

DETERMINACIÓN POR PRIMEROS PRINCIPIOS DE LA CAPACITANCIA CUÁNTICA DE
NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO

Jesús Alberto Garcés Castro

Trabajo de Grado para optar al título de Físico

Director

David Alejandro Miranda Mercado

Doctorado en Química Aplicada

Codirector

Andrés Camilo García Castro

Doctorado en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

Dedicado a mi familia, por su incondicional apoyo e infinito amor.

Agradecimientos

En primera instancia, agradezco a Dios por permitirme vivir, crecer y hacer todo lo que puedo hacer hoy. Agradezco a Dios por ponerme en una familia que siempre supo amarme; agradezco a Dios por colocarme junto a personas tan reales. Agradezco a mi familia por ser mi sostén, por nunca dejarme, por criarme de la forma en que lo hicieron; gracias a ello, hoy soy la persona que soy. No hay momento en que deje de sentirme orgulloso por quien es mi familia. Agradezco a mis amigos por acompañarme y crecer junto a mí; la vida no habría sido igual de llevadera de no haber estado junto a ustedes. Gran parte de esas charlas y preguntas sirvieron como combustible en mi desarrollo personal. Agradezco a mi jardín de claveles, el cual amo con mi alma. Sin ella, no podría haber sido posible muchas cosas; desde el nacimiento de este proyecto de investigación, ella ha estado allí, ha sido soporte, confidente y compañera durante todo este proceso.

Agradezco a mis directores por guiarme con paciencia y nutrirme con su vasta experiencia. Gracias a ellos, he podido hacer cosas que creí que nunca sería capaz de hacer; agradezco tanta inclusión, cercanía y comprensión. Al mismo tiempo, agradezco a todos mis compañeros del grupo de investigación CIMBIOS; ellos aportaron en gran medida a la realización de este proyecto. Sus apreciaciones, comentarios, discusiones e ideas se ven reflejados en este trabajo. Agradezco también a todos y cada uno de los profesores que me acompañaron en mi pregrado. De todos ellos aprendí algo; aprendí cómo quiero y cómo no quiero ser. Todos aportaron a mi formación integral como físico. Por último, agradezco a mi alma máter, la Universidad Industrial de Santander, por recibirme y hacerme siempre sentir en casa, por convertir a un adolescente en un adulto.

Tabla de Contenido

Introducción	15
1. Marco Teórico	21
1.1. DFT (<i>Density Functional Theory</i>)	21
1.1.1. Aproximaciones de DFT	22
1.1.1.1. LSDA	24
1.1.1.2. GGAs	24
1.1.2. Métodos <i>ab-initio</i>	24
1.1.3. Pseudopotenciales	25
1.1.4. Relajación estructural	26
1.2. Capacitancia cuántica	29
1.3. Teoría moderna de la polarización	31
1.4. DFPT (<i>Density functional perturbation theory</i>)	35
1.4.1. DFPT	35
2. Obtención de la C_Q desde DOS en un cristal de Anatasa	39
2.1. Metodología	39
2.1.1. Relajación estructural	40
2.1.2. Cálculos auto-consistentes	41

2.1.3. Obtención de la densidad de estados	42
2.1.4. Obtención de la capacitancia cuántica	42
2.2. Resultados	43
2.2.1. Relajación estructural	43
2.2.2. Cálculos auto-consistentes	44
2.2.3. Densidad de estados, DOS	44
2.2.4. Capacitancia cuántica	46
3. Obtención de la C_Q desde DFPT en un cristal de Anatasa	47
3.1. Cálculos auto-consistentes	48
3.2. Obtención de la polarización y propiedades derivadas	48
3.2.1. Obtención de la polarización	49
3.2.2. Obtención de las propiedades derivadas	49
3.2.2.1. Permitividad relativa.	49
3.2.2.2. Susceptibilidad eléctrica:	49
3.2.3. Obtención de la capacitancia cuántica	50
3.3. Resultados	52
3.3.1. Obtención de la polarización y propiedades derivadas	52
3.3.2. Obtención de la capacitancia cuántica	53
3.4. Comparación con los resultados del enfoque anterior	56
4. Obtención de la C_Q en un nanotubo de Dióxido de titanio	57

4.1. Metodología	57
4.1.1. Construcción de un nanotubo de dióxido de titanio	58
4.1.1.1. Nanotubo de seis capas	60
4.1.1.2. Nanotubo de siete capas	60
4.1.1.3. Nanotubo de ocho capas	61
4.1.2. Obtención de la capacitancia cuántica a partir de la DOS	61
4.1.2.1. Cálculos auto-consistentes	62
4.1.2.2. Obtención de la densidad de estados	63
4.1.2.3. Obtención de la capacitancia cuántica	64
4.2. Resultados	64
4.2.1. Nanotubo de seis capas	64
4.2.1.1. Cálculos auto-consistentes	64
4.2.1.2. Densidad de estados, DOS	65
4.2.1.3. Capacitancia cuántica	65
4.2.2. Nanotubo de siete capas	68
4.2.2.1. Cálculos auto-consistentes	68
4.2.2.2. Densidad de estados, DOS	68
4.2.2.3. Capacitancia cuántica	69
4.2.3. Nanotubo de ocho capas	70
4.2.3.1. Cálculos auto-consistentes	70
4.2.3.2. Densidad de estados, DOS	70

4.2.3.3. Capacitancia cuántica	72
4.3. Comparación con resultados experimentales	73
5. Conclusiones	76
Referencias Bibliográficas	77
Apéndices	92

Lista de Figuras

Figura 1.	Representación simple de un capacitor.	15
Figura 2.	Capacitancia total en un sistema de baja dimensionalidad	17
Figura 3.	Representación esquemática de ab-initio Methods. Adaptado de (Martin, 2020; Giustino, 2014)	37
Figura 4.	Representación esquemática de una relajación estructural, adaptado de (Giustino, 2014).	38
Figura 5.	Estructura de un cristal de Anatasa.	40
Figura 6.	Densidad de carga de un cristal de anatasa luego de una serie de cálculos auto-consistentes.	44
Figura 7.	Densidad de estados de un cristal de Anatasa.	45
Figura 8.	Densidad de estados total y <i>Energy Gap</i> para un cristal de Anatasa.	46
Figura 9.	Capacitancia cuántica en función del potencial electrostático externo de un cristal de anatasa.	47
Figura 10.	Capacitancia cuántica en función del potencial electrostático en un cristal de anatasa mediante respuesta lineal.	54
Figura 11.	Derivada numérica de la capacitancia cuántica obtenida a partir de respuesta lineal.	55

Figura 12.	Comparación entre los acercamientos usados para obtener la capacitancia cuántica.	57
Figura 13.	Celda unitaria de una capa de anatasa en el plano (101)	60
Figura 14.	Vista frontal del nanotubo de seis capas.	61
Figura 15.	Vista frontal del nanotubo de siete capas.	62
Figura 16.	Vista frontal del nanotubo de ocho capas.	63
Figura 17.	Vista frontal Densidad de carga nanotubo de 6 capas.	65
Figura 18.	Densidad de estados de un nanotubo de 6 capas.	66
Figura 19.	Densidad de estados total y <i>Energy Gap</i> para un nanotubo de 6 capas.	66
Figura 20.	Capacitancia cuántica en función del potencial electrostático externo de un nanotubo de 6 capas.	67
Figura 21.	Vista frontal Densidad de carga nanotubo de 7 capas.	68
Figura 22.	Densidad de estados de un nanotubo de 7 capas.	69
Figura 23.	Capacitancia cuántica en función del potencial electrostático externo de un nanotubo de 7 capas.	70
Figura 24.	Vista frontal Densidad de carga nanotubo de 8 capas.	71
Figura 25.	Densidad de estados de un nanotubo de 8 capas.	71
Figura 26.	Capacitancia cuántica en función del potencial electrostático externo de un nanotubo de 8 capas.	72
Figura 27.	Medida experimental de capacitancia cuántica en nanotubos de dióxido de titanio.	73

Figura 28. Ajuste de datos experimentales a datos teóricos del nanotubo de 8 capas. 75

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Teoría de perturbaciones	92
Apéndice B. Correcciones de energía y vectores de estado	95

Resumen

Título: DETERMINACIÓN POR PRIMEROS PRINCIPIOS DE LA CAPACITANCIA CUÁNTICA DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO *

Autor: Jesús Alberto Garcés Castro **

Palabras Clave: Capacitancia cuántica, dióxido de titanio, nanotubos, primeros principios, teoría del funcional de la densidad, VASP, DFPT, simulaciones computacionales, teoría moderna de la polarización.

Descripción: En este estudio se determinó la capacitancia cuántica mediante primeros principios en un cristal de dióxido de titanio en fase anatasa y en diversos modelos de nanotubos del mismo material. Los nanotubos fueron seleccionados por su relevancia en aplicaciones tecnológicas y por su caracterización previa por el grupo de investigación **CIMBIOS**. Para el análisis se empleó la teoría del funcional de la densidad (**DFT**) como marco teórico. Las simulaciones se realizaron con el software **VASP**, utilizando diferentes fuentes cristalográficas para modelar el cristal base y construir los nanotubos. Se revisaron estudios recientes sobre la determinación de la capacitancia cuántica en otros sistemas, adoptando y adaptando los métodos propuestos en la literatura.

Debido a que la capacitancia cuántica es aún un fenómeno en exploración, con resultados experimentales que carecen de una explicación teórica completa, se emplearon dos enfoques. El primero, bien establecido, se basa en la relación entre la densidad de estados y la capacitancia. El segundo, desarrollado en este trabajo, se apoya en la teoría moderna de la polarización para estimar la capacitancia, aportando una metodología novedosa. Los resultados obtenidos a través de ambos métodos muestran buena concordancia con datos experimentales previos, lo que refuerza la validez de los modelos y plantea nuevas oportunidades para el diseño de dispositivos basados en nanotubos de TiO_2 .

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física Director: David Alejandro Miranda Mercado, Ph.D. Co-director: Andrés Camilo García Castro, Ph.D

Abstract

Title: First-principles determination of the quantum capacitance in titanium oxide nanotubes

Author: Jesús Alberto Garcés Castro *

Key words: Quantum capacitance, titanium dioxide, nanotubes, first principles, density functional theory, VASP, DFPT, computational simulations, modern theory of polarization.

Description: In this study, the quantum capacitance was determined from first principles in a titanium dioxide crystal in the anatase phase and in various models of nanotubes made from the same material. The nanotubes were selected due to their relevance in technological applications and their prior characterization by the research group **CIMBIOS**. Density Functional Theory (**DFT**) was used as the theoretical framework for the analysis.

Simulations were performed using the **VASP** software, employing different crystallographic sources to model the base crystal and construct the nanotube structures. Recent studies on quantum capacitance in other systems were reviewed, and the methods proposed in the literature were adopted and adapted.

Given that quantum capacitance is still an emerging phenomenon, with experimental results lacking a complete theoretical explanation, two approaches were employed. The first, well-established, is based on the relationship between the density of states and capacitance. The second, developed in this work, relies on the modern theory of polarization to estimate capacitance, providing a novel methodology.

The results obtained from both methods show good agreement with previous experimental data, reinforcing the validity of the models and opening new opportunities for the design of devices based on TiO₂ nanotubes.

* Faculty of Sciences. Physics School. Director: David Alejandro Miranda Mercado, Ph.D. Co-director: Andrés Camilo García Castro, Ph.D

Introducción

La capacitancia se puede entender como la propiedad que tiene un sistema o material para almacenar energía a una diferencia de potencial determinada (Bisquert, 2014); un capacitor es un dispositivo que almacena energía de esta forma, una representación simple de un capacitor se puede ver en la figura 1. Según la teoría electromagnética clásica, la capacitancia es una propiedad física puramente geométrica (Griffiths, 2023) y es inversamente proporcional al espesor de un dieléctrico entre dos placas metálicas; por lo tanto, mientras menor sea el espesor del dieléctrico, la capacitancia será mayor y si el espesor tiende a cero, la capacitancia geométrica tiende a infinito. Sin embargo, en la investigación de la capacitancia en sistemas de escala mesoscópica se ha demostrado que esto no es lo que ocurre en todas las ocasiones, como muestra, por citar un ejemplo, Boesch et al (Boesch et al., 2008) para películas delgadas de SrTiO_3 , donde la capacitancia no es una función del espesor de la película.

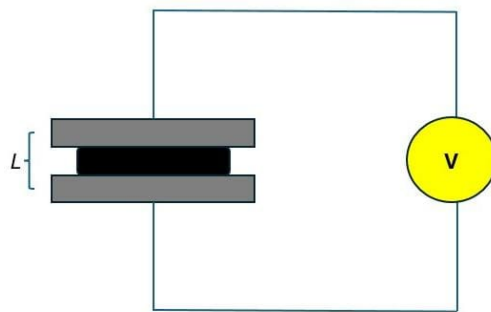


Figura 1. Representación simple de un capacitor.

El primer indicio de que la capacitancia no se limita a ser una propiedad puramente geomé-

trica, que puede estar influenciada por una contribución de una capacitancia adicional en serie, así como por la densidad de estados, data de una investigación de 1961, realizada por Mead (Mead, 1961). Sin embargo, no fue hasta 1988, con la publicación del artículo «*Quantum capacitance devices*» por Luryi (Luryi, 1988), cuando se introdujo el concepto de capacitancia cuántica en la literatura. Luryi mostró que la capacitancia cuántica corresponde con la capacitancia adicional en serie con la capacitancia geométrica y es el resultado de los fenómenos cuánticos del capacitor. Distintos desarrollos teóricos han evidenciado a la capacitancia cuántica como una propiedad física dependiente de la densidad de estados y del potencial químico del sistema a estudiar (Smith et al., 1985; Buttiker, 1993; Bueno, 2018b; John et al., 2004), estas propiedades de las que depende la contribución cuántica de la capacitancia no son consideradas en la noción clásica, explicando en última medida la discrepancia entre las predicciones de la teoría electromagnética y mediciones experimentales (Hanlummyuang and Sharma, 2014).

La capacitancia es una propiedad que cobra gran importancia en sistemas de baja dimensionalidad, sistemas que gracias a sus propiedades electrónicas, electroquímicas y mecánicas tienen grandes aplicaciones como lo son dispositivos de almacenamiento de energía renovables (Balducci et al., 2007; Brownson et al., 2011), mecanismos de transporte de carga (Purewal et al., 2007; Javey et al., 2004; Banerjee et al., 2009) y aplicaciones de sensores (Schroeder et al., 2018; Li et al., 2003; Corzo et al., 2021; Bertel et al., 2024), donde la capacitancia cuántica es el término predominante en la capacitancia total (Xu et al., 2020), la capacitancia total en sistemas de baja dimensionalidad suele presentarse como una combinación en serie de dos términos capacitivos (ver

figura 2), C_Q , un término asociado a la capacitancia cuántica y C_e , un término asociado a la capacitancia geométrica. Las aplicaciones antes mencionadas han hecho que el estudio de la capacitancia cuántica en sistemas de baja dimensionalidad sea un tema de interés transversal en distintas ramas de la ciencia y la tecnología, desde la nanotecnología, pasando por la electroquímica hasta la ciencia de materiales. La investigación de la capacitancia en sistemas de baja dimensionalidad se ha desarrollado tanto de forma experimental (Zhang et al., 2012; Shi et al., 2014; Bezryadin et al., 1998; Dröscher et al., 2010) como teórica (Wang et al., 1998; Paek et al., 2012; Ma and Jena, 2015; Yang et al., 2015; Miranda and Bueno, 2016, 2019), los métodos teóricos son abordados, en su mayoría, desde la perspectiva de primeros principios (*ab-initio methods*) (Pokluda et al., 2015); estos métodos tienen como principal base teórica la teoría del funcional de la densidad, DFT (*Density functional theory*) (Giustino, 2014).

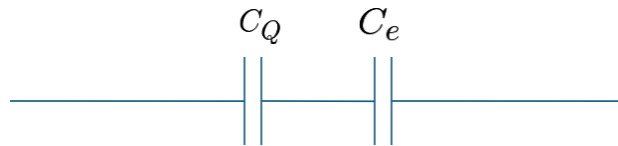


Figura 2. Capacitancia total en un sistema de baja dimensionalidad

Por lo general, la metodología utilizada en investigaciones de primeros principios consiste en obtener la densidad de estados del material a estudiar y por medio de la ecuación (1), ver detalles en (John et al., 2004), se obtiene la capacitancia cuántica de este.

$$C_Q = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} D(E) F_T(E - e\phi_G) dE \quad (1)$$

Aunque el estudio de estos sistemas con el enfoque teórico antes mencionado ha tenido resultados satisfactorios, hay resultados que esta no puede explicar, uno de los más interesantes son las capacitancias cuánticas negativas (Liu et al., 2012; Latessa et al., 2005). La comprensión del porqué se observan capacitancias cuánticas negativas permitiría mejorar la capacitancia de sistemas de baja dimensionalidad. Un acercamiento teórico a la explicación de este fenómeno se da por medio de la teoría moderna de la polarización (Vanderbilt, 2018; Resta and Vanderbilt, 2007; Stengel et al., 2009b), realizando cálculos de primeros principios donde se incluye la teoría antes mencionada en capacitores basados en BaTiO_3 y PbTiO_3 se obtuvieron capacitancias negativas, por lo que la polarización es una propiedad fundamental en el cálculo de propiedades electrónicas de distintas estructuras (Stengel et al., 2009a), por tanto, es fundamental también en la obtención de la capacitancia cuántica de sistemas de baja dimensionalidad.

