

UNIVERSIDAD DE ORIENTE VICERRECTORADO ACADÉMICO INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN BIOMEDICINA Y CIENCIAS APLICADAS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA EN NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON METALES DE TRANSICIÓN

SERGIO JONATHAN DASILVA FERNÁNDEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES MENCIÓN SIMULACIÓN Y MODELAJE

CUMANÁ, 2017

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA EN NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON METALES DE TRANSICIÓN

APROBADO POR:

pez DR. RAMÓN LÓPEZ ASESOR DR. OSCAR GONZÁLEZ JURADO UDO SUSTEZAMA DR. J JURADO UDO DR.J ERNAN **JETTE** JURADO IVIC DR. JOSÉ RENGEL JURADÒUDO

"Nous avons devons abandonner le sens commun afin de percevoir ce qu'il se passe au niveau atomique"

Richard P. Feynman

INDICE

DEDICATO	ORIA	i
LISTA DE	TABLAS	ii
LISTA DE	FIGURAS	iv
LISTA DE	ACRÓNIMOS	X
RESUMEN	[xii
ABSTRAC	Т	xiii
PREFACIO)	xiv
CAPITULO) I. Nanotubos de carbono	1
1.1 Métod	los de síntesis de nanotubos de carbono	1
1.2 Descri	ipción estructural de los nanotubos de carbono	2
1.3 Clasif	icación de los nanotubos de carbono	6
1.4 Pro	piedades	8
1.4.1	Propiedades mecánicas	8
1.4.2	Propiedades eléctricas	8
1.4.3	Propiedades térmicas	9
1.4.4	Propiedades químicas	9
1.4.5	Aplicaciones	
1.5 Bib	bliografía	11
CAPITULO) 2. Métodos computacionales	
2.1 Teoría	a del funcional de la densidad	17
2.2 Méto	dos de densidad local	
2.3 Mé	todos de gradiente corregido	
2.4 Métod	los Híbridos	
2.5 Conj	untos de funciones bases: Pseudopotenciales	
2.6 Bre	echa de energía en la conducción eléctrica	
2.7 Mé	todo de Orbital de Enlace Natural	
2.8 Pot	tencial electrostático	
2.9 Ene	ergía de adsorción	
2.10 Prop	iedades Químicas mediante DFT	
2.10.1	Propiedades globales	

2.10.2 Propiedades locales	
2.11. Bibliografía	
Capitulo III. Nanotubos de carbono no quirales	41
3.1 Nanotubos de carbono tipo Zigzag	41
3.1.1 Datos geométricos de los nanotubos	41
3.1.2 Método de orbital de enlace natural	
3.1.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO	
3.1.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica	
3.1.5 Reactividad química	
3.2 Nanotubos de carbono tipo armchair	53
3.2.1 Datos geométricos de los nanotubos	53
3.2.2 Método de orbital de enlace natural	
3.2.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO	
3.2.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica	
3.2.5 Reactividad química	
3.3 Conclusiones	61
3.4 Bibliografía	
CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición	64
CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	1 64 65
CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	1 64 65 65
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64 65 65 68 70
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64 65 65 68 70 72 74
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64 65 65 68 70 72 74 75
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64 65 65 68 70 72 74 75 79
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64 65 65 68 70 72 72 74 75 79 79
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64 65 65 68 70 72 74 75 79 79 82
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64 65 65 68 70 72 74 75 79 79 82 85
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64 65 68 70 72 74 75 79 79 82 85 87
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	64 65656870727475797982858788
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro	• 64 65 65 65
 CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición 4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro. 4.1.1 Datos geométricos de los nanotubos. 4.1.2 Método de orbital de enlace natural. 4.1.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO 4.1.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica 4.1.5 Energía de adsorción. 4.1.6 Reactividad química 4.2.1 Datos geométricos de los nanotubos. 4.2.2 Método de orbital de enlace natural. 4.2.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO 3.2.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica 4.2.5 Energía de adsorción. 4.2.6 Reactividad química 4.3 Nanotubos de carbono dopados con níquel 	

4.3.1 Datos geométricos de los nanotubos	
4.3.2 Método de orbital de enlace natural	96
4.3.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO	
4.3.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica	
4.3.5 Energía de adsorción	
4.3.6 Reactividad química	
4.4 Nanotubos de carbono dopados con cobre	106
4.4.1 Datos geométricos de los nanotubos	106
4.4.2 Método de orbital de enlace natural	110
4.4.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO	112
4.4.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica	114
4.4.5 Energía de adsorción	115
4.5 Nanotubos de carbono dopados con plata	
4.5.1 Datos geométricos de los nanotubos	
4.5.2 Método de orbital de enlace natural	
4.5.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO	
4.5.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica	
4.5.5 Energía de adsorción	131
4.5.6 Reactividad química	
4.6 Nanotubos de carbono dopados con oro	136
4.6.1 Datos geométricos de los nanotubos	136
4.6.2 Método de orbital de enlace natural	141
4.6.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO	143
4.6.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica	144
4.6.5 Energía de adsorción	146
4.6.6 Reactividad química	147
4.7 Conclusiones	151
4.8 Bibliografía	153
CAPITULO V. ANEXOS	155
5.1 Presentación de comunicaciones a congresos	155
5.2 Publicaciones científicas derivadas de la Tesis Doctoral	156
HOJAS DE METADATOS	157

DEDICATORIA

Al Dr. Ramón López Planes, buen amigo, consejero, que siempre estuvo allí en este doctorado.

Al Dr. Oscar González que siempre estuvo allí ofreciéndome su ayuda cuando más o no lo he necesitado, muchas gracias.

Al Dr. Fernando Ruette por permitirme ser parte de su grupo y por sus buenos consejos.

A mis padres, Argenis y Aidee, por la educación y amor que me dieron.

A mi hermana Yvanovis y mis sobrinos Grecia y Jesús, que han llenado mi corazón de alegría cuando más lo he necesitado.

A Ligia Llovera, por estar siempre a mi lado.

A mis bellas y preferidas, Nubia y Samantha, amigas, mujeres con mucha paciencia y café.

A mis hermanos del alma, que no importan donde estén, yo siempre los llevo conmigo en mi corazón.

A todo el personal de investigación, administrativo y obrero, que labora en el IIBCA-UDO, en especial a Rosita, Víctor, Prin, Antonio, Dwigth, Betancourt, Jerson, Mery, entre otros.

A todas aquellas personas que de cierta manera estuvieron allí y aquellas que están por conocerme y todavía no lo saben. Gracias.

i

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Parámetros de las funciones Ec (rs,0) y Ec (rs,1) que representan respectivamente, las energías de correlación por electrón para los casos paramagnético y ferromagnético. Ea (rs) corresponde a spin rígido (stiffness)
Tabla 3.1. Datos geométricos promedios en los distintos nanotubos de carbono zigzag: diámetro (<i>D</i>), distancia carbono-hidrógeno (<i>dCH</i>), distancia carbono-carbono (<i>dCC</i>), distancia carbono-carbono parámetro a (<i>a</i>) y ángulo de enlace carbono-carbono (θ)42
Tabla 3.2. Valores porcentuales de contribución del orbital <i>s</i> en el enlace E2 situado entre las capas CC1-CC2 en los distintos nanotubos zigzag
Tabla 3.3. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η) y electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono tipo zigzag
Tabla 3.4. Datos geométricos promedios en los distintos nanotubos de carbono armchair: diámetro (<i>D</i>), distancia carbono-hidrogeno (<i>dCH</i>), distancia carbono-carbono (<i>dCC</i>), distancia carbono-carbono parámetro a (<i>a</i>) y ángulo de enlace carbono-carbono (θ)53
Tabla 3.5. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η) y electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono tipo armchair
Tabla 4.1. Valores porcentuales de deformación (D _f), distancia promedio carbono- carbono (<i>dCC</i>), distancia carbono-hidrógeno (<i>dC</i> – <i>H</i>) y ángulo promedio de enlace carbono-carbono (θ) de los distintos nanotubos no quirales dopados con hierro
Tabla 4.3. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono dopados con hierro
Tabla 4.4. Valores porcentuales de deformación (D _f), distancia promedio carbono- carbono (<i>dCC</i>), distancia carbono-hidrógeno (<i>dC</i> – <i>H</i>) y ángulo promedio de enlace carbono-carbono (θ) de los distintos nanotubos no quirales dopados con cobalto81
Tabla 4.5.Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en los distintos nanotubos de carbono dopados con cobalto.87
Tabla 4.6. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono dopados con cobalto
Tabla 4.7. Valores porcentuales de deformación (D _f), distancia promedio carbono- carbono (<i>dCC</i>), distancia carbono-hidrogeno (<i>dC</i> – <i>H</i>) y ángulo promedio de enlace carbono-carbono (θ) de los distintos nanotubos no quirales dopados con níquel93
Tabla 4.8. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en los distintos nanotubos de carbono dopados con níquel. 101
Tabla 4.9. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono dopados con níquel

Tabla 4.10. Valores porcentuales de deformación (D_f), distancia promedio carbonocarbono (dCC), distancia carbono-hidrogeno (dC - H) y ángulo promedio de enlace carbono-carbono (θ) de los distintos nanotubos no quirales dopados con cobre. 108 Tabla 4.11. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en los distintos Tabla 4.12. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en Tabla 4.13. Valores porcentuales de deformación (D_f), distancia promedio carbonocarbono (dCC), distancia carbono-hidrógeno (dC – H) y ángulo promedio de enlace Tabla 4.14. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en los distintos Tabla 4.15. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en Tabla 4.16. Valores porcentuales de deformación (D_f), distancia promedio carbonocarbono (dCC), distancia carbono-hidrogeno (dC – H) y ángulo promedio de enlace Tabla 4.17. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en los distintos nanotubos de carbono dopados con oro......145 Tabla 4.18. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono dopados con oro......148

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Distintas formas alotrópicas del carbono: a) diamante, b) grafito, c) grafeno, d) nanotubo y e) fullereno
Figura 1.2. Vector quiral y vectores primitivos del grafeno
Figura 1.3. Tipo de nanotubo dependiendo del número de capa: a) capa única y b) multicapa
Figura 1.4. Clasificación de los nanotubos de carbono mediante los índices de Hamada. 7
Figura 2.1. Grafica de la superficie de energía potencial del ozono [1]16
Figura 2.2. Proceso de adsorción: adsorbato/adsorbente
Figura 2.3. Estruturas prístinas: (a) (6,0), (b) (7,0), (c) (8,0), (d) (9,0), (e) (10,0), (f) (11,0), (g) (12,0), (h) (13,0), (i) (6,6), (j) (7,7), (k) (8,8) y (l) (9,9)
Figura 2.4. Posiciones de dopado en los nanotubos de carbono
Figura 3.1. (a) Parámetros geométricos en los nanotubos zigzag y (b) localización de distintos enlaces y de capa de anillos radianes
Figura 3.2. Valores de carga eléctrica natural (u.a) determinados mediante un análisis poblacional de carga NBO en nanotubos de carbono tipo zigzag: (a) (6,0), (b) (7,0), (c) (8,0), (d) (9,0), (e) (10,0), (f) (11,0), (g) (12,0) y (h) (13,0)
Figura 3.3. Isosuperficie Orbital HOMO con EPS en nanotubos de carbono tipo zigzag: (a) (6,0), (b) (7,0), (c) (8,0), (d) (9,0), (e) (10,0), (f) (11,0), (g) (12,0) y (h) (13,0) 48
Figura 3.4. Valores de energía de la brecha de conducción (Eg) en función de los diámetros de los distintos nanotubos de carbono tipo zigzag
Figura 3.5. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono tipo zigzag: (a) (6,0), (b) (7,0), (c) (8,0), (d) (9,0), (e) (10,0), (f) (11,0), (g) (12,0) y (h) (13,0)52
Figura 3.6. (a) Parámetros geométricos en los nanotubos armchair y (b) localización de distintos enlaces y de capa de anillos radianes
Figura 3.7. Valores de carga eléctrica natural (u.a) determinados mediante un análisis poblacional de carga NBO en nanotubos de carbono tipo Armchair: (a) (6,6), (b) (7,7), (c) (8,8) y (d) (9,9)
Figura 3.8. Isosuperficie Orbital HOMO con EPS en nanotubos de carbono tipo Armchair: (a) (6,6) y (b) (7,7)
Figura 3.9. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en función de los diámetros de los distintos nanotubos de carbono tipo armchair
Figura 3.10. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono tipo armchair: (a) (6,6), (b) (7,7), (c) (8,8) y (d) (9,9)60
Figura 4.1. Estructuras optimizadas (vistas frontal y de arriba) dopadas con hierro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición

Figura 4.5. Energía de adsorción (E_{ads}) del hierro en los distintos nanotubos de carbono.

Figura 4.9. Valores de carga eléctrica (u.a) mediante un análisis poblacional de carga de NBO de nanotubos de carbono dopado con cobalto: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6)

Figura 4.18. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono dopados con níquel: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B,

Figura 4.20. Longitudes de enlaces porcentuales (variación con respecto a la estructura prístina) de las distintas estructuras dopadas con cobre: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. Las longitudes de enlace Cu-C están expresadas en angstrom (Å) (color negro). 109

Figura 4.26. Longitudes de enlaces porcentuales (variación con respecto a la estructura prístina) de las distintas estructuras dopadas con plata: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. Las longitudes de enlace Ag-C están expresadas en angstrom (Å) (color negro). 124

Figura 4.29. Energía de adsorción (E_{ads}) del plata en los distintos nanotubos de carbono. 132

Figura 4.32. Longitudes de enlaces porcentuales (variación con respecto a la estructura prístina) de las distintas estructuras dopadas con oro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. Las longitudes de enlace Au-C están expresadas en angstrom (Å) (color negro). 140

Figura 4.35. Energía de adsorción (Eads) del oro en los distintos nanotubos de carbono.
Figura 4.36. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono dopados con
oro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en
posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0)
dopado en posición C (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e
(i) (6,6) dopado en posición C

LISTA DE ACRÓNIMOS

NTC	Nanotubos de carbono
CVD	Deposición química en fase de vapor (Chemical Vapour Deposition)
(<i>n</i> , <i>m</i>)	Indices de Hamada
SWNT	Nanotubo de capa única (Single-Walled Nanotube)
MWNT	Nanotubo multicapa (Multi-Walled Nanotube)
DM	Dinámica molecular
DFT	Teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory)
LDA	Aproximación de la densidad local (Local Density Approximation)
GGA	Aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient
	Approximations)
LSDA	Aproximación de la densidad de espín local (Local Spin Density
	Approximation)
VWN	Método local Vosko, Wilk y Nusair
B88	Método GGA de A.D. Becke
PW91	Método GGA de Perdew y Wang del año 1991
P86	Método GGA de Perdew del año 1986
HF	Método Hartree-Fock
B3LYP	Método híbrido con parámetros de Becke y funcional de correlación Lee-
	Yang-Parr
B3P86	Método híbrido con parámetros de Becke y funcional de correlación B86
B3PW91	Método híbrido con parámetros de Becke y funcional de correlación PW91
LANL2dz	Conjunto base descrita por Hay y Wadt
DN	Conjunto base doble numérica (Double Numerical)
Eg	Banda de energía prohibida en la banda de conducción
MT	Metal de transición de capa d
рI	Potencial de ionización
	A finidad electrónica
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado (<i>High Occupied Molecular Orbital</i>)
	Orbital molecular más bajo desocupado (Low Unoccupied Molecular
LOMO	
	Orbital)
NBO	Método de Orbital de Enlace Natural (<i>Natural Bond Orbital</i>)
EPS	Superficie de potencial electrostático (<i>Electrostatic Potential Surfaces</i>)
MEP	Potencial electrostático molecular (Molecular Electrostatic Potential)
Eads	Energía de adsorción

μ	Potencial químico
η	Dureza química
ω	Índice de electrofilicidad
\bar{d}_{CC}	Distancia promediada del enlace carbono-carbono
$ar{d}_{CH}$	Distancia promediada del enlace carbono-hidrógeno
ā	Distancia promediada carbono-carbono del parámetro a
\overline{D}	Díametro promedio
$ar{ heta}$	Ángulo promedio
$d_{CC} PA$	Distancia de enlace carbono-carbono paralelo al eje del tubo
d _{CC} PP	Distancia de enlace carbono-carbono perpendicular al eje del tubo
Φ_t	Punto central en el nanotubo
$\theta_{CC} PA$	Ángulo de enlace carbono-carbono paralelo al eje del tubo
$\theta_{CC} PP$	Ángulo de enlace carbono-carbono perpendicular al eje del tubo
E1,E2,	Posición del enlace en el nanotubo
CH1, CH2	Posición de la capa de anillos radianes de hidrogeno en el nanotubo
CC1,CC2	Posición de la capa de anillos radianes de carbono en el nanotubo
S1, S2,	Señalización en la isosuperficie del orbital HOMO con EPS

RESUMEN

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas de red hexagonal, formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 . Las propiedades que poseen son únicas y lo convierte en uno de los materiales más codiciados en áreas de las ciencias puras y aplicadas. No obstante, sus comportamientos electrónicos intrínsecos pueden modificarse mediantes la incorporación de átomos en su estructura. En vista de ello, se planteó un estudio computacional de la adsorción de átomos metálicos (Fe, Co, Ni, Cu, Ag y Au) en nanotubos de carbono no quirales. Dicho estudio se desarrolló mediante un modelo reducido de nanotubos de carbono usando un método hibrido de teoría del funcional de la densidad (B3PW91) y un conjunto base pseudopotencial (LANL2dz). Se determinaron valores de parámetros estructurales, análisis de NBO, isosuperficies del orbital HOMO con potencial electrostático, energía de la brecha de conducción, energía de adsorción e índices de reactividad global y local (potencial químico, dureza química, electrofilicidad e isosuperficies de las funciones de Fukui). Los nanotubos de carbono mostraron cambios característicos a medida que se incrementan sus diámetros. Para incrementos mayores en los índices de Hamada (n> 13), los nanotubos de carbonos zigzag no muestran variaciones estructurales significativas, lo que sugiere que pueden tener un comportamiento de láminas de grafeno con una ligera curvatura. Los nanotubos zigzag mostraron ser más reactivos que los armchair. Los metales utilizados mostraron interacciones electrónicas en los distintos nanotubos, dependiendo la intensidad de dos factores: la locación en donde se adsorbe el metal y la disponibilidad de aceptar densidad electrónica en los orbitales d del metal. Las adsorciones más fuertes se llevaron en los nanotubos zigzag. No obstante, se observaron interacciones de este tipo en algunos nanotubo armchair dopados. Los dopados con hierro y níquel mostraron las adsorciones más fuertes en las posiciones B y C, siendo mayores en la posición B debido a que es la zona con mayor densidad electrónica. Los distintos dopados con hierro y níquel disminuyeron la brecha de energía en casi todas las estructuras prístinas utilizadas. Las distintas propiedades de reactividad química (global y local) dependen de la forma en que se distribuye la densidad electrónica en los distintos nanotubos.

ABSTRACT

The carbon nanotubes are cylindrical structures of hexagonal lattice, formed by carbon atoms with sp2 hybridization. The properties that possess are unique and make it one of the most coveted materials in the areas of pure and applied sciences. However, their intrinsic electronic behaviors can be modified by the incorporation of atoms in their structure. in view of this a computational study was proposed in adsorption of metallic atoms (Fe, Co, Ni, Cu, Ag and Au) in non-chiral carbon nanotubes. This study was developed a reduced model of carbon nanotubes using a hybrid model of density functional theory (B3PW91) and pseudopotential basis set (LANL2dz). Values of structural parameters, NBO analysis, isosurface of the HOMO orbital with electrostatic potential, band gap energy, adsorption energy and indices of global and local reactivity (chemical potential, chemical hardness, electrophilicity and isosurfaces of Fukui functions) was determined. Carbon nanotubes showed characteristic changes as their diameters increase. For greater increases in the Hamada indexes (n> 13), zigzag carbon nanotubes do not show significant structural variations, suggesting that they may have a behavior of graphene sheets with a slight curvature. Zigzag nanotubes were shown to be more reactive than the armchair. The metals used showed electronic interactions in the different nanotubes, depending on the intensity of two factors: the location where the metal is adsorbed and the availability of accepting electronic density in the d orbitals of the metal. The strongest adsorptions were carried on zigzag nanotubes. However, interactions of this type were observed in some doped armchair nanotube. The doped with Iron and nickel showed the strongest adsorption at positions B and C, being higher at position B because it is the area with the highest electron density. The different doped with iron and nickel reduced the energy gap in almost all the pristine structures used. The different properties of chemical reactivity (global and local) depend on the way in which the electronic density is distributed in the different nanotubes.

PREFACIO

Los nanotubos de carbono son hoy por hoy uno de los materiales más versátiles con altas aplicabilidades a nivel industrial y científico. Sin embargo, las informaciones de sus propiedades a niveles moleculares aún son insuficientes. Los estudios teóricos desarrollados mediante métodos mecánico-cuánticos permiten tener una visión tanto cualitativa como cuantitativa de ciertas propiedades que actualmente son imposibles medir experimentalmente. En este contexto se planteó una investigación cuyo objetivo principal fue estudiar nanotubos de carbono no quirales de capa única dopados con metales de transición: Fe, Co, Ni, Cu, Ag y Au. Mediante modelos reducidos se estudiaron propiedades geométricas, electrónicas, químicas, físicas y reactividad química en las estructuras prístinas y estructuras dopadas. Con el fin de observar los distintos cambios suscitados producto a la adsorción (distintas posiciones) de los átomos metálicos en los nanotubos. Dichos resultados permiten tener una visión a nanoescala del material para aplicaciones experimentales con altas posibilidades a ser desarrolladas en un futuro, como: sensores para gases, convertidores catalíticos, adsorbentes de metales en agua y aire, dispositivos electrónicos, entre otros.

