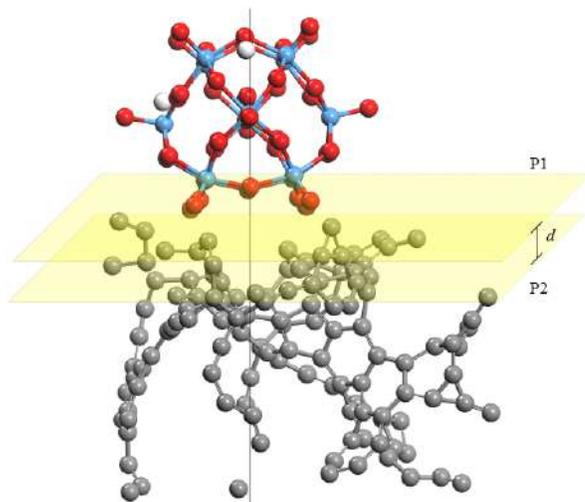


Figura 7.6: Esquema del POM depositado sobre el npC. La distancia de enlace  $d$  va de 0.774 a 6.25 Å.

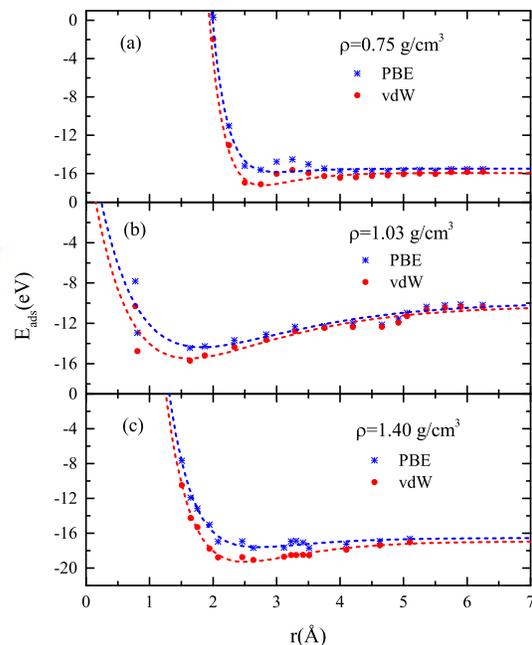


Figura 7.7: Energía de adsorción a distintas distancias de enlace entre el POM y los modelos de npC: (a)  $\rho = 0.75 \text{ g/cm}^3$ , (b)  $\rho = 1.03 \text{ g/cm}^3$ , (c)  $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ .

La densidad de nuestro carbón juega un papel muy importante en el diseño de electrodos híbridos base carbón, pues la adsorción del PMo<sub>12</sub> es sensible a la densidad del sustrato. De acuerdo a nuestros resultados, sugerimos que las densidades entre 0.7 y 1.0 g/cm<sup>3</sup> son adecuadas para la síntesis de electrodos de carbón y PMo<sub>12</sub>.

Para confirmar el tipo de interacción que está presente en nuestros nanocompositos hemos realizado cálculos de Atoms in Molecules (AIM) desarrollado por el método de Bader (ver capítulo 3). Los resultados obtenidos los presentamos en la Tabla 7.2 y una representación gráfica de los puntos críticos de enlace estudiados en la interfaz se muestra en la Fig. 7.8.

Recordemos que las interacciones de tipo covalente presentan un valor de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace ( $\rho(\mathbf{r}_{bcp})$ ) mayor a 0.1 con un signo negativo en el valor de su Laplaciano ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{bcp})$ ) y para valores relativamente pequeños de la densidad

$\rho(\text{g/cm}^3)$	PBE (eV)	vdW (eV)	vdW Contribution (%)
0.75	-15.62	-17.11	9.53
1.03	-14.43	-15.71	8.87
1.40	-17.71	-18.53	4.63

Tabla 7.1: Energía de adsorción para cada uno de los PMo<sub>12</sub>@npC, considerando las dos aproximaciones del funcional de energía: PBE y vdW.

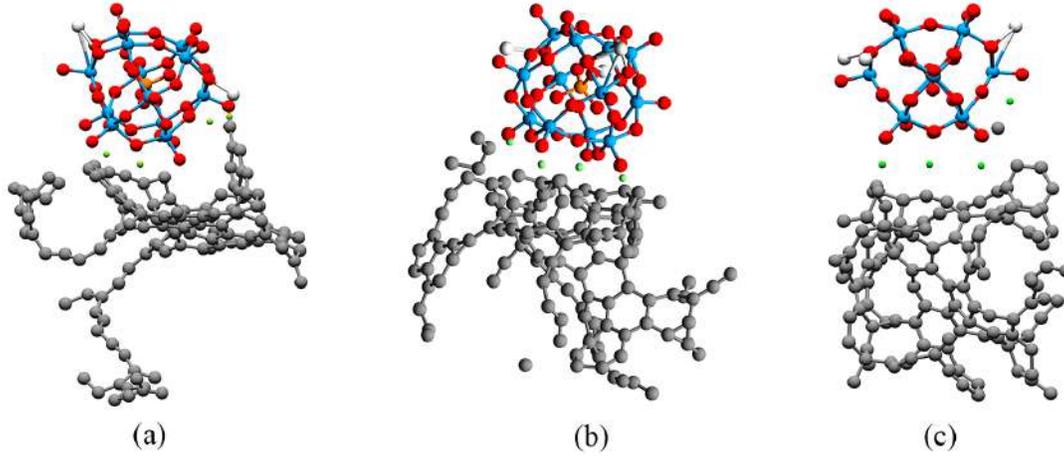


Figura 7.8: Representación gráfica de los puntos críticos de enlace en los modelos  $\text{PMo}_{12}@np\text{C}$ . Los puntos en verde indican los puntos críticos de enlace para las densidades: (a)  $0.75 \text{ g/cm}^3$ , (b)  $1.03 \text{ g/cm}^3$  y (c)  $1.40 \text{ g/cm}^3$ .

$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\rho(r_{bcp})$ (a.u.)	$\nabla^2\rho(r_c)$ (a.u.)	Tipo de interacción
	0.182	-0.035	Covalente
0.75	0.0123	0.010	vdW
	0.0221	0.01	
	0.0026	0.002	
	0.015	0.012	
	0.002	0.003	
1.03	0.002	0.0017	vdW
	0.008	0.0071	
	0.016	0.013	
1.40	0.024	0.03	vdW
	0.014	0.008	
	0.001	0.001	
	0.020	0.0134	
	0.004	0.003	
	0.005	0.004	

Tabla 7.2: Valores de la densidad electrónica y su Laplaciano en los puntos críticos de enlace ( $r_{bcp}$ ) de los tres sistemas  $\text{PMo}_{12}@np\text{C}$ , con densidades  $0.75 \text{ g/cm}^3$ ,  $1.03 \text{ g/cm}^3$  y  $1.40 \text{ g/cm}^3$ .

electrónica y Laplaciano positivo ( $\rho(\mathbf{r}_{bcp}) < 0,01$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{bcp}) > 0$ ) las interacciones son de tipo capa cerrada [69, 70]. Para interacciones débiles un criterio de caracterización fue propuesto por Tang et al. [71], ellos proponen que interacciones de tipo vdW presentan un valor de  $\rho(\mathbf{r}_{bcp})$  entre 0.002 y 0.034 a.u y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{bcp}) > 0$ .

De acuerdo a la Tabla 7.2, los tres nanocompositos muestran interacciones de tipo vdW en concordancia con la contribución mostrada en la Tabla 7.1 de energías de adsorción y a pesar de que las energías obtenidas con los dos funcionales muestran interacción fuerte esto no es una condición suficiente para determinar el tipo de enlace entre los sistemas. Notemos

---

que, para el sistema  $\text{PMo}_{12}@np\text{C}$  ( $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ ) la energía de interacción sugiere que sea una adsorción fuerte (-17.71 eV) pero de acuerdo a AIM las interacciones son de tipo vdW. Para el caso del composito con  $\rho = 0.75 \text{ g/cm}^3$  AIM revela una interacción de tipo covalente y también interacciones de tipo vdW en mayor proporción, lo cual concuerda con lo expuesto en la Tabla 7.1.

### 7.3.2. Densidad de estados

Hemos trabajado en el análisis de la naturaleza conductora de nuestro material a través del estudio de la densidad de estados electrónicos respecto al nivel de Fermi  $E_F$ , con ello podemos dar una tendencia si nuestro material tiene una naturaleza metálica o semiconductor.

Los resultados obtenidos de las gráficas de la DOS y PDOS de los sistemas  $np\text{C}$  y  $\text{PMo}_{12}@np\text{C}$  se pueden observar en las Fig. 7.9 y 7.10, respectivamente. Notemos que nuestros sistemas de carbón amorfo muestran cierta naturaleza conductora al tener población en el nivel de Fermi. De la contribución total de estados electrónicos, las contribuciones de los orbitales  $p$  son los más abundantes en los niveles de energía entre (-15,20)eV teniendo máxima contribución aproximadamente en -5.36 eV, esto sugiere que en gran parte los enlaces son tipo  $p$ . Tenemos cierta actividad de contribuciones de los orbitales  $s$  a menores energías, aproximadamente en -18.5 eV y se muestra cierta interacción con los orbitales  $p$  en -16.6 eV aproximadamente.

El comportamiento de la DOS y las contribuciones de los orbitales sigue la misma tendencia en las tres densidades de los  $np\text{C}$  (ver Fig. 7.9) con disminución en la intensidad de los picos conforme la densidad de la muestra de carbon aumenta. Esta característica podría deberse a la conformación estructural de los poros de los modelos de carbón. Si observamos la Fig. 7.3-(a) correspondiente a la distribución de anillos, la estadística de anillos muestra que es más probable encontrar anillos de 6 vértices en toda la estructura con disminución de la intensidad conforme la densidad de la muestra aumenta y esta característica sigue la misma tendencia en la población de estados. La intensidad de las contribuciones  $\pi$  disminuye conforme aumenta la densidad de las muestras de carbón, nuestros modelos presentan una mezcla de contribuciones  $\pi$  y  $\sigma$ , característico de los carbonos en fase amorfa [108, 109].

En la literatura se encontró que López et al. [110] realizaron cálculos DFT sobre una celda de 256 átomos de carbono que se obtuvo de un sistema modelo de carbón derivado de carburo que contenía 62,500 átomos y cuya densidad es similar a la más baja que tenemos ( $0.77 \text{ g/cm}^3$ ). Destacamos el comportamiento similar del comportamiento de la DOS, al nivel de Fermi se observa una contribución de estados que se atribuye a la frontera de la superficie grafitizada del nanocarbón (ver Fig. 7.11). López et al. [110], sugieren que el nivel de grafitización de los carbonos aumenta a mayores temperaturas.

Después de realizar el grafting de nuestro POM se realizó el mapeo de la DOS y PDOS, los cuales mostramos en la Fig. 7.10. Se observa un comportamiento en las tres densidades muy similar en lado de la banda de valencia, con el pico más prominente aproximadamente en -7.5 eV con mayores contribuciones debidas a los átomos de oxígeno y de carbono. En el intervalo de (-11.0,-7.5) se observan traslapes entre las PDOS de los átomos de O y C, esto indica que existe interacción entre el  $\text{PMo}_{12}$  y los  $np\text{C}$  pues comparten electrones de ambos sistemas. En el lado de la banda de valencia la mayor contribución a nuestro nanocomposito se debe a los estados electrónicos producidos por los átomos de carbono de lo  $np\text{C}$  en las tres

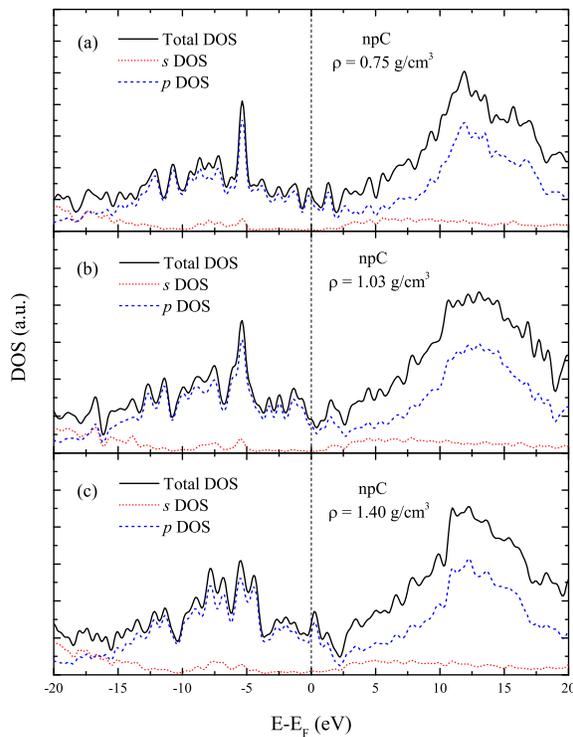


Figura 7.9: Densidad de estados totales y proyectadas de los modelos de npC: (a)  $\rho = 0.75 \text{ g/cm}^3$ , (b)  $\rho = 1.03 \text{ g/cm}^3$ , (c)  $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ .

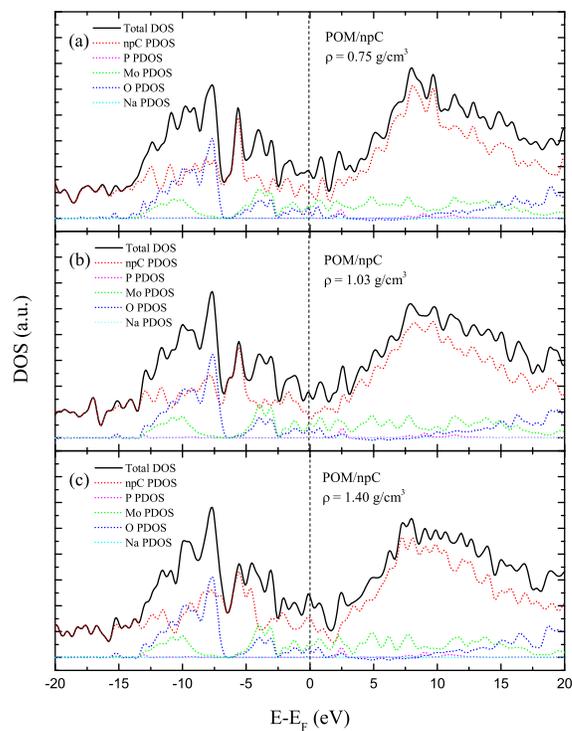


Figura 7.10: Densidad de estados totales y proyectadas de los modelos  $\text{PMo}_{12}\text{@npC}$ : (a)  $\rho = 0.75 \text{ g/cm}^3$ , (b)  $\rho = 1.03 \text{ g/cm}^3$ , (c)  $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ .

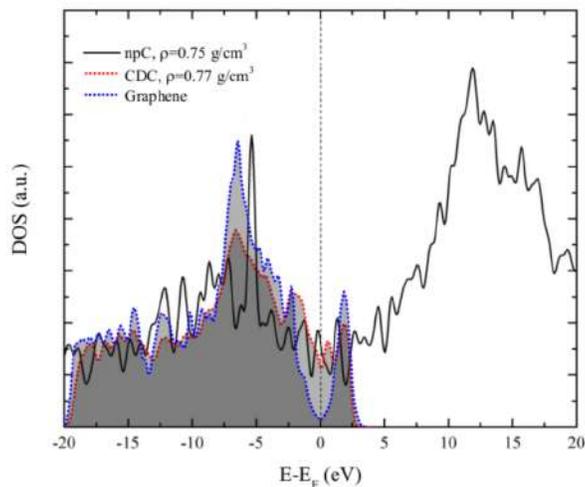


Figura 7.11: Densidad de estados

densidades.