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material que presenta tres fases cristalinas principales: Brookita, Anatasa y Rutilo. El dióxido de titanio es un material de gran abundancia en el planeta, debido a esto encuentra muchas aplicaciones en distintos sectores de la sociedad. El TiO_2 es un semiconductor tipo n (Maimone et al., 2015), por lo que sus propiedades electrónicas son de gran interés científico y tecnológico. Recientemente, el dióxido de titanio se ha mostrado como un material con aplicaciones interesantes a sistemas de baja dimensionalidad para dispositivos de memoria (Kim et al., 2013) y supercapacitores (Fukuhara et al., 2016), Un supercapacitor se puede entender como un dispositivo de almacenamiento de energía que se caracteriza por una alta densidad energética, gran eficiencia, y valores de capacitancia varios órdenes de magnitud superiores a los

de los capacitores convencionales (Karthikeyan et al., 2021; Zhang et al., 2018). Los nanotubos de dióxido de titanio poseen una amplia gama de aplicaciones, destacando especialmente en el almacenamiento de energía (Han et al., 2018) y en aplicaciones biomédicas (Bertel et al., 2021; Oliveira et al., 2017), entre otras áreas¹. La optimización del uso de TiO₂ en estas aplicaciones se logra mediante la caracterización de sus propiedades físicas. Una de las más estudiadas es la capacitancia, especialmente relevante en la aplicación de esta nanoestructura en supercondensadores (Salari et al., 2011a; Xie et al., 2013; Al-Thabaiti et al., 2014; Zhang et al., 2011). En este contexto, la capacitancia en esta estructura suele ser dominada por la **capacitancia cuántica**. Aunque los estudios teóricos tienden a centrarse en la dependencia de esta propiedad con la densidad de estados, es importante señalar que la influencia de la polarización, una propiedad fundamental en el cálculo de propiedades electrónicas, no suele ser analizada en estos estudios. Con lo expuesto anteriormente como principal motivación, se realizará un estudio de la capacitancia cuántica de un nanotubo de dióxido de titanio desde primeros principios, donde se incluya la teoría moderna de la polarización en la obtención de la capacitancia y se contrasten los resultados de este acercamiento con estudios donde esta teoría no es incluida. Este estudio será realizado en primera instancia para la estructura cristalina de TiO₂ en su fase Anatasa, dado que esta fase es la que muestra mayor presencia en los nanotubos de dióxido de titanio (Wang et al., 2002). Luego de desarrollar métodos que permitan la obtención de la capacitancia cuántica a partir de primeros principios sin incluir e incluyendo la teoría moderna de la polarización, se buscará extrapolar estos métodos a un nanotubo

¹ Para una visión más detallada de sus aplicaciones, consultar el artículo de Lee et al (Lee et al., 2014).

de TiO₂.

1. Marco Teórico

1.1. DFT (*Density Functional Theory*)

El DFT es una teoría que permite estudiar sistemas cuánticos de N cuerpos, esta permite entender y predecir desde primeros principios de mecánica cuántica propiedades electrónicas de materiales como semiconductores y metales. (Giustino, 2014), el DFT parte de los teoremas de Hohenberg-Kohn para iniciar su planteamiento. Los teoremas de Hohenberg-Kohn (Martin, 2020) establecen que la energía en el estado base de un material es funcional únicamente de la densidad electrónica, lo que permite escribir la energía del estado base como:

$$E = \mathcal{F}[n],$$

la densidad electrónica de un sistema mecánico-cuántico se escribe como:

$$n(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2,$$

donde $\Psi(\mathbf{r})$ es la función de onda del sistema.

Sin embargo, como hallar este funcional y la forma que tiene no están establecidos en el teorema de Hohenberg-Kohn. La propuesta de Kohn-Sham para encontrar una forma de este funcional consiste en tomar el sistema de N electrones como un sistema equivalente de N electrones

independientes ², donde se tiene un término de intercambio-correlación que toma en cuenta todas las interacciones despreciadas al asumir esta aproximación. La energía, según el planteamiento de Kohn-Sham, toma la siguiente forma:

$$\mathcal{F}[n] = \int n(\mathbf{r})V_n(\nabla)d\mathbf{r} - \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r})\frac{\nabla^2}{2}\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n], \quad (2)$$

la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ mostrada en la ecuación (2) tiene la forma de:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3)$$

1.1.1. Aproximaciones de DFT. El planteamiento de Kohn-Sham simplifica considerablemente el problema; sin embargo, la forma de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, la energía total del sistema $E[n]$ y la energía de intercambio-correlación $E_{xc}[n]$ sigue siendo desconocida. Es aquí donde el principio variacional de Hohenberg-Kohn (Hohenberg and Kohn, 1964) toma relevancia, este principio establece que, la densidad electrónica del estado base n_0 es aquella que minimiza la energía total del sistema. Con base en este principio se llega a una expresión que permite obtener las funciones de onda $\phi_i(\mathbf{r})$, como se muestra en la ecuación (3) el conocer las funciones de onda

² Bajo esta aproximación en el vector de estado del sistema $|\Psi\rangle$ es visto como un producto de N Vectores de estado $|\phi\rangle_i$ asociados a cada electrón. Los electrones están bajo la acción de un campo electrostático medio con densidad de carga $n(\mathbf{r})$.

asociadas a los N electrones permite conocer la densidad electrónica del sistema $n(\mathbf{r})$. El conjunto de ecuaciones que satisfacen esta expresión son conocidas como las ecuaciones de Kohn-Sham, la forma de esta expresión es:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Esta expresión es una ecuación de autovalores para las funciones de onda $\phi_i(\mathbf{r})$, en esta V_n hace referencia al potencial del núcleo atómico sobre los electrones. V_H hace referencia al potencial electrostático entre los electrones y V_{xc} hace referencia al potencial de intercambio-correlación. El resolver esta ecuación de autovalores, además de determinar la densidad electrónica del sistema, determina la energía total del sistema por medio de la ecuación (2). Hasta este punto sigue habiendo un obstáculo en la solución de la ecuación (4) y este es el potencial de intercambio-correlación $V_{xc}(\mathbf{r})$, la forma explícita de este es:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})},$$

como ya se especificó antes, la forma de este funcional tampoco es conocida, por lo tanto, la forma como se soluciona este problema es reduciendo este funcional a funcionales aproximados, los funcionales mayormente utilizados son aquellos dados por las aproximaciones:

- LSDA(*Local Spin Density approximation*)
- GGAs(*Generalized-gradient approximations*)

1.1.1.1. LSDA. La forma que toma el funcional de la energía de intercambio-correlación en esta aproximación es de la forma:

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})), \quad (5)$$

en la ecuación (5), ϵ_{xc}^{hom} representa la densidad de energía de intercambio-correlación de un gas de electrones homogéneo.

1.1.1.2. GGAs. La forma que toma el funcional de la energía de intercambio-correlación en esta aproximación es de la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) f(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|), \quad (6)$$

en la ecuación (6), f representa una densidad de energía que depende no solo del valor de la densidad³ en cada punto sino también de la magnitud del gradiente de esta. Tres aproximaciones GGA ampliamente usadas en la obtención de propiedades electrónicas desde primeros principios son PBE (Perdew et al., 1996), PW91 (Perdew and Wang, 1992) y PBEsol (Perdew et al., 2008).

1.1.2. Métodos *ab-initio*. Los métodos *ab-initio* son enfoques iterativos para resolver la ecuación (4), que representa las ecuaciones de Kohn-Sham. También se les conoce como

³ en las ecuaciones (5) y (6) se usa la notación de n^\uparrow y n^\downarrow para representar las densidades, esto hace referencia a las densidades electrónicas asociadas a cada estado del espín de los electrones del sistema, estas densidades se relacionan por medio de la expresión $n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r})$, donde $n(\mathbf{r})$ representa la densidad electrónica trabajada con anterioridad.

cálculos auto-consistentes. El procedimiento general de estos métodos se ilustra en la figura 3. En esta representación, se observa que los métodos auto-consistentes parten de una estimación inicial de la densidad electrónica del sistema bajo estudio. Esta estimación permite calcular el potencial total del sistema, lo que a su vez facilita la determinación de las funciones de onda asociadas a cada electrón $\phi_i(\mathbf{r})$. Utilizando estas funciones de onda, se puede calcular la densidad electrónica del sistema mediante la ecuación (3). Si la densidad de estados obtenida a partir de las funciones de onda coincide con la densidad estimada inicialmente, la iteración concluye y se calcula las propiedades físicas de interés del sistema. Sin embargo, si las densidades no coinciden, se utiliza la densidad calculada a partir de las funciones de onda como nueva estimación inicial, reiniciando así el ciclo. Es en este punto donde el término **auto-consistente** cobra sentido, ya que el objetivo de estos métodos es, a partir de una estimación inicial de la densidad electrónica, encontrar la verdadera densidad electrónica del sistema en estudio. Para obtener más información sobre estos métodos, se puede consultar el Apéndice C de Giustino (Giustino, 2014), la parte IV de Martin (Martin, 2020), así como el artículo de Kresse et al (Kresse and Furthmüller, 1996b).

1.1.3. Pseudopotenciales. Los **pseudopotenciales** pueden comprenderse como una construcción teórica para simplificar el potencial asociado a la interacción núcleo-electrón en ***ab-initio Methods***. Estos potenciales aproximados permiten representar la densidad electrónica de los electrones internos de un elemento como un potencial suavizado sin perder precisión en la densidad electrónica del elemento, la principal ventaja de estos es la capacidad de aligerar la carga computacional (Sholl and Steckel, 2022).

Estos pseudopotenciales se fundamentan en la observación empírica de que los electrones

que participan en los enlaces químicos son los electrones débilmente ligados al núcleo, es decir, los **electrones de valencia**, lo que sugiere que en la obtención de propiedades desde primeros principios en sistemas de N átomos los electrones que muestran los cambios más relevantes al dejar de estar aislados son los electrones de valencia. Esto permite inferir que el pseudopotencial de los electrones internos es constante, ya sea al considerando el elemento de forma aislada o conjunta con otros elementos.

Los pseudopotenciales implementados con mayor frecuencia en software de cálculo de primeros principios son los *Projector augmented wave* (PAW) (Blöchl, 1994) y *Ultrasoft pseudopotentials* (USSP) (Vanderbilt, 1990); una introducción a la teoría formal de estos pseudopotenciales puede revisarse a mayor profundidad en el capítulo 11 de Martin (Martin, 2020) y en el artículo desarrollado por Kresse et al (Kresse and Joubert, 1999).

1.1.4. Relajación estructural. La relajación de una estructura es fundamental para obtener propiedades físicas realistas y precisas mediante DFT. Este proceso ajusta las posiciones de los átomos para minimizar las fuerzas que actúan sobre ellos, lo que permite encontrar la estructura de equilibrio. En esta configuración, las fuerzas totales que actúan sobre cada núcleo se anulan. La estructura de equilibrio es un excelente punto de partida para realizar cálculos auto-consistentes, ya que en estos la posición de los átomos se mantiene fija. Si se comienza desde una configuración diferente a la de equilibrio, no se puede garantizar que las propiedades obtenidas representen con precisión el sistema en estudio.

La relajación estructural parte del Teorema de Hellman-Feynman (Feynman, 1939), este relaciona el cambio en la energía en el sistema con respecto a algún parámetro con el valor esperado

del cambio en el hamiltoniano con respecto a este mismo parámetro (ver ecuación (7)). El resultado más importante de este teorema está en que una vez la distribución espacial de los electrones ha sido determinada, todas las fuerzas del sistema pueden ser calculadas usando la teoría electromagnética clásica.

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle \Psi | \frac{d\hat{H}}{d\lambda} | \Psi \rangle, \quad (7)$$

Por medio de este teorema es posible calcular la fuerza total de los núcleos por medio de la siguiente expresión⁴:

$$\mathbf{F}_I = Z_I \left[\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} - \sum_{J \neq I} Z_J \frac{\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I|^3} \right], \quad (8)$$

En la ecuación (8) se puede apreciar como la fuerza total de los núcleos solo depende de la densidad de carga de los electrones, además de las posiciones de los electrones y núcleos del sistema. Habiendo definido la fuerza total del sistema, surge la pregunta de, ¿Cómo hallar la estructura de equilibrio teniendo la fuerza del sistema?, la respuesta está en encontrar el mínimo de la energía potencial de este. La justificación de la anterior afirmación está en que la fuerza del sistema y la energía potencial están relacionados por medio de la siguiente expresión:

$$\mathbf{F}_I = -\nabla U,$$

⁴ Para una deducción completa de esta formula revisar el capitulo 4.3 y 4.4 de (Giustino, 2014).

Por lo tanto, un mínimo en la energía del sistema conlleva que las fuerzas entre átomos en él sea 0, esta es la condición de las estructuras de equilibrio. La forma como es hallado este mínimo es por medio de *damped molecular dynamics*⁵, este consiste en que el sistema encuentre el equilibrio agregando un término que disipe energía en la ecuación anterior, esto se logra introduciendo un parámetro de fricción.

El parámetro de fricción modifica la forma de la fuerza haciendo que tome la siguiente forma:

$$\mathbf{F}_I = -\nabla U - b \frac{d\mathbf{R}_I}{dt},$$

donde b es el coeficiente de fricción, la ecuación anterior surge de recordar que la fricción es una fuerza proporcional a la velocidad del objeto a estudiar; recordando también la segunda ley de Newton ($\mathbf{F}_I = m\mathbf{a}_I$) se puede llegar a que:

$$\frac{d^2\mathbf{R}_I}{dt^2} = -\nabla U - b \frac{d\mathbf{R}_I}{dt}. \quad (9)$$

Resolviendo esta ecuación diferencial es posible obtener las posiciones de los núcleos atómicos. La forma como se resuelven estas ecuaciones diferenciales en la práctica es por medio del

⁵ Para más información sobre este método revisar Car-Parinello (Car and Parrinello, 1985) y Bitzek (Bitzek et al., 2006).

algoritmo de Verlet (Verlet, 1967), este consiste en discretizar las ecuaciones de Newton por medio de diferencias finitas, escribiendo las posiciones atómicas en función de posiciones atómicas anterior y la fuerza en esas posiciones.

De esta forma la relajación estructural puede entenderse de manera simple como, un proceso en el que se ajustan las posiciones nucleares del sistema a estudiar de forma que las fuerzas sobre estos se anule, calculando las densidades electrónicas y la energía del sistema para obtener las fuerzas de los núcleos por medio de la ecuación (8), luego se resuelve la ecuación (9) por medio del algoritmo de Verlet. Todo este proceso puede verse resumido en la figura 4.

1.2. Capacitancia cuántica

La capacitancia cuántica se puede definir como la capacidad intrínseca que tiene un sistema para almacenar energía a una diferencia de potencial determinada. de forma distinta a la capacitancia clásica, la capacitancia cuántica depende de la densidad de estados (**DOS**) (Bueno, 2018a) y el potencial químico (Bueno, 2018b) del sistema a estudiar. Esta se define de forma general como:

$$C_Q = \frac{d\sigma}{d\varphi}, \quad (10)$$

en la ecuación (10) σ hace referencia a la densidad de carga superficial del sistema, mientras que φ es el potencial electrostático local. Una manera sencilla de mostrar la dependencia de la capacitancia cuántica respecto a la densidad de estados es considerando la capacitancia cuántica

c_Q ⁶ en un sistema mesoscópico por medio de la expresión:

$$c_Q = \frac{dq}{d\varphi}, \quad (11)$$

en la expresión anterior la carga del sistema puede expresarse como $q = Ne$, donde N es el número de partículas cargadas del sistema y e es la carga eléctrica del electrón; el potencial electrostático local por definición es la energía por unidad de carga, de forma que este puede ser escrito como $\varphi = E/e$. Con esto en cuenta ecuación (27) puede reescribirse como:

$$c_Q = e^2 \frac{dN}{dE}, \quad (12)$$

la derivada de la ecuación (12) es la definición de densidad de estados $D(E)$ (Kittel and McEuen, 2018) de un sistema. De esta forma se evidencia la dependencia de la densidad de estados en la capacitancia cuántica desde la definición de esta. Una definición que permite observar la dependencia de la capacitancia cuántica y del potencial químico viene de considerar la densidad de carga de portadores en las bandas como:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} D(E) f(E - \bar{\mu}) dE, \quad (13)$$

⁶ la única diferencia entre C_Q y c_Q es que la primera es la capacitancia por unidad de área, mientras que la segunda es la capacitancia de un sistema.

en la ecuación (13) $\bar{\mu}$ representa el potencial electroquímico⁷ del sistema, este puede ser visto como la suma dos contribuciones, una contribución del potencial químico y otra del potencial electrostático local; reemplazando esta expresión para la densidad de carga en la ecuación (10) y derivando respecto al potencial electroquímico, se obtiene la expresión para la capacitancia cuántica mostrada en la ecuación (1).

1.3. Teoría moderna de la polarización

La polarización es definida desde la teoría electromagnética como el momento dipolar por unidad de volumen, la expresión general para esta en una celda cristalina es:

$$\mathbf{P}_{dip} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{V_{cell}} \mathbf{r}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (14)$$

En la ecuación (14), V_{cell} representa el volumen de la celda, \mathbf{r} es el vector posición y $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad de carga⁸ de la celda. Consideremos entonces la aplicación de un débil campo eléctrico o magnético sobre un aislante, esto causará una corriente macroscópica en este, proporcional a la polarización, descrita por la expresión:

$$\mathbf{J} = \frac{d\mathbf{P}}{dt}, \quad (15)$$

en la ecuación (15) \mathbf{J} representa la densidad de corriente macroscópica, por definición, es la

⁷ $\bar{\mu} = \mu + e\varphi$.