El manuscrito se fundamenta en cincos capítulos, desglosados de la siguiente manera: el primer capítulo contempla de manera informativa un compendio sobre los nanotubos de carbonos: elaboración, características, propiedades y aplicaciones más resaltantes de dicho material. El segundo capítulo se basa en una revisión bibliográfica de los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad para la determinación de la estructura electrónica, así como, propiedades y parámetros utilizados para la realización de los cálculos en esta investigación. El tercer capítulo muestra de manera detallada los resultados, análisis y conclusiones obtenidas en el cálculo de las distintas propiedades para los nanotubos de carbono prístinas (zigzag y armchair), así como las variaciones suscitadas por el incremento del diámetro en los mismos. El cuarto capítulo se centra en los resultados, análisis y conclusiones conseguidas a través del cálculo de las distintas propiedades para las estructuras dopadas con átomos metálicos en diferentes posiciones de adsorción, tomando como referencia para los cambios originados, las estructuras prístinas previamente determinadas. El quinto y último capítulo, se enfoca en las publicaciones científicas arbitradas, así como, las comunicaciones presentadas en distintos congresos a lo largo del desarrollado de la investigación.

CAPITULO I. Nanotubos de carbono

Desde su descubrimiento en 1991 [1], los nanotubos de carbono (NTC) han sido muy estudiados debido a sus propiedades como: alta resistencia y tenacidad, flexibilidad, amplia área superficial, buena conductividad térmica y eléctrica, peso ligero y buena estabilidad química [2,3]. Esto ha impulsado que se generen nuevas tecnologías y aplicaciones en distintas áreas científicas e industriales. Sin embargo, esta gran cantidad de trabajos e investigaciones sobre nanotubos de carbono, es apenas pequeño para todo el desarrollo científico como tecnológico que pueden llegar a dar. En este capítulo se presenta una reseña informativa de la estructura de los nanotubos de carbono, debido a que la mayoría de sus propiedades dependen de su arreglo estructural: diámetro y helicidad. También se presentarán las propiedades más resaltantes y aplicaciones de dicho material.

1.1 Métodos de síntesis de nanotubos de carbono

Las técnicas de producción son muy variadas [4,5] dependiendo de la estructura que se quiera llegar a obtener en el producto final. Entre las técnicas más conocidas se tiene:

- a) Deposición química en fase de vapor (CVD, de sus siglas en inglés: *Chemical Vapour Deposition*). Este método consiste en un sustrato metálico (hierro, cobalto, níquel, oro, entre otros) soportado mayormente sobre sílica o zeolitas. En el reactor (~700 °C) se mezclan dos gases, de los cuales, uno es la fuente rica en carbono, como: acetileno, etileno, etanol, metano, etc. Los diámetros obtenidos están relacionados al tamaño de las partículas catalíticas [6,7].
- b) Método por descarga de arco eléctrico. La técnica más sencilla y popular para la producción de nanotubos de carbono, consiste en pasar electricidad a través de dos electrodos de grafito separados por una distancia entre ambos de 1 mm. Todo ello en

- c) un recinto lleno de un gas inerte a baja presión. Mayormente se consigue una mezcla de NTC de capa simple y multicapas [8,9].
- d) Método por abrasión laser. El método consiste en incidir radiación proveniente de un láser en un blanco de grafito en un reactor a alta temperatura en presencia de un gas inerte. Presenta un alto rendimiento en nanotubos de carbono de capa unica y el diámetro de los mismos está determinado por el control de la temperatura del reactor [10-12].
- e) Entre otras técnicas se encuentran: síntesis por difusión de llama, electrólisis y pirolisis [11,13,14].

1.2 Descripción estructural de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una de las tantas formas alotrópicas que posee el carbono (Figura 1.1), entre las cuales se encuentra el grafito, el diamante, grafeno, fullerenos, entre otros. Estos poseen una hibridación sp^2 en toda su estructura, considerándose inicialmente como un grafeno enrollado. Sin embargo, su formación es distinta.



Figura 1.1. Distintas formas alotrópicas del carbono: a) diamante, b) grafito, c) grafeno, d) nanotubo y e) fullereno.

La idea general parte de que los nanotubos son formados de una lámina de grafeno enrollada (monocapa de grafito), esto permite una representación matemática de su estructura a partir del vector quiral (\vec{A}):

$$\vec{A} = n \, \vec{a}_1 + m \, \vec{a}_2 = (n, m) \tag{1}$$

donde, \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son los vectores primitivos de la red hexagonal del grafito y (n, m) representan sus integrales (Figura 1.2) [14]. Estas integrales son los denominados índices de Hamada [15] que permiten construir o determinar tanto, el ángulo quiral (θ) como el diámetro del nanotubo, así como otros parámetros.



Figura 1.2. Vector quiral y vectores primitivos del grafeno.

Debido a que el módulo del vector chiral concuerda exactamente con el perímetro de la base del nanotubo, se puede obtener la expresión del diámetro del nanotubo (D):

$$D = \frac{|\tilde{A}|}{\pi} = \frac{A}{\pi} \tag{2}$$

A partir de la Figura 1.2, se calcula el módulo de los vectores primitivos del grafeno:

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a \tag{3}$$

sabiendo que el ángulo entre los vectores primitivos del grafeno es de 60° el modulo del vector quiral puede escribirse como:

$$A = \sqrt{n^2 a^2 + m^2 a^2 + 2nma^2 \cos 60} \tag{4}$$

sustituyendo en la ec. 2, se tiene:

$$D = \frac{1}{\pi} \sqrt{n^2 a^2 + m^2 a^2 + 2nma^2 \cos 60}$$
(5)

sacando factor común:

$$D = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \tag{6}$$

La distancia entre dos átomos de carbono (d_{C-C}) en un anillo bencénico es igual a 1,42 Å [16-18], el valor del módulo en ambos vectores primitivos $(|\vec{a}|)$ es igual a:

$$a = \sqrt{3} * d_{C-C} = 2,46 \text{ Å}$$
(7)

partiendo de las ecuaciones 6 y 7, se puede obtener las distintas ecuaciones de los diámetros para los distintos tipos de nanotubos según los índices de Hamada que posean:

Caso 1. Nanotubo zigzag (m = 0)

$$D_{(n,0)} = \frac{\sqrt{3} * d_{C-C}}{\pi} n \tag{8}$$

Caso 2. Nanotubo armchair (n = m)

$$D_{(n,n)} = \frac{3*d_{\mathcal{C}-\mathcal{C}}}{\pi}n\tag{9}$$

Caso 3. Nanotubo quiral $(n \neq m > 0)$

$$D_{(n,m)} = \frac{\sqrt{3} * d_{\mathcal{C}-\mathcal{C}}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$
(10)

El ángulo quiral puede ser determinado mediante el producto escalar entre los vectores \vec{A} y \vec{a}_1 :

$$\vec{A} \cdot \vec{a}_1 = \left| \vec{A} \right| \left| \vec{a}_1 \right| \cos \theta \tag{11}$$

Despejando el $\cos \theta$ nos queda:

$$\cos\theta = \frac{\vec{A} \cdot \vec{a}_1}{|\vec{A}| |\vec{a}_1|} \tag{12}$$

Sustituyendo y desarrollando la ecuación 11, tenemos:

$$\cos\theta = \frac{(n+m)a^2\cos^2 30 + (n-m)a^2\sin^2 30}{a^2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$
(13)

finalmente,

$$\cos\theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \tag{14}$$

Observándose que el ángulo quiral solo depende de los valores que posean los índices de Hamada.

1.3 Clasificación de los nanotubos de carbono

Las propiedades de los nanotubos de carbono dependen generalmente de la forma en que están constituidos:

- a) Número de capas concéntricas que poseen.
- b) El arreglo espacial de sus átomos de carbono.

Esto permite que dependiendo de estos dos acomodos se realice una clasificación genérica:

Según el número de capas concéntricas que lo conforman:

- a) En el caso de poseer una sola capa son llamados nanotubos de capa única o simple (SWNT, sus siglas en inglés: Single-Walled nanotube) (Figura 1.3).
- b) En el caso de poseer más de dos capas concéntricas son llamados nanotubos de capa múltiple o multicapa (MWNT, sus siglas en inglés: multi-walled nanotube). Estas se mantienen unidas entre sí debido a enlaces débiles de Van Der Waals, específicamente llamados apilamientos de enlace π.



Figura 1.3. Tipo de nanotubo dependiendo del número de capa: a) capa única y b) multicapa.

Según el arreglo espacial de sus átomos de carbono:

Este tipo de acomodo está regido por la helicidad que presentan los anillos hexagonales en la superficie de la malla. En este caso existen dos posibilidades, aquellos en que sus imágenes especulares son superponibles y las que no:

- a) Nanotubos no quirales. Existen dos casos de arreglos no helicoidales: los nanotubos tipo armchair (sillón) y los nanotubos tipo zigzag (Figura 1.4). Estos nombres se deben a la forma que describen cuando se hace un corte transversal en el eje del tubo. Este tipo de estructura presenta simetría de reflexión e isomorfismo.
- b) Nanotubos quirales. Estos presentan una simetría espiral a lo largo del tubo, lo que genera que la imagen espejo no se pueda superponer con la original. Estas estructuras no presentan isomorfismo.



Figura 1.4. Clasificación de los nanotubos de carbono mediante los índices de Hamada.

Según el índice de Hamada, la relación entre n y m (valores de las integrales en los vectores primitivos de grafeno) define tres arreglos estructurales de nanotubos de carbono:

 a) Nanotubo tipo zigzag: cuando su helicidad está formado por un valor de ángulo de 30°, además de poseer el índice de Hamada m igual a 0.

- b) Nanotubo Tipo sillón o armchair: cuando su helicidad viene representado por un valor de θ igual a 0° y sus índices de Hamada son iguales entre sí: n = m.
- c) Nanotubo Tipo Quiral: cuando su helicidad va de $0^{\circ} < \theta < 30^{\circ}$ y sus índices de Hamada son diferentes entre sí y distintos de cero.

1.4 Propiedades

Una de las características más distintivas de los nanotubos de carbonos es que sus propiedades dependen de su diámetro, su largo, la quiralidad y el número de capas concéntricas que posea [19,20], lo que permite un amplio rango de aplicaciones tecnológicas en bioingeniería, químicas, mecánicas, ópticas y electrónicas [21,22].

1.4.1 Propiedades mecánicas

Los nanotubos de carbono son excelentes como materiales ligeros, además de poseer un alto nivel en particulares como: dureza, fuerza, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad [13,22,23]. En investigaciones publicadas se describen los nanotubos de carbono que poseen un alto módulo de Young axial cercano a 1 TPa y una resistencia a la tracción de aproximadamente de 60 GPa [24]. En estudios teóricos basados en Dinámica Molecular (DM) se demuestra que poseen un módulo de Young de 3,62 TPa y una resistencia a la tracción de 9,6 GPa, lo que representa un orden superior a los de los materiales metálicos ordinarios [25]. Resultados recientes realizados en DM, mostraron que los NTC poseen un módulo de Young de 1,24 a 1,35 TPa [26], incluso poseen la capacidad de elongación hasta de 10% [13].

1.4.2 Propiedades eléctricas

La propiedad eléctrica más importante que posee este material es que puede ser conductor o semiconductor dependiendo de su estructura, lo que permite que sea muy codiciado en áreas como la electrónica. Para que un nanotubo de carbono sea metálico, debe cumplirse: donde Q debe ser un valor múltiplo de 3, en caso contrario, éste será semiconductor [17,27,28]. Es por ello que la estructura definida por los índices de Hamada, controlan, de cierta manera, la conducción eléctrica. Los NTCs metálicos son conductores eléctricos casi perfectos en su dirección axial, en donde el transporte electrónico se produce idealmente de modo balístico, es decir, sin pérdidas por efecto joule o difusión térmica. Sin embargo, sólo es válido para el transporte dentro de sí mismo, en el caso de la transferencia entre nanotubos, este electrón debe superar la brecha energética de la separación para que sea transferido, produciendo una pérdida de energía en el proceso.

(15)

1.4.3 Propiedades térmicas

Los nanotubos de carbono son excelentes conductores térmicos en dirección del eje y están directamente relacionados con su estructura y tamaño [29,30]. Todos son buenos conductores térmicos debido a los efectos cuánticos intrínsecos, permitiendo realizar la transferencia electrónica muy rápidamente independientemente del largo del mismo, siempre y cuando no estén afectados por defectos. También poseen una alta resistencia térmica, incluso a temperaturas de 2800 °C en vacío y 750 °C en presencia de aire [31].

1.4.4 Propiedades químicas

La disposición de enlaces sp^2 en la estructura de los nanotubos de carbonos permite, de cierta manera, una variedad de nuevas formaciones de estructuras funcionalizadas. Lo interesante de su naturaleza química, se basa en la capacidad de generar, tanto enlaces covalentes como no covalentes en sus funcionalizaciones [32]. Esa disposición electrónica de orbitales π en su superficie, permite que se genere una polarización y se puedan adherir moléculas en ella. Esto permite su funcionalización con muchas moléculas poliméricas y sistemas biológicos [33]. Una de las grandes desventajas que poseen es su baja solubilidad en medios acuosos. Sin embargo, al funcionalizarlo con moléculas polares, permite que su superficie se vuelva hidrófila generando biocompatibilidad con el medio [34]. No obstante, dichas interacciones pueden generar en la superficie cambios electrónicos que pueden convertirlo en sensores químicos con un alto grado de sensibilidad [35, 36].

1.4.5 Aplicaciones

Los primeros indicios en aplicaciones de nanotubos de carbono lo encontramos en el siglo XVII en la localidad de Damasco, cuyas espadas poseían propiedades excepcionales: dureza y flexibilidad, posiblemente producto de la incorporación de éste en el material. Sin embargo, en los últimos años, se han generado un sinnúmero de estudios en distintas áreas en busca de posibles aplicaciones. Entre ellas se incluyen el almacenamiento y conversión de energía: celdas de combustibles, almacenamiento de hidrógeno, baterías, supercondensadores [37-39], sensores químicos para gases (NO₂, NH₃, N₂, O₂, CO, H₂S, etc.): directos y dopados con metales [35, 36, 40, 41], electrónica: filamentos, diodos, transistores, entre otros [42-43], filtros para eliminación de impurezas: adsorbentes de metales tóxicos en agua, filtro de polución atmosférica [38, 44-46], catálisis: soportes catalíticos para metales [47-49], biomédicas: detectores de cáncer, fármacos funcionalizados, implantes artificiales, transportadores de fármacos, manipulación de genes, etc. [34, 50-52] y mecánicas: actuadores, amortiguadores, entre otros [53-55].

1.5 Bibliografía

- 1. S. Ijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature: 354 (1991), 56-58.
- F. Tsai, C. Shu, L. Tsai, N. Ma, Y. Wen, S. Wen, Y. Yang, W. Zhou, H. Xiao, Y. Shu and T. Jiang, Carbon nanotube industrial applications, Carbon nanotubes applications on electron devices, chapter 17 (2011), tomado de: http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-applications-on-electron-devices/ carbon-nanotube-industrial-applications.
- M. Scarselli, L. Camilli, L. Matthes, O. Pulci, P. Castrucci, E. Gatto, M. Venanzi and M. De Crescenzi, Photoresponse from noble metal nanoparticles-multi walled carbon, *Applied Physics Letters*: 101 (2012), 241113.
- 4. O. Zhou , H. Shimoda , B. Gao , S. Oh , L. Fleming and G. Yue, Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes, *Accounts of Chemical Research*: 35 (2002), 1045-1053.
- 5. F. Alcca, Estructura y síntesis de nanotubos de carbon, *Universidad Nacional Mayor de San Marcos* (2005), tesis.
- A. Awadallah, S. Abdel-Hamid, D. El-Desouki, A. Aboul-Enein and A. Aboul-Gheit, Synthesis of carbon nanotubes by CCVD of natural gas using hydrotreating catalysts, *Egyptian Journal of Petroleum*: 21 (2) (2012), 101–107.
- Q. Zeng, Z. Li and Y. Zhou, Synthesis and application of carbon nanotubes, *J. Nat. Gas Chem.*: 15 (2006) 235.
- Y. Ando and X. Zhao, Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge method, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*: 15 (2006) 123
- 9. A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono and J. Nagy, Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials, *Materials*: 3 (2010), 3092-3140.
- 10. W. Urbano, Fabricación y caracterización de nanotubos de carbono de multicapa producidos por PAPVD, *Universidad nacional de Colombia* (2006), tesis.
- 11. M. Ali and J. Iqbal, Production of carbon nanotubes by different routes a review, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*: 1 (2011), 29-34.

- 12. P Shifrina, Synthesis of carbon nanotubes (2011), tomado de: http://www.physik.fuberlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Polina_Shifrina-Handout.pdf
- 13. A. Garcia, Síntesis y caracterización de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono, *Universidad Carlos III de Madrid* (2013), tesis.
- 14. R. López-Planes and S. Dasilva, Comparison of computational methods in the electronic structure of carbon nanotubes of single walled (8,0), *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*: 12 (4-6) (2012), 383-389.
- 15. L. Radovic, II. Carbon: types, classification, precursors and preparation, *Chemistry and physics of carbon*, CRC Press, USA (2003), pp. 288.
- M. Ouyang, J. Huang and C. Lierber, Fundamental electronic properties and applications of single-walled carbon nanotubes, *Accounts of Chemical Research*: 35 (2002), 1018-1025.
- 17. M. Mahjouri-Samani, Y. Zhou, W. Xiong, Y. Gao, M.Mitchell, L. Jiang and Y. Lu, Diameter modulation by fast temperature control in laser-assisted chemical vapor deposition of single-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology*: 21 (2010), 395601.
- G. Satta, G. Cappellini and F. Casula, Self-Energy corrections to DFT-LDA gaps of realistic carbon nanotubes, *Materials Research Society symposia proceedings*: 703 (2003), 93-98.
- L. Bulusheva, A. Okotrub, D. Romanov and D. Tomanek, Electronic structure of (n,0) zigzag carbon nanotubes: cluster and crytal approach, *The Journal of Physical Chemistry A*: 102 (1998), 975-981.
- 20. M. Mananghaya, E. Rodulfo, G. Santos, A. Villagracia and A. Ladines, Theoretical investigation on single-wall carbon nanotubes doped with nitrogen, pyridine-like nitrogen defects, and transition metal atom, *Journal of nanomaterials*: 104891 (2012), 1-14.
- 21. D. Akiladevi and S. Basak, carbon nanotubes (CNTs) production, characterization and its applications, *International Journal of Advances in Pharmaceutical Science*: 1 (2010) 187-195.

- 22. R. Peköz and Ş. Erkoç, Quantum chemical treatment of Li/Li⁺ doped defected carbon nanocapsules, *Physica E*: 40 (2008), 2752-2760.
- 23. C. Velasco, A. Martínez, F. Fisher, R. Rouff and V. Castaño, Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization, *Chemistry of Materials*: 15 (23) (2003), 4470-4475
- 24. M. Sammalkorpi, A. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, and K. Kaski, Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects, *Physical Review B*: 70 (2004), 245416.
- 25. Z. Yao, C. Zhu, M. Cheng, J. Liu, Mechanical properties of carbon nanotube by molecular dynamics simulation, *Computational Materials Science*: 22 (3–4) (2001), 180–184.
- 26. Y. Jin, F. Yuan, Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*: 63 (2003), 1507–1515.
- 27. J. Charlier, Defects in carbon nanotubes, *Accounts of Chemical Research*: 35 (2002), 1063-1069.
- 28. R. Moradiana, S. Behzadd and S. Azadi, Ab initio density functional theory investigation of electronic properties of semiconducting single-walled carbon nanotube bundles, *Physica E*: 40 (2008), 3055–3059.
- D. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. Yoon, J. Ahn, S. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, and J. Li, Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes, *Physical Review B*: 66 (2002), 165440.
- 30. J. Hone, M. Llaguno, M. Biercuk, A. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, J. Fischer, Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials, *Journal of Applied Physics A*: 74 (2002), 339–343.
- E. Thostenson, C. Li, T. Chou, Nanocomposites in context, *Composites Science and Technology*: 65 (2005) 491–516.
- 32. S. Suzuki, *Chemistry of Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*, InTech ed., Croatia (2013), pp.404
- 33. H. Dai, Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties, *Accounts of Chemical Research*: 35 (2002), 1035-1044.