La influencia del POM a las matrices de carbono provoca que los estados electrónicos del nanocompuesto presenten cierto corrimiento hacia la banda de valencia aumentando las

---

probabilidades de conducir más electrones a través del sistema nanocomposito, siendo prometedor para utilizar como material de electrodo en un dispositivo de almacenamiento de energía.

### 7.3.3. Transferencia de carga

Una propiedad de utilidad para dar explicación de la migración de los electrones dentro de la interfaz del nanocomposito, para ello se analiza el análisis de carga y el mapeo de las isosuperficies de diferencia de densidad electrónica. Se realizó el cálculo de las diferencias de carga utilizando tres metodologías: Mulliken, Voronoi y Hirshfeld.

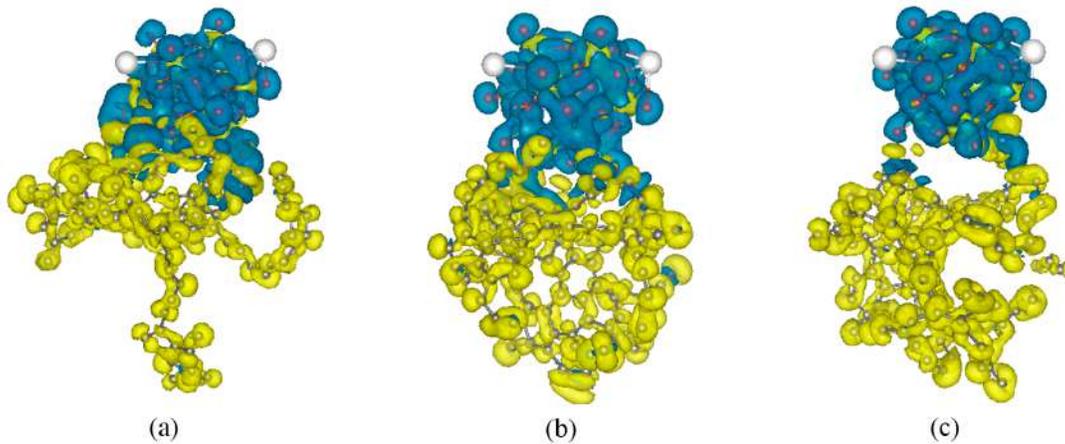


Figura 7.12: Isosuperficies de diferencia de densidad electrónica: (a)  $\rho = 0.75 \text{ g/cm}^3$ , (b)  $\rho = 1.03 \text{ g/cm}^3$ , (c)  $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ .

Hemos graficado las isosuperficies de diferencia de densidad electrónica en la Fig. 7.12, en las que la región amarilla indican las zonas en que la densidad electrónica fue reducida y las regiones en azul muestran las zonas en las que la densidad electrónica aumentó. De acuerdo a la Fig. 7.12, los tres modelos de POM@npC muestran el mismo comportamiento de migración de carga electrónica que se observa que es transferida de la matriz de carbón hacia el POM.

En la literatura hemos encontrado que se presentan distintos mecanismos de transferencia de carga en nanocompositos de carbón (plano y curvo) y polioxometalatos ( $\text{SiW}_{12}$ ,  $\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{PdMo}_{12}$ , entre otros). La geometría del carbón ha manifestado influencia en el mecanismo de transferencia de carga, por ejemplo: Muñiz et al. [9] realizaron un estudio de 5 POMs ( $\text{PdMo}_{12}$ ,  $\text{RuNb}_{12}$ ,  $\text{SiMo}_{12}$ ,  $\text{PMo}_{12}$  y  $\text{SiW}_{12}$ ) interactuando sobre una matriz de grafeno, en el que la transferencia de carga se presentó del POM hacia el grafeno. Por otra parte, se ha estudiado la interacción entre  $\text{PMo}_{12}$  y nanotubos de carbono simples en el trabajo de Wen et al. [33]. En dicho trabajo se encontró que la transferencia de carga se dió del nanotubo de carbono (CNT) hacia el POM, en la que observando la geometría de los sistemas de los distintos trabajos (grafeno y CNT) la curvatura parece influenciar en el mecanismo de transferencia de carga. De lo anterior podríamos decir que la curvatura de la matriz de carbono afecta el mecanismo de transferencia de electrones en la interfaz.

$\rho(g/cm^3)$	$\Delta Q(e)$			
	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Bader
0.75	-0.95	-0.75	-0.77	-1.44
1.03	-1.10	-0.96	-0.96	-1.80
1.40	-1.05	-0.99	-1.01	-1.89

Tabla 7.3: Transferencia de carga con la metodologías: Mulliken, Hirshfeld, Voronoi y Bader de cada uno de los sistemas  $PMo_{12}@npC$ .

De acuerdo a los resultados de las isosuperficies de diferencia de densidad electrónica hemos realizado el análisis de la descomposición de carga con las metodologías de Bader, Mulliken, Voronoi y Hirshfeld y los resultados numéricos se presentan en la Tabla 7.3. Se puede ver en la Tabla 7.3 que independientemente de la metodología que se utilice la acumulación de carga se presenta en el POM y el mismo comportamiento se observa en los 3 sistemas bajo estudio, confirmando la parte gráfica de la Fig. 7.12.

## 7.4. Conclusiones

Nuestros resultados han mostrado que el modelo de nanocarbón con densidad  $0.75 g/cm^3$  presenta una estructura tipo esponja con alto valor de área superficial. La metodología para la búsqueda de puntos reactivos de los npC mediante funciones de Fukui fue un excelente punto de partida para seleccionar los puntos donde nuestro  $PMo_{12}$  tendría una interacción de manera más favorable con el npC.

La interacción entre los sistemas en el modelo  $PMo_{12}@npC$  resultó favorable al encontrar que las energías de interacción son de tipo fuerte. Mediante los cálculos AIM realizados, se evidenció los tipos de interacciones presentes en los sistemas  $PMo_{12}@npC$ , en todos los casos la mayor parte de interacciones son de tipo vdW con la cual podríamos decir que induce a una fisisorción entre el POM y el npC. Los resultados AIM también predijeron una quimisorción débil en sistema  $PMo_{12}@npC$  con  $\rho = 0.75 g/cm^3$ . Lo anterior favorece la ayuda a la posible síntesis de estos materiales para su uso en electrodos para almacenamiento de energía.

El análisis de la transferencia de carga en el composito mostró que tiene un mecanismo que va de la superficie del carbón hacia el POM. Este comportamiento es similar al presentado por el sistema POM/CNT, y el mecanismo podría atribuirse a la curvatura presente en la geometría de los carbones.

Los resultados obtenidos en este capítulo, pueden consultarse en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219321695>.

# Capítulo 8

## Nanocompositos de carbono y óxidos metálicos

En la sección anterior se estudió una estructura amorfa de carbono, en esta sección expondremos los resultados estructurales, electrónicos y transmisión electrónica de una primera aproximación de carbón DLC con trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ). En este estudio se hizo interaccionar átomos de tungsteno (1, 3, 5, 10) con la matriz grafitizada para tener una idea de la influencia de la concentración de tungsteno en las propiedades de estructura electrónica y de transmisión. Posterior a eso se llevó a cabo la interacción de moléculas de  $\text{WO}_3$  (1, 2, 3, 4, 5, 6) con la matriz de carbón y ver la influencia de la concentración en las propiedades de transmisión.

### 8.1. Detalles computacionales

Para la realización de este trabajo hemos aproximado el modelo de un carbón DLC con una hoja de grafeno considerando una celda unitaria de  $10.00 \times 19.68 \times 17.05 \text{ \AA}$  (ver Fig. 8.1), lo anterior tomando en cuenta que en la superficie o en los poros de los carbonos amorfos se concentran en su mayoría superficies grafitizadas [99]. Para una primera aproximación hemos considerado colocar distinta cantidad de átomos de tungsteno ( $n=1, 3, 5$  y  $10$ ) sobre la matriz de carbón para simular una tendencia de las concentraciones vistas experimentalmente, tales sistemas los llamaremos  $n\text{W@Carbon}$  (ver Fig. 8.1-**b**). También consideramos distinta cantidad de moléculas de  $\text{WO}_3$  ( $n=1, 2, 3, 4, 5$  y  $6$ ) sobre la superficie de carbón para una segunda aproximación al experimento (ver Fig. 8.1-**c**).

Para el caso  $1\text{W@Carbon}$  se realizaron cálculos en 3 posiciones distintas del átomo W, tales posiciones fueron sobre un átomo de carbón (T), sobre el punto medio de dos átomos de carbón (B) y en el centro del anillo de carbonos (H), tales posiciones se pueden ver en la Fig. 8.2. Tal configuración se eligió para determinar las posiciones más favorables para colocar la distribución aleatoria de más átomos de tungsteno.

Todos los sistemas bajo estudio se optimizaron considerando la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation) con el funcional PBE [83] y conjuntos base DZP (double- $\zeta$  polarizada) utilizando orbitales atómicos localizados y pseudopotenciales de norma conservada de Troullier-Martins implementados en el paquete de

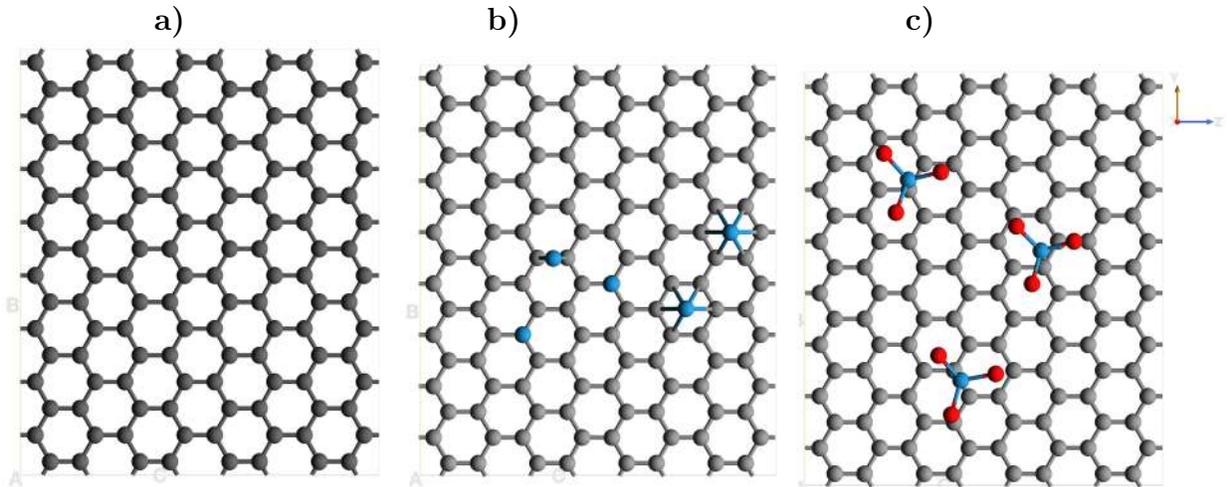


Figura 8.1: Estructuras geométricas: **a)** Matriz grafitizada de carbono, **b)** modelo 5W@Carbon y **c)** modelo 3WO3@Carbon.

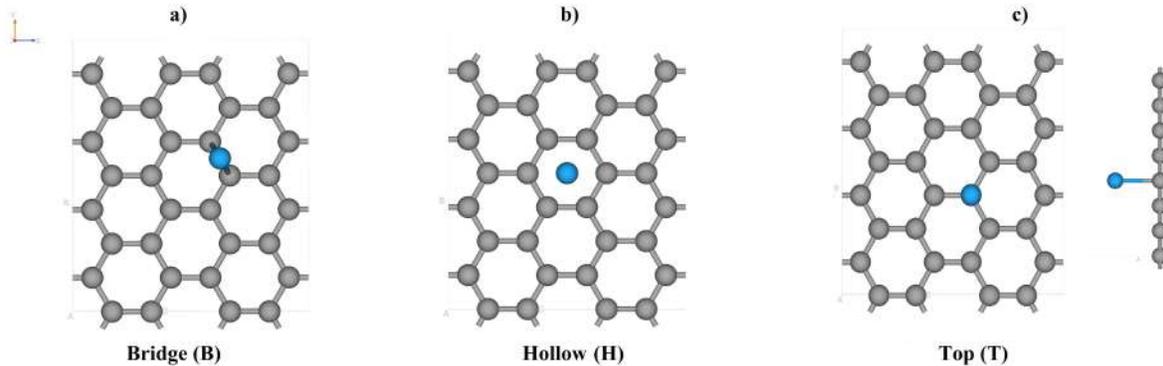


Figura 8.2: Estructuras geométricas iniciales para el modelo 1W@Carbon: **a)** posición B, **b)** posición H y **c)** posición T.

química computacional SIESTA [84, 85, 86]. Hemos utilizado en la optimización una malla de  $1 \times 2 \times 2$  puntos  $k$  en la definición de Monkhorst and Pack [87] para la primera zona de Brillouin y para los cálculos de densidad de estados totales y proyectadas se utilizó una malla de  $1 \times 20 \times 20$  y una energía de core de 250 Ry.

Los criterios de convergencia fueron considerados hasta obtener  $0.01 \text{ eV\AA}^{-1}$  para las fuerzas finales,  $1 \times 10^{-4}$  para la energía total y para la matriz de densidad consideramos un valor de  $1 \times 10^{-4}$ .

Para los cálculos de dinámica molecular *ab-initio* se utilizó la parametrización implementada en SIESTA, considerando la misma celda unitaria para los sistemas Carbon@ $n$ W, se utilizó un ensamble NVT con  $T = 298 \text{ K}$ , durante 350 fs con un tiempo de paso de 1 fs entre iteración, con un termostato de Nosé [111].

En este estudio se realizaron cálculos de transmisión electrónica mediante la metodología de Funciones de Green (NEGF, Non-equilibrium Green's functions) [79] descrito en el capítulo 4 e implementado en el módulo TransSIESTA del código SIESTA. El modelo de dis-

positivo empleado en nuestros sistemas considera a los electrodos izquierdo y derecho como los extremos del sistema optimizado considerando 32 átomos de carbono por electrodo y la región central fue tomada como la zona donde interaccionan los átomos de carbono con el tungsteno (Ver Fig. 8.3-a)). Para el caso del trióxido de tungsteno, consideramos el electrodo derecho considerando 32 átomos de carbono en el extremo derecho del sistema optimizado y agregando 32 átomos de carbono para el electrodo izquierdo y consideramos la región central como la región de interacción carbón/WO<sub>3</sub> (Ver Fig. 8.3-a)).

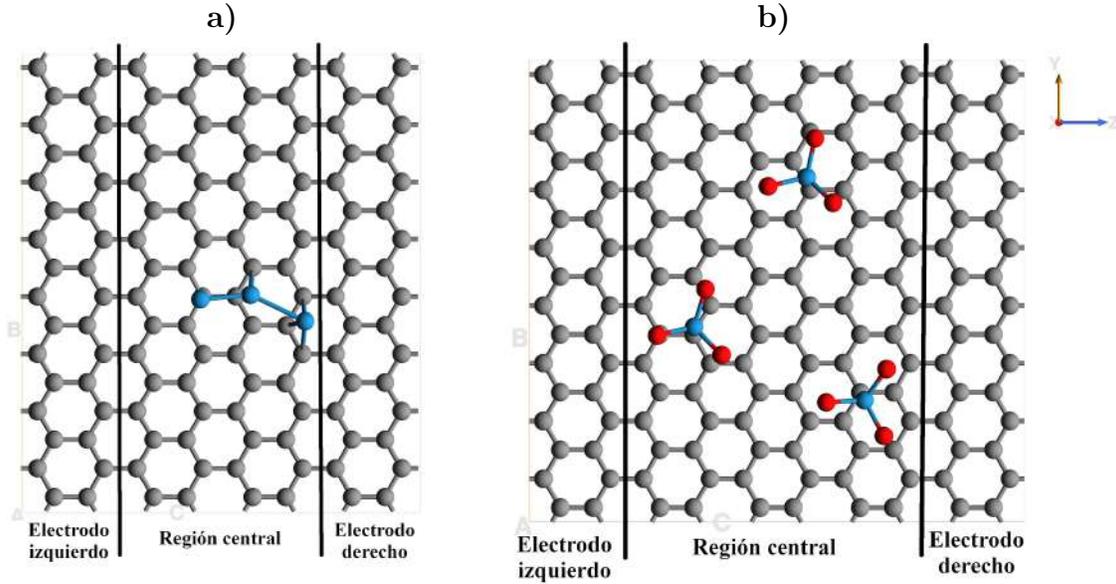


Figura 8.3: Disposición geométrica del modelo para el cálculo TRANSIESTA **a)** modelo para los sistemas  $nW@Carbon$  y **b)** modelo para los sistemas  $nWO_3@Carbon$ .