⁸ Esta densidad de carga es totalmente clásica y se encuentra definida por medio de $-\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$.

densidad de corriente microscópica $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ promedio por celda unitaria. Con esto en cuenta veamos la forma que toma la polarización definida por la ecuación (14) en este caso,

$$\begin{aligned}\delta\mathbf{P}_{dip} &= \frac{1}{V_{cell}} \int_{V_{cell}} \mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\frac{\delta t}{V_{cell}} \int_{V_{cell}} \mathbf{r} (\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &= -\frac{\delta t}{V_{cell}} \left[\int_{V_{cell}} \mathbf{j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{S_{cell}} \mathbf{r} (\mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}) \right],\end{aligned}$$

en el desarrollo anterior se utilizó la ecuación de continuidad ($\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}$), esta relaciona la densidad electrónica con la densidad de corriente microscópica en el aislante, además de esto se usó una regla del producto para llegar a la expresión final; Esta última expresión puede escribirse como:

$$\delta\mathbf{P} = \delta\mathbf{P}_{dip} + \frac{\delta t}{V_{cell}} \int_{S_{cell}} \mathbf{r} (\mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}), \quad (16)$$

La ecuación (16) muestra que la polarización en un sistema no solo depende de la distribución electrónica en el volumen del material, sino también de la distribución electrónica en la superficie. Además, se evidencia cómo una descripción clásica de la polarización no explica todos los fenómenos observados a partir de esta.

Lo antes mencionado sienta la base para el desarrollo de lo que hoy se conoce como la teoría moderna de la polarización (Vanderbilt and King-Smith, 1993; King-Smith and Vanderbilt,

1993), una teoría que redefine la polarización a partir de primeros principios.

Por medio de la teoría moderna de la polarización, se puede encontrar que la polarización electrónica bajo una perturbación débil toma la forma de⁹:

$$\mathbf{P} = \frac{-e}{V_{cell}} \sum_j \frac{\bar{\phi}_j}{2\pi} \mathbf{a}_j, \quad (17)$$

en la ecuación anterior $\bar{\phi}_j$ representa la **Fase de Berry**¹⁰ de cada banda en dirección paralela a j promediada sobre la zona de Brillouin en las direcciones complementarias a j . La fase de Berry puede definirse como una fase que describe la evolución de un vector de estado sobre una trayectoria en un espacio geométrico, esta se puede definir de forma general como:

$$\phi = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} i \langle u_\lambda | \partial_\lambda u_\lambda \rangle d\lambda. \quad (18)$$

La polarización es una propiedad física asociada a propiedades eléctricas como la permitividad y la susceptibilidad, esta última se puede expresar en términos de la polarización como:

$$\chi_{\mu\nu} = \frac{\partial P_\mu}{\partial \epsilon_\nu}, \quad (19)$$

⁹ Para una descripción más detallada de los procedimientos y conceptos, revisar los capítulos 2.1, 2.3 y 4 de Vanderbilt (Vanderbilt, 2018).

¹⁰ Para una descripción más detallada, revisar el capítulo 3 de Vanderbilt (Vanderbilt, 2018) y el artículo de Xiao et al (Xiao et al., 2010).

en la ecuación (19) ε representa el campo eléctrico, mientras que $\chi_{\mu\nu}$ representa una componente del tensor susceptibilidad, este último es proporcional a la capacitancia del sistema¹¹, por lo tanto, la capacitancia cuántica de un sistema puede ser hallada a partir de la susceptibilidad por medio de la teoría moderna de la polarización.

La polarización en un sistema de N partículas pueden verse como:

$$\mathbf{P}_{tot} = \mathbf{P}_{ion} + \mathbf{P}_{elec},$$

donde \mathbf{P}_{ion} es la polarización iónica del sistema y \mathbf{P}_{elec} es la polarización electrónica. La polarización electrónica es la mostrada en la ecuación (17), la polarización iónica de un sistema se expresa como (Nakhmanson et al., 2005; Filip et al., 2019):

$$\mathbf{P}_{ion} = \frac{e}{V_{cell}} \sum_{\mu} Z_{\mu} \boldsymbol{\tau}_{\mu},$$

en la expresión anterior Z_{μ} hace referencia a las cargas dinámicas o cargas efectivas de Born de los iones, mientras que $\boldsymbol{\tau}_{\mu}$ hace referencia a la posición de los iones en la celda unitaria. Con esto en cuenta, la polarización total de un sistema de N partículas se puede expresar como:

¹¹ Para ver en detalle las expresiones que relacionan la capacitancia y susceptibilidad revisar el artículo de Berthod et al (Berthod et al., 2021).

$$\mathbf{P}_{tot} = \frac{e}{V_{cell}} \left[\sum_{\mu} Z_{\mu} \boldsymbol{\tau}_{\mu} - \sum_j \frac{\bar{\phi}_j}{2\pi} \mathbf{a}_j \right] \quad (20)$$

1.4. DFPT (*Density functional perturbation theory*)

1.4.1. DFPT. En los sistemas de estudio dentro del marco de **DFT** muchas propiedades físicas son resultado de la aplicación de perturbaciones externas, estas propiedades son llamadas *response functions* (Baroni et al., 2001; Gonze, 1997). Las funciones de respuesta son derivadas de segundo, tercer o superior orden de la energía con respecto a las perturbaciones aplicadas (Verstraete and Zanolli, 2014), algunas de estas perturbaciones pueden ser desplazamientos atómicos, campos eléctricos homogéneos y campos magnéticos homogéneos. Usando lo mostrado en el apéndice **A**, las correcciones a la energía $E^{(n)}$ en un sistema perturbado se pueden entender como derivadas de orden n de la energía del sistema (ver ecuación 38), por lo tanto, la aplicación de la teoría de perturbaciones al DFT permite obtener las funciones de respuesta del sistema a estudiar.

Para aplicar la teoría de perturbaciones al **DFT**, es fundamental comenzar con la expresión del funcional de la densidad $\mathcal{F}[n]$ (ver ecuación (2)). La energía del sistema se puede descomponer en las siguientes contribuciones¹²:

¹² El vector de estado $|\psi\rangle$ representa la totalidad del sistema. Las funciones de onda asociadas a cada electrón, denotadas como $\phi_i(\mathbf{r})$ en la ecuación (2), se combinan para formar $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ mediante un determinante de Slater.

$$\mathcal{F}[n] = \langle \psi | \hat{V}_n | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle + E_H + E_{xc}[n], \quad (21)$$

Las contribuciones, de izquierda a derecha, corresponden a la interacción entre los electrones y el potencial nuclear, la energía cinética de los electrones, la energía de Hartree (que representa la interacción eléctrica entre los electrones) y la energía de intercambio y correlación. Con el fin de modificar esta expresión en el marco de la teoría de perturbaciones, La contribución \hat{V}_n se definirá como $\hat{V}_{ext}(\lambda)$, la cual incluirá tanto la interacción del potencial nuclear y electrones como la perturbación externa que afecta al sistema. Además, las energías E_H y E_{xc} se combinarán en una única contribución, $E_{Hxc}(\lambda)$. De forma análoga a la teoría de perturbaciones, la densidad $n(\mathbf{r})$ será escrita como una serie de potencias de la perturbación externa λ , dado que las funciones de onda ante una perturbación externa son expandidas en series de potencias. Entonces, la forma de la densidad electrónica y el funcional de la densidad en el marco del **DFPT** es:

$$n(\mathbf{r}, \lambda) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r}, \lambda)|^2 = n^{(0)}(\mathbf{r}) + \lambda n^{(1)}(\mathbf{r}) + \dots + \lambda^n n^{(n)}(\mathbf{r}) + \dots \quad (22)$$

$$\mathcal{F}[n(\lambda)] = \langle \psi | \hat{V}_{ext}(\lambda) | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle + E_{Hxc}[n(\lambda)] \quad (23)$$

La forma de las correcciones a la energía están mostradas de forma explícita en (Verstraete and Zanolli, 2014; Gonze, 1997; Baroni et al., 2001).

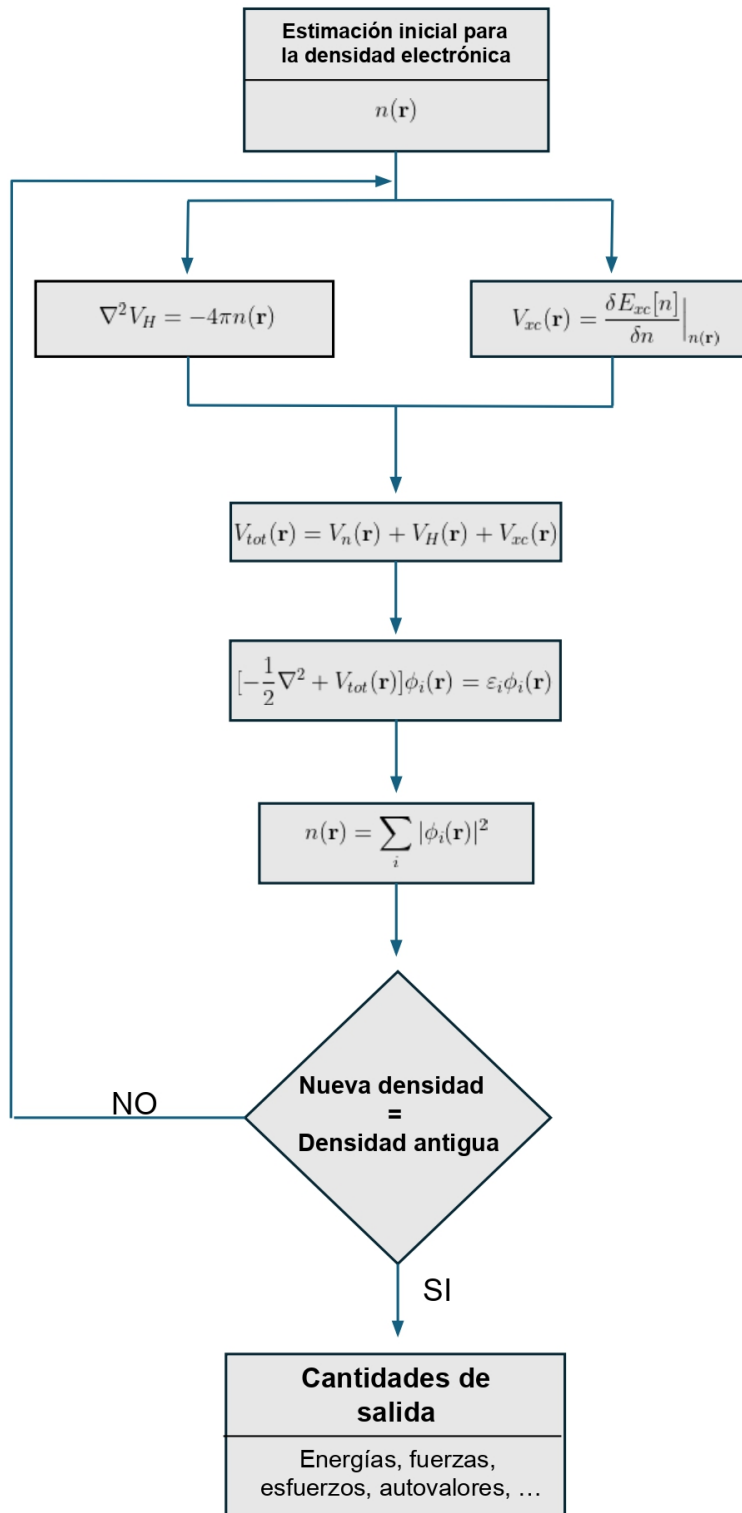


Figura 3. Representación esquemática de ab-initio Methods. Adaptado de (Martin, 2020; Giustino, 2014)

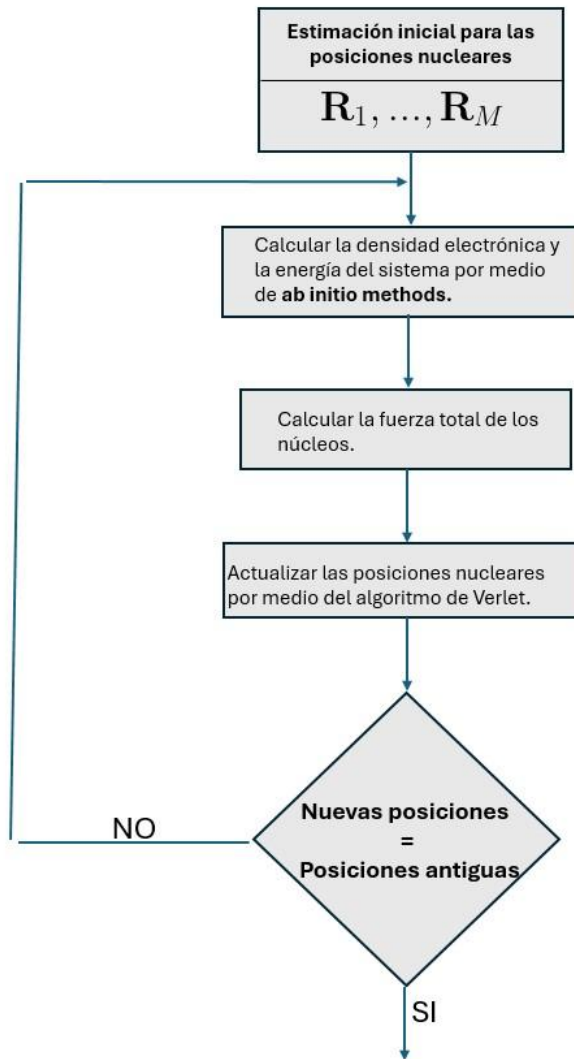


Figura 4. Representación esquemática de una relajación estructural, adaptado de (Giustino, 2014).

2. Obtención de la C_Q desde DOS en un cristal de Anatasa

2.1. Metodología

Se llevó a cabo un diseño metodológico de experimentos computacionales, centrado en el empleo del software Vasp (Kresse and Furthmüller, 1996a) para realizar cálculos de primeros principios¹³. Además, se realizó una revisión bibliográfica sobre la obtención de la capacitancia cuántica a partir de la DOS (*density of states*) desde primeros principios. Por último, se usará un archivo cristalográfico que modele las posiciones atómicas del dióxido de titanio en su fase cristalina, anatasa, de acuerdo a la bibliografía relacionada con la cristalografía de este material para dar inicio a los cálculos de primeros principios sobre este.

Con base en lo anterior, se utilizó un archivo cristalográfico de un cristal de dióxido de titanio en fase cristalina Anatasa extraído de **Materials Explorer**¹⁴ de The Materials Project (Jain et al., 2013), este archivo cristalográfico fue visualizado por medio del software VESTA (Momma and Izumi, 2011), el archivo que modela las posiciones atómicas de la anatasa se puede apreciar en la figura 5. Una vez definido el archivo que modela un cristal de dióxido de titanio, se puede estructurar la obtención de la capacitancia cuántica en las siguientes etapas:

¹³ Para una definición detallada, revisar capítulo 1.1.

¹⁴ El material se puede ver en <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-390>.

- Relajación estructural
- Cálculos auto-consistentes (SCF)
- Obtención de la densidad de estados
- Obtención de la capacitancia cuántica

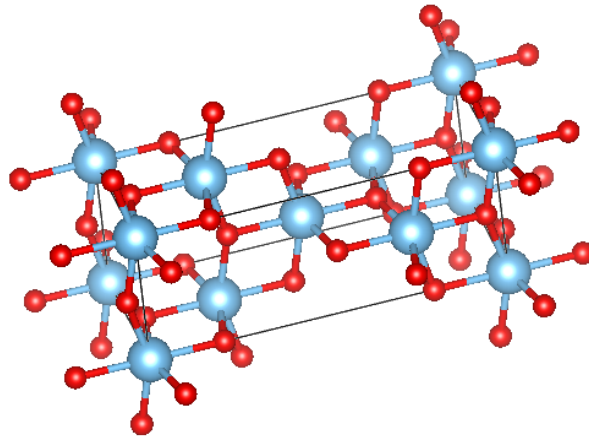


Figura 5. Estructura de un cristal de Anatasa.

2.1.1. Relajación estructural. Para llevar el sistema a su estructura de equilibrio, se realizó una relajación estructural. Se utilizó una aproximación GGA con la parametrización Revised PBE for solids (PBEsol) (Perdew et al., 2008) para describir la energía de intercambio y correlación de los electrones. Además, se aplicó el método Monkhorst-Pack (Monkhorst and Pack, 1976) para establecer el centro de una malla de $7 \times 7 \times 9$ y muestrear el espacio de Brillouin del sistema. Los criterios de convergencia utilizados fueron:

- Una energía cinética de corte de 600 [eV] para la base de ondas planas.

- Una diferencia de energía entre pasos iónicos¹⁵ de al menos 1×10^{-4} [eV].
- Una diferencia de energía entre cálculos auto-consistentes de al menos 1×10^{-8} [eV].

El resultado de la estructura de equilibrio es un archivo de salida llamado **CONTCAR**. En este archivo se reflejan las modificaciones en las posiciones atómicas del sistema. Este archivo es fundamental para modelar las posiciones atómicas del cristal en los siguientes pasos.