- A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh,
 M. Abasi, Y. Hanifehpour and S. Woo, Carbon nanotubes: properties, synthesis,
 purification, and medical applications, *Nanoscale Research Letters*: 9 (2014), 393.
- 35. J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science*: 287 (2000), 622-625.
- 36. C. Roman, T. Helbling and C. Hierold, Single-walled Carbon nanotube sensor concepts, *Springer Handbook of Nanotechnology*: Part B MEMS/NEMS and BioMEMS/NEMS (2010), 403-425.
- 37. M. Zhang and L. Dai, Carbon nanomaterials as metal-free catalysts in next generation fuel cells, *Nano Energy*: 1 (2012), 514–517.
- 38. Y. Ong, A. Ahmad, S. Sharif and S. Tan, A review on carbon nanotubes in environmental protection and green engineering perspective, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*: 27 (2) (2010), 227-242.
- 39. M. De Volder, S. Tawfick, R. Baughman and A. Hart, Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science*: 339 (2013), 535-539.
- 40. D. Mowbray, J. Garca-Lastra, K. Thygesen, A. Rubio and K. Jacobsen, Designing multifunctional chemical sensors using Ni and Cu doped carbon nanotubes, *Phys. Status Solidi B*: 247 (11–12) (2010), 2678–2682.
- 41. J. Zhao, A. Buldum, J. Han and J. Ping Lu, Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles, *Nanotechnology*: 13 (2002) 195–200.
- 42. C. Thiele and R. Das, Carbon nanotubes and graphene for electronics applications 2010-2020: Technologies, Players & Opportunities, *IDTechExCarbon*: (2010).
- 43. F. Kreupl, Carbon nanotube devices: properties, modeling, integration and applications carbon nanotubes in microelectronic applications, *WILEY-VCH*: 8 (2008), 1-41.
- 44. F. Alguacil, F. López, A. Cerpa and I. Lado, Technologies for the 21st century: carbon nanotubes as adsorbents of metals, *Rev Metal*: 50 (3) (2014), e025.
- 45. A. El-Sheikh, J. Sweileh, Y. Al-Degs. Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters. *Analytica Chimica Acta*: 604 (2) (2007), 119-26.

- 46. A. Gadhave and J. Waghmare, Removal of heavy metal ion from wastewater by carbon nanotubes (CNTs). *International Journal of Chemical Sciences and Applications*: 5 (2) (2014), 56-67.
- 47. R. Oosthuizen and V. Nyamori, Carbon nanotubes as supports for palladium and bimetallic catalysts for use in hydrogenation reactions, *Platinum Metals Rev.*: 55 (3) (2011), 154–169.
- 48. W. Zhang, P. Sherrell, A. Minett, J. Razal and J. Chen, Carbon nanotube architectures as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells, *Energy Environ. Sci.*: 3 (2010), 1286–1293.
- 49. J. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier and P. M. Ajayan, Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis, *Journal of the American Chemical Society*: 116 (17) (1994), 7935–7936.
- R. Hirlekar, M. Yamagar, H. Garse, M. Vij and V. Kadam, Carbon nanotubes and its applications: a review, *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*: 2 (4) (2009), 17-27.
- 51. Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher and H. Dai, Carbon nanotubes in biology and medicine: in vitro and in vivo, detection, imaging and drug delivery, *Nano Res.*: 2 (2) (2009), 85-120.
- 52. N. Sinha, Carbon nanotubes for biomedical applications, *IEEE Trans Nanobioscience*: 4 (2) (2005), 180-195.
- 53. L. Zheng, How Carbon Nanotubes be used in Mechanical Applications, *Journal of Applied Mechanical Engineering*: 1 (3) (2012), 1000e108.
- 54. Z. Wang, R. Gao, P. Poncharal, W. de Heer, Z. Dai and Z. Pan, Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes and nanowires, *Materials Science and Engineering C*: 16 (2001) 3–10.
- 55. P. Bradford, X. Wang, H. Zhao and Y. Zhu, Tuning the compressive mechanical properties of carbon nanotube foam, *Carbon*: 49 (8) (2011), 2834–2841.
CAPITULO 2. Métodos computacionales

Desde hace algunas décadas se han venido desarrollando métodos cuánticos aplicados a sistemas moleculares para simular sus comportamientos. Por ello, se han desarrollado un sinnúmero de métodos basados en aproximaciones de sistemas reales, focalizándose en conseguir de mejor modo la dualidad, entre precisión y costo computacional, donde la precisión conlleva siempre al incremento del costo computacional. Estos métodos se fundamentan en la variación energética estructural, debido a que los sistemas moleculares poseen un sinfín de distintas geometrías, con valores específicos de energía. Cada una de estas posiciones estables genera un mínimo local en la superficie de energía potencial de la molécula. El minino local más bajo se denomina mínimo global y corresponde a la estructura más estable, mientras que si ocurre un cambio en una coordenada en particular que lleve al aumento de la energía del mínimo local, se designará como un estado de transición de la molécula estable. La optimización geométrica intenta localizar este mínimo global en la superficie potencial (Figura 2.1) y así, conseguir una estructura de equilibrio estable en el sistema molecular.



Figura 2.1. Grafica de la superficie de energía potencial del ozono [1].

La optimización se efectúa examinando dónde el gradiente de energía es cero, tanto para los mínimos locales como para los puntos de transición. Después de hallar el punto más estable, se calcula la segunda derivada de la energía, para determinar la matriz Hessiana. Estas constantes de fuerzas especifican la curvatura de la superficie en un punto, con lo cual se puede obtener información adicional [2]. En este capítulo se plantea una revisión bibliográfica de los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad para la determinación de la estructura electrónica, así como, propiedades y los parámetros utilizados para la realización de los cálculos en esta investigación.

2.1 Teoría del funcional de la densidad

Las primeras nociones de la teoría del funcional de la densidad (DFT) fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en el año 1927, después de los inicios de la mecánica cuántica [3]. El centro de enfoque adoptado por Thomas y Fermi es el modelo cuántico-estadístico de electrones, en el cual su formulación original sólo tiene en cuenta la energía cinética, mientras que el tratamiento con las contribuciones núcleo-electrón y electrón-electrón es completamente clásico [4]. En su modelo llegaron a la expresión para la energía cinética basada en el gas de electrones uniforme, un sistema modelo ficticio de la constante de la densidad electrónica:

$$E_{TF}(\rho) = C_F \int \rho^{5/3}(r) \, d_r \tag{1}$$

donde,

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi)^{2/3} \tag{2}$$

Si esto se combina con la expresión clásica para el potencial atractivo núcleoelectrón y el potencial repulsivo electrón-electrón, se tiene la energía de un átomo:

$$E_{TF}(\rho) = C_F \int \rho^{5/3}(r) d_r - Z \int \frac{\rho(r)}{r} d_r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|^2} d_1 d_2$$
(3)

arreglando, queda:

$$E_{TF}(\rho) = T(\rho) - V_{ne}(\rho) + \frac{1}{2}V_{ee}(\rho)$$
(4)

El modelo fue mejorado por el Dr. Paul Dirac, quien añadió un funcional de energía de intercambio en 1928. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la dificultad de representar la energía cinética con un funcional de densidad y porque no considera la correlación electrónica. Fue en 1964, cuando nacieron las bases de la teoría del funcional de la densidad, cuando Hohenberg y Kohn [5], demostraron que la energía y otras propiedades de cualquier sistema molecular están definidas por la densidad electrónica. Esto quiere decir que la densidad contiene, en principio, la misma información que la función de onda, pero no lograron generar la forma completa del funcional, ni su aproximación para poder aplicarlo.

Un año después, los científicos Kohn y Sham [6], propusieron un procedimiento indirecto para aproximar $E[\rho]$ mediante un método autoconsistente usando orbitales. En dicho procedimiento, se tratan los electrones como partículas independientes cuando se calculan, tanto la energía cinética como la energía potencial. Además, se utiliza un operador que toma en cuenta cualquier tipo de desviaciones adicionales conocido como operador de potencial efectivo [4]. Esto permite escribir las ecuaciones de Kohn y Sham como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[-\sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_j^N \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r_1})\right]\right)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \tag{5}$$

Los dos primeros términos entre corchetes corresponden a las interacciones electrón-núcleo y electrón-electrón y son equivalentes a los términos de potencial en las ecuaciones de Hartree-Fock. El tercer término corresponde a un potencial efectivo que da cuenta de la correlación electrónica y del intercambio, además de la diferencia entre la energía cinética verdadera y la energía cinética de partículas independientes. Dicha

expresión es la ecuación de Schrödinger para un electrón, definida en función de la densidad electrónica, de manera análoga la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente forma:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \tag{6}$$

donde, \hat{f}^{KS} representa el operador Kohn-Sham. Por consiguiente, la energía del sistema viene dado por:

$$E_0 = E_V(\rho) = \int \rho(r) v(\rho) \, d_r + \bar{T}_s(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta \bar{T}_s(\rho) + \Delta \bar{V}_{ee}(\rho)$$
(7)

como,

$$E_{XC} = \Delta \bar{T}_s(\rho) + \Delta \bar{V}_{ee}(\rho) \tag{8}$$

define el funcional de la energía de correlación-intercambio, quedando la ec. 7:

$$E_0 = E_V(\rho) = \int \rho(r) v(\rho) d_r + \bar{T}_s(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}(\rho)$$
(9)

El principal problema con la teoría de Kohn-Sham, es que no se conocen los funcionales exactos de correlación e intercambio. Sin embargo, este funcional puede separarse en dos partes: un funcional de intercambio (E_x) y un funcional de correlación (E_c) , como:

$$E_{XC} = E_X + E_C \tag{10}$$

Para poner en práctica esta teoría, es necesario precisar de buenas aproximaciones a la energía de intercambio-correlación. La aproximación más simple y a la vez útil es la aproximación de la densidad local (LDA). Sucesivo a este, se desarrollaron las llamadas aproximaciones de gradiente generalizado (GGA), que se encuentran a un nivel superior al LDA. Posteriormente, aparecen los llamados métodos híbridos que incorporan, en su mayoría, tanto funcionales locales y semi-locales con el funcional no local de Hartree-Fock.

2.2 Métodos de densidad local

La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) y consiste en suponer que la densidad local puede ser tratada como un gas de electrones uniforme, dicho de otra manera, que la densidad es una función que varía lentamente. La energía de intercambio para un gas de electrones uniforme viene dada por la fórmula de Dirac:

$$E_X^{LDA}(\rho) = -C_x \int \rho^{4/3}(r) \, dr \tag{11}$$

$$E_X^{LDA}(\rho) = -C_x \rho^{1/3}(r)$$
(12)

donde C_x es igual a:

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$$
(13)

Cuando los espines electrónicos son diferentes entre sí, la energía de correlación se asume como una suma de contribuciones para ambas densidades. En este caso, la aproximación anterior puede remplazarse por la aproximación de densidad de spin local (LSDA), el cual se expresa como la suma de las densidades de raíces individuales [7]:

$$E_X^{LSDA}(\rho) = -2^{1/3} C_x \left[\rho_\alpha^{1/3}(r) + \rho_\beta^{1/3}(r) \right]$$
(14)

Esta ecuación se puede reescribirse en términos de la densidad total y de la polarización del spin:

$$E_X^{LSDA}(\rho) = -2^{1/3} C_x \left[(1+\xi)^{1/3} + (1-\xi)^{1/3} \right]$$
(15)

La ecuación anterior, es una excelente aproximación y se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades, y es, en parte, a eso que se debe el éxito de esta teoría.

La energía de correlación de un gas de electrones uniforme puede ser determinada por el método Montecarlo para un número de densidades diferentes. Pues es conveniente disponer de una fórmula adecuada de interpolación analítica. Esta fue construida por Vosko, Wilk y Nusair (VWN) y se realiza entre los límites del spin despolarizado ($\zeta = 0$) y polarizado ($\zeta = 1$), mediante el siguiente funcional:

$$E_c^{VWN}(r_s,\zeta) = E_c(r_s,0) + E_a(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f'(0)}\right] [1-\zeta^4] + [E_c(r_s,1) - E_c(r_s,0)] f(\zeta) \zeta^4$$
(16)

donde,

$$f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}$$
(17)

Los funcionales $E_c(r_s,\zeta)$ y $E_a(r_s)$ pueden parametrizarse, quedando:

$$E_c^{VWN}(\rho) = A \left\{ ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$
(18)

en la cual:

$$x = \sqrt{r_s} \tag{19}$$

$$Q = \sqrt{4c - b^2} \tag{20}$$

$$X(x) = x^2 + bx + c \tag{21}$$

Los parámetros A, x_0 , b y c, son constantes adecuadas, diferentes para Ec (r_s ,0), E_c (r_s ,1) y E_a (r_s) (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Parámetros de las funciones Ec (rs,0) y Ec (rs,1) que representan respectivamente, las energías de correlación por electrón para los casos paramagnético y ferromagnético. Ea (rs) corresponde a spin rígido (stiffness).

	А	X0	b	С
$E_{c}(r_{s},0)$	0.0310907	-0.10498	3.72744	12.9352
$E_{c}(r_{s},1)$	0.0155453	-0.32500	7.06042	18.0578
$E_a(r_s)$	-1/6π	-0.0047584	1.13107	13.0045

Nota: El resultado obtenido con estos parámetros está en unidades atómicas [8].

Para los sistemas moleculares, la aproximación LSDA minimiza la energía de intercambio aproximadamente en un 10%, creando así errores mayores a la energía de correlación. A pesar de la simplicidad de sus términos, los métodos locales se utilizan a menudo para proporcionar resultados, con una precisión similar a los obtenidos por los métodos de la mecánica ondulatoria de Hartree-Fock. Además, se han utilizado ampliamente para describir sistemas extendidos, como los metales donde la aproximación es bastante válida, producto de la lenta variación de la densidad electrónica [7, 9].

2.3 Métodos de gradiente corregido

Los métodos de gradiente corregido o aproximación del gradiente generalizado (GGA), consideran un gas de electrones no uniforme, esto permite que las energías de intercambio y correlación, no solo dependan de la densidad electrónica, sino también de las derivadas de la densidad. En estos métodos, la primera derivada de la densidad se incluye como una variable, además, se requiere que los límites de integración de Fermi y los agujeros de Coulomb, tengan valores de -1 y 0. Los métodos GGA, a veces, se conocen como métodos no-locales, aunque los funcionales sólo dependen de la densidad (y sus derivadas) en un punto dado, no en un volumen de espacio como el intercambio de energía de Hartree-Fock [9].

Uno de los primeros funcionales más populares GGA fue propuesto por A.D. Becke (B o B88), como una corrección a la energía de intercambio LSDA:

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} + \Delta E_x^{B88} \tag{22}$$

$$\Delta E_x^{B88} = -\beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x sinh^{-1}x}$$
(23)

$$x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}} \tag{24}$$

El parámetro β , se determina mediante el ajuste de datos conocidos de átomos de gas noble mediante la variable de gradiente adimensional *x*. El funcional de intercambio B88 tiene un comportamiento asintótico para la energía de la densidad, esto reduce el error de la energía de intercambio, en casi dos órdenes de magnitud del resultado LSDA, por lo que representa una mejora sustancial para un simple funcional que contiene sólo un parámetro ajustable.

En 1991, Perdew y Wang (PW91) [10], también volvieron a proponer otro funcional similar a B88, de la siguiente forma:

$$E_{\chi}^{PW91} = E_{\chi}^{LDA} \left(\frac{1 + xa_1 sinh^{-1}(xa_2) + (a_3 + a_4e^{bx^2})x^2}{1 + xa_1 sinh^{-1}(xa_2) + a_5x^2} \right)$$
(25)

donde, los parámetros a_{1-5} , son constantes adecuadas y x está definida:

$$x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}} \tag{26}$$

Perdew también propone una corrección de gradiente a los resultados LSDA. Esto aparentemente en 1986 y es conocido por el acrónimo P86 [7]:

$$E_c^{P86} = E_c^{LDA} + \Delta E_c^{P86} \tag{27}$$

$$\Delta E_c^{P86} = \frac{e^{\Phi} C(\rho) |\nabla \rho|^2}{f(\zeta) \rho^{7/3}}$$
(28)

$$f(\zeta) = 2^{1/3\sqrt{\left(\frac{1+\zeta}{2}\right)^{5/3} + \left(\frac{1-\zeta}{2}\right)^{5/3}}}$$
(29)

$$\Phi = a \frac{C(\infty) |\nabla \rho|}{C(\rho) \rho^{7/6}}$$
(30)

$$C(\rho) = \vartheta_1 + \frac{\vartheta_2 + \vartheta_3 r_s + \vartheta_4 r_s^2}{1 + \vartheta_5 r_s + \vartheta_6 r_s^2 + \vartheta_7 r_s^3}$$
(31)

donde *a* y ϑ_{1-7} son constantes numéricas.

Este funcional más tarde fue modificado por Perdew y Wang, en el año de 1991 (PW91):

$$\Delta E_c^{PW91}(\rho) = \rho \left(H_0(t, r_s, \zeta) + H_1(t, r_s, \zeta) \right)$$
(32)

en la cual,

$$H_0(t, r_s, \zeta) = b^{-1} f(\zeta)^3 ln \left[1 + a \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right]$$
(33)

$$H_1(t, r_s, \zeta) = \left(\frac{16}{\pi}\right) (3\pi^2)^{1/3} [C(\rho) - c] f(\zeta)^3 t^2 e^{-dx^2/f(\zeta)^2}$$
(34)

$$f(\zeta) = \frac{1}{2} \left(\left(1 + \zeta \right)^{2/3} + \left(1 - \zeta \right)^{2/3} \right)$$
(35)

$$t = \left(\frac{192}{\pi^2}\right)^{1/6} \frac{|\nabla\rho|}{2f(\zeta)\rho^{7/6}}$$
(36)

$$A = a \left[e^{-bE_c(r_s,\zeta)/f(\zeta)^3} - 1 \right]^{-1}$$
(37)

a, *b*, *c* y *d*, son constantes ajustadas [7].

2.4 Métodos Híbridos

Los métodos DFT pueden ser muy precisos con un bajo costo computacional. El inconveniente es que a diferencia de los métodos *ab initio*, no hay una manera sistemática de perfeccionar los métodos, sin optimizar la forma del funcional. Los métodos híbridos se caracterizan, porque combinan el intercambio del DFT con el intercambio de términos Hartree-Fock (HF). Esta incorporación se justifica por la llamada conexión adiabática [11, 12]:

$$E_x^{HF}(\phi_i) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \iint \frac{\phi_i^*(r)\phi_j(r)\phi_j^*(r')\phi_i(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r'$$
(38)

El más usado de estos métodos, es el llamado B3LYP, el cual posee tres parámetros de Becke unidos al funcional de correlación Lee-Yang-Parr (LYP):

$$E_{XC}^{B3LYP} = AE_{x}^{Slater} + (1 - A)E_{X}^{HF} + BE_{X}^{B88} + CE_{C}^{LYP} + (1 - C)E_{C}^{VWN}$$
(39)

A, *B* y *C* (A=0.20, B=0.72 y C=0.81), son parámetros obtenidos empíricamente de tal modo que, los resultados ajustan: 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades protónicas, y 10 energías atómicas correspondientes a elementos de la 1ra fila de la tabla periódica [13].

Otro método interesante es el B3P86, al igual que el anterior está conformado por 3 parámetros de Becke unidos al funcional de correlación B86:

$$E_{XC}^{B3P86} = AE_x^{Slater} + (1 - A)E_X^{HF} + BE_X^{B88} + E_C^{VWN} + CE_C^{P86}$$
(40)

donde los parámetros A, B y C, son los mismos que en el método B3LYP.

El método B3PW91 [13] está constituido por 3 parámetros de Becke y el funcional de correlación PW91, descrito anteriormente:

$$E_{XC}^{B3PW91} = AE_x^{Slater} + (1 - A)E_X^{HF} + BE_X^{B88} + E_C^{VWN} + C\Delta E_C^{PW91}$$
(41)

Los parámetros A, B y C, son iguales a B3LYP y la Ecuación no-local es la correspondiente a Perdew-Wang 91.

Los métodos permiten obtener buenas geometrías, momentos dipolares, valores de brecha de energía, frecuencias vibracionales y una buena estimación termoquímica con un costo similar al de Hartree-Fock y con la incorporación de correlación electrónica. Es un método muy recomendable en sistemas organometálicos. Los errores de superposición de los conjuntos base suele ser inferior a los que se obtienen a nivel HF o MP2 y más barato en costo computacional para una gran gama de bases.

2.5 Conjuntos de funciones bases: Pseudopotenciales

Los conjuntos de funciones base son funciones matemáticas que permiten describir los orbitales atómicos o moleculares de los sistemas químicos y a través de las cuales se construye una función de onda completa. Según la mecánica cuántica un electrón tiene una probabilidad finita de encontrarse en algún sector del espacio, este límite es representado por una expansión infinita del conjunto base [14]. Las bases con pseudopotenciales o potenciales efectivos de electrones internos, se desarrollaron con el propósito de simular adecuadamente los elementos del periodo 3 o superior. Debido a que estos átomos poseen más electrones internos que los electrones de valencia. Estos mantienen el carácter semiempírico, en donde los electrones internos se remplazan por una carga nuclear efectiva y una función de energía potencial y, sólo los orbitales de valencia se tratan en forma explícita [15]. Mayormente las bases con pseudopotenciales describen bien las geometrías moleculares. Sin embargo, las energías totales no la describen correctamente porque sólo considera los electrones de valencia. No obstante, las diferencias de energía si las describen de manera correcta.