Hemos utilizado una muestra de 25 puntos  $\vec{k}$  y 66 puntos  $\vec{k}$  en la dirección normal de transporte y la dirección de transporte, respectivamente. Los coeficientes de transmisión  $T(E, V)$  fueron calculados en el intervalo de energía (-2,2) eV con respecto a la energía del nivel de Fermi con una partición del intervalo de 0.01, los coeficientes de transmisión  $T(E, V)$  se calculan de acuerdo a la siguiente expresión:

$$T(E, V) = \text{Tr} [\Gamma_R G_C \Gamma_L G_C^+], \quad (8.1)$$

donde  $\Gamma_L$  y  $\Gamma_R$  son las matrices de la interacción de los electrodos izquierdo y derecho, respectivamente con la región central; el término  $G_C$  son las funciones de Green en la región central.

## 8.2. Análisis de resultados

### 8.2.1. Sistema W@Carbon

Iniciamos con la optimización del modelo pequeño de 32 átomos de carbono en el que colocamos un átomo de tungsteno sobre la matriz en las posiciones T, B y H descritas en

los detalles computacionales. Las estructuras geométricas antes de la optimización (parte superior) y después de la optimización (parte inferior) Fig. 8.4.

1W@carbon		
	$E_{ads}$ (eV)	$d_{int}$ (Å)
Hollow	-4.66	2.17
Bridge	-4.84	2.17
Top	-5.46	2.17

Tabla 8.1: Energías de adsorción del sistema W@Carbon en las tres configuraciones (T, B, H).

Las geometrías B y H presentan una interacción energética similar: -4.84 y -4.66 eV, respectivamente. Mientras que la configuración T muestra una mayor interacción entre el carbon y W con una energía de -5.46 eV (Ver Tabla 8.1). Las energías de interacción en los sistemas son aproximadas al tipo electrostático, característico entre los óxidos metálicos y carbon. A partir del análisis energético, la probabilidad de mayor interacción se daría cuando un átomo de W se encuentre sobre un átomo de carbono. Se presenta cambios en estructura geométrica de los sistemas, notando una curvatura sobre la matriz de carbono y además como el carbon atrae al W, ya que partiendo de una separación de 2.2 Å entre carbon y W, se observa como la distancia de enlace se reduce a un aproximado de 1.9 Å.

La diferencia de energía entre las configuraciones B y T es de 0.62 eV, por lo cual consideramos que al colocar mas átomos de W sobre la matriz de carbono, podríamos disponerlas ya sea en T, B, H ó una combinación.

## 8.2.2. Sistema $nW@Carbon$

### Estructura y energía

Una vez optimizada la geometría de la matriz de carbono se procedió a colocar átomos de tungsteno sobre la matriz de carbono de manera combinada entre posiciones T, B y H. Las estructuras geométricas relajadas con  $n= 1, 3, 5$  y  $10$  se presentan en la Fig. 8.5. El grafting de W lo realizamos a una distancia aproximada de 2.3 Å.

Después de la optimización de las estructuras, la longitud de enlace C-C de la matriz de carbono sufre un alargamiento de 0.04 Å en promedio y los átomos de W provocan una modificación a la estructura plana de la matriz de carbono. Como se observa en la parte inferior de la Fig. 8.5, la geometría de nuestro carbón muestra ciertas curvas debido a la interacción C-W y los átomos de W tienden a formar pequeños clusters sobre la estructura. Una vez que obtuvimos las estructuras de mínima energía procedimos a calcular la distancia de interacción promedio, curvaturas ( $C_x$ ) y las energías de adsorción de nuestros sistemas bajo estudio, los resultados son presentados en la Tabla 8.2.

Los resultados muestran distancias promedio de interacción de 2.2 Å y las energías en un promedio de -4.35 eV que podríamos decir que son de carácter tipo electrostático. La energía del sistema 1W@Carbon con el modelo de carbon más grande es similar al encontrado en los modelos de prueba de la sección anterior (Ver Tabla 8.1) además, la distancia de interacción

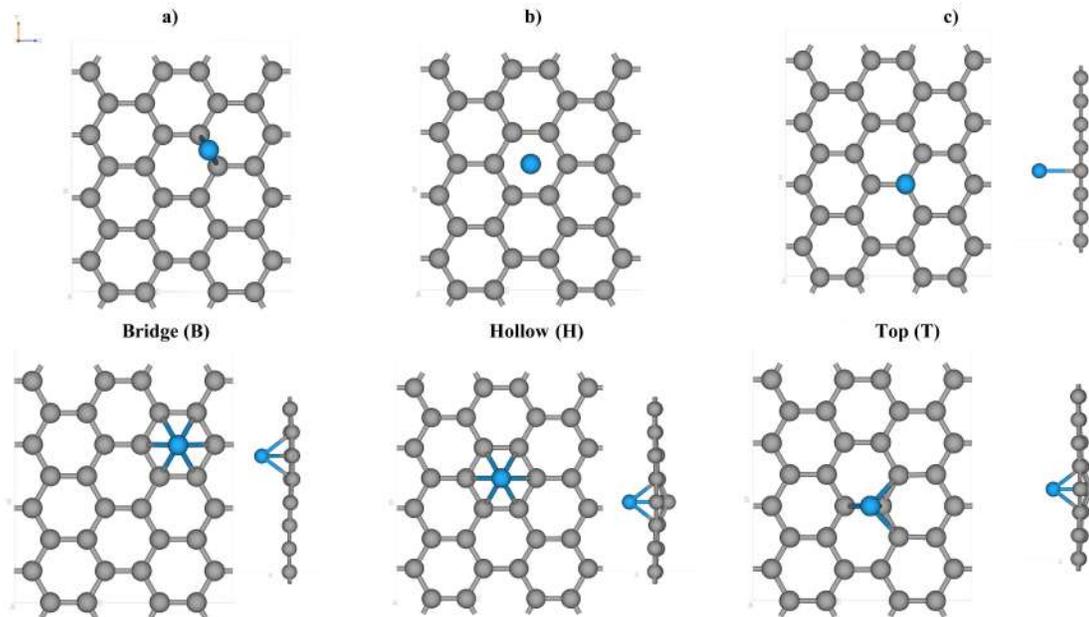


Figura 8.4: Estructuras geométricas del sistema W@Carbon en la configuración a) B, b) H, c) T. La parte superior de la figura indican la geometría inicial y la inferior la geometría optimizada. La parte superior muestra la vista frontal y la parte inferior una vista lateral.

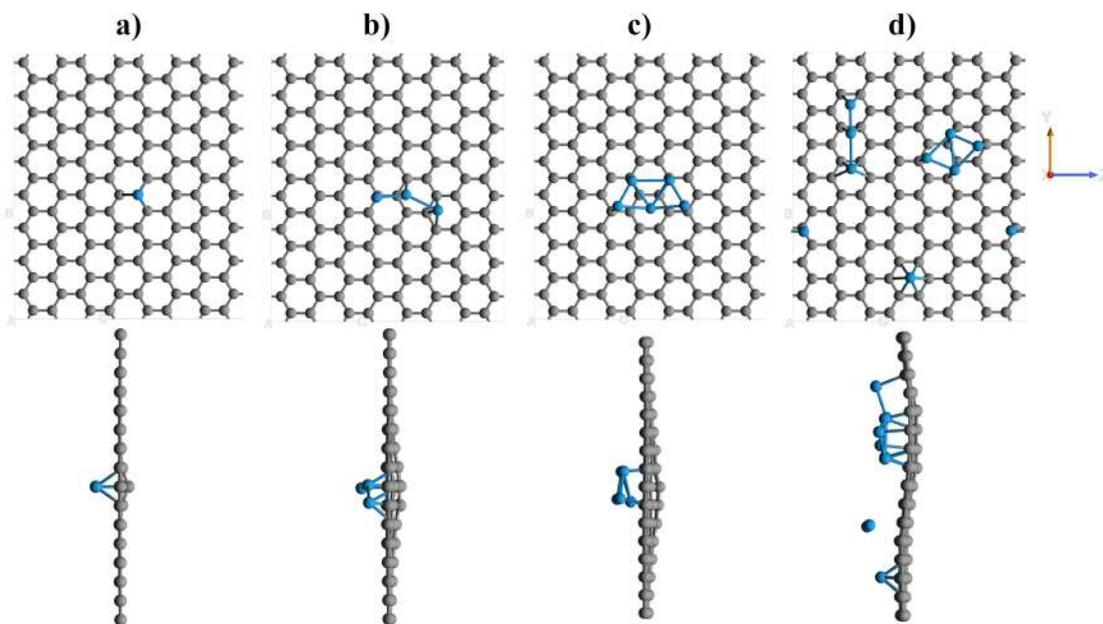


Figura 8.5: Estructuras geométricas optimizadas del sistema  $n$ W@Carbon: a) 1W@Carbon, b) 3W@Carbon, c) 5W@Carbon, d) 10W@Carbon.

W-C (2.12 Å) en el sistema 1W@Carbon es similar al modelo de prueba de la sección anterior.

nW@carbon				
System	$E_{ads}$ (eV)	$d_{int}$ (Å)	$C_x$ (Å)	$E_F$ (eV)
1W@Carbon	-4.92	2.12	0.22	-3.89
3W@Carbon	-4.07	2.21	0.15	-3.21
5W@Carbon	-4.21	2.23	0.38	-2.80
10W@Carbon	-4.59	2.24	0.27	-2.64

Tabla 8.2: Energía de adsorción ( $E_{ads}$ ), distancias promedio de interacción ( $d_{int}$ ) y energía del nivel de Fermi ( $E_F$ ) de los sistemas  $nW@carbon$ .

Esta distancia de interacción es menor que el reportado por Valencia et al. [112] y mayor que el reportado por Zölyomi et al. [113]. Además, Nakada and Ishi [114] reportaron 0.47 Å menor que nuestros resultados. Podemos sugerir que para futuros cálculos podríamos utilizar un modelo reducido de carbon para simular estructuras de mayor tamaño.

Derivado de la distorsión de la matriz de carbono, se calculó el cambio promedio ( $C_x$ ) de la coordenada en  $x$  de los átomos de carbono en la vecindad de los átomos de W y se muestran en la Tabla 8.2 y se pueden ver gráficamente en la parte inferior de la Fig. 8.5. El cambio promedio que sufrieron los sistemas siguen el orden siguiente:  $3W@carbon < 1W@carbon < 10W@carbon < 5W@carbon$ . Los valores obtenidos en nuestro trabajo son un orden de magnitud mayores que los reportados por Valencia et al. [112] donde estudian átomos metálicos interactuando con grafeno y sugieren una curvatura fuerte sobre el carbón. Esta curvatura puede ayudar a la captación de mayor cantidad de iones aperturando el área superficial disponible en la matriz de carbón y lo cual puede ayudar en la mejora de los procesos de almacenamiento.

## Estructura electrónica

### Densidad de estados

En la fig. 8.6 presentamos las DOS y en la fig. 8.7 presentamos las PDOS de los sistemas  $nW@Carbon$  y del carbon modelo (grafeno) con el nivel de Fermi recorrido al cero.

Podemos observar que nuestro modelo de carbón simulando una superficie grafitizada de la superficie de carbón vulcan preserva su naturaleza no semiconductora con la ausencia de un band-gap, la cual es característica del grafeno. Después de realizar el grafting de los átomos de tungsteno sobre la matriz de carbón, en los modelos  $nW@Carbon$  se observa una completa modificación en la curva DOS en todos los casos (ver Fig. 8.6).

La naturaleza de los sistemas bajo estudio presentan carácter metálico, la cual se ve evidenciada por el aumento en la población de estados a nivel de Fermi. Conforme se aumenta la concentración de átomos de W nuevos estados disponibles son formados y además por debajo de -4.5 eV y arriba de 7.5 eV se observa un corrimiento hacia la banda de valencia que es proporcional al aumento de los átomos de W y las mayores contribuciones son debidas a la naturaleza electrónica de la matriz de carbón (see Fig. 8.7 y Tabla 8.2). El cambio en la población de estados alrededor de la energía de Fermi sigue el orden:

$1W@Carbon < 5W@Carbon < 3W@Carbon < 10W@Carbon$  (see Fig. 8.6 y Fig. 8.7).

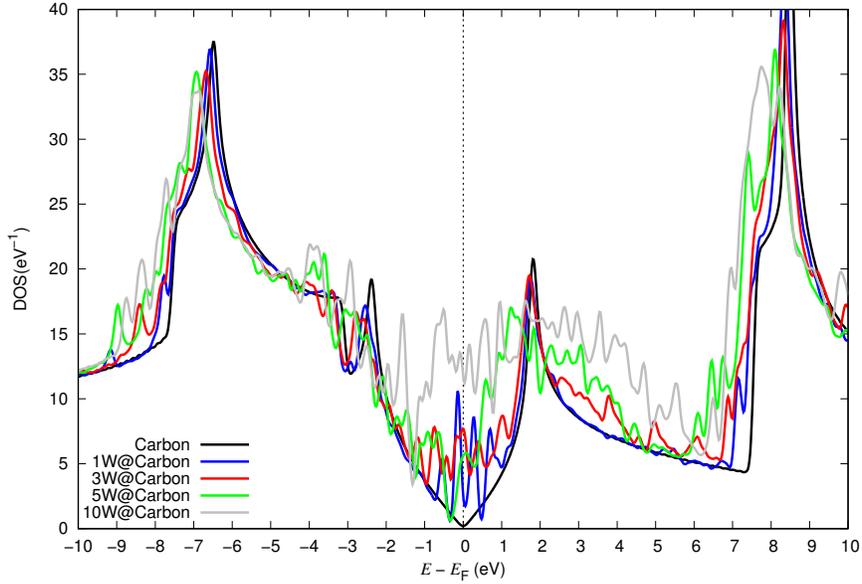


Figura 8.6: DOS totales de los sistemas  $nW@Carbon$ .

Se sabe que los efectos de curvatura débil ó fuerte en el grafeno o una impureza modifican la estructura electrónica del mismo [115]. En nuestro caso no es la excepción y se ve modificada cambiando la naturaleza no semiconductor a metálica. Utilizando la PDOS de los átomos de carbono en cada sistema podemos ver como con impurezas modifican la naturaleza de la matriz de carbón influenciado por las curvaturas locales que se presentan (ver Fig. 8.5 y 8.7). Esta redistribución electrónica que sufre el composito podría favorecer a que los iones sean retenidos de manera más favorable y mejorar a la difusión de los mismos en la interfaz, lo cual podría evidenciar una mejora en los procesos electroquímicos de almacenamiento de energía.