2.1.2. Cálculos auto-consistentes. Para obtener las propiedades electrónicas de interés del sistema se realizaron cálculos auto-consistentes¹⁶ en el sistema. Se utilizó la estructura de equilibrio obtenida en el paso anterior para modelar las posiciones del cristal de Anatasa. De forma similar al paso anterior se utilizó la parametrización **PBEsol** para llevar a cabo una aproximación GGA a la energía de intercambio y correlación. Se usó una malla de iguales dimensiones e igual método para muestrear el espacio recíproco. Los criterios de convergencia utilizados fueron:

- Una energía cinética de corte de 600 [eV] para la base de ondas planas.
- Una diferencia de energía entre cálculos auto-consistentes de al menos 1×10^{-8} [eV].

El resultado de estos cálculos auto-consistentes es un archivo de salida llamado **CHGCAR**. En este archivo se encuentra contenida la densidad de carga del sistema y la ocupancia¹⁷ de esta, a

¹⁵ Un paso iónico hace referencia a un cambio en las posiciones atómicas.

¹⁶ Revisar capítulo 1.1.2.

¹⁷ La ocupancia u ocupación hace referencia a la forma como está distribuida la densidad de carga en cada orbital atómico $\phi_i(\mathbf{r})$.

partir de este archivo se construyó la densidad de estados del sistema de estudio.

2.1.3. Obtención de la densidad de estados. Para obtener la densidad de estados del sistema se leyó la densidad de carga y la ocupancia obtenida en el paso anterior. De forma similar al paso, se utilizó la estructura de equilibrio resultado de la relajación estructural y la parametrización **PBEsol** para llevar a cabo una aproximación GGA a la energía de intercambio y correlación. Con el fin de obtener mayor precisión en el muestreo del espacio recíproco, se mantuvo el método Monkhorst-Pack y se duplicaron las dimensiones de la malla, siendo ahora una malla $14 \times 14 \times 18$. Se mantuvieron los mismos criterios de convergencia que en el paso anterior.

El resultado de esta etapa es la densidad de estados del cristal de Anatasa. Para asegurar una adecuada interpolación, la densidad de estados fue construida evaluando 1000 puntos de energía distribuidos entre la energía máxima y mínima del sistema. Una buena interpolación será fundamental para construir la capacitancia cuántica del sistema.

2.1.4. Obtención de la capacitancia cuántica. Tomando de referencia los artículos de Xu et al. (Xu et al., 2020), Yang et al. (Yang et al., 2015), Song et al. (Song et al., 2018) y Li et al. (Li et al., 2021), se construyó la capacitancia cuántica a partir de la expresión:

$$C_Q = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} D(E) F_T(E - e\phi_G) dE, \quad (24)$$

para obtener la C_Q a partir de la ecuación (24) se interpoló linealmente la densidad de estados por medio de la librería NumPy y la función **numpy.interp**. Se evaluó explícitamente

la función $F_T(E)$ ¹⁸ (ver ecuación (25)), definida en la literatura como *thermal broadening function*. Además, se integró numéricamente la expresión por medio de la librería SciPy y el método `scipy.integrate.quad`, teniendo como limite inferior y superior la energía mínima y máxima del sistema, respectivamente, estas energías fueron obtenidas en el paso anterior.

$$F_T(E) = \frac{\text{sech}^2(E/2K_B T)}{4K_B T} \quad (25)$$

Para analizar el comportamiento de la capacitancia cuántica en función del potencial electrostático local ϕ_G , se variaron los valores de ϕ_G , tomando 1000 puntos en un rango de -3 [V] a 0 [V]. Esto permitió construir una gráfica de capacitancia cuántica en función del potencial.

2.2. Resultados

2.2.1. Relajación estructural. El resultado de la estructura de equilibrio es un archivo de salida llamado **CONTCAR**. En este archivo se reflejan las modificaciones en las posiciones atómicas del sistema. En este caso, la estructura de equilibrio no presenta grandes diferencias en comparación con la estructura inicial (**POSCAR**), aunque sí se observan cambios en los vectores de red y en algunas posiciones atómicas. Por lo tanto, esta estructura optimizada será utilizada a partir de ahora para modelar las posiciones atómicas en el cristal de anatasa.

En la estructura de equilibrio se obtuvo que las constantes de red tomaron los valores de

¹⁸ Esta función es la derivada de la distribución de Fermi-Dirac con respecto a la energía.

3.77, 3.77 y 9.62, para a , b y c respectivamente. Al comparar estos valores con los datos experimentales (Mehl et al., 2017; Burdett et al., 1987), se obtuvo un porcentaje de error del 0.396 % para las constantes de red a y b , y del 1.114 % para la constante c . Estos pequeños porcentajes de error en relación con los datos experimentales justifican la necesidad de la relajación estructural.

2.2.2. Cálculos auto-consistentes. El resultado de los cálculos auto-consistentes realizados en esta sección es un archivo de salida llamado **CHGCAR**. Como ya fue explicado en el capítulo 2.1.2, este archivo muestra la densidad de carga del sistema y la ocupancia. La densidad de carga del sistema puede visualizarse por medio del programa VESTA, una visualización de esto se puede observar en la figura 6, las superficies amarillas y verdes en la figura muestran la densidad de carga en el cristal.

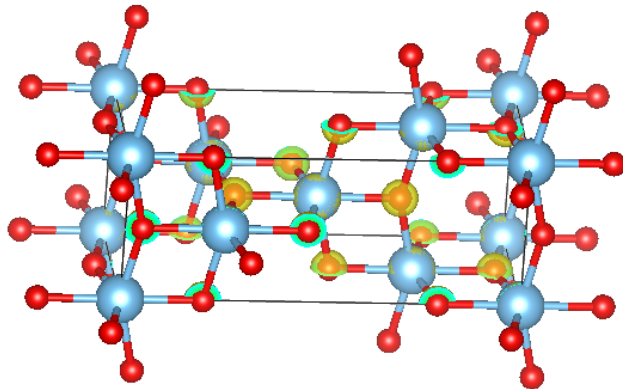


Figura 6. Densidad de carga de un cristal de anatasa luego de una serie de cálculos auto-consistentes.

2.2.3. Densidad de estados, DOS. La densidad de estados (DOS) del sistema fue graficada por medio del programa SUMO (Ganose et al., 2018). La DOS obtenida se puede apre-

ciar en la figura 7¹⁹, en esta se pueden apreciar las contribuciones de los diversos elementos que componen a la Anatasa, así como los aportes de los orbitales de cada uno de ellos. Al analizar la forma de la densidad de estados se puede observar como el cristal muestra un comportamiento aislante, debido a la ausencia de estados electrónicos disponibles en la entre 0 y 2 [eV].

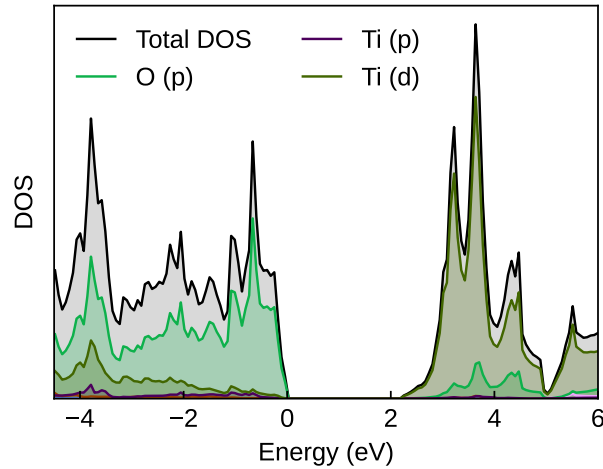


Figura 7. Densidad de estados de un cristal de Anatasa.

La brecha entre estados electrónicos disponibles, es conocida como *bandgap energy*, esta es de 2.1517 [eV] en este caso (ver figura 8). Al comparar este resultado con estudios previos reportados en la literatura (Ramirez et al., 2019; Russo et al., 2008; Finazzi et al., 2009), se observa una alta concordancia. Esto sugiere que la densidad de estados obtenida es adecuada y consistente con el comportamiento esperado para este sistema.

¹⁹ En la figura 7 el eje horizontal está normalizado respecto a la energía de Fermi, de forma que la energía es $E - E_f$.

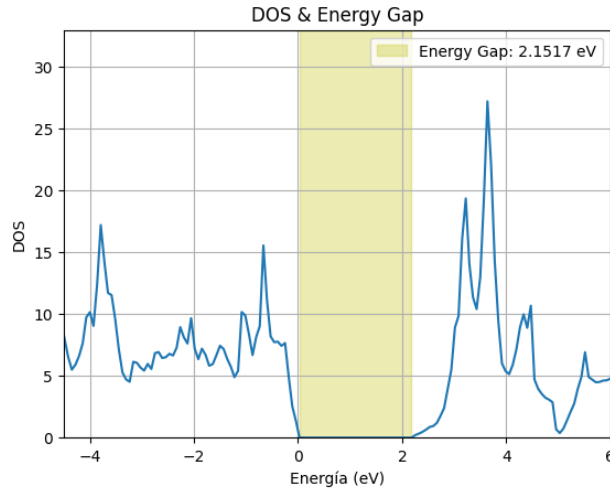


Figura 8. Densidad de estados total y *Energy Gap* para un cristal de Anatasa.

2.2.4. Capacitancia cuántica. La capacitancia cuántica fue calculada siguiendo la metodología descrita en el capítulo 2.1.4, a una temperatura de 300 K (aproximadamente 27 °C). La figura 9 muestra el comportamiento de la capacitancia cuántica en función del potencial electrostático, alcanzando un valor máximo de, aproximadamente 1200 [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]. Para comparar el comportamiento obtenido con valores reportados en la literatura, se presentó la capacitancia cuántica por unidad de área. Para obtener la capacitancia cuántica específica, esta se dividió entre el área superficial del cristal de Anatasa. Al comparar el resultado obtenido con el reportado por Maharana et al. (Maharana et al., 2021) en un estudio teórico-experimental sobre la capacitancia cuántica en la anatasa, se observa un comportamiento similar entre la capacitancia cuántica y el potencial en el rango de estudio. El estudio de Maharana et al. sugiere que los valores de capacitancia cuántica obtenidos en este estudio son apropiados.

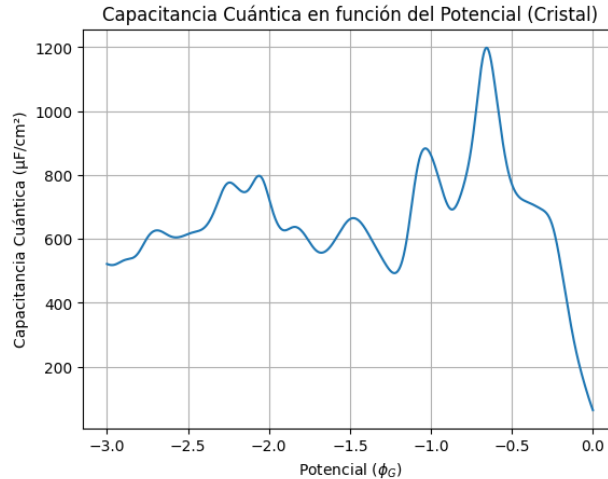


Figura 9. Capacitancia cuántica en función del potencial electrostático externo de un cristal de anatasa.

3. Obtención de la C_Q desde DFPT en un cristal de Anatasa

Se continuó con un diseño metodológico de experimentos computacionales centrado en el software VASP para realizar cálculos de primeros principios, tal como se planteó en el capítulo 2.1. Se llevó a cabo una revisión bibliográfica sobre la implementación de métodos de respuesta lineal²⁰ en sistemas de interés para esta investigación. Además de la implementación, también se analizaron las propiedades obtenidas mediante estas metodologías. Esta revisión tuvo como objetivo implementar los métodos de respuesta lineal en un cristal de anatasa y determinar qué propiedad extraída de estos métodos resulta más conveniente estudiar.

Con base en lo anterior, se puede estructurar la obtención de la capacitancia cuantica a partir

²⁰ Para una definición detallada de respuesta lineal, consultar el capítulo 1.4.1

de respuesta lineal en un cristal de anatasa en las siguientes etapas:

- *Self-Consistent-Field* (SCF).
- Obtención de la polarización y propiedades derivadas de esta.
- Obtención de la capacitancia cuántica.

3.1. Cálculos auto-consistentes

Se utilizó la estructura de equilibrio de la anatasa obtenida en el capítulo 2.1.1 para llevar a cabo cálculos auto-consistentes sobre el sistema. Se empleó la parametrización **PBEsol** para una aproximación GGA de la energía de intercambio y correlación. Se usó una malla de $7 \times 7 \times 9$ y el método Monkhorst-Pack para muestrear el espacio recíproco. Los criterios de convergencia empleados en este cálculo fueron:

- Un mínimo de 6 ciclos auto-consistentes.
- Una energía cinética de corte de 600 [eV] para la base de ondas planas.
- Una diferencia de energía entre cálculos auto-consistentes de al menos 1×10^{-6} [eV].

La **CHGCAR** resultado de estos cálculos auto-consistentes, será utilizada para obtener la polarización del sistema y propiedades derivadas de esta.

3.2. Obtención de la polarización y propiedades derivadas

Para calcular la polarización, la permitividad relativa y la susceptibilidad del sistema, se utilizó el archivo **CHGCAR** generado como resultado de la fase anterior.

3.2.1. Obtención de la polarización. La polarización del sistema se obtuvo mediante el comando LBERRY, que aplica la teoría moderna de la polarización para determinar esta propiedad, implementando computacionalmente la ecuación (20).

Dado que la polarización electrónica del sistema se calcula en direcciones paralelas a la seleccionada, se determinaron las componentes de la polarización en los ejes x , y y z utilizando el comando IGPARG, configurándolo como 1, 2 y 3, respectivamente. Además de lo anterior, para asegurar mayor precisión el resultado, se configuró el parámetro NPPSTR como 12. El parámetro **NPPSTR** indica el número de puntos del espacio recíproco del sistema sobre el que se calcula la polarización.

3.2.2. Obtención de las propiedades derivadas.

3.2.2.1. Permitividad relativa.. Haciendo uso de DFPT, se obtuvo el tensor de permitividad relativa del sistema a estudiar. En este caso, la perturbación aplicada al sistema consiste en un campo eléctrico externo, cuya configuración se realiza mediante el parámetro LPEAD, el cual define el campo eléctrico en la simulación utilizando diferencias finitas. Dado que el sistema está sujeto a una perturbación externa, se permite que su estructura cristalina cambie durante la simulación, asegurando que dichos cambios no alteren la simetría del cristal. Tras la simulación, el programa proporciona varias propiedades de interés, como el tensor de permitividad relativa, el tensor piezoeléctrico y las cargas efectivas de Born.

3.2.2.2. Susceptibilidad eléctrica:. La susceptibilidad relativa no se obtiene directamente mediante cálculos de primeros principios; sin embargo, puede determinarse a partir de

otras propiedades físicas del sistema. Esta magnitud está estrechamente relacionada con la permitividad relativa a través de la expresión:

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + \chi_{ij}, \quad (26)$$

En la ecuación (19) ϵ_{ij} es la componente del tensor permitividad relativa en la dirección ij , δ_{ij} es el delta de Kronecker y χ_{ij} es la componente del tensor susceptibilidad en la dirección ij . De esta forma, el tensor susceptibilidad puede calcularse a partir de la permitividad relativa del sistema en estudio.

3.2.3. Obtención de la capacitancia cuántica. Para calcular la capacitancia cuántica a partir de las propiedades obtenidas en la fase anterior se usó una aproximación de la teoría electromagnética, recordando que la capacitancia es proporcional a la carga sobre el potencial externo del sistema, en un capacitor de placas paralelas, la capacitancia²¹ es:

$$C = \frac{\sigma}{Ed}, \quad (27)$$

donde σ es la densidad carga del sistema, E es el campo eléctrico y d es la distancia entre placas. El campo eléctrico y la polarización están relacionados de forma general por medio de la expresión (Soto, 2021):

²¹ la capacitancia definida a continuación es capacitancia específica, es decir, capacitancia por unidad de área

$$P_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij}(\mathbf{r})E_j + \sum_{j,k=1}^3 b_{ijk}(\mathbf{r})E_jE_k + \sum_{j,k,\ell=1}^3 c_{ijkl}(\mathbf{r})E_jE_kE_\ell + \dots,$$

sin embargo, para un dieléctrico isotrópico y lineal, la relación entre polarización y campo eléctrico se simplifica a:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0\chi_e\mathbf{E}, \tag{28}$$

combinando las ecuaciones (28) y (27) se obtiene que la capacitancia mediante respuesta lineal, asumiendo que el cristal es isotrópico y lineal, puede expresarse como:

$$C = \frac{\sigma\epsilon_0\chi_e}{Pd} \tag{29}$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, χ_e es la susceptibilidad eléctrica, P es la polarización, σ es la densidad de carga del sistema, descrita por la ecuación (13) y d es la longitud del cristal. La distancia d utilizada será la longitud del vector de red c en el sistema cristalino de la anatasa, esta distancia es de aproximadamente 9.62 Å.

Debido a que la capacitancia obtenida en este método se calcula mediante la ecuación (27), que establece una relación lineal entre la densidad de carga superficial y el potencial. En contraste, en el enfoque anterior, la capacitancia cuántica se obtiene a partir de la ecuación (10), la cual establece una relación diferencial entre la densidad de carga superficial y el potencial. Dada esta diferencia fundamental entre ambos métodos, se propuso calcular numéricamente la derivada de

la capacitancia obtenida con respecto al potencial aplicado para comparar los resultados de ambos acercamientos. Esta derivada numérica se realizó mediante el método gradient de la librería **NumPy**.