La base LANI2dz utiliza D95V en la primera fila y los potenciales efectivos del core de los Alamos (ECPs) más el conjunto base doble zeta (DZ) en Na-La, Hf-Bi [16]. La parte D95V se refiere a que se aplica Dunning/Huzinaga DZ a los electrones de valencia. La DZ se refiere a que dobla el número de todas las funciones bases. La base también, incorpora efectos en los potenciales efectivos para los electrones internos en átomos pesados, como, los metales de transición d y f.

2.6 Brecha de energía en la conducción eléctrica

Para el análisis de la banda energética o brecha de energía (Eg) se debe considerar, tanto, la estimación del potencial de ionización (PI) como la afinidad electrónica (AE); donde el valor del PI indica si un agente dopante aceptor es capaz de ionizar. Además, la AE cobra importancia en el proceso de dopado dador de electrones [17]. Estos valores se pueden estimar usando el teorema de Koopman [18], el cual describe el potencial de ionización como:

$$PI = E^+ - E^0 \tag{42}$$

donde, E^+ es la energía de la molécula sin un electrón (catión) y E^0 representa la energía de la molécula neutra. Según el teorema esta diferencia es aproximada al negativo de la energía del último orbital ocupado (HOMO):

$$PI \cong -E_{\phi_m} \tag{43}$$

de igual manera, la afinidad electrónica, puede describirse como:

$$AE = E^0 - E^- \tag{44}$$

 E^- es la energía de la molécula con un electrón extra (anión), el cual representaría el negativo de la energía del primer orbital desocupado (LUMO):

$$AE \cong -E_{\phi_{m+1}} \tag{45}$$

de tal forma que, obteniendo esto, se puede obtener el valor aproximado de la energía de la transición electrónica, mediante:

$$E_{gap} = PI - AE = E_{\phi_{m+1}} - E_{\phi_m} \tag{46}$$

esta diferencia da una estimación del comportamiento eléctrico de la molécula.

2.7 Método de Orbital de Enlace Natural

El Método de Orbital de Enlace Natural (NBO) se basa en un procedimiento para transformar los orbitales canónicos en términos de funciones de onda localizadas que corresponden a un centro (Pares solitarios) y dos centros (enlaces), tal y como se observarían en una estructura de Lewis. Se calculan mediante la unión del orbital con la maxima densidad electronica, siendo parte de una secuencia de conjuntos de orbitales naturales localizados, que incluyen orbitales atomicos naturales (NAO) y orbitales naturales híbridos (NHO) [19]. El enlace de valencia NBO, puede ser escrito como:

$$\sigma_{AB} = C_A h_A + C_B h_B \tag{47}$$

donde, h_A y h_B representan los orbitales híbridos y C_A y C_B los coeficientes de polarización de A y B que varían ligeramente del límite covalente ($C_A = C_B$) al iónico ($C_A \gg C_B$) [20]. No obstante, cada enlace de valencia NBO (Ecuación 47), esta emparejado con un enlace de valencia correspondiente NBO antienlazante, para completar el periodo en el espacio de valencia:

$$\sigma_{AB}^{*} = C_A h_A - C_B h_B \tag{48}$$

Las ocupaciones débiles de las valencias antienlazantes (Ec. 48) permite romper la idealización planteada de la estructura de Lewis (dador-aceptor), es decir, mostrar los verdaderos "efectos de deslocalización". El análisis poblacional puede llevarse a cabo mediante la derivación parcial de las cargas atómicas. El análisis de NBO proporciona un método eficiente para estudiar los enlaces intermoleculares y la interacción entre los enlaces, y también proporciona una base conveniente para la investigación de transferencia de carga o interacciones conjugativas en el sistema molecular

2.8 Potencial electrostático

El potencial electrostático (EPS) se define en función de las cargas nucleares Z, la posición R de los núcleos y la densidad de carga electrónica $\rho(r)$ respecto de una carga puntual positiva unitaria ubicada a una distancia r. Si el sistema es una molécula, se referirá como un conjunto de cargas nucleares puntuales (cada una contribuyendo al potencial electrostático) y cargas electrónicas sumergidas en una distribución continua de electrones [11].

El potencial debido a los núcleos viene definido por:

$$E_{n\acute{u}cleo}(r) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|}$$
(49)

mientras que el potencial debido a los electrones, es:

$$E_{electrón}(r) = -\int \frac{\psi^2(r')dr'}{|r-r'|}$$
(50)

donde la contribución total o potencial electrostático molecular (MEP) resulta de la suma de ambas contribuciones [19]:

$$E_{MEP} = E_{n\acute{u}cleo}(r) + E_{electr\acute{o}n}(r)$$
⁽⁵¹⁾

En efecto, nos queda que:

$$E_{MEP} = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r-R_{\alpha}|} - \int \frac{\psi^2(r')dr'}{|r-r'|}$$
(52)

El potencial electrostático se basa en ajustar el MEP calculado por mecánica cuántica (Ec. 52) con el obtenido a partir de una distribución de cargas puntuales (Ec. 53) en una nube de puntos r alrededor de la molécula de interés [21]:

$$V(r) = \sum_{i} \frac{q_i}{|r - R_i|} \tag{53}$$

donde q_i y R_i son las cargas atómicas y la posición del núcleo i respectivamente. Es muy práctico para observar puntos de interacciones electrostáticas entre moléculas, momentos dipolares y mapas de potencial electrostático.

2.9 Energía de adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial donde ocurre una adhesión de átomos, iones o moléculas de un gas, líquido o sólido disuelto en una superficie (Figura 2.2). A la sustancia que se concentra en la superficie se le denomina adsorbato, mientras que en donde se deposita se le llama adsorbente (generalmente es un sólido).



Figura 2.2. Proceso de adsorción: adsorbato/adsorbente.

En este proceso se encuentra 2 tipos de interacción [22]: una adsorción física o fisisorción, que corresponde a una interacción netamente electrostática entre partículas gaseosas y los átomos del adsorbente, las fuerzas que los une son del tipo Van der Waals y la segunda, llamada adsorción química o quimisorción, cuando su interacción es del

tipo químico. En este caso, se deforman los orbitales electrónicos en ambos, producto del reordenamiento electrónico en el proceso de transferencia de los electrones de enlace.

Para determinar la estabilidad de adhesión de los distintos metales en la superficie de los nanotubos, se calcularon, por separado, las energías totales optimizadas de cada especie involucrada, según su forma genérica, por medio de la siguiente reacción:

$$C_x H_y + mTM \xrightarrow{adsorption} C_x H_y \cdot mTM$$
 (54)

donde "m" (m = 1), representa el número de átomos metálicos adsorbidos por el nanotubo de carbono, "x" el numero de átomos de carbono e "y" el numero de átomos de hidrogeno. Las energías de adsorción se determinaron usando las energías correspondientes con la Ec. 54 [23, 24]:

$$E_{ads} = E_{C_x H_y \cdot mTM} - mE_{TM} - E_{C_x H_y}$$
(55)

2.10 Propiedades Químicas mediante DFT

La teoría del funcional de la densidad puede ser muy versátil para obtener información de los sistemas en donde se aplica. En las últimas décadas, se han desarrollados varios formalismos que permiten determinar a partir de parámetros obtenidos del cálculo, descriptores de reactividad química, tales como: afinidad electrónica, potencial de ionización, electronegatividad, dureza molecular, potencial químico, entre otros [25, 26]. En este sentido, se han determinado tanto índices de reactividad global (para estudiar y comprender la reactividad química del sistema), como de reactividad local (asociados a la selectividad que tienen las moléculas en las reacciones).

2.10.1 Propiedades globales

Los descriptores globales para un sistema de N electrones con una energía total E y el potencial externo v(r), está definido por la primera derivada como:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\nu(\vec{r})} \tag{56}$$

 μ es el potencial químico, que se caracteriza por la tendencia de los electrones a escapar desde un sistema en equilibrio [27]. Derivando la energía por segunda vez, resulta:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\nu(\vec{r})} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\nu(\vec{r})}$$
(57)

donde, η representa la dureza molecular y puede ser entendida como una resistencia a la transferencia de carga del sistema. Para fines prácticos, μ y η pueden ser calculadas realizando una gama de aproximaciones por diferencia finita y usando el teorema de Koopmans [27,28]:

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(PI + AE) \approx \frac{1}{2} \left(E_{\phi_{m+1}} + E_{\phi_m} \right)$$
(58)

$$\eta \approx -\frac{1}{2}(PI - AE) \approx \frac{1}{2} \left(E_{\phi_{m+1}} - E_{\phi_m} \right)$$
(59)

El índice de electrofilicidad (ω), se define como la energía de estabilización del sistema cuando es saturado por electrones que provienen de los alrededores [27]. Este se puede expresar en función de dureza molecular y el potencial químico:

$$\omega = \left(\frac{\mu^2}{2\eta}\right) \tag{60}$$

2.10.2 Propiedades locales

Los índices de Fukui describen qué lugares son más favorables para que se produzca un cambio en el potencial químico del sistema [27, 29]. Este se describe como la primera derivada de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ de un sistema de N electrones a un potencial externo constante $v(\vec{r})$:

$$f(\vec{r}) \equiv \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N}\right)_{\nu(\vec{r})} \equiv \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial \nu(\vec{r})}\right) \equiv \left(\frac{\delta \mu}{\delta \nu(\vec{r})}\right)_N \tag{61}$$

A partir de la Ec. 62 y usando el método de aproximación de diferencias finitas, se pueden obtener las funciones de Fukui [28]:

$$f^{+}(\vec{r}) \cong \frac{\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_{N}(\vec{r})}{N+1-N} \cong \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_{N}(\vec{r}) \cong \rho_{LUMO}(\vec{r})$$
(62)

esta ecuación mide la reactividad para un ataque nucleofilico o la región cuando el sistema adquiere un electrón. En el caso de un ataque electrofilico, viene dada por:

$$f^{-}(\vec{r}) \cong \frac{\rho_{N}(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})}{N-N+1} \cong \rho_{N}(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}) \cong \rho_{HOMO}(\vec{r})$$
(63)

la región en la que se localiza la carga cuando el sistema pierde un electrón. Para el caso de un ataque radical, la ecuación de Fukui se transforma en una combinación de las dos anteriores:

$$f^{0}(\vec{r}) \cong \frac{1}{2} \left(f^{+}(\vec{r}) + f^{-}(\vec{r}) \right) \cong \frac{1}{2} \left(\rho_{LUMO}(\vec{r}) + \rho_{HOMO}(\vec{r}) \right)$$
(64)

donde, $\rho_N(\vec{r})$, $\rho_{N+1}(\vec{r})$ y $\rho_{N-1}(\vec{r})$ son las densidades electrónicas de las moléculas neutras, iones (positivo y negativo), todas teniendo la misma estructura geométrica.

2.10 Parámetros computacionales

Los cálculos se realizarán mediante el programa *Gaussian* 09 [30], usando la teoría del funcional de la densidad a través de su funcional híbrido de intercambio y

correlación B3PW91 [31] y el conjunto base LANI2dz [32], el cual incorpora efectos que permiten mejorar los resultados relacionados con átomos con núcleos pesados [33, 34]. Tanto el método DFT, como el conjunto base, fueron escogidos mediante un estudio metodológico realizado al inicio de la investigación [34]. Todas las estructuras prístinas se optimizaron en su estado fundamental con un estado de oxidación cero (unrestricted). Las isosuperficies para reactividad local (índices de Fukui) fueron obtenidas mediante el programa DMOL³ usando el método DFT de aproximación de gradiente generalizado PW91 y el conjunto base Double Numerical (DN) que usa aproximadamente dos orbitales atómicos por cada orbital ocupado en el átomo libre [35, 36].

Todas las geometrías fueron planteadas mediante un modelo reducido que permite observar los comportamientos en el sitio de interacción. Dichas estructuras están constituidas por 3 secciones de periodicidad tanto para los nanotubos de carbono del tipo zigzag, como los tipos armchair (Figura 2.3). Esta gama de nanotubos permitió estudiar la variación de sus propiedades a medida que aumentan sus diámetros.



Figura 2.3. Estruturas prístinas: (a) (6,0), (b) (7,0), (c) (8,0), (d) (9,0), (e) (10,0), (f) (11,0), (g) (12,0), (h) (13,0), (i) (6,6), (j) (7,7), (k) (8,8) y (l) (9,9).

Posteriormente, fueron utilizados como estructuras bases los nanotubos de carbono: (6,0), (7,0) y (6,6), para las optimizaciones de las moléculas dopadas con metales de transición (hierro, cobalto, níquel, cobre, plata y oro) en tres distintas posiciones de dopado (Figura 2.4): Posición A (dentro del NTC - centrado a un radio equivalente al del nanotubo a una distancia d_2 que es igual al medio de la longitud del tubo), la Posición B (dentro del NTC - borde del tubo / centrado a un radio equivalente al del nanotubo) y la Posición C (afuera del NTC / a una distancia $d_1 = 2$ Å y d_2 igual al medio de la longitud del tubo).



Figura 2.4. Posiciones de dopado en los nanotubos de carbono.

La distorsión generada en las distintas estructuras impide determinar las variaciones suscitadas en el diámetro en los distintos nanotubos dopados, por ello se calcula el porcentaje de deformación en el cilindro mediante la ecuación:

$$D_f = \frac{(D_p - D_m)}{D_p} * 100 \tag{65}$$

donde D_f representa la deformación del cilindro, D_m el diámetro menor promedio del nanotubo dopado y D_p es el diámetro promedio calculado de la estructura prístina.

Arbitrariamente no se tomó el valor absoluto en el porcentaje para determinar cualquier incremento en el diámetro producto de la densidad electrónica.

A todas las estructuras optimizadas se le determinaron diferentes parámetros geométricos (longitud de enlace, ángulo de enlace, diámetro, deformación del tubo), propiedades electrónicas (energía de la brecha de conducción Eg, análisis poblacional de carga eléctrica NBO, isosuperficies con potencial electrostático a las nubes electrónicas HOMO), químicas (Energía de adsorción) y propiedades de reactividad (potencial químico, dureza molecular, electrofilicidad, isosuperficies de las funciones de Fukui). Esto permite observar las distintas variaciones electrónicas suscitadas por los diferentes dopados metálicos, así, como sus comportamientos químicos, permitiendo una mejor comprensión del material para posibles aplicaciones en áreas ya mencionadas en el capítulo 1.

2.11. Bibliografía

- E. Lewars. Computation chemistry: introduction to the theory and applications of molecules and quantum mechanics, 2nd edition, Springer edt., Reino unido (2004), pp. 664.
- Centro nacional de Cálculo científico ULA (2017), Tomado de: http://www.ua.es/ cuantica/docencia/ccem/teoria/node1.html
- 3. H. Eschig, *The fundamentals of density funtional theory*, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Alemania (1996), pp. 204.
- 4. W. Koch and M. Holthausen, *A chemistry's guide to density funtional theory*, 2^{dn} edition, Wiley-VCH edt., Alemania (2001), pp. 293.
- P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*: 136 (3B) (1965), B864.
- 6. W. Kohn and J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*: 140 (4A) (1965), A1133.
- F. Jersen, *Introdution to computational chemistry*, 1st edition, Jonh Wiley &Sons Ltd, Reino Unido (1999), pp. 429.
- 8. E. Maroto, teoría, Universidad de Alicante (2012), tomado de: http://www.ua.es/cuantica/docencia/ccem/teoria/teoria.html.
- F. Jersen. Introdution to computational chemistry. 2nd edition, Jonh Wiley &Sons Ltd., Reino Unido (2007), pp 599.
- J. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method, *Physical Review*: 81 (3) (1965), 385.
- 11. M. Nicolás E. Marín, F. Castro y R. Miranda, *Algunos Aspectos Básicos de la Química Computacional*, Editorial UNAM Cuautitlan, México (2006), pp. 75.
- J. Andrés y J. Beltrán, *Química teórica y computacional*, 4^{er} edition, Publicacions de la Universitat Jaume, España (2000), pp. 584.
- A. Becke, Density-functional termochemistry III: the role of exact exchange, *J. chem. Phys.*: 98 (7) (1993), 5648.

- 14. M. Diez y R. Vera, Los conjuntos base de Gaussian 94 (2012) Tomado de: http://www.cecalc.ula.ve/documentacion/tutoriales/gaussian/g94/node40.html
- 15. G. Cuevas y F. Cortes, *Introducción a la química computacional*, Ed. Fondo de cultura económica, México (2003), pp. 172.
- T. Dunning, Jr. and P. Hay, Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, *in Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III Plenum, EEUU, (1976), Vol. 3, Chap. 1.
- R. López-Planes y S. Dasilva. Estudio teórico de las nubes electrónicas del poliacetileno dopado con los metales de transición: Fe, Co y Ni, *Revista Mexicana de Física*: S53 (7) (2007), 316–319.
- 18. D. Young, Computational Chemistry Jonh Wiley & Sons Ltd, EEUU (2001), pp. 370.
- C. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*. 2nd ed., Jonh Wiley & Sons Ltd., EEUU (2004), pp. 596.
- 20. F. Weinhold and C. Landis, Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts, *Chemistry education: Research and practice in Europe*: 2 (2) (2001), 91-104.
- 21. E. Cubero, Estudio teórico de nucelobases: Implicaciones estructurales en ácidos nucleicos, *Universidad de Barcelona* (2001), Tesis.
- L. Caraballo, Interacción superficie fluidos, *Introducción a la catálisis heterogénea*, Editorial Universidad Nacional de Colombia, Colombia (2002), pp 433.
- 23. X. Fan, W. Zheng and J. Kuo, Adsorption and diffusion of Li on pristine and defective graphene, *Applied Materials & Interfaces*: 4 (2012), 2432–2438.
- 24. 13. D. Boukhvalov and M. Katsnelson, Destruction of graphene by metal adatoms, *Applied Physics Letters*: 95 (2) (2009), 023109.
- 25. M. Nicolás, E. Marín, F. Castro y R. Miranda, *Química cuántica Algunos aspectos básicos de la química computacional*, Universidad nacional autónoma de México UNAM Comité Editorial, México (2006), pp. 67.
- 26. M. Beltrán, Estudio de reactividad química en cicloadiciones 1,3 dipolar mediante herramientas de mecánica cuántica, Universidad de Talca (2014), Tesis.

- 27. J. Moncada y G. Salgado, Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la teoría de funcionales de la densidad (TFD), Anales de la Química: 103 (3) (2007), 23-27.
- 28. J. Andrés y J. Bertrán, Teoría del funcional de la densidad, *Química teórica y computacional*, Publicacions de la Universitat Jaume, España (2001), pp. 504.
- 29. M. Popa, La cuantificación de los sitios activos en las bases de DNA y RNA utilizando las funciones Fukui condensadas, *Revista Mexicana de Física*: 53 (4) (2007), 241–253.
- Gaussian 09, Revision A.1, M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. Hratchian, A. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, Jr., J. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. Heyd, E. Brothers, K. Kudin, V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. Burant, S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. Millam, M. Klene, J. Knox, J. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, R. Martin, K. Morokuma, V. Zakrzewski, G. Voth, P. Salvador, J. Dannenberg, S. Dapprich, A. Daniels, Ö. Farkas, J. Foresman, J. Ortiz, J. Cioslowski, and D. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 31. V. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*: 46 (1992), 6671.
- 32. W. R. Wadt, P. J. Hay, the Journal of Chemical Physics: 82 (1985) 270 + 284 + 299.
- 33. D. Buzatu, F. Nguyen, S. Reddy and J. Darsey, Computational analysis of transition metal doped nanotubes and their application to molecular Electronics, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*: 1 (2004), 1–7.
- 34. R. López-Planes and S. Dasilva, Comparison of computational methods in the electronic structure of carbon nanotubes of single walled (8,0), *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*: 12 (2012), 383–389.

- 35. DMOL Methodology Insight (2016), Tomado de: http://hincklab.uthscsa.edu/ html/soft_packs/msi_docs/insight980/dmol.
- 36. H. Nam and N. Thuy, Ground state of spin chain system by density functional theory, *Computational Materials Science*: 49 (2010), S348–S354.

Capitulo III. Nanotubos de carbono no quirales

Los nanotubos de carbono son estructuras muy versátiles, pues poseen propiedades distintas dependiendo de su arreglo conformacional, lo que genera una gama muy amplia de aplicaciones en distintas áreas. Como se mencionó en el capítulo I existen tres tipos de estructuras de los nanotubos de carbono de capa única, los cuales son: zigzag (n,0), armchair (n,n) y quirales (n,m), siendo las dos primeras de tipo no quirales, es decir, presentan simetría de reflexión e isomorfismo. En este capítulo, se planteará: propiedades estructurales, electrónicas y reactividad química en distintos nanotubos de carbono no quirales y sus variaciones dependiendo del diámetro que poseen.