### Distribución de la densidad electrónica

Hemos realizado cálculos de la migración de la carga en el sistema considerando las condiciones de cálculo descritas en la sección de detalles computacionales. En la Tabla 8.3 presentamos los resultados numéricos de las diferencias de carga ( $\Delta Q$ ) con las metodologías Voronoi, Hirshfeld y Mulliken de los sistemas  $nW@Carbon$ . Los cálculos de las ( $\Delta Q$ ) se realizaron acorde a la ecuación ?? de la sección ?? detalles computacionales. Al igual que la  $\Delta Q$  hemos graficado las isosuperficies de diferencia de densidad de carga  $\rho_{dif}$  de acuerdo a la descripción de la sección ?? detalles computacionales y las presentamos en la Fig. 8.8.

De acuerdo a los resultados obtenidos numéricamente, la transferencia de carga se da de los átomos de W hacia la matriz de carbono. Las zonas de carbón que se sitúan por debajo de los átomos de W muestra un aumento de la densidad electrónica, este comportamiento sugiere que existe un posible enlace iónico C-W. También se observa una correlación entre el aumento de la cantidad de carga transferida y el corrimiento del  $E_F$  hacia la banda de conducción, lo cual podría ser indicativo de la reducción de los procesos experimentados por

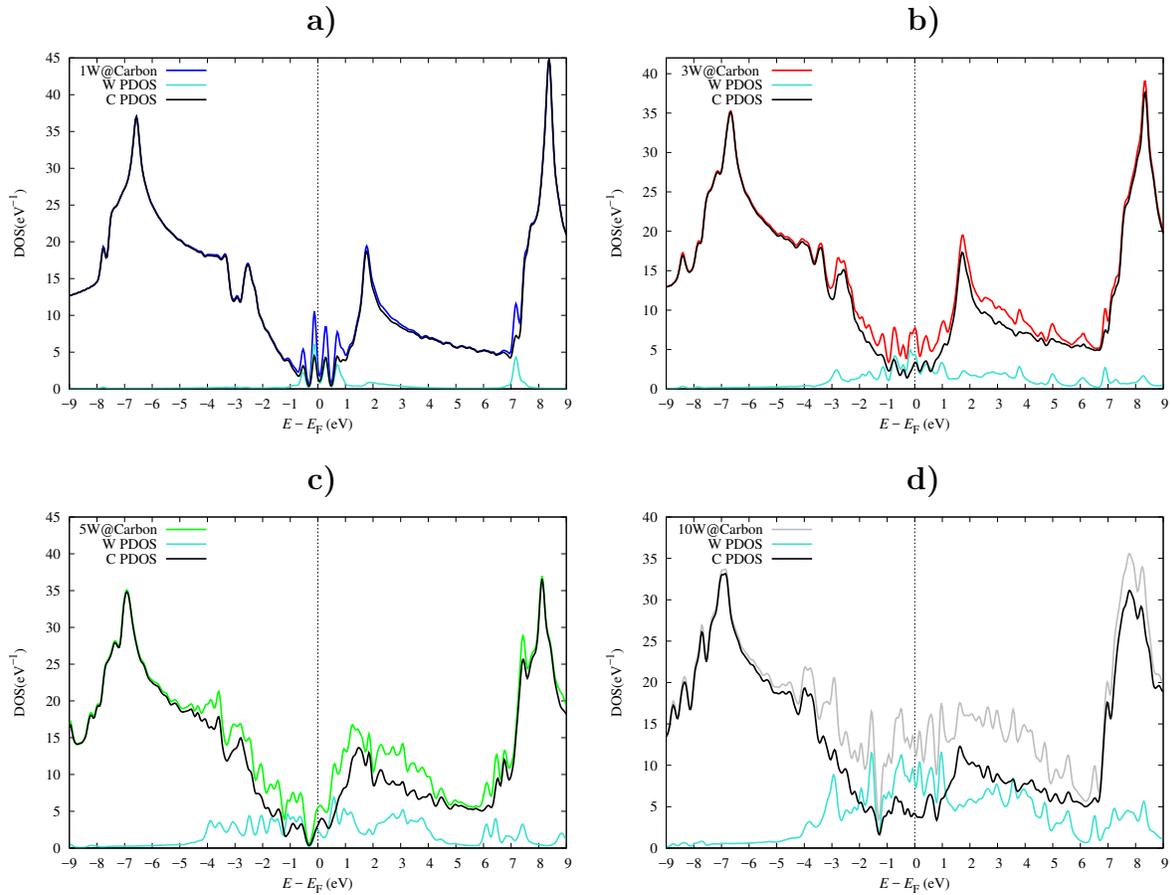


Figura 8.7: Total DOS and Projected DOS of the systems  $nW@carbon$ . a)  $1W@carbon$ , b)  $3W@carbon$ , c)  $5W@carbon$ , d)  $10W@carbon$ .

Sistema	$\Delta Q$			$E_F$
	Voronoi	Hirshfeld	Mulliken	
$1W@carbon$	0.26	0.25	0.15	-3.89
$3W@carbon$	0.36	0.35	0.44	-3.21
$5W@carbon$	0.56	0.57	0.87	-2.80
$10W@carbon$	1.36	1.50	1.60	-2.64

Tabla 8.3: Diferencia de carga con respecto a los átomos de W. Los valores positivos de  $\Delta Q$  significan que la carga migró de los átomos de W a la matriz de carbono.

la matriz de carbono.

### 8.2.3. Sistema $nWO_3@Carbon$

Hemos realizado el análisis de las propiedades de estructura electrónica de la primera aproximación llamada  $nW@Carbon$  en la cual se observó un cambio en la densidad de estados

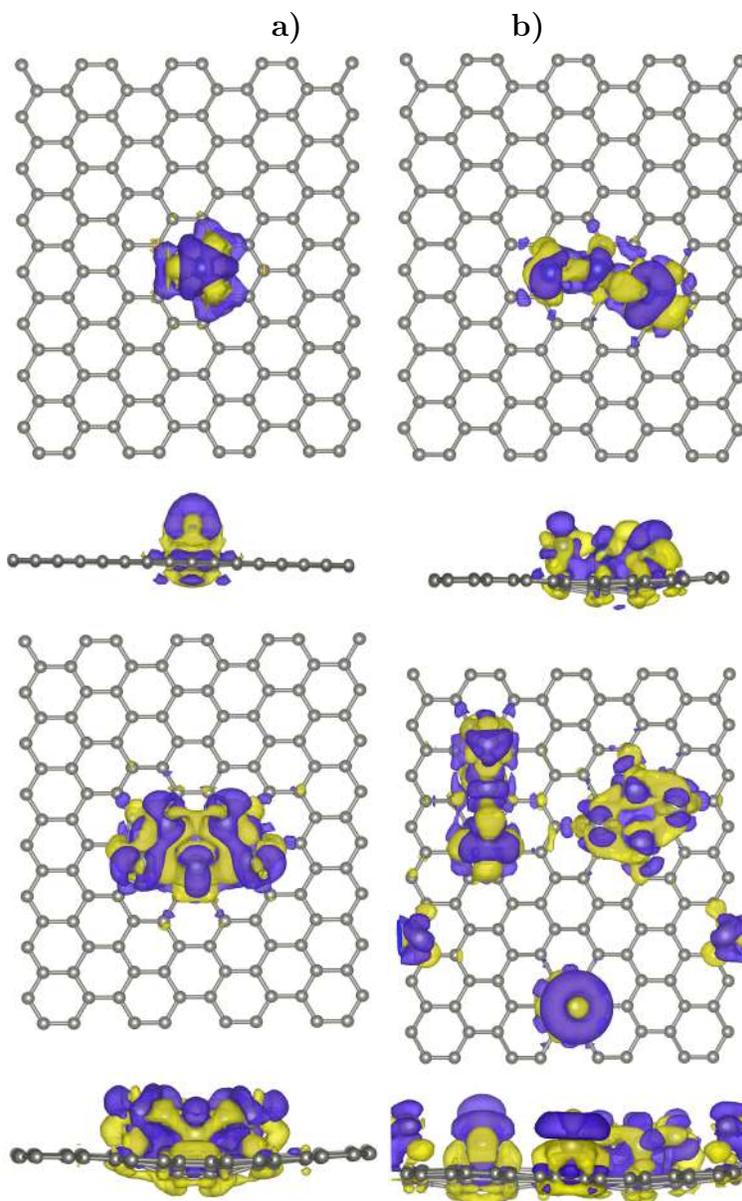


Figura 8.8: Isosuperficies de diferencia de densidad de carga  $\rho_{dif}$  de los sistemas: **a)** 1W@Carbon, **b)** 3W@Carbon, **c)** 5W@Carbon and **d)** 10W@Carbon. Las zonas amarillas (azules) representan regiones donde la densidad electrónica aumenta (disminuye).

y el corrimiento del nivel de Fermi hacia la banda de conducción. Ahora describiremos las propiedades que se presentan en nuestro segundo modelo  $n\text{WO}_3\text{@Carbon}$ .

### Estructura geométrica

Una vez optimizada la geometría de la matriz de carbono se procedió a colocar moléculas de  $\text{WO}_3$  sobre la matriz. Este modelo de trióxido de tungsteno es una aproximación a la estructura monoclinica del sólido. Hemos colocado de forma arbitraria de uno a seis moléculas

de  $\text{WO}_3$  sobre la matriz de carbón y las estructuras finales optimizadas de menor energía de los sistemas  $n\text{WO}_3@$ Carbon se muestran en la Fig. 8.9 y Fig. 8.10.

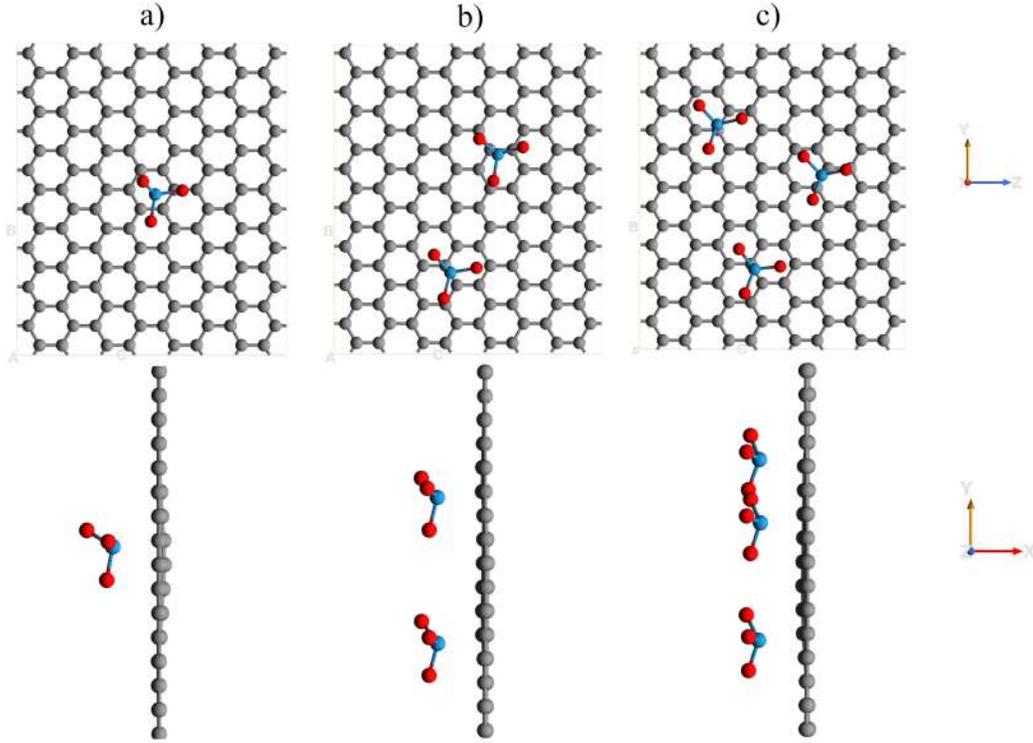


Figura 8.9: Estructuras geométricas optimizadas del sistema  $n\text{WO}_3@$ Carbon: a)  $1\text{WO}_3@$ Carbon, b)  $2\text{WO}_3@$ Carbon, c)  $3\text{WO}_3@$ Carbon.

Las distancias de interacción entre el  $\text{WO}_3$  y el plano paralelo de la matriz de carbono están en promedio de  $2.4 \text{ \AA}$ . Las distancia C-C en las fronteras de la matriz de carbono no se ven afectadas por la presencia del  $\text{WO}_3$ , sin embargo las distancias C-C cercanas a los  $\text{WO}_3$  se ven modificadas en un promedio de  $\pm 0.015 \text{ \AA}$  la cual es menor a las que se encontraron en los modelos  $n\text{W}@$ Carbon, estas pequeñas variaciones en las distancias C-C provoca mínimas curvaturas en la matriz de carbono (ver Fig. 8.9 y Fig. 8.10) en comparación con los modelos  $n\text{W}@$ Carbon. De acuerdo a las Figs. 8.9 y 8.10, se observa una ligera modificación en la superficie del carbón, la cual se ve aumentada conforme se incrementa la cantidad de partículas de  $\text{WO}_3$ . Esta mínima deformación podrían ser indicios de la posible estabilidad de los nanocompositos en los ciclos de carga-descarga de los dispositivos de almacenamiento de energía. El sistema  $2\text{WO}_3@$ Carbon presenta la menor deformación con un aproximado de  $0.006 \text{ \AA}$  (ver Tabla 8.4) y la concentración que presenta puede ayudar a mejorar los procesos cooperativos entre  $\text{WO}_3$  y carbono.

Las energías de interacción de todos los sistemas  $n\text{WO}_3@$ Carbon se resumen en la Tabla 8.4. El sistema  $1\text{WO}_3@$ Carbon presenta la energía de interacción más estable con  $-2.23 \text{ eV}$  mientras que para el sistema  $6\text{WO}_3@$ Carbon la energía sube a  $-1.96 \text{ eV}$ . Los sistemas presentan un orden en la  $E_{ads}$  de:

$n$	$E_{ads}$ (eV)	$d_{int}$ (Å)	$C_x$ (Å)	$E_F$ (eV)
1	-2.23	2.35	0.016	-4.23
2	-2.13	2.39	0.006	-4.41
3	-2.17	2.45	0.014	-4.58
4	-2.01	2.36	0.018	-4.62
5	-1.98	2.36	0.030	-4.70
6	-1.96	2.37	0.030	-4.87

Tabla 8.4: Energía de adsorción ( $E_{ads}$ ), distancias promedio de interacción ( $d_{int}$ ) y energía del nivel de Fermi ( $E_F$ ) de los sistemas  $n\text{WO}_3@\text{Carbon}$ .

$$1\text{WO}_3@\text{Carbon} < 3\text{WO}_3@\text{Carbon} < 2\text{WO}_3@\text{Carbon} < 4\text{WO}_3@\text{Carbon} \\ < 5\text{WO}_3@\text{Carbon} < 6\text{WO}_3@\text{Carbon}.$$

Este comportamiento en la  $E_{ads}$  no necesariamente sigue la misma tendencia en las distancias promedio de interacción, las  $d_{int}$  siguen el siguiente orden:

$$1\text{WO}_3@\text{Carbon} < 4\text{WO}_3@\text{Carbon} < 5\text{WO}_3@\text{Carbon} < 6\text{WO}_3@\text{Carbon} \\ < 2\text{WO}_3@\text{Carbon} < 3\text{WO}_3@\text{Carbon}.$$

## Densidad de estados y distribución de la densidad electrónica

Ahora realizaremos un análisis de la característica metálica o semiconductor de los nanocompuestos  $n\text{WO}_3@\text{Carbon}$  así como también el mecanismo de distribución de la diferencia de densidad electrónica.