3.3. Resultados

3.3.1. Obtención de la polarización y propiedades derivadas. Se obtuvo la polarización en cada eje y se analizaron los términos que contribuían a esta. La simulación reveló que la polarización en este sistema solo tiene contribuciones iónicas, no tiene contribuciones electrónicas. Estas últimas son proporcionales a la fase de Berry del sistema (ver ecuación (17)), por lo que se puede afirmar que la fase de Berry neta del sistema de estudio es nula, esto puede verse justificado en que la anatasa es un cristal centro simétrico. El vector polarización obtenido es:

$$\mathbf{P}_{tot} = \begin{pmatrix} 0.000012 & 0.000012 & -0.000012 \end{pmatrix} [\mu\text{C}/\text{cm}^2]. \quad (30)$$

El tensor **permitividad relativa** obtenido tiene la forma de una matriz diagonal, la forma de este es:

$$\epsilon = \begin{bmatrix} 6.814195 & 0.000000 & 0.000000 \\ 0.000000 & 6.814195 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.000000 & 6.251547 \end{bmatrix},$$

este resultado indica que un cristal de anatasa no es isotrópico, algo esperado, debido a que este tiene simetría tetragonal. De acuerdo al resultado anterior y a la ecuación (26), el tensor

susceptibilidad eléctrica es de la forma:

$$\chi = \begin{bmatrix} 5.814195 & 0.000000 & 0.000000 \\ 0.000000 & 5.814195 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.000000 & 5.251547 \end{bmatrix},$$

3.3.2. Obtención de la capacitancia cuántica. Teniendo en cuenta lo obtenido en la fase anterior, se determinó que la anatasa no es isotrópica. Esto indica que la forma que toma la capacitancia ya no es la descrita en la ecuación (29), esto se ve justificado en que la relación entre la polarización y el campo eléctrico ahora se describe mediante:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$$

de forma explícita, el campo eléctrico puede obtenerse como:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \begin{bmatrix} 0.171992 & 0.000000 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.171992 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.000000 & 0.190420 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0,000012 \\ 0,000012 \\ -0,000012 \end{pmatrix}$$

de la expresión anterior, el campo eléctrico obtenido es:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \left(2.0639 \times 10^{-6} \quad 2.0639 \times 10^{-6} \quad -2.2850 \times 10^{-6} \right) [\mu\text{V}/\text{cm}^2]. \quad (31)$$

La magnitud del campo eléctrico es de $\frac{3.7068 \times 10^{-6}}{\epsilon_0}$ [$\mu\text{V}/\text{cm}^2$]. Recordando la ecuación (27) la capacitancia puede calcularse de forma explícita como:

$$C = \frac{\sigma \epsilon_0}{3.7068 \times 10^{-6} d}, \quad (32)$$

para construir la densidad de carga σ se usó la densidad de estados de la anatasa, obtenida en el capítulo 2.2.3. Con lo anterior en cuenta, se obtuvo que la capacitancia cuántica en función del potencial electrostático tiene el comportamiento mostrado en la figura 10. El resultado obtenido muestra un rango de valores muy similar al del acercamiento mostrado en el capítulo 2.2.4, además de esto, el comportamiento obtenido presenta un comportamiento similar al mostrado por Bisquert et al. (Bisquert et al., 2008) en una investigación experimental sobre medidas electroquímicas en distintas nanoestructuras de semiconductores, entre los que se estudió el dióxido de titanio.

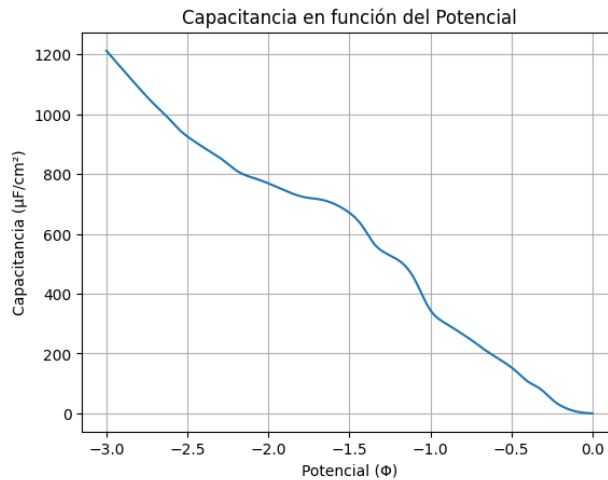


Figura 10. Capacitancia cuántica en función del potencial electrostático en un cristal de anatasa mediante respuesta lineal.

El resultado de la derivada de la capacitancia cuántica obtenida puede verse en la figura 11,

este parece mostrar un comportamiento similar al planteamiento del capítulo anterior.

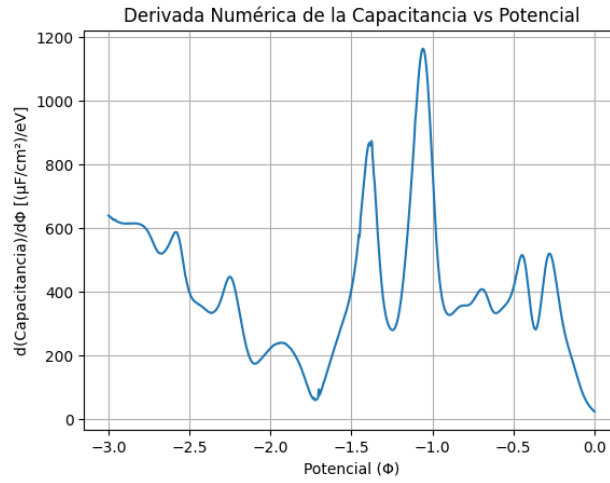


Figura 11. Derivada numérica de la capacitancia cuántica obtenida a partir de respuesta lineal.

3.4. Comparación con los resultados del enfoque anterior

Con el fin de comparar los resultados obtenidos con este acercamiento teórico, se revisaron nuevamente los resultados presentados en el capítulo 2. En dicha sección se calculó la capacitancia cuántica de un cristal de anatasa mediante un enfoque basado en la obtención de esta propiedad a partir de la densidad de estados. En contraste, en el presente capítulo se implementó un segundo enfoque teórico fundamentado en la respuesta lineal, que permite obtener la capacitancia cuántica a partir del cálculo de la polarización inducida por un campo eléctrico externo. Aunque conceptualmente distintos, ambos enfoques fueron aplicados al mismo sistema físico, lo que posibilita contrastar sus resultados de manera directa.

Debido a las diferencias conceptuales entre ambos métodos, se comparará la capacitancia cuántica obtenida mediante la densidad de estados (figura 9) con la derivada de la capacitancia cuántica obtenida mediante respuesta lineal (figura 11). La superposición de ambas curvas, mostrada en la figura 12, revela un comportamiento general similar en función del potencial aplicado.

A pesar de diferencias en la forma específica de las curvas, producto de los fundamentos teóricos y aproximaciones inherentes a cada método, las magnitudes obtenidas se encuentran dentro del mismo orden de escala. En particular, ambas curvas alcanzan valores máximos de capacitancia cuántica cercanos a $1200 [\mu F/cm^2]$. Además, presentan tendencias físicas coherentes, ya que la capacitancia tiende a valores cercanos a cero conforme el potencial se aproxima a 0 [V].

También se observa una coincidencia en la posición de picos y máximos en varias regiones del rango analizado.

Dado que los resultados obtenidos también son consistentes con lo reportado en la literatura, se concluye que no existe una diferencia suficientemente significativa como para descartar alguno de los enfoques por inadecuado.



Figura 12. Comparación entre los acercamientos usados para obtener la capacitancia cuántica.

4. Obtención de la C_Q en un nanotubo de Dióxido de titanio

4.1. Metodología

Se siguió con un diseño metodológico de experimentos computacionales, centrado en el software Vasp para realizar cálculos de primeros principios, como se planteó desde el capítulo 2.1. Se llevó a cabo una revisión bibliográfica sobre la descripción cristalográfica de nanotubos de TiO_2 , esta revisión abarcó fuentes tanto experimentales como teóricas, con el objetivo de complementar ambas perspectivas y obtener información más detallada. La principal motivación de esta revisión

bibliográfica es la obtención de un archivo cristalográfico que modele las posiciones atómicas en un nanotubo de dióxido de titanio.

Con base en lo anterior, se creó un archivo cristalográfico de un nanotubo de dióxido de titanio construido a partir de un cristal de anatasa. Con base en esto, se puede estructurar la obtención de la capacitancia cuántica en un nanotubo de TiO_2 en las siguientes etapas:

- Construcción de un Nanotubo de dióxido de titanio.
- Obtención de la capacitancia cuántica a partir de la DOS.

Debido a las limitaciones computacionales encontradas en este proyecto, solo fue posible calcular la capacitancia cuántica en los modelos de nanotubos de TiO_2 a partir de la densidad de estados. Esto se debe a que el número de átomos presentes en los modelos construidos no permite obtener resultados con suficiente precisión al aplicar el método de respuesta lineal con los recursos computacionales actuales, por lo que dichos resultados no se incluyen en este informe. No obstante, la metodología descrita y los resultados obtenidos en los capítulos 2.2 y 3.3, respectivamente, pueden replicarse en proyectos futuros que involucren estructuras más complejas, siempre que se cuente con los recursos computacionales adecuados para estas simulaciones.

4.1.1. Construcción de un nanotubo de dióxido de titanio. La literatura científica enfocada en la cristalografía de nanotubos de TiO_2 desde una perspectiva experimental muestra información ambigua respecto a la estructura de estos a nivel atómico, Esto se debe, en gran medida, a las limitaciones tecnológicas actuales para obtener datos precisos a escalas tan pequeñas en nanoestructuras más complejas que los cristales convencionales, esta literatura solo puede dar in-

formación precisa sobre la morfología y las fases cristalinas presentes en los nanotubos de dióxido de titanio. Varios estudios sobre las fases cristalinas presentes en los nanotubos de TiO_2 evidencian mediante difracción de rayos X (XRD) que la anatasa es la fase cristalina dominante en estos nanotubos (Lee et al., 2014; Bavykin et al., 2006; Einollahzadeh-Samadi et al., 2017). La morfología de los nanotubos se ha estudiado mediante técnicas experimentales como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Diversas investigaciones han revelado, utilizando estas técnicas, que los nanotubos de dióxido de titanio presentan una forma cilíndrica o tubular (Shokuhfar et al., 2009; Wang et al., 2002; Chen and Lu, 2011).

Con base en los estudios experimentales antes mencionados, se revisaron fuentes teóricas centradas en la estructura atómica de nanotubos de TiO_2 . Muchos estudios teóricos coinciden en que los nanotubos de dióxido de titanio se forman a partir del plano (101) de un cristal de anatasa (Enyashin and Seifert, 2005; Evarestov et al., 2010a; Ferrari et al., 2011; Liu et al., 2007; Evarestov et al., 2010b). Con esto en mente, se tomó como referencia el artículo de Bandura et al. (Bandura and Evarestov, 2009) para construir la celda unitaria de una capa de anatasa en el plano (101) y, a partir de ella, diseñar los nanotubos. Una vez construida la celda unitaria de esta capa (ver figura 13) se hizo uso del programa c2x (Rutter, 2018) para replicar esta celda y enrollarla en la dirección $(10\bar{1})$, con esto, se construyeron 3 modelos de nanotubos de dióxido de titanio²⁵.

²⁵ Los modelos mostrados a continuación son estructuras de nanotubos luego de una relajación estructural.

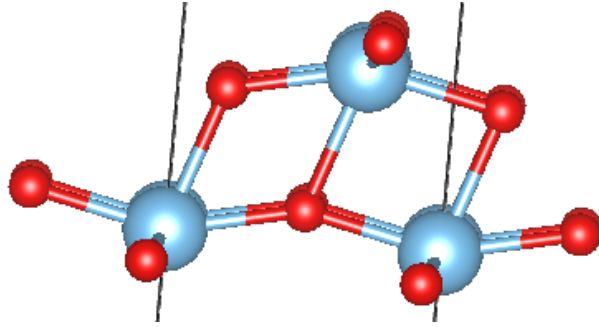


Figura 13. Celda unitaria de una capa de anatasa en el plano (101)

4.1.1.1. Nanotubo de seis capas. Replicando la celda antes mencionada seis veces y enrollándola en la dirección $(10\bar{1})$, se construyó un nanotubo de 6.22 Å de diámetro interno²⁶ y 7.11 Å de diámetro externo²⁷. El nanotubo construido se puede observar en la figura 14, este tiene 36 átomos por celda unitaria, debido a que la celda unitaria de la capa de anatasa tiene un total de 6. Al comparar la forma del nanotubo construido con nanotubos reportados en la literatura, se pudo observar que muestra gran similitud con los nanotubos de quiralidad $(0,n)$ mostrados en el artículo de Liu et al. (Liu and Tan, 2012).

4.1.1.2. Nanotubo de siete capas. De forma similar a la sección anterior, se replicó la capa de anatasa en el plano (101) 7 veces y se enrolló en la dirección $(10\bar{1})$, se construyó un nanotubo de 6 Å de radio interno y 7.38 Å de radio externo. El nanotubo construido se puede observar en la figura 15, este nanotubo también muestra una forma similar al nanotubo de 6 capas

²⁶ Entiéndase por diámetro interno, la distancia entre dos átomos de oxígeno (átomos rojos) en puntos opuestos respecto al centro del nanotubo.

²⁷ Entiéndase por diámetro externo, la distancia entre dos átomos de titanio (átomos azules) en puntos opuestos respecto al centro del nanotubo.

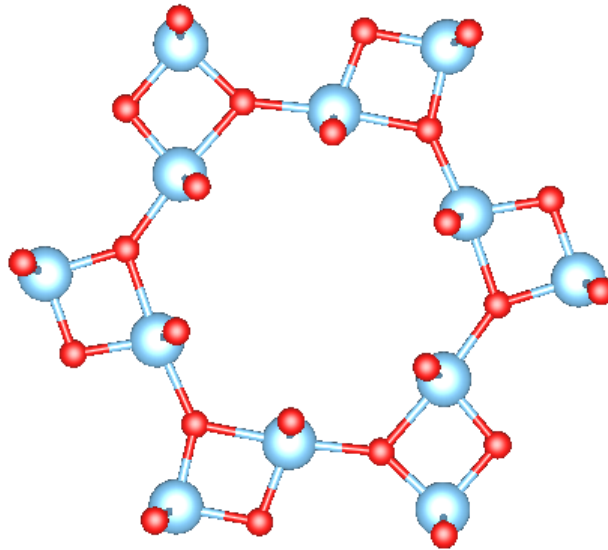


Figura 14. Vista frontal del nanotubo de seis capas.

y, por tanto, una forma similar al nanotubo reportado en el estudio de Liu et al. (Liu and Tan, 2012).

4.1.1.3. Nanotubo de ocho capas. De forma similar a las secciones anteriores, se replicó la capa de anatasa en el plano (101) 8 veces y se enrolló en la dirección $(10\bar{1})$, se construyó un nanotubo de 7.05 Å de radio interno y 8.40 Å de radio externo. El nanotubo construido se puede observar en la figura 16, este nanotubo también muestra una forma similar a los nanotubos de 6 y 7 capas, por tanto, muestra una forma similar al nanotubo reportado en el estudio de Liu et al. (Liu and Tan, 2012).

4.1.2. Obtención de la capacitancia cuántica a partir de la DOS. Extrapolando a los modelos de nanotubo construidos, la metodología descrita en el capítulo 2.1, con excepción de la relajación estructural, debido a que los nanotubos mostrados con anterioridad ya fueron relajados, se puede dividir la obtención de la capacitancia cuántica a partir de la densidad de estados en las siguientes fases:

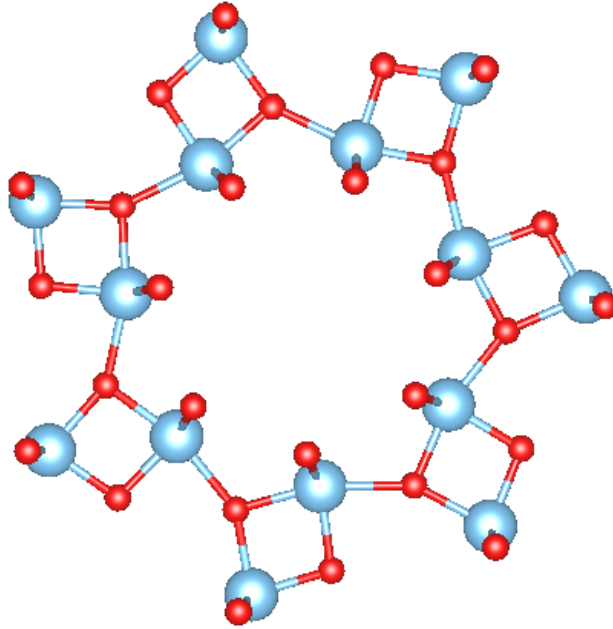


Figura 15. Vista frontal del nanotubo de siete capas.

- Cálculos auto-consistentes (SCF)
- Obtención de la densidad de estados
- Obtención de la capacitancia cuántica

4.1.2.1. Cálculos auto-consistentes. De forma similar al capítulo 2.1.2 se utilizó la parametrización **PBESOL** para llevar a cabo una aproximación GGA a la energía de intercambio y correlación. Se usó el método Monkhorst-Pack y una malla de $3 \times 3 \times 7$ para muestrear el espacio recíproco de la estructura. Los criterios de convergencia utilizados fueron:

- Una energía cinética de corte de 600 [eV] para la base de ondas planas.
- Una diferencia de energía entre cálculos auto-consistentes de al menos 1×10^{-8} [eV].

Con la **CHGCAR** obtenida se construirá la densidad de estados del nanotubo.