3.1 Nanotubos de carbono tipo Zigzag

3.1.1 Datos geométricos de los nanotubos

Los valores promedios de los datos geométricos de los distintos nanotubos zigzag se muestran en la Tabla 3.1. Los valores calculados en los distintos diámetros (\overline{D}) mostraron similitudes con diferentes investigaciones teóricas [1-8], las posibles variaciones se deben a los métodos empleados en dichos cálculos, ya que la longitud que presentan no afecta el diámetro de los tubos, como lo reportó Borŝtnik *et al* [8]. Las distancias carbono-carbono (\overline{d}_{CC}) para las distintas estructuras presentaron similitudes con las reportadas experimentalmente por Dresselhaus *et al* [9,10] con un error relativo entre 0,14-0,42% en los distintos nanotubos y cálculos en DFT [11-13]. En el caso de las distancias carbono-hidrogeno (\overline{d}_{CH}), concordaron con las reportadas en nanotubos de carbono [11,12]. No obstante, los valores de las longitudes de enlaces entre carbonos varían a lo largo del tubo, partiendo desde el centro del mismo (Φ_t) en dirección al borde, manteniendo la analogía del comportamiento entre las zonas B \rightarrow A y B \rightarrow C (Figura 3.1(a)). Las distancias de longitud de enlace entre carbonos paralelos al eje del tubo ($d_{CC} PA$) son más largas en las zonas A y C, que en la zona B, debido posiblemente a la repulsión electrónica entre los carbonos de esas secciones de anillos a raíz de efectos inductivos creados por la interacción con los hidrógenos. Esto genera a su vez una disminución en las distancias carbono-carbono perpendiculares al eje ($d_{CC} PP$) producto de una disminución en el ángulo en el enlace (E2), como una compensación electrónica para mantener la configuración estructural del nanotubo.

NTC	\overline{D} (Å)	\bar{d}_{CH} (Å)	$ar{d}_{CC}$ (Å)	a (Å)	<i>θ</i> [•] (°)
(6,0)	4,756	1,088	1,438	2,412	117,00
(7,0)	5,541	1,087	1,436	2,427	117,66
(8,0)	6,333	1,088	1,436	2,434	118,26
(9,0)	7,114	1,088	1,434	2,445	118,68
(10,0)	7,909	1,088	1,435	2,447	118,95
(11,0)	8,695	1,088	1,434	2,452	119,19
(12,0)	9,486	1,088	1,434	2,454	119,34
(13,0)	10,275	1,088	1,434	2,456	119,49

Tabla 3.1. Datos geométricos promedios en los distintos nanotubos de carbono zigzag: diámetro (\overline{D}), distancia carbono-hidrógeno (\overline{d}_{CH}), distancia carbono-carbono (\overline{d}_{CC}), distancia carbono-carbono parámetro a (\overline{a}) y ángulo de enlace carbono-carbono ($\overline{\theta}$).

Estas diferencias entre las longitudes de enlace según el eje del tubo, hace que los ángulos formados entre los átomos de carbono también varíen, siendo los ángulos entre los carbonos en posición paralela ($\theta_{CC} PA$) ligeramente más cerrados en los bordes que en la zona B, mientras que los ángulos en posición perpendicular al eje ($\theta_{CC} PP$) son levemente más abiertos en las posiciones A y C, que en la zona central del tubo. Esto conlleva a que las distancias carbono-carbono del parámetro "*a*" o valor de la celda unidad sea ligeramente mayor en el borde que en el centro del tubo. Estos comportamientos estructurales se mantienen en todos los tubos con valores de *n* (índice

de Hamada) par e impar. Sin embargo, cuando el valor de n toma un valor impar, tanto las distancias como los ángulos se hacen ligeramente irregulares a lo ancho de la curvatura, ósea, en dirección perpendicular al eje. No obstante, se mantiene una similitud de propiedades geométricas en ambos lados de la circunferencia.

A medida que se incrementan los radios en los nanotubos tipo zigzag tanto las distancias como los ángulos de enlaces, no se ven muy afectados por las fuerzas repulsivas generadas por la curvatura del tubo por parte de los orbitales π , lo que sugiere que a partir de valores de *n* mayores que 13, pueden llegar a tener un comportamiento de láminas de grafeno con una ligera curvatura.



Figura 3.1. (a) Parámetros geométricos en los nanotubos zigzag y (b) localización de distintos enlaces y de capa de anillos radianes.

3.1.2 Método de orbital de enlace natural

El método de orbital de enlace natural (NBO) indicó que las interacciones entre los átomos son una contribución de mezclas de orbitales, donde los enlaces sigma (σ) recibieron una mayor contribución de los orbitales *p* con un ~65% con respecto a los orbitales *s*. En cambio, los enlaces Pi (π) tuvieron la mayor contribución electrónica de los electrones de la capa p (~99,9%) lo que confirma interacciones hibridas (sp^2) en los carbonos que componen el nanotubo.

En el caso del orbital *s* en los enlaces carbono-carbono sp^2 , contribuyen con ligeras variaciones a medida que el enlace se acerca al borde, donde posee el mayor porcentaje (desde ~33% hasta ~36%). Sin embargo, este incremento varía dependiendo del valor del índice de Hamada *n*, en la Tabla 3.2 se observa cómo cambia ligeramente en el enlace E2 a medida que el diámetro se incrementa. Este comportamiento se mantiene aproximadamente en las distintas interacciones carbono-carbono, lo que sugiere que los nanotubos tienden a ser ligeramente más electronegativo hacia los bordes y ligeramente más electronegativos a medida que se incrementa sus diámetros.

NTC	Carbono (CC1) %	Carbono (CC2) %
(6,0)	35,59	33,16
(7,0)	35,63	33,34
(8,0)	35,65	33,39
(9,0)	35,70	33,45
(10,0)	35,69	33,51
(11,0)	35,73	33,56
(12,0)	35,72	33,58
(13,0)	35,74	33,62

Tabla 3.2. Valores porcentuales de contribución del orbital *s* en el enlace E2 situado entre las capas CC1-CC2 en los distintos nanotubos zigzag.

A lo que se refiere al aporte entre los átomos que conforman el enlace carbonocarbono, los enlaces sigmas poseen un mayor porcentaje de contribución del carbono que se encuentra en la capa más interna (51,10 % a 50,12%), cuya diferencia va disminuyendo a medida que los enlaces se acercan al centro del tubo (Φ_t), donde el porcentaje de contribución es 50-50 entre ambos carbonos. Esta tendencia se mantiene tanto en la zona A y C (E2 a E4 y E8 a E6, Figura 3.1 (b)) de todos los nanotubos del tipo zigzag. En el caso de los enlaces π carbono-carbono, la mayor contribución se realiza por parte del carbono más cercano al borde del tubo, variando entre las capas de átomos en el mismo sentido axial (50,64 % a 50,15%) hasta que alcanza el centro con un porcentaje aproximado a 50% entre ambos carbonos. En el caso de la formación de enlace carbono-hidrógeno (E1 y E9), la mayor contribución la realiza el carbono con un porcentaje aproximado de 61%, con una mezcla de orbitales *s* y *p* (~30/70), mientras que el hidrógeno aporta el 100% de su orbital *s*.



Figura 3.2. Valores de carga eléctrica natural (u.a) determinados mediante un análisis poblacional de carga NBO en nanotubos de carbono tipo zigzag: (a) (6,0), (b) (7,0), (c) (8,0), (d) (9,0), (e) (10,0), (f) (11,0), (g) (12,0) y (h) (13,0).

El análisis poblacional de carga eléctrica natural mostró que los carbonos de las capas cercanas al borde (CC1 y CC2, CC7 y CC8) (Figura 3.2) presentaron un aumento de sus cargas en comparación con los carbonos de capas más internas, lo que

posiblemente generó el incremento de las distancias de interacción entre carbonos en la zona A y C, a raíz de las repulsiones electrónicas entre ellos, por el incremento suscitado de la densidad electrónica derivado por los efectos inductivos provenientes de la interacción con los hidrógenos.

3.1.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO

Las figuras de isosuperficie (Figura 3.3) muestran que el contorno del orbital HOMO se sitúa en mayor proporción hacia los extremos del nanotubo de carbono, en donde los carbonos poseen mayor carga eléctrica natural debido posiblemente al carácter electronegativo de los carbonos de la zona. En el caso de los nanotubos de carbono con valores pares de n, poseen una simetría en el contorno de las nubes en los bordes y una insuficiencia en el centro de los tubos (Zona B). Para valores de n igual a 6, 8 y 10, hay una disminución de potencial electrónico en las nubes (Señalización S1), posiblemente por los efectos de curvatura en los mismos, lo que genera la disminución de potencial en la zona, la cual va reduciéndose a medida que la curvatura disminuye, es decir, el diámetro aumenta, como en el caso de n igual a 12 (Señalización S2). Para el caso de los valores impares de n, se sitúan fragmentos de nube electrónica en las zonas centrales del nanotubo (carente en los n pares) posiblemente por la forma en que se amortigua la densidad electrónica en ellos. Es posible que, debido a esto, los enlaces carbono-carbono perpendiculares adquieren distintas longitudes en la circunferencia, como una forma de mantener la configuración estructural en este tipo de moléculas con anillos de n impar.

El nanotubo (7,0) presenta un alto potencial en la nube (Señalización S3), mientras que las nubes situadas en la zona B van disminuyendo su volumen a medida que se acerca a la región con alto potencial de la zona A y C (Señalización S4), generado posiblemente por la curvatura, esto llevo a un efecto de amortiguación electrónica para mantener la conformación estructural. Para los nanotubos con n igual a 9, 11 y 13, los orbitales muestran una menor tensión por confinamiento, debido a que la curvatura es menos pronunciada generando una mejor amortiguación electrónica en el orbital del nanotubo.

Se puede notar que en los nanotubos con n igual a 11 y 13 (zona B del tubo), las nubes disminuyen ligeramente en dirección de la señalización S5 manteniéndose siempre un volumen mayor en la zona donde hay mayor potencial de las zonas A y C (Señalización S6).



Figura 3.3. Isosuperficie Orbital HOMO con EPS en nanotubos de carbono tipo zigzag: (a) (6,0), (b) (7,0), (c) (8,0), (d) (9,0), (e) (10,0), (f) (11,0), (g) (12,0) y (h) (13,0).

3.1.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica

La Figura 3.4 muestra los distintos valores de la brecha energética (Eg) de los nanotubos de tipo zigzag, se aprecia que a medida que los diámetros aumentan el gap va disminuyendo. Dichos resultados se asemejan a estudios teóricos realizados en DFT híbridos [8,11] y otros métodos de densidad funcional [7,14]. El aumento en la brecha en

los nanotubos de menor diámetro, indica que se debe posiblemente a la consecuencia directa generado por la curvatura, lo que produce una alta densidad electrónica por confinamiento, impidiendo la movilidad electrónica entre la banda de conducción y la banda de valencia. En el caso de los nanotubos (6,0) y (7,0), poseen las mayores zonas con alto potencial negativo en la nube HOMO, lo que sugiere que su curvatura impide que exista una mejor movilidad electrónica en la estructura, unido a una ligera baja de electronegatividad en sus carbonos en comparación con el resto de los nanotubos. El alto valor de Eg de (7,0) se puede atribuir a que los ángulos paralelos en la zona B, son más abiertos que en (6,0), haciendo que la longitud axial de estos anillos sea más larga. Para el nanotubo (8,0) la disminución de la curvatura permite que disminuya el potencial negativo en la nube, haciendo que disminuya su Eg natural en comparación con los nanotubos de menor n. En el nanotubo (9,0) disminuye el volumen de la nube y su potencial, en comparación con (7,0), los ángulos paralelos en la zona B son más estrechos, unido a un ligero aumento del carácter s en las interacciones carbono-carbono que en los nanotubos de menor n. Los nanotubos (10,0) y (12,0) muestran similitud entre ellos, tanto en el contorno de su nube electrónica como en los ángulos paralelos en la zona B. No obstante, su brecha de energía es mayor que los nanotubos impares (9,0) y (11,0), esto sugiere que este tipo de comportamiento simétrico en el orbital hace que sean ligeramente mayores los ángulos paralelos en los anillos en la zona B, en comparación con el NTC anterior, produciendo un alargamiento en el centro generando posiblemente el incremento de Eg. También apunta que para los n pares siguiente persista este comportamiento con diferencias mínimas.

Para los n impares (9,0) a (13,0), el orbital HOMO adquiere un comportamiento semejante entre ellos, a medida que aumenta el valor de n, las nubes generadas se muestran menos confinadas y disminuyen su potencial en la zona señalada como S4, mientras que en la zona B, las nubes disminuyen su volumen (señalización S6), esto hace posiblemente que los ángulos paralelos en los anillos centrales sean más estrechos que el nanotubo posterior. Sin embargo, a medida que aumenta el diámetro (los n igual a

9, 11 y 13), sus distintos ángulos se vuelven más abiertos entre ellos, pero más cerrados que los n pares y con mayor carácter electronegativo en los enlaces.



Figura 3.4. Valores de energía de la brecha de conducción (Eg) en función de los diámetros de los distintos nanotubos de carbono tipo zigzag.

3.1.5 Reactividad química

En la Tabla 3.3 se puede notar que el valor más alto de potencial químico (μ) lo posee el nanotubo (6,0). Los valores de potencial van disminuyendo a medida que el valor del índice de Hamada aumenta en los nanotubos tipo zigzag, tendencia análoga a los valores reportados en un estudio teórico [16]. Esto indica que a medida que aumenta los diámetros en los mismos, las moléculas adquieren una mayor tendencia en la electronegatividad del sistema. Esta disminución en la curvatura del tubo permite que los electrones de los enlaces π tengan mayor volumen de nube para su movilidad, esto permite que disminuya la repulsión electrónica por el confinamiento interno generando que los átomos de carbono se acerquen entre sí (incremento del carácter *s* en el enlace σ - sección 3.1.2).

NTC	μ (eV) [*]	η (eV)	ω (eV)
(6,0)	-3,849	0,217	34,085
(7,0)	-3,888	0,240	31,512
(8,0)	-3,934	0,206	37,565
(9,0)	-3,960	0,197	39,776
(10,0)	-3,984	0,201	39,519
(11,0)	-3,984	0,186	42,679
(12,0)	-4,002	0,199	40,168
(13,0)	-3,999	0,170	47,097

Tabla 3.3. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η) y electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono tipo zigzag.

La dureza química (η) es un indicador que mide la resistencia de un sistema a un cambio en su distribución electrónica [17]. El valor más alto de dureza química lo posee el nanotubo (7,0), esto debido a que existe una brecha ligeramente mayor entre los orbitales HOMO y LUMO en comparación con los otros nanotubos del tipo zigzag. En el caso de los NTC con índices de Hamada de n impar, todos poseen menor dureza que su homologo anterior, con excepción de *n* igual 7, donde por efecto de su arreglo estructural hace que posea una mayor dureza que el nanotubo (6,0). Sin embargo, se observa que a medida que se incrementa el valor de n, se produce una disminución en el valor de la dureza, es decir, se hacen menos estables o más reactivos. Esta tendencia se observa en el comportamiento de los nanotubos con respecto a la banda gap y se explican en la sección 3.1.4, debido a que la dureza puede ser re-escrita como la mitad de la energía de la banda gap.

Los valores de índice de electrofilicidad (ω) mide la capacidad de estabilidad de un sistema al recibir electrones provenientes del alrededor. Se observa que los valores de electrofilicidad aumentan a medida que el diámetro aumenta en los nanotubos zigzag, siendo el nanotubo (7,0) el que posee menor estabilidad al ser saturado de electrones, mientras que el nanotubo (13,0) posee el mayor valor, permitiendo una mayor
estabilidad o carácter electrofilico, en comparación con los nanotubos anteriores. Cabe destacar que la tendencia en las propiedades globales de reactividad, está ligada al diámetro de los nanotubos y dichas variaciones dependerán del comportamiento estructural para atenuar la densidad electrónica en ellos.

Las isosuperficies de Fukui permiten apreciar las zonas de reactividad local y así establecer un criterio de selectividad en los nanotubos de carbono. Se observa que los contornos más voluminosos en los nanotubos zigzag se generó en las funciones de Fukui nucleofilico (Figura 3.5), no obstante, dichas regiones dependen directamente de los métodos usados y sólo es una apreciación cualitativa de las zonas de reactividad. Dichos contornos sugieren que las estructuras tienen una tendencia electrofilica a medida que se incrementa el valor del índice de Hamada.



Figura 3.5. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono tipo zigzag: (a) (6,0), (b) (7,0), (c) (8,0), (d) (9,0), (e) (10,0), (f) (11,0), (g) (12,0) y (h) (13,0).

En el caso de los índices para n igual 6 y 7, el mayor volumen de isosuperficie se aprecia en la función de Fukui electrofilico, esto significa que dichas estructuras poseen una tendencia nucleofilica, comportamientos observados en las propiedades globales de potencial químico y electrofilicidad.

3.2 Nanotubos de carbono tipo armchair

3.2.1 Datos geométricos de los nanotubos

Los valores del diámetro (\overline{D}) calculados (Tabla 3.4) para este tipo de nanotubos de carbono mostraron analogía con resultados publicados por distintos grupos de investigación [3,8,17]. Las posibles variaciones entre los valores se deben igualmente al tipo de modelo utilizado en sus cálculos. Las distancias de enlace C-H (\overline{d}_{CH}) resultaron tener semejanzas con las distancias en los nanotubos zigzag y a las reportadas en la literatura para este tipo de interacción [11,12]. En el caso de las longitudes de interacción carbono-carbono (\overline{d}_{CC}) describen una disminución en comparación con los nanotubos zigzag, acercándose a 1,42 Å a medida que el diámetro aumenta en este tipo de estructura. El valor \overline{a} muestra que no hay una variación de este parámetro a medida que aumenta el índice de Hamada. Sin embargo los ángulos promedios $(\overline{\theta})$ si muestran un aumento a medida que aumenta el diámetro.

Tabla 3.4. Datos geométricos promedios en los distintos nanotubos de carbono armchair: diámetro (\overline{D}), distancia carbono-hidrogeno (\overline{d}_{CH}), distancia carbono-carbono (\overline{d}_{CC}), distancia carbono-carbono parámetro a (\overline{a}) y ángulo de enlace carbono-carbono ($\overline{\theta}$).

NTC	\overline{D} (Å)	$ar{d}_{CH}$ (Å)	\bar{d}_{CC} (Å)	\overline{a} (Å)	$ar{ heta}$ (°)
(6,6)	8,167	1,086	1,425	2,453	119,10
(7,7) (8,8)	9,506 10,866	1,085	1,422	2,453 2,454	119,28 119,40
(9,9)	12,211	1,085	1,421	2,454	119,49

Las longitudes de enlace entre carbonos varían levemente entre los distintos nanotubos, es decir, solo varían ciertos enlaces en la estructura (E2, E3 y E4), los cuales disminuyen ligeramente en longitud a medida que n y m aumenta. Dicho aumento se atribuye a las interacciones con los hidrógenos y la forma de amortiguar la densidad electrónica en la curvatura del tubo. En el caso de las variaciones por zonas (Figura 3.6), los enlaces paralelos ($d_{CC} PA$) son más extendidos en las zonas B (anillos centrales del tubo) que en la zona de los bordes (A y C), caso contrario sucede con las longitudes de enlaces perpendiculares, donde son más cortas en la zona B que en las zonas A y C. No obstante, no existen variaciones significativas en los enlaces perpendiculares en el caso cuando n y m toman valores impares, como en el caso de los nanotubos zigzag.



Figura 3.6. (a) Parámetros geométricos en los nanotubos armchair y (b) localización de distintos enlaces y de capa de anillos radianes.

En el caso del parámetro *a* es más largos en la región B que en la región de los bordes, sentido contrario a los nanotubos zigzag. Al detallar los ángulos de enlace, los enlaces paralelos ($\theta_{CC} PA$) tienden a ser más cerrados en las zonas A y C que en la zona B, lo que hace que el parámetro *a* sea mayor. Los ángulos de enlaces situados de manera perpendicular ($\theta_{CC} PP$) son más cerrados en la zona B que en las zonas A y C, cabe destacar que ambos ángulos siguen un comportamiento semejante que en los nanotubos zigzag. No obstante, su nivel de abertura se compensa entre las zonas, es por ello que no hay una variación significativa en el valor promediado del parámetro \overline{a} entre los nanotubos, a pesar que entre zonas aumenten o disminuyan a medida que aumenta el diámetro.

3.2.2 Método de orbital de enlace natural

Los enlaces carbono-carbono tipo σ revelaron mezclas de orbitales *s* y *p* en sus enlaces, donde el mayor porcentaje de contribución lo realizaron los orbitales *p* con un valor aproximado de 66%. En el caso de los enlaces π su mayor contribución provine de los orbitales *p* con un valor de contribución mayor a 99%. Lo que confirma la presencia de orbitales híbridos *sp*² en los enlaces carbono-carbonos.

Las contribuciones de los orbitales *s* en los enlaces muestran que a medida que se acercan al borde, el porcentaje de este carácter aumenta en ellos, lo que implica la posible disminución de las longitudes en este sentido. No obstante, los enlaces E1 y E2, resultaron poseer el mayor porcentaje, esto debido a la interacción con los hidrógenos en el borde del tubo. Con respecto a la variación entre los distintos nanotubos armchair, existe un muy ligero aumento en el carácter *s* a medida que se incrementa el diámetro. No obstante, se produce en las posiciones de enlace E1 y E2, es posible que los enlaces C-H en la zona genere la ligera influencia, afectando sólo a estos enlaces carbonocarbono.

La mayor contribución generada en los enlaces σ de los átomos de carbono paralelos al eje, lo presentan los átomos que están situado en la capa inferior o más cercana al centro del nanotubo, variando de 51,03% hasta llegar a Φ_t con 50,10%. Todos los enlaces perpendiculares poseen una contribución de 50% entre ambos átomos. Este comportamiento se mantiene en todos los nanotubos tipo armchair. En el caso de las interacciones C-H, la mayor contribución la realiza el carbono con un aproximado de 61% disminuyendo a medida que el diámetro aumenta en los nanotubos, con una mezcla de orbitales s y p en proporciones aproximadas de 30-70 respectivamente, mientras que el hidrogeno aporta el 100% de su orbital s para la contribución del enlace.