En la Tabla 8.5 presentamos los valores numéricos obtenidos de la diferencia de la densidad electrónica en los sistemas bajo estudio. Los valores negativos indican que la densidad electrónica aumentó en los  $\text{WO}_3$  proveniente de la matriz de carbono. Los valores obtenidos indican que el mecanismo de transferencia de carga se da de la matriz de carbono hacia las nanopartículas de  $\text{WO}_3$ , este comportamiento es diferente al obtenido en los sistemas  $\text{POM}@\text{Graphene}$  estudiados por el grupo de Muñiz et al. [8, 9], ellos encontraron que el mecanismo de transferencia de carga se da del  $\text{PMO}_{12}$  hacia el grafeno. Esto se debe a las influencias de la curvatura presente en las matrices de carbón empleadas.

En la Figura 8.11 presentamos las correspondientes isosuperficies  $\rho_{dif}$  de todos los sistemas  $n\text{WO}_3@\text{Carbon}$  bajo estudio. Observamos que el aumento de la densidad electrónica se da en los  $\text{WO}_3$ , principalmente la carga es llevada hacia los átomos de oxígeno y los átomos de carbono ceden los electrones a través de la interfaz carbono/W, confirmando los valores numéricos obtenidos (ver Tabla 8.5).

En la Figura 8.12 se presentan las gráficas de la densidad de estados electrónicos para los sistemas  $n\text{WO}_3@\text{Carbon}$ , la nanopartícula de  $\text{WO}_3$  y la matriz de carbón pristino. La DOS de la nanopartícula  $\text{WO}_3$  muestra un gap alrededor del nivel de Fermi de aproximadamente 1.3 eV exhibiendo su naturaleza semiconductor (ver Fig. 8.12). La estructura electrónica del compuesto ligeramente cambió con respecto a la matriz de carbono sin grafting. La DOS de los sistemas  $n\text{WO}_3@\text{Carbon}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) muestran un comportamiento similar entre ellos,

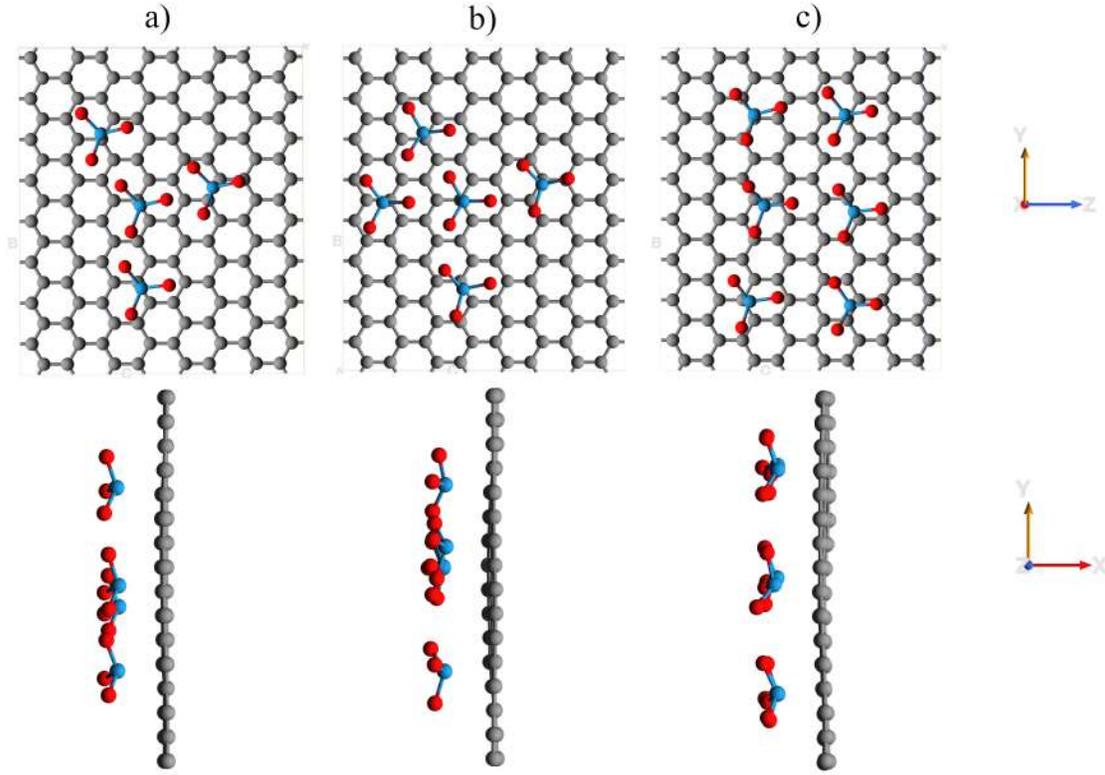


Figura 8.10: Estructuras geométricas optimizadas del sistema  $n\text{WO}_3@\text{Carbon}$ : a)  $4\text{WO}_3@\text{Carbon}$ , b)  $5\text{WO}_3@\text{Carbon}$ , c)  $6\text{WO}_3@\text{Carbon}$ .

Sistema	$\Delta Q$			$E_F$
	Voronoi	Hirshfeld	Mulliken	
$1\text{WO}_3@\text{Carbon}$	-0.522	-0.480	-0.390	-4.230
$2\text{WO}_3@\text{Carbon}$	-0.990	-0.990	-0.732	-4.410
$3\text{WO}_3@\text{Carbon}$	-1.487	-1.362	-1.096	-4.580
$4\text{WO}_3@\text{Carbon}$	-1.745	-1.578	-1.220	-4.620
$5\text{WO}_3@\text{Carbon}$	-2.092	-1.881	-1.432	-4.700
$6\text{WO}_3@\text{Carbon}$	-2.495	-2.245	-1.696	-4.870

Tabla 8.5: Diferencia de carga  $\Delta Q$  con respecto a los  $\text{WO}_3$  de todos los sistemas  $n\text{WO}_3@\text{Carbon}$ .

se observan picos alrededor de -6.5 eV, -2.2 eV, 2.0 eV, y 8.5 eV que son los valores en las que el carbón pristino también los muestra. En el intervalo (-2.0,2.0)eV alrededor del nivel de Fermi, el comportamiento de la DOS en los sistemas híbridos muestran nuevos estados del lado de la banda de valencia en particular en el intervalo (-1.0,0.5)eV los cuales se deben a la incorporación del  $\text{WO}_3$  (ver Fig. 8.12 – 8.14). También se observa que el carácter no-semiconductor se sigue preservando disminuyendo la amplitud del cono de Dirac alrededor

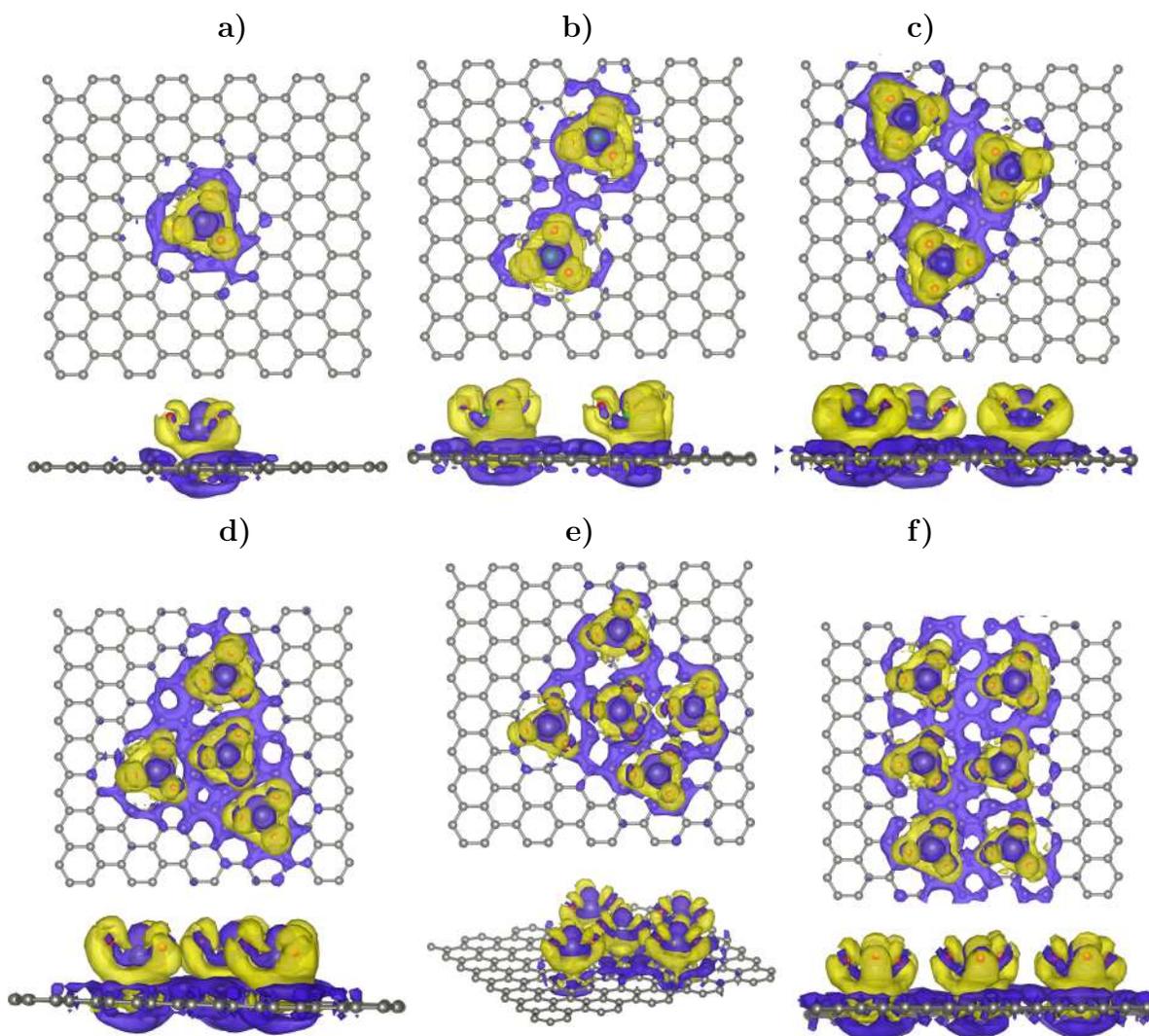


Figura 8.11: Isosuperficies de la diferencia de densidad de carga  $\rho_{dif}$  vistas superiores y laterales: **a)** 1WO3@Carbon, **b)** 2WO3@Carbon, **c)** 3WO3@Carbon, **d)** 4WO3@Carbon, **e)** 5WO3@Carbon and **d)** 6WO3@Carbon. Las regiones amarillas (azules) representan las zonas donde la densidad electrónica aumenta (disminuye).

del nivel de Fermi, esto puede atribuirse a la poca distorsión de la matriz de carbón y el aumento de la población de estados se ve por debajo del nivel de Fermi con un corrimiento de las DOS hacia la banda de conducción.

Para el caso de los sistemas con  $n=4, 5$  y 6 nanopartículas de  $\text{WO}_3$ , las DOS si presentan un cambio pronunciado alrededor de la energía de Fermi. Por debajo de  $E_F$ , se observa la creación de nuevos estados con picos más sobresalientes para el sistema 6WO3@Carbon, mientras que el los sistemas con 4 y 5 nanopartículas presentan curvas similares con mínimos cambios por debajo de  $E_F$  (ver Fig. 8.12-b)). Estos sistemas presentan un corrimiento hacia la banda de conducción y presentan población alrededor de la energía de Fermi y en similar proporción, este comportamiento puede deberse a la ligera modificación en la estruc-

---

tura plana de la matriz de carbono con curvaturas débiles (ver Fig. 8.10 y Tabla 8.4). Este comportamiento puede ayudar a crear nuevos caminos para la transferencia de electrones y el aumento de la difusión de iones a través de la interfaz y con ello propiciar una mejoría en las propiedades capacitivas.

En los sistemas con  $n=1, 2, 3$   $\text{WO}_3$ , observamos que el comportamiento no-semiconductor de la matriz de carbono grafitizado se preserva y cuando se extraen las PDOS de las contribuciones atómicas, se observa que la PDOS de la matriz de carbón es muy similar a la del grafeno pristino y los picos que surgen por debajo del nivel de Fermi son debidos en mayor contribución a los átomos de oxígeno de la nanopartícula y dichos átomos son los que interactúan con la muestra de carbón, esto se puede observar en las Figs. 8.13–8.14a) los traslapes entre oxígeno y carbón. Esta interacción está muy presente en los tratamientos químicos que se le da a los carbones para aumentar el área superficial del material.

Se realizó la proyección de estados de los sistemas  $n\text{WO}_3\text{@Carbon}$  con  $n=4, 5$  y  $6$ , los resultados se presentan en las Figuras 8.14–b) – 8.15. Al observar las curvas DOS generadas se observa que los compositos presentan un ligero aumento en la población de estados alrededor de la energía de Fermi (ver Fig. 8.12–b)) cambiando ligeramente su naturaleza no semiconductor y reduciendo la amplitud del cono de Dirac.

Las PDOS de los  $n\text{WO}_3\text{@Carbon}$  con  $n=4$  y  $5$  muestran que la población de estados de los carbones se mantiene similar a la muestra grafitizada que utilizamos con un corrimiento hacia la banda de valencia y mostrando la “forma V” característica del grafeno como se ve en las Figura 8.14–b) y Fig. 8.15–a).

En el sistema  $6\text{WO}_3\text{@Carbon}$ , se observa centrado el cono de Dirac en el cero con la aparición de una reducción en la amplitud de la “V”. En todos los casos, los estados proyectados de la matriz de carbón son similares a la del grafeno y esto puede deberse a que la superficie grafitizada que utilizamos para este modelo no sufre distorsiones fuertes en su geometría plana. Además, las interacciones se presentan principalmente entre los átomos de oxígeno del  $\text{WO}_3$  y los átomos de carbono de la matriz grafitizada de carbón.

Se observa también que para altas energías los sistemas  $n\text{WO}_3\text{@Carbon}$  con  $n= 4, 5$  y  $6$  tienen interacción los átomos de W y los carbones en el intervalo de energía  $(6,7)\text{eV}$ . También la nube electrónica de los  $\text{WO}_3$  interactúa en la vecindad de  $(-1,0)\text{eV}$  con la matriz de carbono lo cual produce ciertos cambios en la naturaleza conductora del composito. Este comportamiento en los compositos puede ayudar a que el transporte de iones en la interfaz pueda ser más eficaz y prolongar la estabilidad de los sistemas durante los ciclos de carga/descarga.