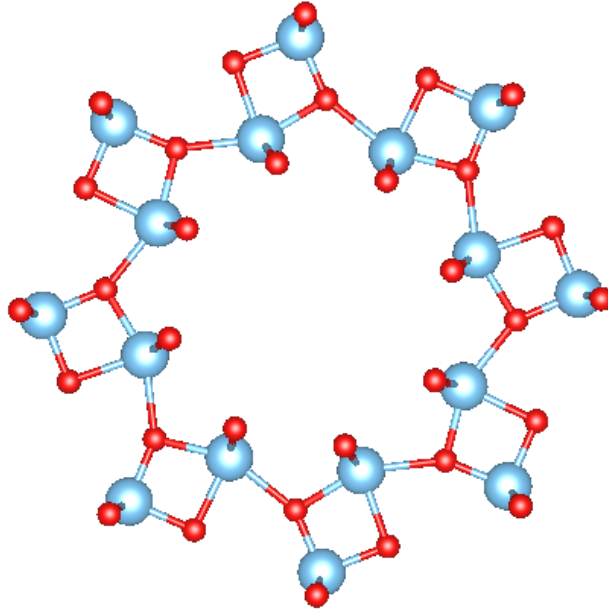


Figura 16. Vista frontal del nanotubo de ocho capas.

4.1.2.2. Obtención de la densidad de estados. Por medio del archivo **CHGCAR** obtenido en la sección anterior se construyó la densidad de estados de la estructura. De forma análoga, se utilizó la parametrización **PBESOL** para llevar a cabo una aproximación GGA a la energía de intercambio y correlación. Para tener mayor exactitud en el muestreo del espacio recíproco, se mantuvo el método Monkhorst-Pack, pero se utilizó una malla de $5 \times 5 \times 7$. Se mantuvieron los criterios de convergencia especificados en la sección anterior.

El resultado de esta etapa es la densidad de estados del nanotubo. Para asegurar una adecuada interpolación, la densidad de estados fue construida evaluando 10000 puntos de energía distribuidos entre la energía máxima y mínima del sistema.

4.1.2.3. Obtención de la capacitancia cuántica. De forma semejante al capítulo

2.1.4 se construyó la capacitancia cuántica a partir de la expresión:

$$C_Q = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} D(E) F_T(E - e\phi_G) dE, \quad (33)$$

Para obtener la capacitancia cuántica a partir de la ecuación (33) se interpoló linealmente la densidad de estados por medio de la función `numpy.interp` de la librería Numpy. La forma explícita de la función $F_T(E)$ se puede observar en la ecuación (25). Se integró numéricamente la expresión para la capacitancia por medio del método `scipy.integrate.quad` de la librería SciPy, teniendo como límite inferior y superior la energía mínima y máxima del sistema, respectivamente.

Para analizar el comportamiento de la capacitancia cuántica en función del potencial electrostático local ϕ_G , se variaron los valores de ϕ_G , tomando 1000 puntos en un rango de -3 [V] a 0 [V]. Esto permitió construir una gráfica de capacitancia cuántica en función del potencial.

4.2. Resultados

4.2.1. Nanotubo de seis capas.

4.2.1.1. Cálculos auto-consistentes. El resultado de los cálculos auto-consistentes realizados sobre el nanotubo mostrado en la figura 14 es la densidad de carga y ocupancia de este. La densidad de carga del sistema puede visualizarse por medio del software VESTA, una imagen de esto se puede apreciar en la figura 17, las superficies amarillas y verdes muestran la densidad de carga en el nanotubo.

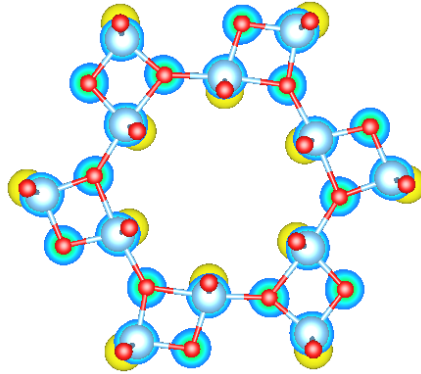


Figura 17. Vista frontal Densidad de carga nanotubo de 6 capas.

4.2.1.2. Densidad de estados, DOS. La densidad de estados (DOS) del sistema fue graficada por medio del programa SUMO (Ganose et al., 2018). La DOS obtenida se puede apreciar en la figura 18²⁸, en esta se pueden apreciar las contribuciones de los diversos elementos que componen al nanotubo, así como los aportes de los orbitales de cada uno de ellos. Al analizar la forma de la densidad de estados se puede observar como la nanoestructura muestra un comportamiento aislante, debido a la ausencia de estados electrónicos disponibles en la entre 0 y 2 [eV].

La brecha entre estados electrónicos disponibles, es conocida como *bandgap energy*, esta es de 2.0458 [eV] en este caso (ver figura 19).

4.2.1.3. Capacitancia cuántica. La capacitancia cuántica fue calculada siguiendo la metodología descrita en el capítulo 4.1.2.3, a una temperatura de 300 K (aproximadamente 27 °C). La figura 20 muestra el comportamiento de la capacitancia cuántica en función del potencial electrostático, alcanzando un valor máximo de, aproximadamente 2000 [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]. Al comparar el

²⁸ En la figura 18 el eje horizontal está normalizado respecto a la energía de Fermi, de forma que la energía es $E - E_f$.

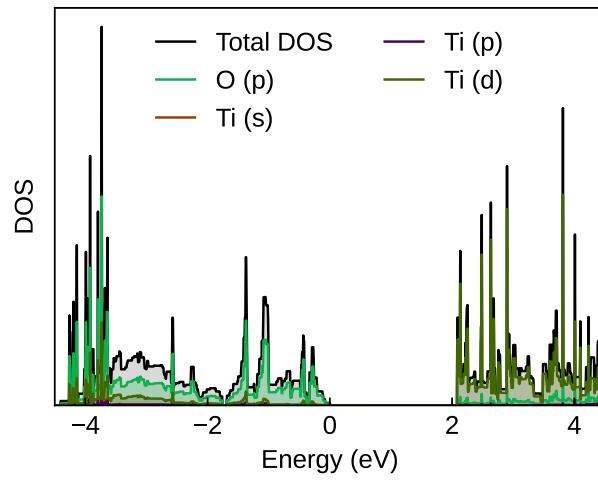


Figura 18. Densidad de estados de un nanotubo de 6 capas.

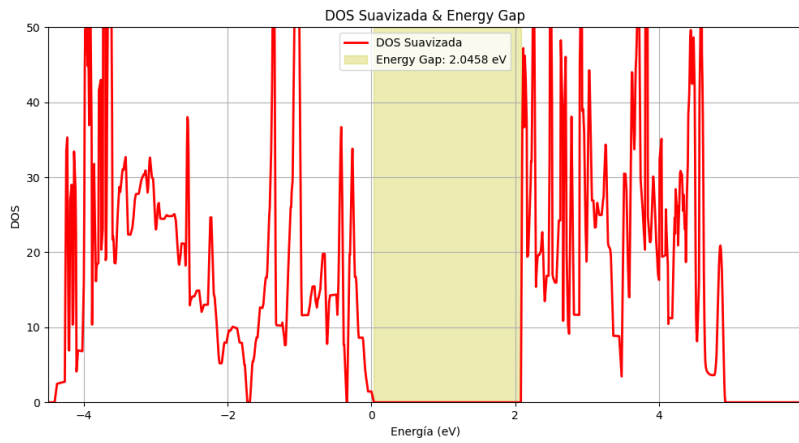


Figura 19. Densidad de estados total y Energy Gap para un nanotubo de 6 capas.

valor obtenido con los reportes experimentales de capacitancia en nanotubos de TiO_2 (Li et al., 2014; Salari et al., 2011b; Wu et al., 2013; Du et al., 2016), se observa que el valor calculado es razonable, ya que el rango de capacitancia reportado para nanotubos de dióxido de titanio es de 0.1 a 20 $[\text{mF}/\text{cm}^2]$. Aunque los valores experimentales reportan capacitancia y no capacitancia cuántica, es válido realizar una comparación entre estos dos, debido a que en sistemas nanoestructurados la capacitancia suele verse dominada por la contribución de la capacitancia cuántica (Xu et al., 2020). Esto se debe a que, en sistemas de baja dimensionalidad, la densidad de estados y demás fenómenos cuánticos adquieren un papel predominante, reduciendo considerablemente la influencia de la capacitancia geométrica tradicional. Por tanto, comparar directamente los valores teóricos obtenidos con los experimentales permite evaluar la validez del modelo propuesto y su capacidad para capturar la física subyacente del sistema, aún si la medición experimental corresponde a la capacitancia total.

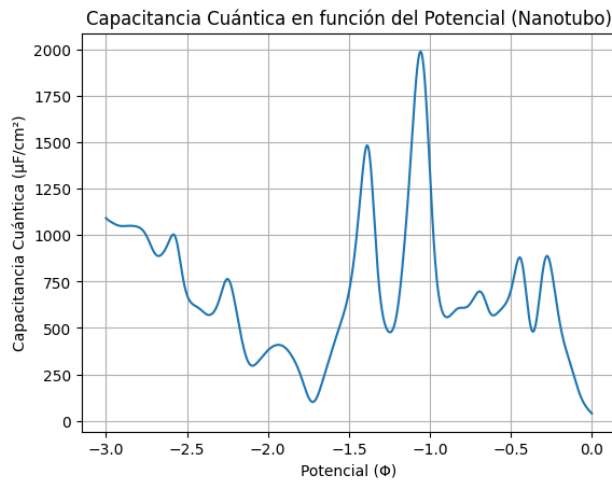


Figura 20. Capacitancia cuántica en función del potencial electrostático externo de un nanotubo de 6 capas.

4.2.2. Nanotubo de siete capas.

4.2.2.1. Cálculos auto-consistentes. El resultado de los cálculos auto-consistentes realizados sobre el nanotubo mostrado en la figura 15 es la densidad de carga y ocupancia de este. La densidad de carga del sistema puede visualizarse por medio del software VESTA, una representación de esto se puede apreciar en la figura 21, las superficies amarillas y verdes muestran la densidad de carga en el nanotubo.

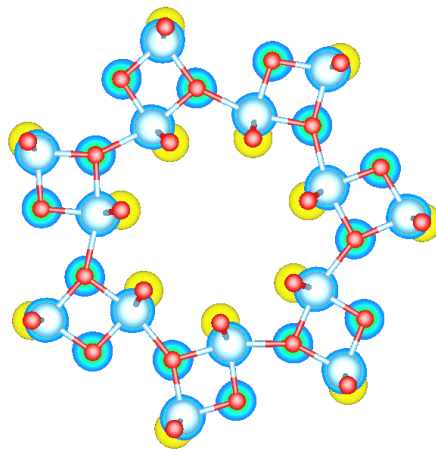


Figura 21. Vista frontal Densidad de carga nanotubo de 7 capas.

4.2.2.2. Densidad de estados, DOS. La densidad de estados (DOS) del sistema fue graficada por medio del programa SUMO (Ganose et al., 2018). La DOS obtenida se puede apreciar en la figura 22, en esta se pueden apreciar las contribuciones de los diversos elementos que componen al nanotubo, así como los aportes de los orbitales de cada uno de ellos. Al analizar la forma de la densidad de estados se puede observar como la nanoestructura muestra un comportamiento semiconductor, debido a la ausencia de estados electrónicos disponibles entre 0 y 0.5 [eV].

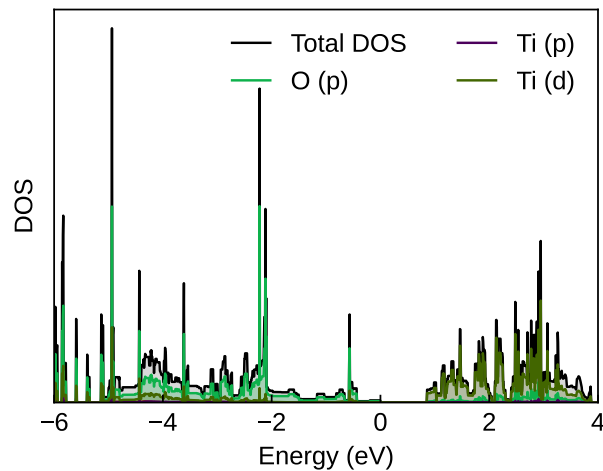


Figura 22. Densidad de estados de un nanotubo de 7 capas.

4.2.2.3. Capacitancia cuántica. La capacitancia cuántica fue calculada siguiendo la metodología descrita en el capítulo 4.1.2.3, a una temperatura de 300 K (aproximadamente 27 °C). La figura 23 muestra el comportamiento de la capacitancia cuántica en función del potencial electrostático, alcanzando un valor máximo de, aproximadamente 1500 [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$], el resultado obtenido para este modelo, al igual que el del modelo nanotubo de 6 capas, se encuentra dentro del rango de capacitancias reportadas experimentalmente. Sin embargo, el resultado obtenido fue diferente al esperado. Dado que este modelo de nanotubo tiene mayor número de átomos y dimensiones más grandes que el modelo anterior, sería razonable suponer que su capacitancia cuántica debería ser significativamente mayor que el nanotubo anterior. No obstante, la capacitancia obtenida es solo ligeramente superior a la del cristal de anatasa.

Este resultado abre la puerta a dos hipótesis para explicar lo obtenido, estas son que:

- Los valores de capacitancia cuántica óptimos para este modelo de nanotubo podrían encon-

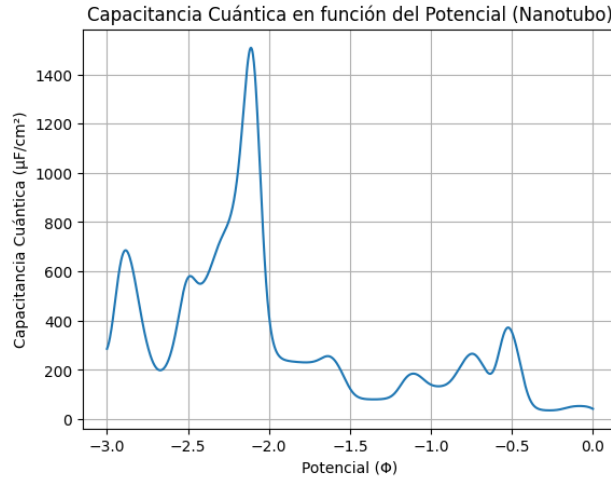


Figura 23. Capacitancia cuántica en función del potencial electrostático externo de un nanotubo de 7 capas.

trarse en un rango de diferencia de potencial diferente al de los otros modelos de nanotubo.

- La capacitancia cuántica en los nanotubos de TiO_2 podría depender del número de átomos y las dimensiones de los nanotubos.

4.2.3. Nanotubo de ocho capas.

4.2.3.1. Cálculos auto-consistentes. El resultado de los cálculos auto-consistentes realizados sobre el nanotubo mostrado en la figura 16 es la densidad de carga y ocupancia de este. La densidad de carga del sistema puede visualizarse por medio del software VESTA, una representación de esto se puede apreciar en la figura 24, las superficies amarillas y verdes muestran la densidad de carga en el nanotubo.

4.2.3.2. Densidad de estados, DOS. La densidad de estados (DOS) del sistema fue graficada por medio del programa SUMO (Ganose et al., 2018). La DOS obtenida se puede apreciar en la figura 25, en esta se pueden apreciar las contribuciones de los diversos elementos que

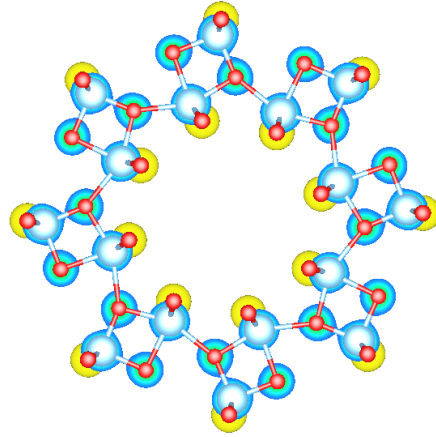


Figura 24. Vista frontal Densidad de carga nanotubo de 8 capas.

componen al nanotubo, así como los aportes de los orbitales de cada uno de ellos. Al analizar la forma de la densidad de estados se puede observar como la nanoestructura muestra un comportamiento semiconductor, debido a la ausencia de estados electrónicos disponibles entre 0 y 0.8 [eV].

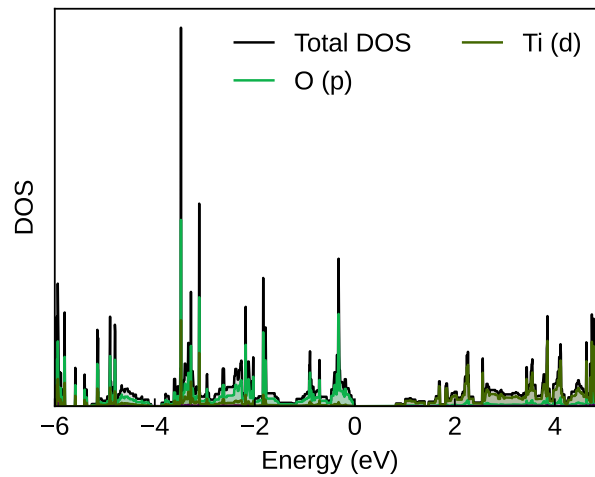


Figura 25. Densidad de estados de un nanotubo de 8 capas.