El análisis poblacional de carga (Figura 3.7) muestra un aumento de carga natural en los carbonos sp^2 unidos con átomos de hidrógeno, esto producto al efecto inductivo generados por los hidrógenos.



Figura 3.7. Valores de carga eléctrica natural (u.a) determinados mediante un análisis poblacional de carga NBO en nanotubos de carbono tipo Armchair: (a) (6,6), (b) (7,7), (c) (8,8) y (d) (9,9).

Los carbonos de la capa CC1 poseen una mayor carga debido a que adquieren una mayor inducción electrónica en ellos, generado tanto por la interacción directa con un hidrógeno, como, los recibidos por efectos de carbonos vecinos. Por ello poseen mayor carga que los carbonos unido a hidrógenos en los nanotubos tipo zigzag. Con respecto a las variaciones entre las zonas, las cargas aumentan a medida que las capas se acercan a las zonas A y C del nanotubo, debido a la inducción electrónica antes mencionada.

3.2.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO

Las isosuperficies generadas de los orbitales HOMO en los distintos nanotubos armchair, muestran una formación de contorno situadas entre los enlaces E2 y E4 de manera uniforme en toda la circunferencia de las zonas A y C, no se observan cambios significativos en la forma del contorno de la nube a medida que aumenta el diámetro, no obstante, se observa un ligero aumento en el volumen en el nanotubo (7,7). La isosuperficie con EPS muestra un aumento de potencial en todo el contorno, es posible que la orientación de los hexágonos en el nanotubo genere una estabilidad electrónica en ellos produciendo esa alta de potencial.



Figura 3.8. Isosuperficie Orbital HOMO con EPS en nanotubos de carbono tipo Armchair: (a) (6,6) y (b) (7,7).

3.2.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica

La gráfica de los valores de Eg vs diámetro (Figura 3.9), muestra que a medida que los nanotubos armchair incrementa el valor en el índice de Hamada, estos aumentan el ancho de la brecha de energía, lo que provoca un mayor carácter semiconductor en ellos, este comportamiento fue observado también en la investigación realizada por Rafati *et al* [17]. Las diferencias encontradas en las estructuras se deben posiblemente a la cantidad de unidades repetitivas utilizadas y métodos empleados. En otros estudios de NTC armchair se observaron valores de 1,30 eV para el (7,7), 1,58 eV para (6,6) e incluso carácter metálico en el (9,9) [3,8,18]. Estas variaciones en los valores obtenidos en las distintas investigaciones, se deben a los modelos computacionales utilizados, como se indicó anteriormente.

El aumento en la brecha de energía en estos tipos de nanotubos armchair, se debe posiblemente a la forma en que se acomodan estructuralmente sus átomos de carbono, generando una mejor homogeneidad en su superficie electrónica, conllevando a una mayor estabilidad. En relación al incremento en el ancho de la brecha energética de los distintos nanotubos, se debe posiblemente al ligero aumento del volumen del contorno de la nube electrónica confiriéndole una mayor estabilidad al sistema.



Figura 3.9. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en función de los diámetros de los distintos nanotubos de carbono tipo armchair.

3.2.5 Reactividad química

En la tabla 3.5 se muestra los valores de las distintas propiedades globales de reactividad. Se observa que los valores de potencial químico disminuyen ligeramente a medida que se incrementa el diámetro, comportamiento análogo al de los nanotubos zigzag, sugiriendo que al incrementarse el índice de Hamada se genera un mayor efecto inductivo proveniente de los hidrógenos, por consiguiente, se incrementa la electronegatividad en el sistema. Estos valores indican que las moléculas tienen una tendencia a atacar a un electrófilo, por su predisposición de ceder electrones en comparación con los zigzag.

Los valores de dureza química muestran que los nanotubos armchair poseen una mayor estabilidad electrónica que los nanotubos zigzag, es decir, son menos reactivos a ataques externos, comportamiento observado en la investigación de Borštnik *et al* [8]. Comparando con los tubos zigzag, los tubos armchair invierten su comportamiento a medida que aumenta el diámetro en el tubo, es posible que la formación estructural en ellos genere un aspecto de amortiguación electrónica, algo que se observó en el análisis de las secciones anteriores.

NTC	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)
(6.6)	-3.861	1.192	6.255
(0,8)	-3,871	1,241	6,038
(8,8)	-3,877	1,275	5,896
(9,9)	-3,872	1,290	5,813

Tabla 3.5. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η) y electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono tipo armchair.

El índice de electrofilicidad muestra que los nanotubos armchair poseen menos tendencia a aceptar electrones del medio en comparación con los nanotubos zigzag. Sin embargo, la tendencia se invierte en esta propiedad en comparación con los zigzag, disminuyendo a medida que aumenta los índices de Hamada. Es posible que este tipo de estructuras tenga una tendencia mayor de ceder electrones que a recibirlos, siempre y cuando la molécula disminuya la alta estabilidad electrónica que posee.

Las isosuperficies de Fukui muestran que las estructuras poseen un mayor contorno en la función electrofilica que nucleofilica, esto se observa en el grosor de zonas de interacción en las isosuperficies. No obstante, en ambos casos disminuyen en la misma tendencia que μ y ω , sugiriendo que a medida que aumenta el diámetro aumenta la estabilidad electrónica.



Figura 3.10. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono tipo armchair: (a) (6,6), (b) (7,7), (c) (8,8) y (d) (9,9).

3.3 Conclusiones

Los nanotubos zigzag mostraron cambios característicos a medida que aumentan sus diámetros. Los nanotubos de menor radio se ven muy afectados por los efectos de curvatura debido a que las moléculas sufren confinamientos electrónicos en su estructura. A medida que se incrementan los índices de Hamada a valores mayores a 13, los nanotubos no muestran variaciones estructurales significativas lo que sugiere que pueden tener un comportamiento de láminas de grafeno con una ligera curvatura. Los nanotubos zigzag de mayor radio mostraron poseer menor brecha de separación HOMO-LUMO generando una mayor conducción electrónica y una alta reactividad. Estas estructuras también mostraron una mayor tendencia a ser electrofilas, no obstante, los de menor radio pueden tener una tendencia a ser nucleófilos. Todos los nanotubos armchair revelaron que sus estructuras no generan muchas variaciones entre ellas. Los valores de brecha de energía mostraron que son menos reactivos que los zigzag y que a medida que se incrementan sus diámetros se hacen más estables y menos conductores. Sus estructuras posen una tendencia a ser más nucleófilos que electrófilos, según las propiedades globales de reactividad.

3.4 Bibliografía

- M. Mananghaya, E. Rodulfo, G. Nonato, A. Villagracia, and A. Ladines, Theoretical investigation on single-wall carbon nanotubes doped with nitrogen, pyridine-like nitrogen defects, and transition metal atoms, *Journal of Nanomaterials*: 2012 (2012), 1-14.
- L. Bulusheva, A. Okotrub, D. Romanov, D. Tomanek, Electronic structure of (n,0) zigzag carbon nanotubes: cluster and crystal approach, *J. Phys. Chem. A*: 102 (1998), 975-981.
- 3. V Barone, J. Peralta, J. Uddin and G. Scuseria, Screened exchange hybrid densityfunctional study of the work function of pristine and doped single-walled carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.*: 124 (2006), 024709.
- L. Hong-Xia, Z. He-Ming, H. Hui-Yong and S. Jiu-Xu. Structural feature and electronic property of an (8, 0) carbon-silicon carbide nanotube heterojunction, *Chin. Phys. B*: 18 (2) (2009), 734-737.
- P. Lehtinen, A. Foster, A. Ayuela, T. Vehviläinen, and R. Nieminen, Structure and magnetic properties of adatoms on carbon nanotubes, *Physical Review B*: 69 (15) (2004), 155422.
- M. Sammalkorpi, A. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, and K. Kaski, Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects, *Phys. Rev. B*: 70 (2004), 245416.
- R. Moradian, S. Behzad and S. Azadi, Ab initio density functional theory investigation of electronic properties of semiconducting single-walled carbon nanotube bundles, *Physica E (Low-Dimensional Systems and Nanostructures)*: 40 (10) (2008), 3055-3059.
- U. Borstnik, M. Hodoscek, D. Janezic and I. Lukovits, Electronic structure properties of carbon nanotubes obtained by density functional calculations, *Chemical Physics Letters*: 411 (4-6) (2005), 384-388.

- R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, United kingdom (1998), pp. 259.
- M. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris, *Carbon Nanotubes Synthesis,* Structure, Properties, and Applications, ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2001), pp. 448.
- P. Wang and C. Zhang, Doped ways of boron and nitrogen doped carbon nanotubes: A theoretical investigation, *Journal of Molecular Structure -Theochem*: 955 (1–3) (2010), 84–90.
- T. Alonso, Propiedades electrónicas de nanografenos de borde zigzag interaccionando con agregados ferromagnéticos, Universidad de Cantabria (2012), Tesis.
- B. Shirvani, J. Beheshtian, G. Parsafar and N. Hadipour, DFT study of NH₃(H₂O)_n=0,1,2,3 complex adsorption on the (8,0) single-walled carbon nanotube, *Computational Materials Science*: 48 (2010), 655-657.
- 14. A. Tapia, L. Aguilera, C. Cab, R. Medina, R. de Cross and G. Canto, Density functional study of the metallization of a linear carbon chain inside single wall carbon nanotubes, *Carbon*: 48 (2010), 4057-4062.
- J. Moncada y G. Salgado, Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la teoría de funcionales de la densidad (TFD), An. Quím.:103 (3) (2007), 23-27.
- V. Aramburu, M. López y H. Fasoli, Modelado de sistemas nanoestructurados como catalizadores de la reacción de la reducción de oxígeno, *mecánica computacional*: XXXIV (2016), 2967-2980.
- 17. A. Rafati, S. Hashemianzadh, Z. Nojini, Effect of the adsorption of oxygen on electronic structures and geometrical parameters of armchair single-wall carbon nanotubes: a density functional study, *J Colloid Interface Sci.*: 336 (1) (2009),1-12.
- M. Hesabi and M. Hesabi, The interaction between carbon nanotubes and skin anticancer drugs: a DFT and NBO approach, *Journal of nanostructure in chemistry*: 3 (2) (2013), 1-6.

CAPITULO IV. Nanotubos de carbono dopados con metales de transición

Una de las propiedades más fascinantes de los nanotubos de carbono, es el aspecto, que "dependiendo de su estructura" pueden tener propiedades electrónicas distintas, esta inusual capacidad abre la posibilidad de ser utilizado en distintas áreas. No obstante, se pueden mejorar mediante la incorporación de impurezas o dopantes, químicamente activas, generando propiedades únicas y significativas en el material. Las técnicas de producción son muy variadas, como: descarga de arco voltaico, ablación laser y deposición química en fase de vapor (CVD), incluyen particularmente metales de transición (MT) para obtener ciertas características en su elaboración [1-5]. Sin embargo, pueden desprenderse pequeñas cantidades de estos metales y alojarse en las paredes de los nanotubos de carbono produciendo defectos que generan cambios en su estructura electrónica y otras propiedades. Estudiar este tipo de interacciones permite determinar su potencial aplicación. La estabilidad que poseen los metales en los nanotubos dependerá mayormente del diámetro del mismo y el tipo de impureza metálica [6]. En un estudio realizado en nanotubos armchair (4,4) y (8,8), mostraron que los dopados (Fe, Co y Ni) son más favorables fuera de los sitios de adsorción: hueco, puente y encima. En el caso del cobalto, transforma ambos nanotubos en semimetálicos. Convirtiendo estos resultados útiles para aplicaciones de espintrónica [7]. Pannopard et al, muestran que el dopado con platino mejora la adsorción de gases de NO₂ y NH₃ en comparación con el nanotubo de carbono prístina y debido a su alta estabilidad no se ve afectada por la formación de los complejos [8]. Este capítulo presenta las variaciones suscitadas en las estructuras, así como en las propiedades electrónicas y químicas de los nanotubos de carbono (6,0), (7,0) y (6,6) dopados con metales de transición: hierro, cobalto, níquel, cobre, plata y oro.

4.1 Nanotubos de carbono dopados con hierro

4.1.1 Datos geométricos de los nanotubos

Los nanotubos de carbono mostraron fuertes interacciones con el átomo de hierro en las distintas posiciones de dopado. En la Figura 4.1 se observó que la mayoría de las estructuras se distorsionaron a una geometría semi-elíptica a lo largo del tubo posiblemente por inducciones electrónicas provenientes del hierro. En el caso de la preferencia de adsorción del hierro en los nanotubos se observa que tiende a situarse mayormente cercano al centro del anillo (*hollow*), sitio de preferencia en la lámina de grafeno [9,10], con excepción del dopado en posición A en el NTC (6,0), donde se sitúa en posición tipo Puente (*Bridge*) posiblemente a las fuertes interacciones electrónicas generada por el confinamiento en la estructura.



Figura 4.1. Estructuras optimizadas (vistas frontal y de arriba) dopadas con hierro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

La posición de dopado B en los nanotubos zigzag (Tabla 4.1) generó la mayor deformación estructural en comparación con las otras dos posiciones de dopado, siendo en mayor grado en la estructura (6,0) debido posiblemente a la intensidad electrónica creada a raíz del diámetro que posee. En el caso de los nanotubos armchair, el valor negativo en el porcentaje de deformación revela que hubo una expansión en el diámetro del tubo, efecto generado tanto en la posición A como en la posición C.

Tabla 4.1. Valores porcentuales de deformación (D_f), distancia promedio carbonocarbono (\bar{d}_{CC}), distancia carbono-hidrógeno (\bar{d}_{C-H}) y ángulo promedio de enlace carbono-carbono ($\bar{\theta}$) de los distintos nanotubos no quirales dopados con hierro.

Tipo NTC	Posición	$D_{f}(\%)$	\bar{d}_{CC} (Å)	\bar{d}_{C-H} (Å)	$ar{ heta}$ (°)
Tipo NTC (6,0) (7,0)	Posición A B C A B	$\begin{array}{c} D_{\rm f}(\%) \\ 1,07 \\ 5,72 \\ 1,26 \\ 3,32 \\ 4,54 \end{array}$	$ar{d}_{CC}$ (Å) 1,441 1,437 1,439 1,439 1,434	<u></u> <i>ā_{C-H}</i> (Å) 1,088 1,089 1,088 1,087 1,089	$\overline{\theta}$ (°) 117,20 116,77 116,99 117,96 117,96
(6,6)	C A B C	3,23 -0,58 3,06 -1,03	1,437 1,415 1,417 1,413	1,088 1,086 1,086 1,086	117,97 119,13 118,96 119,12

La tendencia en los nanotubos dopados del tipo zigzag fue aumentar ligeramente el promedio de las longitudes de enlace carbono-carbono, exceptuando en la posición B cuya tendencia fue a disminuir. No obstante, sus promedios indican leves diferencias (menor al 1%) con respecto a las estructuras prístinas. Caso contrario sucedió en los dopados del nanotubo armchair, donde todos los enlaces disminuyeron en su valor. Los valores en los ángulos de enlace tuvieron una tendencia a aumentar en la mayoría de los dopados en los distintos nanotubos, posiblemente por efectos de la distorsión ocurrida en la estructura.

Las distintas posiciones de dopados mostraron variaciones en las longitudes de enlace del hierro–carbono, entre 1,91-2,10 Å (Figura 4.2), debido posiblemente a las variaciones suscitada en la amortiguación electrónica por el número de átomos involucrados en la interacción. No obstante, los valores están en rango cercano a otros estudios teóricos realizados en el nanotubo (8,0) a pesar de la variación entre ellos [11-13].



Figura 4.2. Longitudes de enlaces porcentuales (variación con respecto a la estructura prístina) de las distintas estructuras dopadas con hierro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. Las longitudes de enlace Fe-C están expresadas en angstrom (Å) (color negro).

Los valores de los enlaces carbono-carbono en las distintas zonas de interacciones con el átomo de hierro indican que se están formando variaciones en el nanotubo posiblemente por efecto de inducción electrónica procedente del metal vía retrodonación. Los mayores incrementos de los enlaces se llevaron en las posiciones de dopado B y C en los nanotubos zigzag y, en las posiciones de dopado A y B en el nanotubo armchair, lo que sugiere que en la posición B se genera una mayor inducción, posiblemente dbido a la intensidad electrónica que posee la zona de los bordes. Con respecto a los nanotubos armchair su alta dureza química hace posiblemente que tengan menos incidencia a interactuar con el hierro lo que genera que algunos dopados no muestren cambios relevantes en las zonas de interacción, como en el caso de los nanotubos zigzag. En el caso del dopado en posición B en el NTC (6,6), la migración suscitada en el hierro hacia los carbonos con mayor intensidad electrónica creó una mayor alteración en los enlaces C-C en el nanotubo, en comparación con el dopado en posición A que migro hacia el borde, pero situándose en los carbonos de la capa inferior.

4.1.2 Método de orbital de enlace natural

Los resultados obtenidos mediante el método indicaron una disminución en las contribuciones de los orbitales *s* en los distintos enlaces carbono-carbono cercano a la interacción con el hierro, variando aproximadamente entre 27 a 31% entre dichos enlaces. Esta disminución en el porcentaje de carácter *s* en los enlaces σ híbridos en el nanotubo indica que dicho carácter está siendo debilitado producto de la densidad electrónica proveniente del hierro, sugiriendo que existe un efecto de retrodonación entre el hierro y los carbonos que interactúan en los distintos nanotubos.

Los valores de contribución de enlace en las interacciones hierro-carbono, muestran que los carbonos aportan en mayor proporción que el metal, con una mayor contribución por parte de los orbitales p (mayor a 80%), mientras que el hierro contribuye con los orbitales s y d, teniendo un mayor aporte de los orbitales d dependiendo de su locación (sobre 80%).



Figura 4.3. Valores de carga eléctrica (u.a) mediante un análisis poblacional de carga de NBO de nanotubos de carbono dopado con hierro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. (Las flechas indican la posición del metal).

Los valores del análisis poblacional de carga natural (Figura 4.3) indican que las cargas eléctricas se incrementan en los átomos de carbonos cercanos al hierro variando dicho valor dependiendo del área donde se localiza el metal. Mientras que el valor de carga en el hierro aumenta (positivo) dependiendo a la cantidad de carga recibida por parte de los orbitales π de los carbonos, dando indicio de un mecanismo de retrodonación.

Las diferencias generadas en las cargas de los carbonos como en el hierro, en las distintas posiciones se debe estrictamente a la densidad electrónica disponible en la locación de la estructura del NTC, es decir, a la forma en que se amortigua la densidad en la estructura, ya que esto definirá la cantidad de carga transferida hacia el metal y viceversa. El metal en posición de dopado B en los nanotubos zigzag posee la menor carga debido posiblemente a dos factores: el primero, está asociado al número de átomos de carbonos que interactúan directamente y el segundo, por la zona de alto potencial donde se localiza la interacción. En cambio, en la posición de dopado A y C, la inducción se disipa entre varios átomos de carbonos haciendo que aumente la carga en el hierro en mayor proporción en comparación con la posición B, teniendo un mayor incremento de carga los carbonos en posición C, debido a la inducción proveniente del hierro a menor número de átomos de carbono. Caso contrario sucede en los armchair, donde la carga en el dopado en posición A es mayor que en la posición C, es posible, que se deba a la migración del metal hacia las cercanías del borde.

4.1.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO

Las distintas posiciones en el dopado con hierro ocasionó alteraciones en la isosuperficie del orbital HOMO en los distintos nanotubos prístinos (Figura 4.4). El dopado en posición A en el nanotubo (6,0) generó una formación de contorno en la zona B del tubo, desplazando el mayor potencial hacia uno de los bordes (indicación S1), transformando la nube como en los nanotubos zigzag de n impar. En caso de la posición B muestra una formación hacia la zona de mayor curvatura elíptica, sugiriendo que la

densidad proveniente del metal por efectos de retrodonación tuvo una mayor inducción a lo largo de esta vertiente produciendo la deformación estructural y baja de potencial en dicha zona (indicación S2). La posición C no mostró una modificación relevante en la forma de la nube electrónica, sino que aumento ligeramente el potencial que poseía en el contorno situado en los bordes, lo que hace suponer que los efectos de interacción con el hierro se amortiguan alrededor de este, ocasionando una mínima transformación en comparación con la estructura prístina (6,0).



Figura 4.4. Isosuperficie Orbital HOMO con EPS (vistas frontal y de arriba) en nanotubos de carbono dopado con hierro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

En el dopado en la posición A del nanotubo (7,0) se observa una modificación tanto en la simetría como en el volumen de la isosuperficie en estado prístino, producto a la inducción electrónica generada por el hierro al situarse cercano a uno de los lados

del tubo. En el caso de la posición B (indicación S3), se generó un déficit de contorno en la nube electrónica en el lado donde está ubicado el metal, esto hace suponer que al generar la retrodonación la mayor intensidad electrónica permanece en el otro extremo como forma de compensación electrónica para estabilizarse y mantener la conformación estructural. La posición C mostró un incremento más simétrico en el volumen de la nube en la zona A y C del tubo con un ligero aumento del potencial con respecto a la estructura prístina, también se generó un incremento en la zona B, situando el mayor volumen junto al hierro.