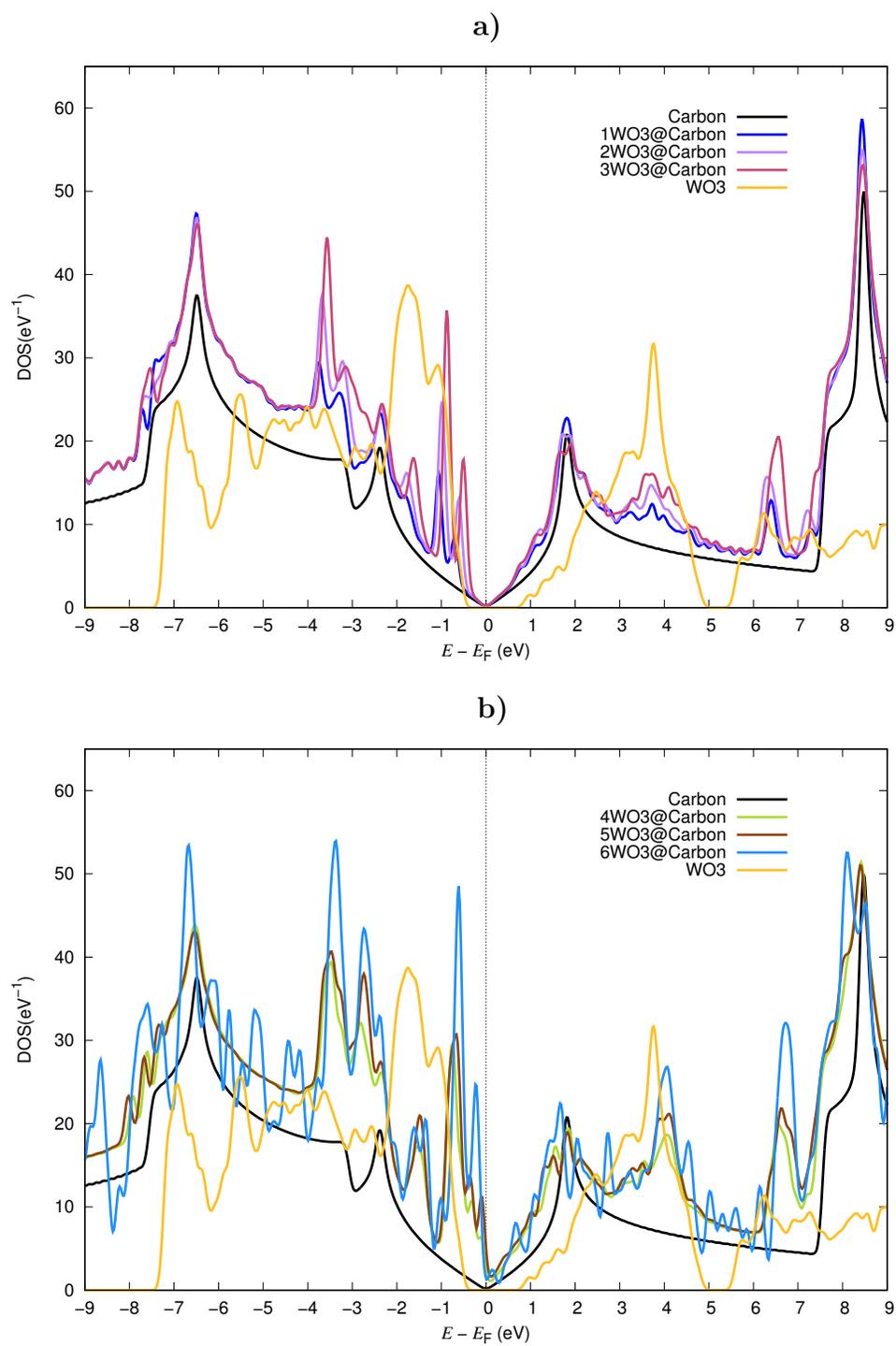


Figura 8.12: Densidad de estados totales de los sistemas  $n\text{WO}_3\text{@Carbon}$ : **a)** con  $n = 1, 2, 3$ ; **b)** con  $n = 4, 5, 6$ .

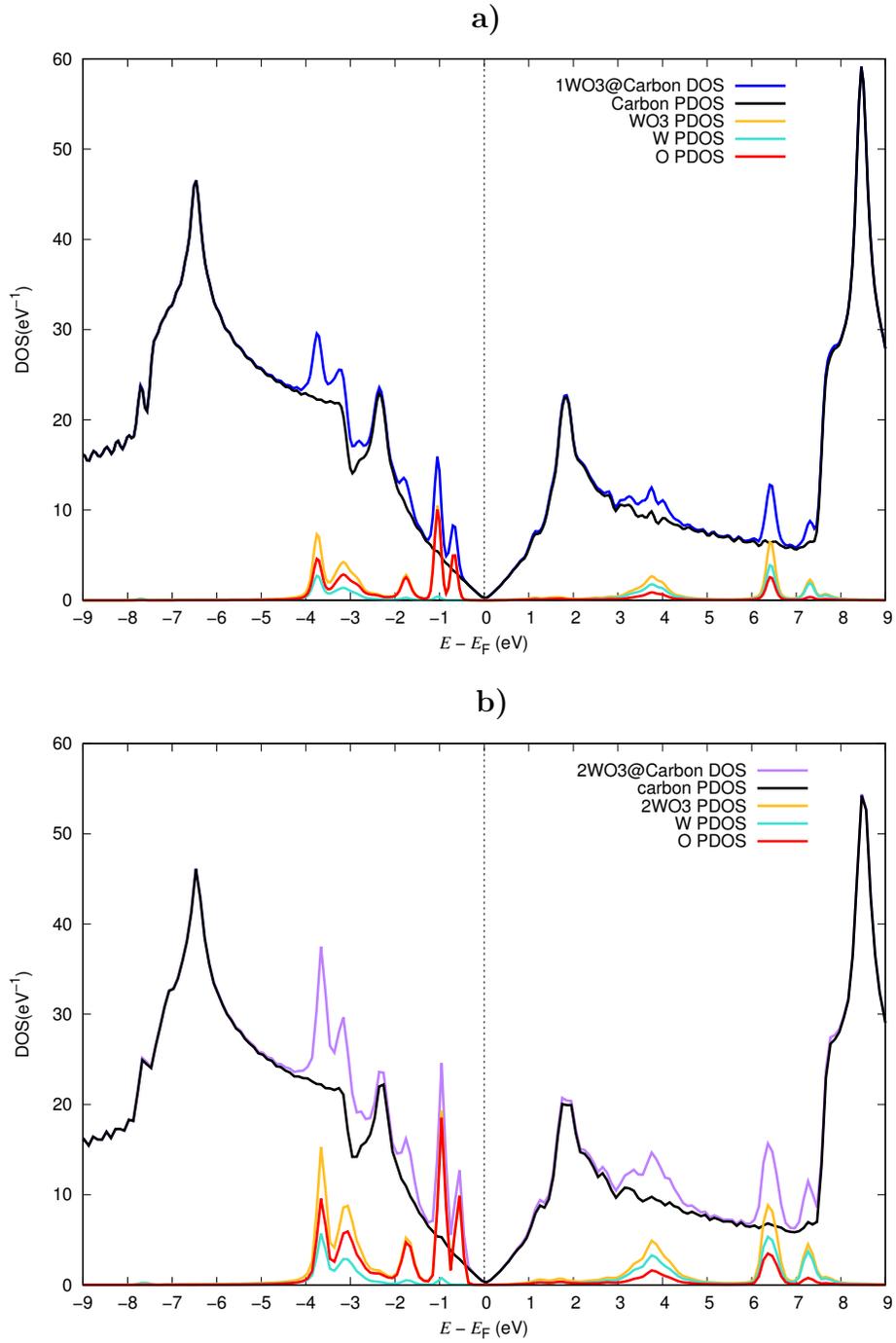


Figura 8.13: Densidad de estados proyectados: a) 1WO3@Carbon, b) 2WO3@Carbon.

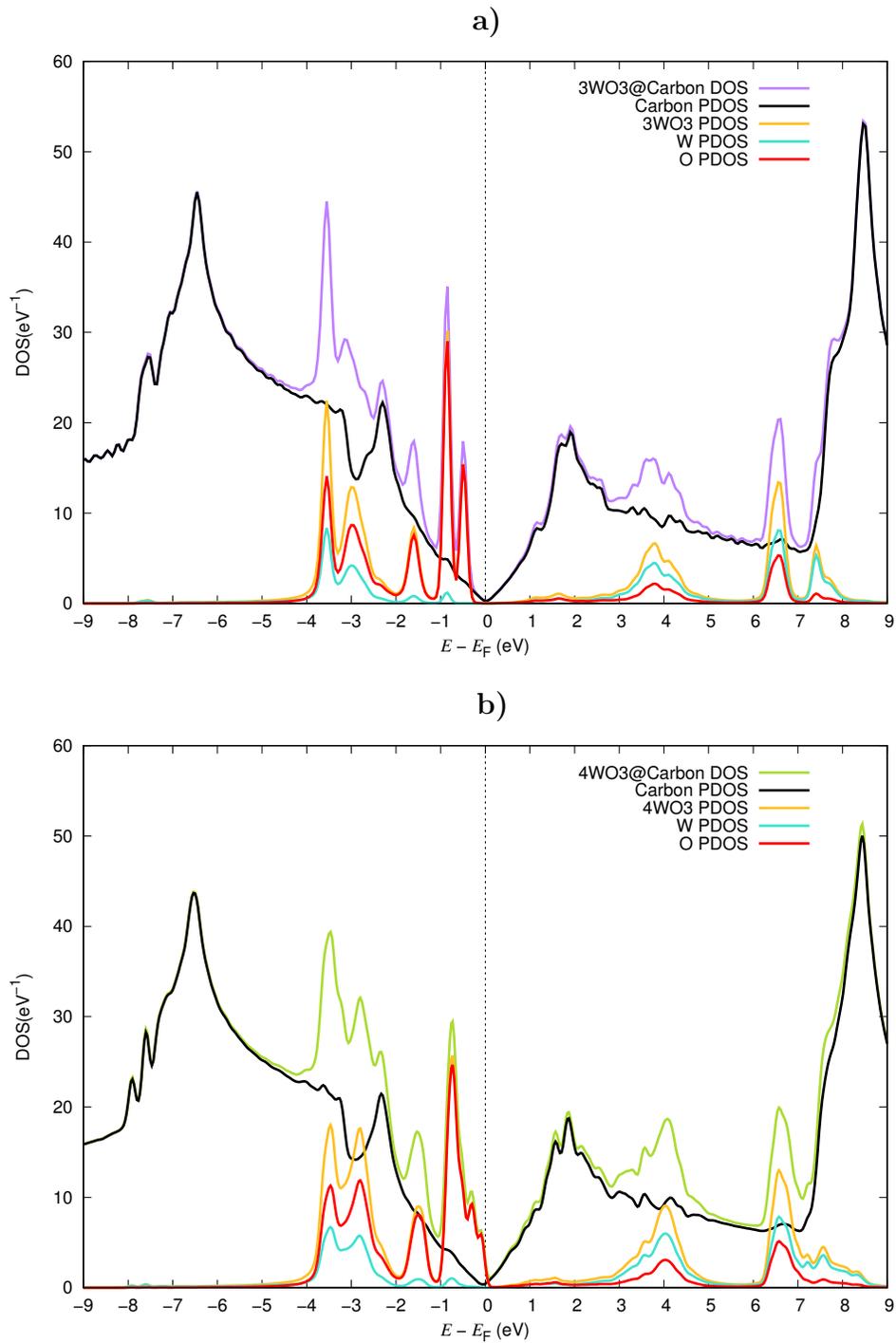


Figura 8.14: Densidad de estados proyectados: **a)** 3WO3@Carbon, **b)** 4WO3@Carbon.

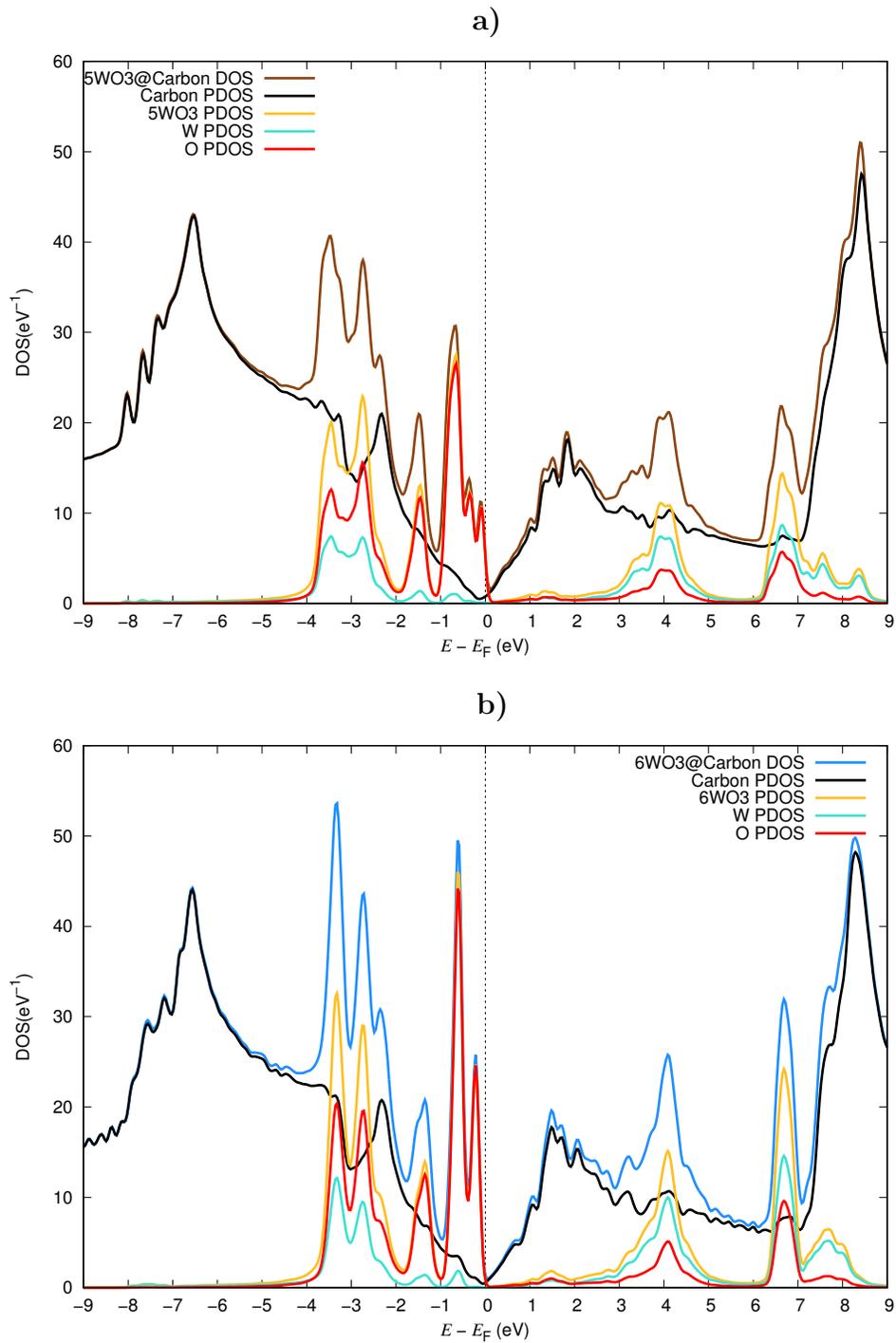


Figura 8.15: Densidad de estados proyectados: a) 5WO3@Carbon, b) 6WO3@Carbon.

# Capítulo 9

## Conclusiones y perspectivas

Hemos realizado un trabajo teórico en base a la química computacional empleando la Teoría de funcionales de la densidad que han sido implementadas en los códigos SIESTA y TranSIESTA. Los resultados plasmados en este trabajo son de gran importancia para determinar materiales viables como electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía electroquímico. Los resultados teóricos pueden ayudarnos a saber que tipo de precursores de grupos funcionales ayudan a que una matriz de carbono pueda adsorber de manera más fuerte a un POM y con ello poder disponer de un dispositivo que utilice las excelentes características rédox de los POM y el área superficial de los carbones. También, con los cálculos de las curvas de corriente-voltaje mediante el método de las funciones de Green podemos proporcionar una explicación de las posibles curvas en el experimento. Los cálculos de dinámica molecular ayudaron a simular un proceso de retención de iones de los nanocompositos  $\text{SiW}_{12}@ \varphi - X/\text{CNT}$  y esta metodología puede extenderse a otros materiales. Con este mismo método, se evidenció que con una concentración pequeña de trióxido de tungsteno sobre una matriz de carbono, las curvas de transmisión electrónica se ven mejoradas respecto a una concentración más alta.