4.2.3.3. Capacitancia cuántica. La capacitancia cuántica fue calculada siguiendo la metodología descrita en el capítulo 4.1.2.3, a una temperatura de 300 K (aproximadamente 27 °C). La figura 26 muestra el comportamiento de la capacitancia cuántica en función del potencial electrostático, alcanzando un valor máximo de, aproximadamente 5200 [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$], el resultado obtenido para este modelo de nanotubo también se encuentra dentro del rango de capacitancias reportadas experimentalmente para nanotubos de TiO_2 . Además, la capacitancia cuántica en este modelo de nanotubo aumenta de forma considerable con respecto al nanotubo de mayor capacitancia reportado en las secciones anteriores, es decir, el modelo de nanotubo de 6 capas mostrado en la sección 4.2.1. Esto es esperable, ya que este modelo contiene más átomos que el antes mencionado, lo que sugiere que, al ser la capacitancia cuántica proporcional a la densidad de estados, debería ser mayor que la reportada en el capítulo 4.2.1.

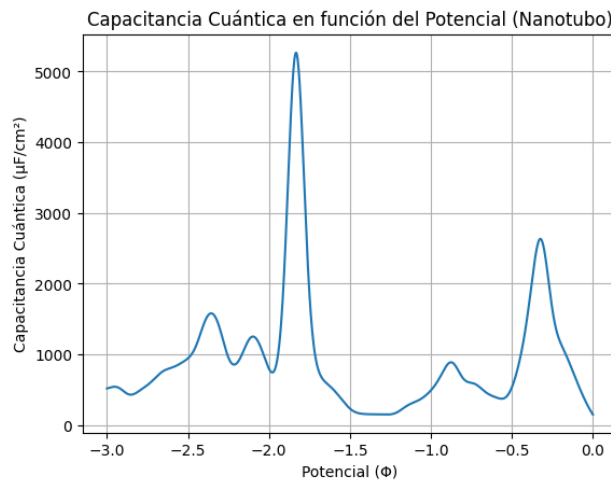


Figura 26. Capacitancia cuántica en función del potencial electrostático externo de un nanotubo de 8 capas.

4.3. Comparación con resultados experimentales

Con el objetivo de comparar los resultados teóricos obtenidos con datos experimentales, se optó por utilizar como referencia mediciones de capacitancia cuántica en nanotubos de dióxido de titanio, realizadas por el grupo de investigación CIMBIOS, llevadas a cabo por el estudiante de Maestría Jorge Andrés Quintero. El resultado de estas mediciones se presenta en la figura 27.

Para contrastar el comportamiento observado con los datos teóricos obtenidos en esta investigación, se ajustaron los datos experimentales mediante el algoritmo de Basin-Hopping, un método de optimización global que combina pasos aleatorios con minimización local para encontrar el mínimo absoluto de una función objetivo. En este caso, la función a minimizar fue el error cuadrático medio entre los datos teóricos y los experimentales. El ajuste realizado con Basin-Hopping se reflejó en los datos experimentales al aplicarle un desplazamiento horizontal sobre el eje del potencial eléctrico y un escalado vertical sobre el eje de las capacitancias.

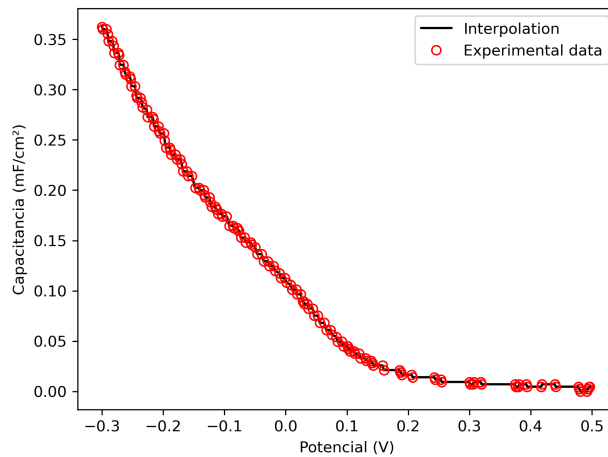


Figura 27. Medida experimental de capacitancia cuántica en nanotubos de dióxido de titanio.

Los datos teóricos contrastados con los datos experimentales fueron todos aquellos pertenecientes al capítulo 4.2, es decir, se compararon todos los resultados asociados a la obtención de capacitancia cuántica en nanotubos. Los resultados que mostraron mayor concordancia con el ajuste de los datos experimentales fueron aquellos asociados al nanotubo de 8 capas, como se muestra en la figura 28. En dicha figura se indican los valores de los parámetros de ajuste: N , dv , A y r . Aquí, N representa el número de pasos del desplazamiento horizontal, mientras que dv corresponde al desplazamiento físico en el eje x (potencial eléctrico). El parámetro A indica el factor de escalamiento vertical aplicado a los datos, y r es el coeficiente de correlación entre los datos teóricos y los datos experimentales ajustados, el cual cuantifica el nivel de concordancia entre ambos datos.

El modelo teórico del nanotubo de 8 capas presenta un comportamiento altamente concordante con los datos experimentales ajustados, mediante un desplazamiento de aproximadamente 0.20 V y un escalamiento cercano a 12.15, alcanzando un coeficiente de correlación de 0.9892 que describe adecuadamente la dependencia de la capacitancia cuántica con el potencial aplicado.

Cabe resaltar que el valor del desplazamiento horizontal obtenido durante el ajuste coincide notablemente con el potencial estándar de un electrodo de referencia de Ag/AgCl respecto al electrodo normal de hidrógeno (aproximadamente 0.20 V). Este resultado es particularmente relevante, ya que las mediciones experimentales de capacitancia cuántica utilizadas para la comparación fueron realizadas utilizando precisamente un electrodo de referencia Ag/AgCl. Esto sugiere que el desplazamiento aplicado a los datos experimentales no solo cumple una función matemática para

optimizar la concordancia, sino que también posee un fundamento físico relacionado con la diferencia en escalas de referencia de potencial entre el experimento y la simulación, validando así la pertinencia del ajuste realizado. En cuanto al escalamiento vertical aplicado, de aproximadamente 12.15, este podría reflejar efectos derivados de las aproximaciones inherentes al modelo teórico, tales como la simplificación del entorno dieléctrico o la omisión de efectos de superficie presentes en el sistema experimental. De este modo, el ajuste vertical compensa dichas diferencias y permite centrarse en la comparación cualitativa del comportamiento de la capacitancia cuántica en función del potencial aplicado.

En conjunto, estos resultados indican que, aunque las magnitudes absolutas difieren, el comportamiento cualitativo y la forma funcional son consistentes entre el experimento y la simulación, lo cual respalda la validez del modelo teórico bajo condiciones similares a las experimentales.

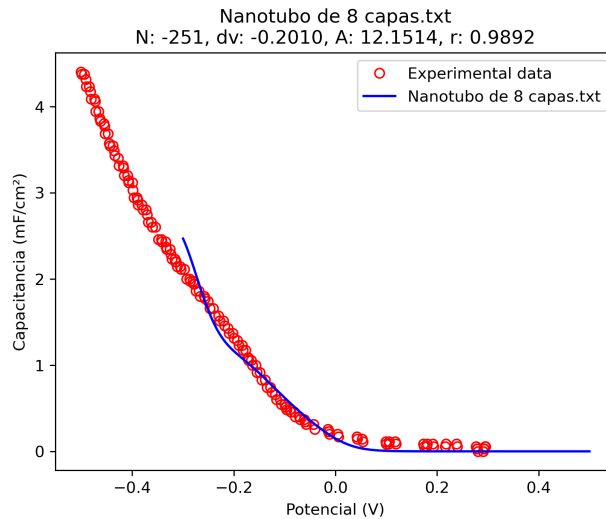


Figura 28. Ajuste de datos experimentales a datos teóricos del nanotubo de 8 capas.

5. Conclusiones

En síntesis, los resultados obtenidos en este trabajo de investigación permiten enunciar varias conclusiones relevantes. En primer lugar, se plantearon y aplicaron dos enfoques distintos para calcular la capacitancia cuántica desde primeros principios, lo cual amplía las herramientas disponibles para el estudio de esta propiedad física. Ambos métodos fueron aplicados al cálculo de la capacitancia cuántica en un cristal de anatasa, obteniéndose resultados coherentes entre sí y consistentes con lo reportado en la literatura, sin diferencias suficientemente significativas como para descartar alguno de los enfoques por inadecuado. De este modo, los valores obtenidos validan la metodología utilizada y refuerzan la solidez de los modelos empleados. Adicionalmente, se diseñaron y construyeron tres modelos teóricos de nanotubos de dióxido de titanio basados en la fase cristalina anatasa. En su construcción se integró información relevante tanto de fuentes experimentales como teóricas, lo cual contribuye al acervo existente de representaciones teóricas de estas nanoestructuras, las cuales son de gran interés en diversas áreas tecnológicas. La capacitancia cuántica de estos nanotubos fue calculada utilizando uno de los enfoques desarrollados, arrojando valores dentro del rango reportado en la literatura. El comportamiento de la capacitancia cuántica en las nanoestructuras construidas en el presente trabajo fue comparado con mediciones experimentales realizadas por el grupo de investigación CIMBIOS en nanotubos de dióxido de titanio. Esta comparación permitió validar los resultados teóricos obtenidos, evidenciando una concordancia significativa entre el modelo desarrollado y los datos experimentales. Lo anterior refuerza la solidez del enfoque teórico empleado y su aplicabilidad al estudio de sistemas reales. Aunque las limitaciones compu-

tacionales impidieron la aplicación del segundo enfoque a los nanotubos, este sigue siendo viable con recursos computacionales más robustos. Además de las conclusiones mencionadas, este trabajo aporta avances significativos al estudio de nanoestructuras de dióxido de titanio. En particular, se propone una nueva definición del concepto de capacitancia cuántica, lo cual enriquece su interpretación teórica y podría facilitar su aplicación en futuros trabajos. Asimismo, los modelos teóricos de nanotubos desarrollados constituyen un aporte valioso, dada la escasez de representaciones similares en la literatura, y podrían servir como punto de partida para investigaciones futuras. En conjunto, este estudio establece una base sólida para explorar propiedades electrónicas y mecánicas de estas nanoestructuras, incentivando así la búsqueda de aplicaciones tecnológicas innovadoras. En conclusión, este trabajo no solo aborda una línea de investigación de creciente relevancia, sino que también abre camino al estudio teórico de nanoestructuras de dióxido de titanio, consolidando un marco conceptual y metodológico que puede orientar investigaciones futuras en el campo de la nanotecnología.

Referencias Bibliográficas

- Al-Thabaiti, S. A., Hahn, R., Liu, N., Kirchgeorg, R., So, S., Schmuki, P., Basahel, S. N., and Bawaked, S. M. (2014). NH_3 treatment of TiO_2 nanotubes: from n-doping to semimetallic conductivity. *Chemical communications*, 50(59):7960–7963.
- Balducci, A., Dugas, R., Taberna, P.-L., Simon, P., Plee, D., Mastragostino, M., and Passerini, S. (2007). High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *Journal of power sources*, 165(2):922–927.
- Bandura, A. and Evarestov, R. (2009). From anatase (1 0 1) surface to TiO_2 nanotubes: Rolling procedure and first principles LCAO calculations. *Surface science*, 603(18):L117–L120.
- Banerjee, P., Perez, I., Henn-Lecordier, L., Lee, S. B., and Rubloff, G. W. (2009). Nanotubular metal–insulator–metal capacitor arrays for energy storage. *Nature nanotechnology*, 4(5):292–296.
- Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., and Giannozzi, P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of modern Physics*, 73(2):515.
- Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., and Walsh, F. C. (2006). Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 18(21):2807–2824.
- Bertel, L., Miranda, D. A., and García-Martín, J. M. (2021). Nanostructured titanium dioxide surfaces for electrochemical biosensing. *Sensors*, 21(18):6167.

- Bertel, L., Ospina, R., García-Martín, J. M., and Miranda, D. A. (2024). Folate receptors detection based on the immobilization of folic acid onto titanium oxides thin film. *Biosensors and Bioelectronics*, 18:100475.
- Berthod, C., Zhang, H., Morpurgo, A. F., and Giamarchi, T. (2021). Theory of cross quantum capacitance. *Physical Review Research*, 3(4):043036.
- Bezryadin, A., Verschueren, A., Tans, S., and Dekker, C. (1998). Multiprobe transport experiments on individual single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 80(18):4036.
- Bisquert, J. (2014). *Nanostructured energy devices: equilibrium concepts and kinetics*. Crc Press.
- Bisquert, J., Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Garcia-Belmonte, G., Barea, E. M., and Palomares, E. (2008). A review of recent results on electrochemical determination of the density of electronic states of nanostructured metal-oxide semiconductors and organic hole conductors. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3):684–698.
- Bitzek, E., Koskinen, P., Gähler, F., Moseler, M., and Gumbsch, P. (2006). Structural relaxation made simple. *Physical review letters*, 97(17):170201.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24):17953.
- Boesch, D. S., Son, J., LeBeau, J. M., Cagnon, J., and Stemmer, S. (2008). Thickness dependence of the dielectric properties of epitaxial SrTiO₃ films on (001) Pt/SrTiO₃. *Applied physics express*, 1(9):091602.

- Brownson, D. A., Kampouris, D. K., and Banks, C. E. (2011). An overview of graphene in energy production and storage applications. *Journal of Power Sources*, 196(11):4873–4885.
- Bueno, P. R. (2018a). Common principles of molecular electronics and nanoscale electrochemistry.
- Bueno, P. R. (2018b). *Nanoscale Electrochemistry of Molecular Contacts*. Springer.
- Burdett, J. K., Hughbanks, T., Miller, G. J., Richardson Jr, J. W., and Smith, J. V. (1987). Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 k. *Journal of the American Chemical Society*, 109(12):3639–3646.
- Buttiker, M. (1993). Capacitance, admittance, and rectification properties of small conductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(50):9361.
- Car, R. and Parrinello, M. (1985). Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical review letters*, 55(22):2471.
- Chen, B. and Lu, K. (2011). Influence of patterned concave depth and surface curvature on anodization of titania nanotubes and alumina nanopores. *Langmuir*, 27(19):12179–12185.
- Corzo, S. P., Bueno, P. R., and Miranda, D. A. (2021). Improving the analytical reproducibility of electrochemical capacitive sensors using the chemical hardness of the interface. *IEEE Access*, 9:166446–166454.

Dröscher, S., Roulleau, P., Molitor, F., Studerus, P., Stampfer, C., Ensslin, K., and Ihn, T. (2010).

Quantum capacitance and density of states of graphene. *Applied physics letters*, 96(15).

Du, K., Liu, G., Li, M., Wu, C., Chen, X., and Wang, K. (2016). Electrochemical reduction and

capacitance of hybrid titanium dioxides—nanotube arrays and “nanograss”. *Electrochimica Acta*, 210:367–374.

Einollahzadeh-Samadi, M., Dariani, R., and Paul, A. (2017). Tailoring morphology, structure and

photoluminescence properties of anodic tio₂ nanotubes. *Journal of Applied Crystallography*, 50(4):1133–1143.

Enyashin, A. N. and Seifert, G. (2005). Structure, stability and electronic properties of tio₂ nanos-

tructures. *physica status solidi (b)*, 242(7):1361–1370.

Evarestov, R., Bandura, A., and Losev, M. (2010a). Symmetry and stability of nanotubes based on

titanium dioxide. *Russian Journal of General Chemistry*, 80:1152–1167.

Evarestov, R., Bandura, A., Losev, M., Piskunov, S., and Zhukovskii, Y. F. (2010b). Titania na-

notubes modeled from 3-and 6-layered (1 0 1) anatase sheets: Line group symmetry and comparative ab initio lcao calculations. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 43(1):266–278.

Ferrari, A. M., Szieberth, D., and Noel, Y. (2011). Dft modeling of anatase nanotubes. *Journal of*

Materials Chemistry, 21(12):4568–4580.

Feynman, R. P. (1939). Forces in molecules. *Physical review*, 56(4):340.

- Filip, L. D., Plugaru, N., and Pintilie, L. (2019). Polarization branches and optimization calculation strategy applied to abo₃ ferroelectrics. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 27(4):045008.
- Finazzi, E., Di Valentin, C., and Pacchioni, G. (2009). Boron-doped anatase tio₂: pure and hybrid dft calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(1):220–228.
- Fukuhara, M., Kuroda, T., and Hasegawa, F. (2016). Amorphous titanium-oxide supercapacitors. *Scientific reports*, 6(1):35870.
- Ganose, A. M., Jackson, A. J., and Scanlon, D. O. (2018). sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic* ab initio* calculations. *Journal of Open Source Software*, 3(28):717.
- Giustino, F. (2014). *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press.
- Gonze, X. (1997). First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Physical Review B*, 55(16):10337.
- Griffiths, D. J. (2023). *Introduction to electrodynamics*. Cambridge University Press.
- Han, J., Hirata, A., Du, J., Ito, Y., Fujita, T., Kohara, S., Ina, T., and Chen, M. (2018). Intercalation pseudocapacitance of amorphous titanium dioxide@ nanoporous graphene for high-rate and large-capacity energy storage. *Nano Energy*, 49:354–362.