Con respecto a los nanotubos armchair todos mostraron una disminución en la nube electrónica en toda la circunferencia del tubo con respecto a la estructura sin dopar. Las posiciones de dopado A y B, generaron zonas de contorno con un alto potencial negativo cercano a la interacción con el hierro. En el caso de la posición C (indicación S4) el dopado originó una carencia casi completa de la nube electrónica HOMO, seguramente se deba a que el electrón tiene menos efectos repulsivos cercano a esta zona de interacción, que cuando el metal está confinado dentro de la estructura.

4.1.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica

Los valores de la brecha de energía indican cambios en la estructura electrónica en los distintos nanotubos (Tabla 4.2). Los mayores descensos en el valor de la brecha de energía se ocurrieron en los dopados del nanotubo armchair, donde la disminución se fué entre 9,24 a 34,87% en comparación con la estructura prístina. En el caso de las estructuras zigzag fue en el dopado en posición A del nanotubo (6,0), con una disminución de 11,63% y en el dopado en posición C del nanotubo (7,0) con 12,50%.

Los comportamientos de las brechas Eg mostraron relación con el comportamiento del orbital HOMO en los distintos dopados. El dopado en posición A en el NTC (6,0) mostró una disminución de la brecha de energía, posiblemente por efecto de confinamiento electrónico dentro del nanotubo lo que género una modificación en la nube permitiendo un reacomodo en la nube semejante al generado en las estructuras

prístinas con n impar. En el dopaje en la posición B, el incremento del valor en la energía del gap está asociado posiblemente al incremento de volumen irregular en la zona con alto potencial en el contorno de la isosuperficie, es posible, que dicho aumento le confiera más estabilidad electrónica a la molécula. En el caso del dopado en posición C, la nube no mostró mucho cambio con respecto a la estructura prístina, lo que conllevó a que no hubiera cambios en su conducción.

(6,0) (eV)	(7,0) (eV)	(6,6) (eV)
0,38	0,46	2,16
0,83	0,43	1,71
0,43	0,42	1,55
0,43	0,48	2,38
	(6,0) (ev) 0,38 0,83 0,43 0,43	(6,0) (eV) (7,0) (eV) 0,38 0,46 0,83 0,43 0,43 0,42 0,43 0,48

Tabla 4.2. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en los distintos nanotubos de carbono dopados con hierro.

Los nanotubos (7,0) mostraron una disminución en todos los valores de la banda gap. En el caso del dopado en posición A se puede atribuir al aumento en el volumen del contorno en la zona B del tubo, no obstante, una menor simetría generada en la nube (zona A y C del tubo) acompañado con una disminución del potencial electrostático, hizo que fuera mayor su brecha de energía en comparación con la posición C. La disminución del valor en la posición B se debe posiblemente al incremento en el contorno hacia la zona del borde opuesta al metal (señalización S3) con ligeras zonas de contorno en la zona B, sin embargo, la ausencia de contorno en la zona de interacción con el metal, hace que tenga una menor brecha que la posición A, pero no que el dopado en posición C.

Los dopados del nanotubo armchair mostraron una disminución de la brecha energética, lo que sugiere que la disminución de volumen de la superficie de la nube, esta relaciona con el ancho de la banda gap. En los dopados A y B, se muestra una disminución del volumen de forma asimétrica unido a una región con alto potencial negativo en la zona de interacción con el metal, haciendo que la brecha sea más amplia que en la posición C, donde hay una disminución simétrica de la nube sin zonas con alto potencial negativo.

4.1.5 Energía de adsorción

Los efectos de retrodonación electrónica se ven reflejado en los distintos dopados con hierro. Los mayores valores de energía de adsorción (Figura 4.5) se sitúan en la posición de dopado B en comparación con la posición A y C. Posiblemente se deba a que es la zona con mayor intensidad electrónica, esto permite que se genere una mayor transferencia electrónica hacia los orbitales d del metal lo que produce una desestabilización en los mismo favoreciendo a que estos participen en la retrodonación. Esto se puede observar en el incremento, tanto en la longitud de enlace entre carbonos y la carga eléctrica natural en la zona de interacción. El mayor valor de adsorción de hierro en las estructuras zigzag (posición B) se obtuvo en el nanotubo (7,0) debido posiblemente a la asimetría de la nube HOMO (zona del borde) con un alto potencial negativo, lo que conlleva a que la alta inducción se extienda por los enlaces con una menor resistencia electrónica, que en el caso del nanotubo (6,0) que posee una nube más uniforme en la zona.

En el caso de la posición A, los efectos que genera el confinamiento electrónico hacen que no se dé una buena retrodonación, debido a que la inducción electrónica se disipa entre muchos átomos de carbono que poseen baja densidad electrónica por efectos de resonancia. El valor de adsorción en el nanotubo (7,0) fue mucho mayor en comparación al (6,0), debido al desplazamiento realizado por el átomo de hierro hacia las capas próximas de carbono en la zona B del tubo. No obstante, cuando el metal se encuentra fuera del nanotubo (Posición C) mejora la retrodonación entre ambos y

aumenta la energía de adsorción, producto a que interactúan menos átomos de carbono con el hierro.



Figura 4.5. Energía de adsorción (E_{ads}) del hierro en los distintos nanotubos de carbono.

Las distintas posiciones de dopado en el nanotubo armchair tuvieron los valores de adsorción más débiles con respecto a los nanotubos utilizados, esto se debe posiblemente a la estabilidad electrónica que posee y a su alto potencial positivo en la superficie de la nube HOMO. No obstante, la posición de dopado B predomina en comparación con la posición A y C. Sin embargo, la posición A obtuvo una mayor energía de adsorción que la posición C, debido a que el metal migró del centro a las cercanías del borde, confiriéndole una mayor transferencia electrónica al metal, como en el caso de la posición B de dopado.

4.1.6 Reactividad química

Los valores de las distintas propiedades químicas globales (Tabla 4.3) varían dependiendo del nanotubo y la posición de dopado. Todas las estructuras, exceptuando

el dopado en posición B en el NTC (6,0) y el dopado A en el NTC (7,0), aumentaron ligeramente (hasta 9%) el potencial químico, esto sugiere una mayor tendencia en estas estructuras de ceder electrones del sistema.

Tipo	Posición	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)
		3 703	0 102	37 407
(6,0)	А	-3,795	0,192	57,497
	В	-3,947	0,417	18,698
	С	-3,639	0,217	30,453
	Pristina	-3,849	0,217	34,085
(7,0)	А	-3,940	0,230	33,689
	В	-3,796	0,217	33,166
	С	-3,741	0,211	33,115
	Pristina	-3,888	0,240	31,512
		2 (1)	1 000	< 0 50
(6,6)	А	-3,616	1,080	6,052
	В	-3,557	0,854	7,408
	С	-3,508	0,775	7,940
	Pristina	-3,861	1,192	6,255

Tabla 4.3. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono dopados con hierro.

La dureza química disminuyó en el dopado en posición A del nanotubo (6,0), volviendo la molécula un poco más propensa (~12%) a reaccionar con el entorno. Sin embargo la posición B se hizo menos reactiva al aumentar la propiedad en aproximadamente 92%. Para los nanotubos (7,0) todas las estructuras se volvieron ligeramente más reactivas (4-12%). En cambio, para los dopados en el nanotubo (6,6) obtuvieron una disminución aproximadamente de 9 a 35%, mostrando que el dopado con hierro disminuye la estabilidad electrónica en este tipo de nanotubos.

Con respecto a la tendencia en electrofilicidad en los nanotubos (6,0), el dopado en posición A aumentó su valor en 10%, mientras que en la posición B y C, disminuyeron en 45% y 10%, respectivamente, indicando que ambas estructuras pueden ser más inestables que la posición A, si reciben electrones del entorno. Para las estructuras (7,0) todas aumentaron ligeramente el carácter (5-7%). Mientras que los dopados en el NTC (6,6), sólo los dopados en posición B y C, aumentaron el carácter en 18% y 27 %, respectivamente.

Las isosuperficies de Fukui (Figura 4.6) muestran una disminución de las zonas con carácter electrofilico y nucleofilico en la mayoría de las estructuras. La mayor zona electrofilica en el nanotubo (6,0) se generó en el dopado C, donde el contorno se encuentra situado hacia la zona de uno de los bordes y en torno al hierro, mientras que las zonas nucleofilicas, se generaron en mayor proporción en el dopado A, no obstante, ambas posiciones de dopado poseen sitios propensos de ambas funciones. En el caso de la posición B, ambas funciones generaron contornos alrededor del metal, teniendo una mayor tendencia las zonas nucleofilicas. La posición de dopado A generó en el nanotubo (7,0) el mayor incremento en las zonas electrofilicas en el nanotubo, lo que permite una mayor tendencia a lo largo del mismo de absorber una molécula con predisposición electrofilica. No obstante, las otras dos posiciones (B y C) generaron zonas de contorno electrofilico sobre el metal, esto permite focalizar la zona reactiva sobre el hierro, mientras que el nanotubo ejercería como un soporte inerte para este tipo de reacciones. La mayor zona de las funciones nucleofilicas se generaron en los dopados B y C, con un incremento del contorno en las isosuperficies, siendo mayores en el dopado B. En el caso de los dopados en el nanotubo (6,6) mostraron una alta disminución del contorno en ambas funciones de Fukui. El mayor contorno de la función electrofilica se localizó en la posición C, cercano a la zona de interacción con el hierro, mientras que las zonas nucleofilicas sólo se situaron en torno al metal.



Figura 4.6. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono dopados con hierro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

4.2 Nanotubos de carbono dopados con cobalto

4.2.1 Datos geométricos de los nanotubos

Los distintos nanotubos mostraron cambios estructurales introducidos por la interacción con el cobalto (Figura 4.7). En las posiciones de dopado B y C en los nanotubos zigzag se observa ligeras deformaciones elípticas en su estructura, comportamiento semejante a los originados en las mismas posiciones de dopado con hierro. El cobalto en posición A, en los nanotubos zigzag, migró desde el centro (Φ_t) hacia las capas de carbono situadas entre la zona B y C del nanotubo, posiblemente por efectos electrónicos repulsivos generados en el confinamiento del metal. La preferencia del cobalto en la mayoría de las posiciones de dopado fue de tipo puente entre dos átomos de carbono (bridge). Es posible, que la configuración electrónica del metal genere una mejor estabilidad en la adsorción en este tipo de posición.



Figura 4.7. Estructuras optimizadas (vistas frontal y de arriba) dopadas con cobalto: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

El porcentaje de deformación calculado para la estructura (6,0) con dopado en la posición A (Tabla 4.4) indica que el diámetro (Dm) generó un incremento mayor al diámetro de la estructura sin dopar, producto de las fuerzas repulsivas generadas al confinar el átomo de cobalto dentro del nanotubo. Los valores más altos de deformación se situaron en las posiciones B, donde se localiza la mayor intensidad electrónica mencionada en el dopado con hierro. No obstante, la posición C generó una ligera deformación. En el caso de los nanotubos armchair presentaron un incremento en el valor del diámetro menor con respecto al diámetro de la estructura prístina. Sin embargo, las posiciones de dopado interno generaron una mayor deformación (posición A y B), lo que sugiere que en estas posiciones existe una mayor repulsión electrónica ocasionada por el metal. En el caso de los valores promedios, las distancias carbono-carbono mostraron un ligero incremento en los valores de los nanotubos zigzag (exceptuando (7,0) - posición B), en cambio, los dopados en el nanotubo armchair mostraron una pequeña disminución en dichos valores. Los ángulos de enlace promedio mostraron una mayor tendencia a aumentar ligeramente en los nanotubos zigzag y disminuir en el tipo armchair, esto debido a la forma de contraerse en el diseño estructural, cuyo efecto se asemeja a una trampa de dedos turca.

Los valores de las longitudes de enlace (Figura 4.8) cobalto-carbono muestran una distancia de interacción entre 1,96-2,09 Å, no obstante, los valores están en rango cercano a otros estudios teóricos realizados en el nanotubo (8,0) a pesar de la variación entre ellos [11-13].

Tipo NTC	Posición	D_{f} (%)	d c-c (Å)	d _{С-Н} (Å)	Angulo (°)
(6,0)	A B	-0,84 3,17	1,439 1,440	1,087 1,088	117,16 116,98
	C D	1,61	1,441	1,088	116,97
(7.0)	А	1,18	1,437	1,087	117,85
(,,,,)	В	4,73	1,435	1,088	118,00
	C	3,80	1,436	1,088	117,82
(6.6)	A	-1,46	1,414	1,086	119,01
(-,-)	В	-1,55	1,415	1,086	119,00
	C	-0,35	1,417	1,086	119,04

Tabla 4.4. Valores porcentuales de deformación (D_f), distancia promedio carbonocarbono (\bar{d}_{CC}), distancia carbono-hidrógeno (\bar{d}_{C-H}) y ángulo promedio de enlace carbono-carbono ($\bar{\theta}$) de los distintos nanotubos no quirales dopados con cobalto.

Los porcentajes calculados en las longitudes de enlace C-C indican posibles inducciones electrónicas provenientes del cobalto hacia los distintos nanotubos. Estas variaciones se aprecian por el aumento en las longitudes de los enlaces en las cercanías de la zona de interacción. En el caso de los dopados de los nanotubos zigzag el mayor incremento se aprecia en la posición B y C, siendo más acentuado en los nanotubos (7,0). Los nanotubos armchair mostraron una baja interacción con el cobalto, lo que posiblemente se deba a la estabilidad electrónica que posee el nanotubo. El aumento en las longitudes de enlace de los carbonos unidos al metal revela posibles efectos de retrodonación en la zona.



Figura 4.8. Longitudes de enlaces porcentuales (variación con respecto a la estructura prístina) de las distintas estructuras dopadas con cobalto: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. Las longitudes de enlace Co-C están expresadas en angstrom (Å) (color negro).

4.2.2 Método de orbital de enlace natural

Las distintas posiciones de dopado en los nanotubos del tipo zigzag generaron una ligera disminución del porcentaje de carácter *s* en los enlaces σ (menor al 10%) próximos a la zona de interacción. Mientras que los nanotubos armchair mostraron ligeros aumentos (menor al 2%) y disminuciones menores al 15% en la zona cercana al cobalto. Esta disminución sugiere que el cobalto está incrementando mayormente el carácter p en los enlaces híbridos sp^2 lo que contribuye al estiramiento (debilitamiento) de dichos enlaces.

Los porcentajes de contribución de enlace en las interacciones cobalto-carbono indican un mayor porcentaje de contribución por parte del metal. Los carbonos contribuyen al enlace mediante los orbitales p (mayor a 80%), mientras que en el cobalto aporta mediante su orbitales s y d, teniendo una mayor contribución por parte de los orbitales d (sobre 80%) en los nanotubos zigzag.

Los valores de carga eléctrica natural (Figura 4.9) aumentaron dependiendo de las zonas de interacción en los distintos nanotubos de carbono dopados con cobalto.



Figura 4.9. Valores de carga eléctrica (u.a) mediante un análisis poblacional de carga de NBO de nanotubos de carbono dopado con cobalto: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. (La flecha indica la posición del metal).

El menor valor en el aumento de la carga eléctrica natural en el cobalto se generó en la posición B, debido a que es la zona con mayor potencial negativo, lo que hace que disminuya la carga sobre el mismo por efectos de retrodonación. La posición de dopado A, generó el mayor valor de carga sobre el metal debido al número de átomos de carbonos involucrados en la inducción. No obstante, el mayor incremento en el valor de las cargas en los carbonos se realiza en las posiciones de dopado C debido a la intensidad de retrodonación generada por el cobalto sobre un menor número de átomos de carbono. Con respecto a la posición de dopado A en el nanotubo armchair, se observa que no existe mucha variación en los valores de carga en los carbonos, lo que conlleva un ligero aumento de la carga en el metal (0,006 u.a), lo que posiblemente se deba a una mala retrodonación generada producto a la estabilidad electrónica que posee este nanotubo.

4.2.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO

La isosuperficie del orbital HOMO del nanotubo (6,0) dopado en posición A (Figura 4.10) mostró un incremento en el volumen de la nube en toda la superficie del tubo en comparación con la estructura prístina. Se puede observar en la señalización S1 una ligera zona con un alto potencial negativo, mientras que el resto de la nube HOMO adquiere un potencial positivo, es posible que se deba a la expansión estructural sufrida por el confinamiento electrónico. En el dopado B hubo una disminución total de la nube electrónica en uno de los bordes (señalización S2), empero el otro extremo permanece similar con la estructura prístina con un alto potencial negativo en la misma. En el caso del dopado C, también mostró una disminución casi completa del contorno en uno de los lados, no obstante, se generó un contorno con potencial positivo sobre el cobalto (señalización S3).

En los dopados del NTC (7,0) se muestra ciertas similitudes entre los distintos dopados. La posición A muestra ligeros contornos a lo largo de su superficie con un alto potencial positivo (señalización S4), mientras la nube más definida al otro extremo conserva el alto potencial negativo de la estructura prístina. En la posición B carece de contorno en uno de sus extremos, mientras que en el otro lado el contorno se distorsiona

producto a que el metal desplazó la posición de un hidrógeno y esto posiblemente hace que disminuya el alto potencial negativo situado en ese sector del nanotubo (señalización S5). En el dopado en posición C, se muestra un contorno distorsionado a lo largo del tubo (señalización S6) con carencia en uno de los extremos, mientras que el mayor potencial negativo se sitúa al extremo que posee mayor contorno en la nube. Las isosuperficies generadas en los distintos dopados del nanotubo armchair no mostraron cambios evidentes en la nube electrónica en comparación con la estructura prístina, a excepción del dopado en la posición B, donde se observa una ligera disminución del contorno ubicado en los carbonos cerca del cobalto (señalización S7).



Figura 4.10. Isosuperficie Orbital HOMO con EPS (vistas frontal y de arriba) en nanotubos de carbono dopado con cobalto: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

3.2.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica

Los valores de la banda gap indican un aumento entre 196-338% en los nanotubos del tipo zigzag y un leve cambio (0-3%) en los dopados del nanotubo armchair (Tabla 4.5). El valor más alto de la brecha de energía de los dopados en el nanotubo (6,0) se generó en la posición A, debido posiblemente al incremento de volumen del contorno de la nube HOMO en la estructura. En el caso de la posición B y C, la forma irregular generada en la nube por el cobalto en las cercanías del borde posiblemente elevó el valor de banda gap en la posición C en comparación con la posición B, que no posee una forma irregular en el contorno de la nube situada en el borde.

La posición de dopado A en el nanotubo (7,0) provocó un aumento del valor de la banda de energía, no obstante, fue el menor incremento en este NTC con 196%. Es posible que al generar ligeros contornos con potencial positivo a lo largo del tubo manteniendo una ligera simetría, disminuyera en comparación con los otros tipos de dopados. En el caso de la posición B y C, la formación irregular en sus nubes conllevó a que aumentaran sus bandas gap. En los dopados del nanotubo (6,6) tuvo muy poca variación en sus nubes con respecto a la estructura prístina, esto conllevó los ligeros cambios en su conducción. En el caso de la posición B en este nanotubo se asocia a la pequeña disminución de la nube cercano al metal (Figura 4.10-h, señalización S7).

Posición de dopado	(6,0) (eV)	(7,0) (eV)	(6,6) (eV)
	1 50	1 42	2 38
А	1,30	2,10	2,30
В	1,55	1,59	2,39
C Pristina	0.43	0.48	2 38
FIIStilla	0,43	0,48	2,38

Tabla 4.5. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en los distintos nanotubos de carbono dopados con cobalto.
4.2.5 Energía de adsorción

Los valores de la energía de adsorción (Figura 4.11) indican que la posición de dopado B posee una mayor estabilidad energética entre cobalto y los distintos nanotubos, seguido por la posición de dopado C y por último, la posición A. Esto es debido a que el cobalto genera una mejor interacción en la zona por el alto potencial negativo, lo que hace una desestabilización sobre los orbitales *d* del metal, permitiendo que se dé una mejor retrodonación entre ellos. Estos efectos de retrodonación se pueden apreciar tanto en los enlaces, como en las cargas eléctricas natural, donde se generaron distintas variaciones dependiendo de la intensidad en la retrodonación en el lugar de dopado.



Figura 4.11. Energía de adsorción (E_{ads}) del cobalto en los distintos nanotubos de carbono.

Los mejores valores de adsorción se llevaron a cabo en el nanotubo (7,0), posiblemente por la forma asimétrica que posee el nanotubo con respecto al potencial situado en el contorno de la nube de la zona del borde, que permite una mejor inducción electrónica en el nanotubo. Con respecto a la posición A, el efecto de confinamiento electrónico en los nanotubos hace que los efectos de retrodonación sean menores y por consiguiente, se genera una menor energía de adsorción. En el caso de los nanotubos armchair, poseen valores de adsorción muy pequeños, lo que sugiere la formación de enlaces débiles con el nanotubo. Es posible que la configuración electrónica en la capa *d* con valor de llenado impar hace que el cobalto no genere una buena retrodonación con los nanotubos de carbono utilizados (alta estabilidad electrónica).