La dinámica molecular también nos ayudó a obtener nanocarbones, los cuales con una caracterización en base a su densidad, fueron estudiados a nivel de estructura electrónica. La influencia de la densidad de los mismos afecta la forma en que adsorbe a un POM. La interacción entre los nanocarbones cuya densidad sea de aproximadamente  $0.75 \text{ g/cm}^3$  pueden ser los más adecuados a quimisorber débilmente al POM  $\text{PMo}_{12}$ , favoreciendo la ayuda a la posible síntesis de estos materiales para su uso en electrodos para almacenamiento de energía.

La transferencia de carga entre los sistemas cambia de sentido debido a la geometría de las matrices de carbón empleadas. Notamos que para las superficies curvas de carbón, la transferencia de carga electrónica se presenta del CNT al POM. En el caso del nanocarbón poroso, la transferencia también se da hacia el POM. Además, con una curvatura ligeramente fuerte en la matriz de grafeno, la transferencia de carga electrónica se dio también en sentido de carbón hacia el óxido metálico.

Proponemos que esta base metodológica empleada sea extendida a otros sistemas de estudio, por ejemplo:

- buscar que grupos funcionales podrían utilizarse para que un carbón nanoporoso quimisorba a un  $\text{PMo}_{12}$ ,

- 
- generar descriptores a partir de los cálculos realizados para utilizarlos en métodos de machine learning y buscar una descripción y caracterización de los materiales con resultados experimentales,
  - trabajar en un estudio para buscar una generalización en los procesos de transferencia de carga electrónica debida a la curvatura de los carbones, partiendo de una geometría plana hasta tener una geometría amorfa,
  - estudiar el comportamiento de la combinación de dos polioxometalatos distintos en interacción con matrices de carbón y combinar los conocimientos previos para la realización del trabajo y,
  - modelar las curvas de corriente-voltaje empleando dos modelos de electrodo distintos, involucrando nanocompositos de POM y carbones.

Estas ideas podrían ayudar a dar sugerencias para la síntesis de nuevos materiales para uso en almacenamiento de energía.

# Capítulo 10

## Anexos

A continuación presentamos la tabla de longitudes de enlace y ángulos del sistema POM SiW<sub>12</sub>, las cuales se presentan con los resultados experimentales.

### 10.1. Parámetros estructurales del POM SiW<sub>12</sub>

Longitud de enlace			Ángulos		
	Experimental	Teórico		Experimental	theory
Si - O <sub>c1</sub>	157.0(6)	168	O <sub>c3</sub> - Si - O <sub>c2</sub>	110.3(3)	108.9
Si - O <sub>c2</sub>	155.8(5)	165.6	O <sub>c3</sub> - Si - O <sub>c1</sub>	109.4(5)	108.2
Si - O <sub>c3</sub>	153.9(6)	166.9	O <sub>c2</sub> - Si - O <sub>c1</sub>	107.5(3)	109.8
W <sub>1</sub> - O <sub>t3</sub>	169.5(7)	172.3	Si - O <sub>c3</sub> - W <sub>4</sub>	123.1(4)	121.5
W <sub>1</sub> - O <sub>a4</sub>	193.1(5)	193.5	Si - O <sub>c2</sub> - W <sub>3</sub>	126.2(3)	124.5
W <sub>1</sub> - O <sub>f4</sub>	185.4(6)	198.3	Si - O <sub>c1</sub> - W <sub>5</sub>	125.5(5)	123.5
W <sub>1</sub> - O <sub>b2</sub>	186.8(6)	189.8	O <sub>t3</sub> - W <sub>1</sub> - O <sub>f4</sub>	102.5(3)	98.9
W <sub>1</sub> - O <sub>b3</sub>	195.0(7)	203.8	O <sub>b2</sub> - W <sub>1</sub> - O <sub>b3</sub>	158.2(3)	158.6
W <sub>1</sub> - O <sub>c3</sub>	2.371(4)	237.2	O <sub>f4</sub> - W <sub>1</sub> - O <sub>b2</sub>	87.3(3)	91.2
W <sub>2</sub> - O <sub>t6</sub>	167.7(9)	171.9	O <sub>f4</sub> - W <sub>1</sub> - O <sub>a4</sub>	159.1(4)	155
W <sub>2</sub> - O <sub>b6</sub>	188.1(7)	190.2	O <sub>b2</sub> - W <sub>1</sub> - O <sub>a4</sub>	89.6(4)	94.4
W <sub>2</sub> - O <sub>a1</sub>	188.5(4)	195.5	W <sub>1</sub> - O <sub>b2</sub> - W <sub>6</sub>	150.2(4)	152
W <sub>2</sub> - O <sub>b5</sub>	191.6(7)	201.3	O <sub>b5</sub> - W <sub>2</sub> - O <sub>f1</sub>	87.4(3)	85.3
W <sub>2</sub> - O <sub>f1</sub>	197.7(7)	193.3	O <sub>t6</sub> - W <sub>2</sub> - O <sub>b5</sub>	98.9(4)	101.2
W <sub>2</sub> - O <sub>c2</sub>	240.9(5)	242.1	O <sub>b6</sub> - W <sub>2</sub> - O <sub>b5</sub>	155.3(3)	156.7
W <sub>3</sub> - O <sub>t5</sub>	171.9(6)	172.3	O <sub>t6</sub> - W <sub>2</sub> - O <sub>b6</sub>	105.6(4)	101.9
W <sub>3</sub> - O <sub>f1</sub>	185.0(7)	193.8	O <sub>t6</sub> - W <sub>2</sub> - O <sub>f1</sub>	100.1(4)	101
W <sub>3</sub> - O <sub>f3</sub>	186.7(7)	190.7	O <sub>b6</sub> - W <sub>2</sub> - O <sub>f1</sub>	86.0(3)	92.9
W <sub>3</sub> - O <sub>f4</sub>	189.6(6)	200.6	O <sub>a1</sub> - W <sub>2</sub> - O <sub>f1</sub>	156.9(4)	153.1
W <sub>3</sub> - O <sub>f2</sub>	195.9(6)	200.2	O <sub>t5</sub> - W <sub>3</sub> - O <sub>f4</sub>	102.8(4)	100.1

Tabla 10.1: Longitudes de enlace (pm) y ángulos (grados) obtenidos de nuestras estructuras de SiW<sub>12</sub> relajadas y los obtenidos experimentalmente [95].

Longitud de enlace		
	Experimental	Teórico
W <sub>3</sub> - O <sub>c2</sub>	232.9(5)	235.4
W <sub>4</sub> - O <sub>t4</sub>	171.1(11)	172.3
W <sub>4</sub> - O <sub>b4</sub>	184.7(6)	180.3
W <sub>4</sub> - O <sub>b3</sub>	194.4(7)	184.5
W <sub>4</sub> - O <sub>c3</sub>	235.5(6)	245.2
W <sub>5</sub> - O <sub>t1</sub>	165.1(10)	172.5
W <sub>5</sub> - O <sub>b6</sub>	188.4(7)	194.8
W <sub>5</sub> - O <sub>b1</sub>	196.4(7)	197.1
W <sub>5</sub> - O <sub>c1</sub>	237.5(8)	242.7
W <sub>6</sub> - O <sub>t2</sub>	188.5(6)	174.8
W <sub>6</sub> - O <sub>b2</sub>	188.5(7)	194.7
W <sub>6</sub> - O <sub>b1</sub>	189.9(7)	199.6
W <sub>6</sub> - O <sub>f3</sub>	191.2(7)	193.9
W <sub>6</sub> - O <sub>a3</sub>	193.6(4)	194.7
W <sub>6</sub> - O <sub>c1</sub>	239.7(5)	236
W <sub>7</sub> - O <sub>t7</sub>	169.6(7)	172.2
W <sub>7</sub> - O <sub>a2</sub>	186.4(3)	193.8
W <sub>7</sub> - O <sub>b5</sub>	190.1(7)	189.5
W <sub>7</sub> - O <sub>b4</sub>	190.2(6)	198.7
W <sub>7</sub> - O <sub>f2</sub>	193.4(7)	192.6
W <sub>7</sub> - O <sub>c2</sub>	242.4(5)	240.2

Ángulos		
	Experimental	theory
O <sub>f3</sub> - W <sub>3</sub> - O <sub>f2</sub>	161.2(3)	156.1
O <sub>t5</sub> - W <sub>3</sub> - O <sub>f2</sub>	96.5(3)	101.6
O <sub>t5</sub> - W <sub>3</sub> - O <sub>c2</sub>	166.8(3)	172.1
O <sub>f3</sub> - W <sub>3</sub> - O <sub>c2</sub>	88.3(3)	83.8
O <sub>f2</sub> - W <sub>3</sub> - O <sub>c2</sub>	73.6(2)	72.9
O <sub>t4</sub> - W <sub>4</sub> - O <sub>c3</sub>	167.0(4)	162.1
O <sub>t4</sub> - W <sub>4</sub> - O <sub>b4</sub>	103.4(4)	109.9
O <sub>c3</sub> - W <sub>4</sub> - O <sub>b4</sub>	85.7(2)	87.6
O <sub>c3</sub> - W <sub>4</sub> - O <sub>b3</sub>	73.4(2)	74.6
O <sub>t1</sub> - W <sub>5</sub> - O <sub>c1</sub>	168.8(4)	168.8
O <sub>t1</sub> - W <sub>5</sub> - O <sub>b6</sub>	103.7(3)	104.6
O <sub>t1</sub> - W <sub>5</sub> - O <sub>b1</sub>	98.2(3)	100.1
O <sub>b6</sub> - W <sub>5</sub> - O <sub>b1</sub>	158.1(3)	88.9
W <sub>7</sub> - O <sub>b5</sub> - W <sub>2</sub>	125.7(4)	123.2
O <sub>b6</sub> - W <sub>5</sub> - O <sub>c1</sub>	84.3(3)	83.6
W <sub>7</sub> - O <sub>f2</sub> - W <sub>3</sub>	122.5(4)	121.5
W <sub>3</sub> - O <sub>f1</sub> - W <sub>2</sub>	125.0(3)	124.5
W <sub>3</sub> - O <sub>f3</sub> - W <sub>6</sub>	148.0(4)	154.7
W <sub>1</sub> - O <sub>f4</sub> - W <sub>3</sub>	149.1(4)	139.8
W <sub>2</sub> - O <sub>b6</sub> - W <sub>5</sub>	150.2(5)	153.5
W <sub>6</sub> - O <sub>b1</sub> - W <sub>5</sub>	121.8(4)	122
W <sub>4</sub> - O <sub>b3</sub> - W <sub>1</sub>	121.7(4)	122.3
W <sub>4</sub> - O <sub>b4</sub> - W <sub>7</sub>	149.1(4)	154

Tabla 10.2: Longitudes de enlace (pm) y ángulos (grados) obtenidos de nuestras estructuras de SiW<sub>12</sub> relajadas y los obtenidos experimentalmente [95].

# Bibliografía

- [1] Jeffrey W. Fergus. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(4):939–954, 2010.
- [2] Fei Zhou, Matteo Cococcioni, Kisuk Kang, and Gerbrand Ceder. The Li intercalation potential of  $\text{LiMPO}_4$  and  $\text{LiMSiO}_4$  olivines with  $M=\text{Fe, Mn, Co, Ni}$ . *Electrochemistry Communications*, 6(11):1144–1148, nov 2004.
- [3] F. Besenbacher. Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming. *Science*, 279(5358):1913–1915, 1998.
- [4] Wenhao Q. Sun, C. Wolverton, A. R. Akbarzadeh, and V. Ozolins. First-principles prediction of high-capacity, thermodynamically reversible hydrogen storage reactions based on  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83(6), 2011.
- [5] Alfonso S. Pensado, Friedrich Malberg, M. F. Costa Gomes, Agílio A. H. Pádua, Josefa Fernández, and Barbara Kirchner. Interactions and structure of ionic liquids on graphene and carbon nanotubes surfaces. *RSC Adv.*, 4(35):18017–18024, 2014.
- [6] Henderson Douglas and Wu Jianzhong. Electrochemical properties of the double layer of an ionic liquid using a dimer model electrolyte and density functional theory. *The journal of physical chemistry. B*, 116(8):2520–5, 2012.
- [7] Cheng Zhan, Cheng Lian, Yu Zhang, Matthew W. Thompson, Yu Xie, Jianzhong Wu, Paul R.C. Kent, Peter T. Cummings, De En Jiang, and David J. Wesolowski. Computational Insights into Materials and Interfaces for Capacitive Energy Storage. *Advanced Science*, 4(7), 2017.
- [8] Jesús Muñiz, Ana Karina Cuentas-Gallegos, Miguel Robles, and Maximiliano Valdéz. Bond formation, electronic structure, and energy storage properties on polyoxometalate–carbon nanocomposites. *Theoretical Chemistry Accounts*, 135(4):92, 2016.
- [9] Jesús Muñiz, Christian Celaya, Ana Mejía-Ozuna, Ana Karina Cuentas-Gallegos, L M Mejía-Mendoza, Miguel Robles, and Maximiliano Valdéz. First principles study on the electronic structure properties of Keggin polyoxometalates on Carbon substrates for solid-state devices. *Theoretical Chemistry Accounts*, 136(2), 2017.

- 
- [10] Liping Yu and Alex Zunger. Identification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles spectroscopic screening of materials. *Physical Review Letters*, 108(6), 2012.
- [11] Liping Yu, Robert S. Kokenyesi, Douglas A. Keszler, and Alex Zunger. Inverse design of high absorption thin-film photovoltaic materials. *Advanced Energy Materials*, 3(1):43–48, 2013.
- [12] Alfredo Guillén-López, Cornelio Delesma, Carlos Amador-Bedolla, Miguel Robles, and Jesús Muñiz. Electronic structure and nonlinear optical properties of organic photovoltaic systems with potential applications on solar cell devices: a dft approach. *Theoretical Chemistry Accounts*, 137(6):85, Jun 2018.
- [13] Nicolas Blouin, Alexandre Michaud, David Gendron, Salem Wakim, Emily Blair, Rodica Neagu-Plesu, Michel Belletête, Gilles Durocher, Ye Tao, and Mario Leclerc. Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(2):732–742, 2008.
- [14] Roberto Olivares-Amaya, Carlos Amador-Bedolla, Johannes Hachmann, Sule Atahan-Evrenk, Roel S. Sánchez-Carrera, Leslie Vogt, and Alán Aspuru-Guzik. Accelerated computational discovery of high-performance materials for organic photovoltaics by means of cheminformatics. *Energy & Environmental Science*, 4(12):4849, 2011.
- [15] Johannes Hachmann, Roberto Olivares-Amaya, Sule Atahan-Evrenk, Carlos Amador-Bedolla, Roel S. Sánchez-Carrera, Aryeh Gold-Parker, Leslie Vogt, Anna M. Brockway, and Alán Aspuru-Guzik. The harvard clean energy project: Large-scale computational screening and design of organic photovoltaics on the world community grid. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(17):2241–2251, 2011.
- [16] Anatoliy N. Sokolov, Sule Atahan-Evrenk, Rajib Mondal, Hylke B. Akkerman, Roel S. Sánchez-Carrera, Sergio Granados-Focil, Joshua Schrier, Stefan C B Mannsfeld, Arjan P. Zoombelt, Zhenan Bao, and Alán Aspuru-Guzik. From computational discovery to experimental characterization of a high hole mobility organic crystal. *Nature Communications*, 2(1), 2011.
- [17] Thomas Körzdörfer and Jean Luc Brédas. Organic electronic materials: Recent advances in the dft description of the ground and excited states using tuned range-separated hybrid functionals. *Accounts of Chemical Research*, 47(11):3284–3291, 2014.
- [18] Jenel Vatamanu and Dmitry Bedrov. Capacitive Energy Storage: Current and Future Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(18):3594–3609, 2015.
- [19] P Simon and Y Gogotsi. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems. *Acc. Chem. Res.*, 46(5):1094–1103, 2013.
- [20] Pawan Sharma and T.S. Bhatti. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51(12):2901 – 2912, 2010.