- Hanlummyuang, Y. and Sharma, P. (2014). Quantum capacitance: a perspective from physics to nanoelectronics. *Jom*, 66:660–663.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864.
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., and Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1):011002.
- Javey, A., Guo, J., Farmer, D. B., Wang, Q., Yenilmez, E., Gordon, R. G., Lundstrom, M., and Dai, H. (2004). Self-aligned ballistic molecular transistors and electrically parallel nanotube arrays. *Nano letters*, 4(7):1319–1322.
- John, D., Castro, L., and Pulfrey, D. (2004). Quantum capacitance in nanoscale device modeling. *Journal of Applied Physics*, 96(9):5180–5184.
- Karthikeyan, S., Narenthiran, B., Sivanantham, A., Bhatlu, L. D., and Maridurai, T. (2021). Supercapacitor: Evolution and review. *Materials Today: Proceedings*, 46:3984–3988.
- Kim, S. K., Kim, K. M., Jeong, D. S., Jeon, W., Yoon, K. J., and Hwang, C. S. (2013). Titanium dioxide thin films for next-generation memory devices. *Journal of Materials Research*, 28(3):313–325.
- King-Smith, R. and Vanderbilt, D. (1993). Theory of polarization of crystalline solids. *Physical Review B*, 47(3):1651.

- Kittel, C. and McEuen, P. (2018). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1):15–50.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16):11169.
- Kresse, G. and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3):1758.
- Latessa, L., Pecchia, A., Di Carlo, A., and Lugli, P. (2005). Negative quantum capacitance of gated carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72(3):035455.
- Lee, K., Mazare, A., and Schmuki, P. (2014). One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. *Chemical reviews*, 114(19):9385–9454.
- Li, H., Chen, Z., Tsang, C. K., Li, Z., Ran, X., Lee, C., Nie, B., Zheng, L., Hung, T., Lu, J., et al. (2014). Electrochemical doping of anatase tio 2 in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(1):229–236.
- Li, J., Lu, Y., Ye, Q., Cinke, M., Han, J., and Meyyappan, M. (2003). Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano letters*, 3(7):929–933.
- Li, X.-H., Li, S.-S., Cui, X.-H., Zhang, R.-Z., and Cui, H.-L. (2021). First-principle study of

electronic properties and quantum capacitance of lithium adsorption on pristine and vacancy-defected o-functionalized Ti_2C mxene. *Applied Surface Science*, 563:150264.

Liu, H. and Tan, K. (2012). Adsorption of water on single-walled TiO_2 nanotube: A dft investigation. *Computational and Theoretical Chemistry*, 991:98–101.

Liu, Z., Zhan, Y., Shi, G., Moldovan, S., Gharbi, M., Song, L., Ma, L., Gao, W., Huang, J., Vajtai, R., et al. (2012). Anomalous high capacitance in a coaxial single nanowire capacitor. *Nature Communications*, 3(1):879.

Liu, Z., Zhang, Q., and Qin, L.-C. (2007). Reduction in the electronic band gap of titanium oxide nanotubes. *Solid state communications*, 141(3):168–171.

Luryi, S. (1988). Quantum capacitance devices. *Applied Physics Letters*, 52(6):501–503.

Ma, N. and Jena, D. (2015). Carrier statistics and quantum capacitance effects on mobility extraction in two-dimensional crystal semiconductor field-effect transistors. *2D Materials*, 2(1):015003.

Maharana, B., Ratha, S., Shajahan, A. S., Chakraborty, B., Jha, R., and Chatterjee, S. (2021). High charge-storage performance of morphologically modified anatase TiO_2 : Experimental and theoretical insight. *Physical Review Applied*, 15(3):034013.

Maimone, A., Camero, S., and Blanco, S. (2015). Caracterización del óxido de titanio obtenido mediante tratamiento térmico y anodizado electroquímico. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 30(1):189–200.

- Martin, R. M. (2020). *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press.
- Mead, C. (1961). Anomalous capacitance of thin dielectric structures. *Physical Review Letters*, 6(10):545.
- Mehl, M. J., Hicks, D., Toher, C., Levy, O., Hanson, R. M., Hart, G., and Curtarolo, S. (2017). The aflow library of crystallographic prototypes: part 1. *Computational Materials Science*, 136:S1–S828.
- Miranda, D. A. and Bueno, P. R. (2016). Density functional theory and an experimentally-designed energy functional of electron density. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(37):25984–25992.
- Miranda, D. A. and Bueno, P. R. (2019). Chemical hardness of mesoscopic electrochemical systems directly analyzed from experimental data. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(34):21213–21223.
- Momma, K. and Izumi, F. (2011). Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276.
- Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188.
- Nakhmanson, S. M., Rabe, K., and Vanderbilt, D. (2005). Polarization enhancement in two-and three-component ferroelectric superlattices. *Applied Physics Letters*, 87(10).

Oliveira, W. F., Arruda, I. R., Silva, G. M., Machado, G., Coelho, L. C., and Correia, M. T. (2017).

Functionalization of titanium dioxide nanotubes with biomolecules for biomedical applications.

Materials Science and Engineering: C, 81:597–606.

Paek, E., Pak, A. J., and Hwang, G. S. (2012). A computational study of the interfacial structure and

capacitance of graphene in [bmim][pf6] ionic liquid. *Journal of The Electrochemical Society*,

160(1):A1.

Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made

simple. *Physical review letters*, 77(18):3865.

Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A.,

Zhou, X., and Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids

and surfaces. *Physical review letters*, 100(13):136406.

Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas

correlation energy. *Physical review B*, 45(23):13244.

Pokluda, J., Černý, M., Šob, M., and Umeno, Y. (2015). Ab initio calculations of mechanical

properties: Methods and applications. *Progress in Materials Science*, 73:127–158.

Purewal, M. S., Hong, B. H., Ravi, A., Chandra, B., Hone, J., and Kim, P. (2007). Scaling of

resistance and electron mean free path of single-walled carbon nanotubes. *Physical review*

letters, 98(18):186808.

- Ramirez, I. G., Varilla, L. A., and Montoya, J. (2019). A dft study about the effects of exchange-correlation functional on the structural and electronic properties of anatase. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 1219, page 012019. IOP Publishing.
- Resta, R. and Vanderbilt, D. (2007). Theory of polarization: a modern approach. In *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*, pages 31–68. Springer.
- Russo, S. P., Grey, I. E., and Wilson, N. C. (2008). Nitrogen/hydrogen codoping of anatase: A dft study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(20):7653–7664.
- Rutter, M. J. (2018). C2x: A tool for visualisation and input preparation for castep and other electronic structure codes. *Computer Physics Communications*, 225:174–179.
- Salari, M., Aboutalebi, S. H., Konstantinov, K., and Liu, H. K. (2011a). A highly ordered titania nanotube array as a supercapacitor electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(11):5038–5041.
- Salari, M., Konstantinov, K., and Liu, H. K. (2011b). Enhancement of the capacitance in tio 2 nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies. *Journal of Materials Chemistry*, 21(13):5128–5133.
- Schroeder, V., Savagatrup, S., He, M., Lin, S., and Swager, T. M. (2018). Carbon nanotube chemical sensors. *Chemical reviews*, 119(1):599–663.
- Shi, G., Hanlumuayang, Y., Liu, Z., Gong, Y., Gao, W., Li, B., Kono, J., Lou, J., Vajtai, R., Sharma,

- P., et al. (2014). Boron nitride–graphene nanocapacitor and the origins of anomalous size-dependent increase of capacitance. *Nano letters*, 14(4):1739–1744.
- Shokuhfar, T., Arumugam, G. K., Heiden, P. A., Yassar, R. S., and Friedrich, C. (2009). Direct compressive measurements of individual titanium dioxide nanotubes. *ACS nano*, 3(10):3098–3102.
- Sholl, D. S. and Steckel, J. A. (2022). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- Smith, T., Goldberg, B., Stiles, P., and Heiblum, M. (1985). Direct measurement of the density of states of a two-dimensional electron gas. *Physical Review B*, 32(4):2696.
- Song, C., Wang, J., Meng, Z., Hu, F., and Jian, X. (2018). Density functional theory calculations of the quantum capacitance of graphene oxide as a supercapacitor electrode. *ChemPhysChem*, 19(13):1579–1583.
- Soto, A. S. (2021). *Electromagnetismo*. Universidad de Antioquia.
- Stengel, M., Spaldin, N. A., and Vanderbilt, D. (2009a). Electric displacement as the fundamental variable in electronic-structure calculations. *Nature Physics*, 5(4):304–308.
- Stengel, M., Vanderbilt, D., and Spaldin, N. A. (2009b). Enhancement of ferroelectricity at metal–oxide interfaces. *Nature materials*, 8(5):392–397.
- Tannoudji, C. C., Diu, B., and Laloë, F. (2020). *Quantum mechanics*. John Wiley & Sons.

Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.

Physical review B, 41(11):7892.

Vanderbilt, D. (2018). *Berry phases in electronic structure theory: electric polarization, orbital magnetization and topological insulators*. Cambridge University Press.

Vanderbilt, D. and King-Smith, R. (1993). Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Physical Review B*, 48(7):4442.

Verlet, L. (1967). Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98.

Verstraete, M. and Zanolli, Z. (2014). C 2 density functional perturbation theory.

Wang, J., Guo, H., Mozos, J.-L., Wan, C., Taraschi, G., and Zheng, Q. (1998). Capacitance of atomic junctions. *Physical review letters*, 80(19):4277.

Wang, Y., Hu, G., Duan, X., Sun, H., and Xue, Q. (2002). Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 365(5-6):427–431.

Wu, H., Xu, C., Xu, J., Lu, L., Fan, Z., Chen, X., Song, Y., and Li, D. (2013). Enhanced supercapacitance in anodic tio₂ nanotube films by hydrogen plasma treatment. *Nanotechnology*, 24(45):455401.

Xiao, D., Chang, M.-C., and Niu, Q. (2010). Berry phase effects on electronic properties. *Reviews of modern physics*, 82(3):1959.

- Xie, Y., Wang, Y., and Du, H. (2013). Electrochemical capacitance performance of titanium nitride nanoarray. *Materials Science and Engineering: B*, 178(20):1443–1451.
- Xu, Q., Yang, G., and Zheng, W. (2020). Dft calculation for stability and quantum capacitance of mos2 monolayer-based electrode materials. *Materials Today Communications*, 22:100772.
- Yang, G., Zhang, H., Fan, X., and Zheng, W. (2015). Density functional theory calculations for the quantum capacitance performance of graphene-based electrode material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(12):6464–6470.
- Zhang, G., Huang, C., Zhou, L., Ye, L., Li, W., and Huang, H. (2011). Enhanced charge storage by the electrocatalytic effect of anodic tio2 nanotubes. *Nanoscale*, 3(10):4174–4181.
- Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F., and Dorrell, D. G. (2018). A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81:1868–1878.
- Zhang, L. L., Zhao, X., Ji, H., Stoller, M. D., Lai, L., Murali, S., McDonnell, S., Cleveger, B., Wallace, R. M., and Ruoff, R. S. (2012). Nitrogen doping of graphene and its effect on quantum capacitance, and a new insight on the enhanced capacitance of n-doped carbon. *Energy & Environmental Science*, 5(11):9618–9625.

Apéndices

Apéndice A. Teoría de perturbaciones

La teoría de perturbaciones puede entenderse como un método aproximado para estudiar sistemas cuánticos bajo la acción de un pequeño parámetro λ . Esta es aplicable cuando el hamiltoniano del sistema es de la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \quad (34)$$

donde \hat{H}_0 es el hamiltoniano del sistema sin perturbar y \hat{W} es el término asociado a la perturbación del sistema, la teoría de perturbaciones parte de que el término perturbativo es muy pequeño en comparación con el hamiltoniano del sistema sin perturbar. El hecho de que \hat{W} sea muy pequeño en comparación con \hat{H}_0 permite asumir que el término perturbativo es proporcional a un parámetro adimensional $\lambda \ll 1$, de forma que el hamiltoniano del sistema se puede escribir como:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \left[\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \hat{W}^{(n)} \right], \quad (35)$$

la perturbación en el hamiltoniano se refleja también en los autovalores $E(\lambda)$ y autovectores $|\psi(\lambda)\rangle$ asociados a este observable. Esto permite entonces definir la teoría de perturbaciones desde otro punto de vista, esta se puede entender como una teoría que consiste en expandir los autovalores y autovectores de \hat{H} en series de potencias de λ manteniendo solamente un término finito de estos (Tannoudji et al., 2020). Para resolver la ecuación de Schrödinger del sistema perturbado

$\hat{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$ se expanden los autovalores y autovectores de \hat{H} en series de potencias de la siguiente forma:

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \dots + \lambda^n|\psi^{(n)}\rangle + \dots, \quad (36)$$

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots + \lambda^n E^{(n)} + \dots, \quad (37)$$

teniendo en cuenta que la ecuación (37) es una serie de potencias, las energías perturbadas $E^{(n)}$ se pueden ver como derivadas de orden n de la energía del sistema (ver ecuación 38).

$$E^{(n)} = \frac{1}{n!} \frac{d^n E}{d\lambda^n} \Big|_{\lambda=0}. \quad (38)$$

Al reemplazar las ecuaciones (36) y (37) en la ecuación de Schrödinger obtenemos que:

$$\left(\hat{H}_0 + \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \hat{W}^{(n)} \right) \left[\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\psi^{(n)}\rangle \right] = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E^{(n)} \right] \left[\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\psi^{(n)}\rangle \right]. \quad (39)$$

Al igualar las potencias de λ se pueden obtener las ecuaciones pertenecientes al orden de la perturbación, para orden cero la ecuación es:

$$\hat{H}_0 |\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle, \quad (40)$$

la ecuación (40) es la ecuación de Schrödinger del sistema sin perturbar. Para primer y segundo orden se obtienen las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right)|\psi^{(1)}\rangle + \left(\hat{W}^{(1)} - E^{(1)}\right)|\psi^{(0)}\rangle = 0, \quad (41)$$

$$\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right)|\psi^{(2)}\rangle + \left(\hat{W}^{(1)} - E^{(1)}\right)|\psi^{(1)}\rangle + \left(\hat{W}^{(2)} - E^{(2)}\right)|\psi^{(0)}\rangle = 0, \quad (42)$$

el vector de estado $|\psi(\lambda)\rangle$ representa el sistema físico perturbado, por lo que este debe estar normalizado de forma que:

$$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = 1, \quad (43)$$

la ecuación (43) para orden cero permite obtener que:

$$\langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle = 1,$$

de forma similar, para primer y segundo orden se obtiene que:

$$\langle\psi^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle = 0, \quad (44)$$

$$\langle\psi^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle = -\frac{1}{2}\langle\psi^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle. \quad (45)$$

Apéndice B. Correcciones de energía y vectores de estado

Correcciones de primer orden

Estas consisten en encontrar la forma $E^{(1)}$ y $|\psi^{(1)}\rangle$. Para encontrar $E^{(1)}$ se parte de la ecuación (41), esta es multiplicada por $\langle\psi^{(0)}|$, teniendo en cuenta el adjunto conjugado de la ecuación de Schrödinger del sistema sin perturbar:

$$\langle\Psi^{(0)}|\hat{H}_0 = \langle\Psi^{(0)}|E^{(0)},$$

con base en la ecuación anterior se llega a que:

$$E^{(1)} = \langle\psi^{(0)}|\hat{W}^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle, \quad (46)$$

la ecuación (46) evidencia el teorema de Hellman-Feynman (ver ecuación (7)).

Para encontrar el vector de estado $|\psi^{(1)}\rangle$ se proyectará este vector de estado en la base de autovectores del sistema sin perturbar $\{|\psi_i^{(0)}\rangle\}$, la forma de esta proyección es:

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_i \langle\psi_i^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle |\psi_i^{(0)}\rangle, \quad (47)$$

de la ecuación (47) solo queda encontrar $\langle\psi_i^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle$, estableciendo que $|\psi^0\rangle = |\psi_n^0\rangle$ en la ecuación (41) y multiplicando por $\langle\psi_i^{(0)}|$ se obtiene que:

$$\langle \psi_i^{(0)} | (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | (\hat{W}^{(1)} - E^{(1)}) | \psi_n^{(0)} \rangle = 0,$$

recordando que $|\psi_n^{(0)}\rangle$ y $|\psi_i^{(0)}\rangle$ son autovectores asociados a \hat{H}_0 , se puede ver que estos dos vectores de estado son ortogonales ($\langle \psi_i^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$) entre sí, con autovalores asociados $E_n^{(0)}$ y $E_i^{(0)}$, respectivamente. Con esto en cuenta la ecuación anterior toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned} (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_i^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | \hat{W}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle - E^{(1)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle &= 0, \\ \Rightarrow \langle \psi_i^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle &= \frac{\langle \psi_i^{(0)} | \hat{W}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}}. \end{aligned}$$

En base en la ecuación (47), el vector de estado $|\psi^{(1)}\rangle$ se puede escribir como:

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{i \neq n} \sum_i \frac{\langle \psi_i^{(0)} | \hat{W}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} |\psi_i^{(0)}\rangle. \quad (48)$$

Correcciones de segundo orden

Para encontrar $E^{(2)}$ se parte de la ecuación (42), esta se multiplica por $\langle \psi^{(0)} |$, de forma similar al procedimiento para la corrección de la energía de primer orden se llega a:

$$E^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W}^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle - E^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle, \quad (49)$$

La ecuación (49) puede simplificarse al considerar la forma de $|\psi^{(1)}\rangle$ (ver ecuación (48)), así como la relación de ortogonalidad entre el estado sin perturbar y el primer estado perturbado (ver

ecuación (45)). Con esto en cuenta, la corrección de segundo orden para la energía puede verse como:

$$E^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W}^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{i \neq n} \sum_i \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | \hat{W}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}}. \quad (50)$$

Para las correcciones al vector de estado $|\psi^{(2)}\rangle$ se realiza un procedimiento similar a la corrección de primer orden, al proyectar este sobre la base de autovectores del sistema sin perturbar $\{|\psi_i^{(0)}\rangle\}$.