- 
- [21] Simon Fleischmann, Aura Tolosa, and Volker Presser. Design of carbon/metal oxide hybrids for electrochemical energy storage. *Chemistry – A European Journal*, 24(47):12143–12153, 2018.
- [22] Yun Cai, Yan Wang, Shaojuan Deng, Gang Chen, Qing Li, Bingqian Han, Rong Han, and Yude Wang. Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode. *Ceramics International*, 40:4109–4116, 04 2014.
- [23] Nelly Rayón-López, Diana C. Martínez-Casillas, Margarita Miranda-Hernández, Heidi I. Villafán-Vidales, J. Luis Rodríguez-López, E. Carmina Menchaca-Campos, and A. Karina Cuentas-Gallegos. High-temperature tungsten trioxides obtained by concentrated solar energy: physicochemical and electrochemical characterization. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23(3):707–716, mar 2019.
- [24] D L Long, R Tsunashima, and L Cronin. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49:1736–1758, 2010.
- [25] M Genovese and K Lian. Polyoxometalate modified inorganic-organic nanocomposite materials for energy storage applications: A review. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 19:126–137, 2015.
- [26] Xinze Luo, Fengyan Li, Bingbing Xu, Zhixia Sun, and Lin Xu. Enhanced photovoltaic response of the first polyoxometalate-modified zinc oxide photoanode for solar cell application. *J. Mater. Chem.*, 22:15050–15055, 2012.
- [27] M Sadakane and E Steckhan. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. *Chem. Rev.*, 98:219–237, 1998.
- [28] Y Song, E Wang, Z Kang, Y Lan, and C Tian. Synthesis of polyoxometalates-functionalized carbon nanotubes composites and relevant electrochemical properties study. *Mater. Res. Bull.*, 42:1485–1491, 2007.
- [29] Pedro Gómez-Romero, Omar Ayyad, Jullieth Suárez-Guevara, and David Muñoz-Rojas. Hybrid organic-inorganic materials: from child’s play to energy applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(11):1939–1945, 2010.
- [30] Matthew Genovese and Keryn Lian. Ionic Liquid-Derived Imidazolium Cation Linkers for the Layer-by-Layer Assembly of Polyoxometalate-MWCNT Composite Electrodes with High Power Capability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(29):19100–19109, 2016.
- [31] A K Cuentas-Gallegos, S López-Cortina, T Brousse, D Pacheco-Catalán, E Fuentes-Quezada, H Mosqueda, and G Orozco-Gamboa. Electrochemical study of  $\text{H}_3\text{PMO}_{12}$  retention on Vulcan carbon grafted with  $\text{NH}_2$  and  $\text{OH}$  groups. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(1):67–79, 2016.
- [32] Shizheng Wen, Wei Guan, Jianping Wang, Zhongling Lang, Likai Yan, and Zhongmin Su. Theoretical investigation of structural and electronic properties of  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  on graphene layer. *Dalton Trans.*, 41(15):4602–4607, 2012.

- 
- [33] Shizheng Wen, Wei Guan, Yuhe Kan, Guochun Yang, Nana Ma, Likai Yan, Zhongmin Su, and Guanhua Chen. Theoretical insights into  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  grafted on single-walled carbon nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(23):9177–9185, 2013.
- [34] Jesús Muñiz, Christian Celaya, Ana Mejía-Ozuna, Ana Karina Cuentas-Gallegos, L. M. Mejía-Mendoza, Miguel Robles, and Maximiliano Valdéz. First principles study on the electronic structure properties of Keggin polyoxometalates on Carbon substrates for solid-state devices. *Theoretical Chemistry Accounts*, 136(2), 2017.
- [35] Libin Wang and Xianluo Hu. Recent advances in porous carbon materials for electrochemical energy storage. *Chemistry – An Asian Journal*, 13(12):1518–1529, 2018.
- [36] J. Kohanoff and N. I. Gidopoulos. *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*. John Wiley and Sons, 2003.
- [37] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [38] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:89–110, 1 1928.
- [39] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23:69–89, Apr 1951.
- [40] R.G. Parr. *The quantum theory of molecular electronic structure: a lecture-note and reprint volume*. Frontiers in chemistry. W.A. Benjamin, 1963.
- [41] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [42] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. The International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1988.
- [43] E.G. Lewars. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer Netherlands, 2nd. edition, 2011.
- [44] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [45] Richard M. Martin. *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [46] Jorge Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press, 2006. Cambridge Books Online.
- [47] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, May 1981.

- 
- [48] Murray Gell-Mann and Keith A. Brueckner. Correlation energy of an electron gas at high density. *Phys. Rev.*, 106:364–368, Apr 1957.
- [49] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [50] Setsuo Misawa. Ferromagnetism of an electron gas. *Phys. Rev.*, 140:A1645–A1648, Nov 1965.
- [51] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [52] U von Barth and L Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13):1629, 1972.
- [53] John P. Perdew. Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1665–1668, Oct 1985.
- [54] C. Filippi, C. J. Umrigar, and M. Taut. Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model. *The Journal of Chemical Physics*, 100(2):1290–1296, 1994.
- [55] C. Filippi, X. Gonze, and C. J. Umrigar. Generalized gradient approximations to density functional theory: comparison with exact results. *eprint arXiv:cond-mat/9607046*, July 1996.
- [56] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [57] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992.
- [58] G. G. Hall. The molecular orbital theory of chemical valency. viii. a method of calculating ionization potentials. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 205(1083):541–552, 1951.
- [59] Richard F. W. Bader. *Atoms in molecules : a quantum theory*. The International series of monographs on chemistry; 22. Clarendon Press, Oxford.
- [60] Sławomir Janusz Grabowski. What is the covalency of hydrogen bonding? *Chemical Reviews*, 111(4):2597–2625, 2011.
- [61] Sławomir J. Grabowski. QTAIM characteristics of halogen bond and related interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(7):1838–1845, 2012.
- [62] R. Parthasarathi, V. Subramanian, and N. Sathyamurthy. Hydrogen bonding in phenol, water, and phenol–water clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(5):843–850, 2005.

- 
- [63] D.S. Arputharaj, V.R. Hathwar, T.N.G. Row, and P. Kumaradhas. Topological electron density analysis and electrostatic properties of aspirin: An experimental and theoretical study, crystal growth and design. *CRYSTAL GROWTH AND DESIGN*, 12(9):4357–4366, 2012.
- [64] Mysore Srinivas Pavan, Rumpa Pal, K. Nagarajan, and Tayur N. Guru Row. Characterization of interactions involving bromine in 2,2-dibromo-2,3-dihydroinden-1-one via experimental charge density analysis. *Crystal Growth & Design*, 14(11):5477–5485, 2014.
- [65] Yu Hirano, Kazuki Takeda, and Kunio Miki. Charge-density analysis of an iron–sulfur protein at an ultra-high resolution of 0.48 Å. *Nature*, 534(7606):281–284, 2016.
- [66] R. Parthasarathi, R. Amutha, V. Subramanian, Balachandran Unni Nair, and T. Ramasami. Bader’s and reactivity descriptors’ analysis of dna base pairs. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(17):3817–3828, 2004.
- [67] R. Parthasarathi and V. Subramanian. Stacking interactions in benzene and cytosine dimers: From molecular electron density perspective. *Structural Chemistry*, 16(3):243–255, 2005.
- [68] P. Popelier and P.L.A. Popelier. *Atoms in Molecules: An Introduction*. Pearson Education. Prentice Hall, 2000.
- [69] R. F. W. Bader and H. Essén. The characterization of atomic interactions. *J. Chem. Phys.*, 80(5):1943–1960, 1984.
- [70] P Shyam Vinod Kumar, V Raghavendra, and V Subramanian. Bader’s theory of atoms in molecules (AIM) and its applications to chemical bonding. *J. Chem. Sci.*, 128(10):1527–1536, 2016.
- [71] T. H. Tang, W. J. Hu, D. Y. Yan, and Y. P. Cui. A charge density topological approach on the equilibrium gas-phase basicity of selected nitrogen-containing organic molecules. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 207(3):327 – 331, 1990.
- [72] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Phys. Rev. B*, 31:6207–6215, May 1985.
- [73] P. Sautet and C. Joachim. Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach. *Phys. Rev. B*, 38:12238–12247, Dec 1988.
- [74] S. Sanvito, C. J. Lambert, J. H. Jefferson, and A. M. Bratkovsky. General green’s-function formalism for transport calculations with spd hamiltonians and giant magnetoresistance in co- and ni-based magnetic multilayers. *Phys. Rev. B*, 59:11936–11948, May 1999.
- [75] P. Delaney and J. C. Greer. Correlated electron transport in molecular electronics. *Phys. Rev. Lett.*, 93:036805, Jul 2004.

- 
- [76] Pierre Darancet, Andrea Ferretti, Didier Mayou, and Valerio Olevano. Ab initio *gw* electron-electron interaction effects in quantum transport. *Phys. Rev. B*, 75:075102, Feb 2007.
- [77] Juan Carlos Cuevas and Elke Scheer. *Molecular Electronics*. WORLD SCIENTIFIC, 2010.
- [78] Supriyo Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering. Cambridge University Press, 1995.
- [79] S. Datta and Cambridge University Press. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 2005.
- [80] Mads Brandbyge, José-Luis Mozos, Pablo Ordejón, Jeremy Taylor, and Kurt Stokbro. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Phys. Rev. B*, 65:165401, Mar 2002.
- [81] James F. Rohan, Maksudul Hasan, Sanjay Patil, Declan P. Casey, and Tomás Clancy. Energy storage: Battery materials and architectures at the nanoscale. In Giorgos Fagas, Luca Gammaioni, Douglas Paul, and Gabriel Abadal Berini, editors, *ICT - Energy - Concepts Towards Zero*, chapter 6. IntechOpen, Rijeka, 2014.
- [82] Sajid Iqbal, Halima Khatoon, Ashiq Hussain Pandit, and Sharif Ahmad. Recent development of carbon based materials for energy storage devices. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3):417 – 428, 2019.
- [83] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, oct 1996.
- [84] P Ordejón, E Artacho, and J Soler. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 53:R10441–R10444, 1996.
- [85] D Sánchez-Portal, P Ordejón, E Artacho, and J M Soler. Density-Functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.*, 65:453–461, 1997.
- [86] J M Soler, E Artacho, J D Gale, A García, J Junquera, P Ordejón, and D Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 14:2745–2779, 2002.
- [87] HJ Monkhorst and JD Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188, 1976.
- [88] A Tkatchenko and Matthias Scheffler. Accurate Molecular van der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.*, 102:73005, 2009.

- 
- [89] V Blum, R Gehrke, F Hanke, P Havu, V Havu, X Ren, K Reuter, and M Scheffler. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. *Comput. Phys. Commun.*, 180:2175–2196, 2009.
- [90] V Havu, P Havu, V Blum, and M Scheffler. Efficient  $O(N)$  integration for all-electron electronic structure calculation using numeric basis functions. *J. Comput. Phys.*, 228:8367–8379, 2009.
- [91] Alfredo Guillén-López, Néstor David Espinosa-Torres, Ana Karina Cuentas-Gallegos, Miguel Robles, and Jesús Muñiz. Understanding bond formation and its impact on the capacitive properties of siw12 polyoxometalates adsorbed on functionalized carbon nanotubes. *Carbon*, 130:623 – 635, 2018.
- [92] Karolina Z. Milowska, Mahdi Ghorbani-Asl, Marek Burda, Lidia Wolanicka, Nordin Ćatić, Paul D. Bristowe, and Krzysztof K. K. Koziol. Breaking the electrical barrier between copper and carbon nanotubes. *Nanoscale*, 9:8458–8469, 2017.
- [93] W Liu, B Schuler, Y Xu, N Moll, G Meyer, L Gross, and A Tkatchenko. Identical binding energies and work functions for distinct adsorption structures: Olympicenes on the Cu(111) surface. *Phys. Chem. Lett.*, 7:1022–1027, 2016.
- [94] C Burker, N Ferri, A Tkatchenko, A Gerlach, J Niederhausen, T Hosokai, S Duhm, J Zegenhagen, N Koch, and F Schreiber. Exploring the bonding of large hydrocarbons on noble metals: Diindoperylene on Cu(111), Ag(111), and Au(111). *Phys. Rev. B*, page 165443, 2013.
- [95] Xiang-Jian Kong, Yan-Ping Ren, Pei-Qing Zheng, Yu-Xiang Long, La-Sheng Long, Rong-Bin Huang, and Lan-Sun Zheng. Construction of Polyoxometalates-Based Coordination Polymers through Direct Incorporation between Polyoxometalates and the Voids in a 2D Network. *Inorganic Chemistry*, 45(26):10702–10711, 2006.
- [96] A Karina Cuentas-Gallegos, R Martínez-Rosales, M E Rincón, G A Hirata, and G Orozco. Design of hybrid materials based on carbon nanotubes and polyoxometalates. *Optical Materials*, 29(1):126–133, 2006.
- [97] K Momma and F Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44:1272–1276, 2011.
- [98] J Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81:511–519, 1984.
- [99] L. M. Mejía-Mendoza, M. Valdez-Gonzalez, Jesús Muñiz, U. Santiago, A. K. Cuentas-Gallegos, and M. Robles. A theoretical approach to the nanoporous phase diagram of carbon. *Carbon*, 120:233–243, 2017.
- [100] Catherine E. Brewer, Victoria J. Chuang, Caroline A. Masiello, Helge Gonnermann, Xiaodong Gao, Brandon Dugan, Laura E. Driver, Pietro Panzacchi, Kyriacos Zygourakis, and Christian A. Davies. New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy*, 66:176 – 185, 2014.

- 
- [101] Amir H. Farmahini and Suresh K. Bhatia. Effect of structural anisotropy and pore-network accessibility on fluid transport in nanoporous Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> carbide-derived carbon. *Carbon*, 103:16 – 27, 2016.
- [102] B. O’Malley, I. Snook, and D. McCulloch. Reverse Monte Carlo analysis of the structure of glassy carbon using electron-microscopy data. *Phys. Rev. B*, 57:14148–14157, 1998.
- [103] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [104] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der Waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92:246401, 2004.
- [105] N. Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [106] Francisco Méndez and José L Gázquez. Chemical Reactivity of Enolate Ions: The Local Hard and Soft Acids and Bases Principle Viewpoint. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:9298–9301, 1994.
- [107] Thomas F. Willems, Chris H. Rycroft, Michael Kazi, Juan C. Meza, and Maciej Haranczyk. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 149(1):134 – 141, 2012.
- [108] J. Robertson and E. P. O’Reilly. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 35:2946–2957, Feb 1987.
- [109] Bishal Bhattarai and D. A. Drabold. Amorphous carbon at low densities: An ab initio study. *Carbon*, 115:532–538, 2017.
- [110] María J. López, Iván Cabria, and Julio A. Alonso. Simulated porosity and electronic structure of nanoporous carbons. *J. Chem. Phys.*, 135(10):104706, 2011.
- [111] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [112] Hubert Valencia, Adrià Gil, and Gilles Frapper. Trends in the adsorption of 3d transition metal atoms onto graphene and nanotube surfaces: A dft study and molecular orbital analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(33):14141–14153, 2010.

- 
- [113] V. Zólyomi, Á Rusznyák, J. Kürti, and C. J. Lambert. First Principles Study of the Binding of 4d and 5d Transition Metals to Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(43):18548–18552, nov 2010.
- [114] Kengo Nakada and Akira Ishii. *Graphene Simulation*, chapter DFT Calculation for Adatom Adsorption on Graphene. InTech, 2011.
- [115] Pavel Castro-Villarreal and R. Ruiz-Sánchez. Pseudomagnetic field in curved graphene. *Phys. Rev. B*, 95:125432, Mar 2017.