4.2.6 Reactividad química

Los valores en la reactividad química global indican que dependen tanto de la posición de dopado, como del tipo de nanotubo. Los valores de potencial químico indican un incremento en la mayoría de los dopados no mayor al 7%, con excepción de la posición A y B en el nanotubo (6,0) y la posición B en el nanotubo (6,6), que tuvieron una disminución no mayor al 8%, indicando una ligera tendencia de disminuir el carácter nucleofilico.

Tipo	Posición	μ (eV)*	η (eV)	ω (eV)
		4.4.40	0 550	11.000
(6,0)	А	-4,140	0,752	11,398
	В	-4,116	0,675	12,547
	С	-3,724	0,728	9,523
	Pristina	-3,849	0,217	34,085
(7,0)	А	-3,667	0,710	9,474
	В	-3,648	1,051	6,334
	С	-3,675	0,794	8,501
	Pristina	-3,888	0,240	31,512
		2 960	1 101	6 756
(6,6)	А	-3,800	1,191	0,230
	В	-3,924	1,151	6,685
	С	-3,715	1,195	5,776
	Pristina	-3,861	1,192	6,255

Tabla 4.6. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono dopados con cobalto.

Con relación a la dureza química, todas las posiciones de dopado en los nanotubos zigzag mostraron un incremento mayor al 196%, lo que genera una disminución en la reactividad en este tipo de nanotubos. En el caso de los armchair sólo la posición B tuvo una disminución (~3%), lo que conlleva a una ligera disminución de su estabilidad electrónica. Los valores de electrofilicidad indicaron una disminución en los dopados del nanotubo (6,0) en más de 60 % y más de 70% en los dopados del (7,0), esto sugiere que los nanotubos zigzag son menos estables al recibir electrones del entorno. Sin embargo, los dopados en el nanotubo (6,6) sólo obtuvieron un pequeño incremento (menor a 7%) en las posiciones A y B, aumentando ligeramente la estabilidad electrofilica, mientras que la posición C disminuyó en aproximadamente 8%. Esto sugiere que el dopado con el cobalto no posee una buena disposición para modificar la reactividad química en estos nanotubos.

Las isosuperficies de Fukui muestran que los mayores contornos electrofílicos en el nanotubo (6,0) se generaron en el dopado en posición A, donde el volumen de las zonas se incrementó en comparación con la estructura prístina, esto promueve la adsorción de especies con carácter electrofílico al nanotubo. Mientras que las mayores zonas nucleofílicas se encuentran en el dopado en posición B, situándose contornos a lo largo del eje en donde interactúa con el cobalto. En el caso de la posición C, se generó una disminución en los contornos tanto electrofílico como nucleofílico. Las funciones nucleofílicas mostraron contornos sólo sobre el metal tanto en la posición A y C, esto permite su utilización como agentes catalíticos soportado sobre un material inerte a especies nucleofílicas.

En los dopados en el nanotubo (7,0) las zonas electrofílicas se generaron sólo sobre el metal, mientras las zonas nucleofílicas se formaron en los carbonos en la cercanía del cobalto, siendo mayores en los dopados de las posiciones A y C, esto permite la adsorción de especies nucleofílicas al nanotubo para una determinada propiedad, siempre y cuando, la tendencia global lo permita.



Figura 4.12. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono dopados con cobalto: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

En el nanotubo (6,6) tanto la posición A y B mostraron unos ligeros aumentos tanto de sus zonas electrofilicas como nucleofilicas en el nanotubo, mientras que la posición C disminuyó completamente ambas zonas, situándolas solamente sobre el cobalto, esto se debe posiblemente por la forma como se forman la densidad en los distintos orbitales que se utilizan para generar el modelo de Fukui.

4.3 Nanotubos de carbono dopados con níquel

4.3.1 Datos geométricos de los nanotubos

Las estructuras optimizadas muestran fuertes interacciones entre el níquel y los nanotubos zigzag (Figura 4.13). Las distorsiones más pronunciadas se observan en los dopados en posición B, en comparación con las otras dos posiciones (NTC zigzag).



Figura 4.13. Estructuras optimizadas (vistas frontal y de arriba) dopadas con níquel: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

Se observa que el níquel produce migraciones hacia el borde de los tubos en las posiciones de dopado A en el nanotubo (6,0) y en la posición de dopado C de los nanotubos (7,0) y (6,6). Igualmente, que en el cobalto la posición predominante de adsorción fue el tipo puente (bridge), entre dos átomos de carbono.

Los valores de porcentaje de deformación (Tabla 4.7) confirman las distorsiones antes mencionadas para los dopados de níquel en los nanotubos zigzag. Los valores más altos de deformación los poseen los dopados en posición B en los nanotubos zigzag, no obstante, estos valores son relativos, debido a posibles expansiones o contracciones que se pudieron suscitar en el diámetro del tubo. En el caso de la posición C del nanotubo (6,0) hubo un aumento en el diámetro (*Dm*) del mismo, por ello el valor negativo. De igual manera ocurre en todas las posiciones de dopado en el nanotubo armchair, es posible, que al aumentar la densidad electrónica en ellos se produzca una fuerte repulsión provocando el incremento.

Tabla 4.7. Valores porcentuales de deformación (D_f), distancia promedio carbonocarbono (\bar{d}_{CC}), distancia carbono-hidrogeno (\bar{d}_{C-H}) y ángulo promedio de enlace carbono-carbono ($\bar{\theta}$) de los distintos nanotubos no quirales dopados con níquel.

Tipo NTC	Posición	D _f (%)	d c-c (Å)	d _{С-н} (Å)	Angulo (°)
(6,0)	А	2,95	1,438	1,087	116,96
	В	7,70	1,438	1,088	117,00
	C	-0,10	1,439	1,088	117,06
(7.0)	A	3,32	1,439	1,087	117,94
(7,0)	B	5,18	1,439	1,089	117,99
	C	4,33	1,437	1,088	117,48
(6.6)	A	-2,30	1,415	1,086	119,03
(0,0)	B	-1,27	1,417	1,086	119,10
	C D	-0,12	1,414	1,086	119,22

Los valores de longitud de enlace promediados indicaron que no existen cambios significativos en los valores promediados en los nanotubos zigzag (6,0) mientras que en los dopados en NTC (7,0) hubo ligeros aumentos en la longitud. Sin embargo, los valores de enlace en los distintos dopados en el nanotubo armchair mostraron una ligera disminución (0,56 a 0,77 %).



Figura 4.14. Longitudes de enlaces porcentuales (variación con respecto a la estructura prístina) de las distintas estructuras dopadas con níquel: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. Las longitudes de enlace Ni-C están expresadas en angstrom (Å) (color negro).

Los valores promediados en los ángulos de enlace entre carbonos, muestran que los nanotubos (6,0) no existe cambios significativos, en cambio, en los dopados del NTC (7,0), la posición A y B, indican ligeros incrementos menores a 0,2% y una disminución en la posición C menor a 0,2%. Los dopados en el nanotubo armchair no mostraron un cambio relevante en los promedios de los ángulos de enlace. Esto sugiere que se están generando, tanto, aumentos como disminuciones en la estructura.

Las longitudes de enlace níquel-carbono (Figura 4.14) se sitúan entre 1,92-2,06Å. Sin embargo, los valores están en rango cercano a otros estudios teóricos realizados en el nanotubo (8,0) a pesar de la variación entre ellos [12-14]. No obstante, hay interacciones de mayor longitud en la posición de dopado A en los nanotubos zigzag (2,14-2,25Å), debido a que el metal está adsorbido en la cercanía de la pared interna del tubo.

Se observa que en algunos dopados ocurrió migración hacia la zona situada en los límites de la zona B y C del tubo, sugiriendo que esta zona aporta una mayor estabilidad energética a dichas interacciones. Los valores de porcentaje de las longitudes de enlace carbono-carbono en las zonas de interacción MT-NTC mostraron incrementos en las distancias carbono-carbono, teniendo mayor incremento en los dopados B y C, lo que sugiere que en ambas posiciones existe una mayor inducción por parte del níquel. Es posible que al encontrarse en posición A la densidad proveniente del metal se dispersa entre los carbono-carbono de la zona. En el caso de los dopados en el nanotubo (6,6) se observa incrementos en los enlaces C-C que interactúan con el níquel, mostrando que existe una mayor interacción que en el caso del cobalto, esto sugiere que la configuración electrónica del metal con respecto a los electrones de los orbitales *d* ejerce una mayor interacción si es par en vez de impar, para este tipo particular de nanotubos con un nivel de curvatura mayor.

4.3.2 Método de orbital de enlace natural

El dopado con níquel produjo una disminución del carácter *s* en los enlaces carbono-carbono que interactúan con el níquel. El mayor descenso del valor se originó en los dopados en la posición B, para los nanotubos zigzag con valores menores al 16% y en el nanotubo armchair de 11%. En forma general, la posición A generó una disminución menor al 6% y la posición C los valores fueron menores al 13% para los distintos nanotubos de carbono. No obstante, se desarrollaron ligeros incrementos de este carácter menores al 5% en enlaces no tan cercanos a la zona de interacción, posiblemente como efecto de amortiguación electrónica en la estructura.

Los valores de contribución de enlaces en las interacciones níquel-carbono indican que en el carbono aporta en menor porcentaje al enlace que el metal, teniendo su mayor contribución de los orbitales p (mayor al 90%), mientras que el níquel aporta en mayor proporción de los orbitales s y d, teniendo mayor proporción los orbitales d (mayor al 90%), variando dependiendo del lugar de interacción.

Los análisis poblacionales de carga (Figura 4.15) indican un incremento de la carga natural en los carbonos cercanos al níquel, unido a un alto incremento de la carga del metal. Los dopados en posiciones A en los nanotubos zigzag muestran un incremento en las cargas de los carbonos próximo al metal, debido a la dispersión en la inducción electrónica que ocurre en ellos por parte del metal, generándose con una mayor intensidad en el nanotubo (6,0) en comparación con el NTC (7,0), debido a la locación en que se encuentra el níquel en el nanotubo, lo que conlleva a un mayor incremento de la carga del níquel.

En el dopado en la posición B en el NTC (6,0) se generó el mayor incremento de la carga sobre el níquel posiblemente se deba a que el metal se encuentra interactuando con un mayor número de átomos de carbonos (con una alta densidad electrónica) de forma indirecta por los efectos de deformación en el tubo en comparación con su homólogo (7,0). Los valores en las cargas de los carbonos cercanos al metal se incrementaron por debajo de 120%. En la posición C, se observa que posee un mayor

incremento de carga en el metal debido a la migración suscitada hacia el borde del nanotubo, lo que genera que el níquel adquiera una mayor densidad electrónica que cuando se sitúa en el centro del tubo para este tipo de nanotubos.



Figura 4.15. Valores de carga eléctrica (u.a) mediante un análisis poblacional de carga de NBO de nanotubos de carbono dopado con níquel: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. (La flecha indica la posición del metal).

En el caso de los dopados en el nanotubo armchair, estos desarrollaron menos incrementos de cargas en comparación con los nanotubos zigzag, probablemente coligado a su alta estabilidad electrónica que posee en comparación con los zigzag, no obstante se observa fuertes incrementos de las cargas en comparación con los metales anteriores.

4.3.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO

Las isosuperficies generadas en el dopado con el níquel (Figura 4.16), muestran contornos parecidos a los generados en el dopado con hierro, esto sugiere que existe una relación con las vacancias en los orbitales d de los metales. En el caso de los dopados en el nanotubo (6,0), la posición A mostró una disminución del contorno en el lado contrario a donde se sitúa el metal acompañado con un déficit de potencial negativo, es posible que por efectos de retrodonación el potencial se redirija hacia la zona cercana al níquel (señalización S1). En cambio, la posición B generó un contorno a lo largo del nanotubo dirigiéndose con mayor intensidad hacia la zona de mayor curvatura, es posible que la incidencia del metal en esta zona aumentara el potencial negativo por efectos de la interacción (señalización S2). El dopaje en posición C, no tuvo mucha variación en el contorno con respecto a la estructura prístina, sin embargo, disminuyó ligeramente el potencial negativo en los contornos, de forma análoga al dopado con hierro en esta misma posición (señalización S3).

En los dopados del nanotubo (7,0), la posición A mostró una disminución en el contorno ubicado en los bordes del tubo unido a una disminución del potencial negativo en comparación con la estructura sin dopar, también se observa una ligera formación de contorno sobre el níquel (señalización S4). En el caso de las posiciones B y C, muestran un déficit del contorno en dirección de la zona de interacción con el níquel. No obstante, se generó ligeros contornos entre la zona B, siendo menos voluminosos en el dopado B (señalización S5) que en el dopado C (señalización S6).

Los dopados en las posiciones A y C en el nanotubo Armchair, mostraron una gran disminución en el contorno del nanotubo de carbono. En el caso del dopado en

posición A, el contorno se focaliza cercano al sitio de interacción con el níquel, con ligeras zonas de alto potencial negativo (señalización S7) y contornos situados sobre el metal (señalización S8), mientras que la posición de dopado C, generó ligeros contornos alrededor de la circunferencia con contornos con zonas de alto potencial negativo sobre el metal (señalización S11). En el caso del dopado en posición B, disminuyó ligeramente su volumen de contorno en toda la estructura en comparación con la forma prístina, situando pequeñas zonas con alto potencial negativo cercano a la zona de interacción con el níquel (señalización S9) y contornos sobre el metal (señalización S10).



Figura 4.16. Isosuperficie Orbital HOMO con EPS (vistas frontal y de arriba) en nanotubos de carbono dopado con níquel: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C, (g) (6,6) C,

4.3.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica

Los nanotubos (6,0) mostraron un ligero incremento en la energía de la banda gap en los dopados de las posiciones A y C, mientras que la posición B mostró un incremento de aproximadamente de 84% (Tabla 4.8). Los dopados de níquel en nanotubo zigzag (7,0) indicaron una disminución en el ancho de la banda gap, con valores aproximados de 17%, 10% y 12% en las posiciones A, B y C, respectivamente. No obstante, los dopados en el nanotubo de carbono (6,6) también se originaron disminuciones de la banda gap entre 4-19% en comparación con la estructura prístina. Esto indica que los efectos de retrodonación generados entre níquel y el nanotubo (6,0) no son favorables en la disminución del carácter semiconductor de este.

Los valores en el dopado de la posición A y C del nanotubo (6,0) se debieron posiblemente al ligero cambio suscitado en los contornos en ambas estructuras en comparación con su estructura prístina. En el caso de la posición B, el aumento y las distorsiones originadas en el contorno en la zona con mayor curvatura (señalización S2) hace posible que la molécula adquiera una mayor estabilidad electrónica, haciendo que la brecha energética se incremente.

La posición A en el nanotubo (7,0) mostró la mayor disminución en la brecha de energía en comparación con las otras dos posiciones de dopado. Esta disminución se asocia a la disminución del contorno en la posición A sin distorsionar la forma de la nube de la estructura prístina. Las posiciones de dopado B y C, producen una disminución del contorno tanto en la zona central, como en uno de los lados del borde en el nanotubo, haciendo ligeramente que sea mayor la brecha en comparación con la posición A (aproximadamente 5%), no obstante, los ligeros contornos en la zona central con bajo potencial hace que reduzca la Eg en comparación con la estructura sin dopar, esto se puede notar al comparar las posiciones B y C, donde la posición C es ligeramente mayor en la silueta en su contorno, ocasionando que disminuya la brecha en 2% con respecto a la posición B.

Posición de dopado	(6,0) (eV)	(7,0) (eV)	(6,6) (eV)
	0.44	0.40	1.02
А	0,44	0,40	1,92
В	0,79	0,43	2,17
С	0,44	0,42	2,29
Pristina	0,43	0,48	2,38

Tabla 4.8. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en los distintos nanotubos de carbono dopados con níquel.

La disminución del contorno en la posición de dopado A en el nanotubo (6,6), situándose de manera regular en la zona de interacción con ligeras zonas con alto potencial negativo genera posiblemente la disminución del valor de la energía en la brecha, caso semejante se observó en el dopado con hierro situado en posición C en el mismo nanotubo. En el caso de la posición B, la disminución del contorno alrededor del tubo generó seguramente el descenso en el valor de la brecha. En la posición de dopado C la disminución del contorno de manera irregular en toda la circunferencia, generó posiblemente el incremento de la brecha de energía en comparación con las otras dos posiciones de dopado. No obstante, la pérdida de contorno causó la disminución del valor del Eg en comparación del nanotubo armchair sin dopar.

4.3.5 Energía de adsorción

Los valores de energía de absorción indican fuertes interacciones entre el níquel y los distintos nanotubos de carbono (Figura 4.17). Las interacciones más fuertes se produjeron en la posición de dopado B en los nanotubos del tipo zigzag, mientras que en tipo armchair fue en la posición C, es posible que en este caso se deba por causa de la migración generada hacia la zona del borde por parte del metal. Estas fuertes interacciones generadas se deben a que estas zonas en los nanotubos mantienen una alta densidad electrónica lo que conlleva a que se genere un mayor efecto de retrodonación con el níquel.

En el caso de los nanotubos zigzag, los dopados en posición A tuvieron menor energía de adsorción en comparación con la posición C producto al confinamiento del metal en el nanotubo, esto genera que se disperse la densidad electrónica en los carbonos que rodean al metal, en vez de focalizarse en una pequeña zona sobre el nanotubo. Caso semejante sucede en los nanotubos armchair, con la diferencia que la posición B tuvo mayor energía de adsorción que la posición A de dopado.

Con respecto a la diferencia entre los tipos de nanotubos de carbono, los tipos zigzag poseen mejor energía de adsorción que el tipo armchair, debido posiblemente a la alta estabilidad electrónica que posee el nanotubo armchair, generando una baja transferencia electrónica del nanotubo hacia el níquel en sus distintas posiciones.



Figura 4.17. Energía de adsorción (E_{ads}) del níquel en los distintos nanotubos de carbono.

4.3.6 Reactividad química

Las distintas propiedades globales indican que existen comportamientos intrínsecos entre la posición del níquel y los distintos nanotubos de carbono (Tabla 4.9). Los valores de potencial químico indican pequeños aumentos de aproximadamente de 6% en la posición C del nanotubo (6,0), mientras que las posiciones de dopados B y C en el nanotubo (7,0), fueron menor al 3%. En el caso de los dopados en el nanotubo armchair todos aumentaron el potencial químico entre 2-6%.

Tipo	Posición	μ (eV)*	η (eV)	ω (eV)
		2 972	0.222	22.014
(6,0)	А	-3,873	0,222	33,814
	В	-3,902	0,395	19,258
	С	-3,672	0,218	30,879
	Pristina	-3,849	0,217	34,085
(7,0)	А	-3,953	0,200	39,089
	В	-3,840	0,216	34,121
	С	-3,791	0,209	34,347
	Pristina	-3,888	0,240	31,512
(6,6)	А	-3,632	0,960	6,871
	В	-3,777	1,084	6,580
	С	-3,667	1,146	5,867
	Pristina	-3,861	1,192	6,255

Tabla 4.9. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono dopados con níquel.

La dureza química varió en los nanotubos zigzag, aumentando en los distintos dopados del nanotubo (6,0) entre 1- 82%, en cambio para los dopados en el NTC (7,0) disminuyó entre 10-17%. Los dopados en el nanotubo (6,6) indican una disminución menor al 20%. Esto sugiere que tanto el nanotubo (7,0) como el nanotubo (6,6) aumentaron la reactividad con el dopado con níquel. Los valores de electrofilicidad indicaron una disminución (menor al 34%) de la propiedad en el nanotubo (6,0), mientras que los dopados en el nanotubo (7,0) mostraron un aumento inferior al 24%, en comparación con la estructura prístina. Los dopados A y B en el nanotubo (6,6) señalaron aumentos de 10% y 5%, respectivamente. Mientras que en el dopado en posición C disminuyó en 6%.

Las isosuperficies de Fukui generadas en las distintas posiciones de dopado en el nanotubo (6,0) muestran un incremento de las zonas electrofilicas situadas sobre el nanotubo, tanto en las posiciones de dopado A y C, siendo mayores las zonas en la posición A, mientras que el mayor contorno nucleofílico se sitúa en el dopado de posición C. En el caso de la posición B, tanto las zonas electrofilicas como nucleofilicas se sitúan mayormente sobre el metal, con ligeros contornos sobre los carbonos localizados en el borde opuesto al metal. En el nanotubo (7,0) las isosuperficies de Fukui mostraron mayores contornos de zonas electrofilicas que nucleofilicas, siendo mayores en el dopado B, seguido por C y, por último, la posición A. Las zonas nucleofilicas generadas siguen la misma tendencia que las zonas electrofilicas, pero en menor volumen de contorno.

Los nanotubos armchair mostraron una tendencia única en ambos caracteres. En todas las posiciones de dopado ocurre una disminución total del contorno sobre el nanotubo. No obstante, se generaron pequeños contornos sobre el metal, siendo ligeramente mayores en la posición C en ambos caracteres.



Figura 4.18. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono dopados con níquel: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

4.4 Nanotubos de carbono dopados con cobre

4.4.1 Datos geométricos de los nanotubos

Las distintas posiciones de dopado en los nanotubos zigzag muestran ligeros cambios en su estructura (Figura 4.19), siendo más acentuados en la posición C, mientras que en los dopados del nanotubo armchair no se observa cambios en la estructura por parte de las interacciones con el cobre. Los dopados en posición A del nanotubo (6,0) y las posiciones A y C del nanotubo (7,0) muestran migraciones hacia los carbonos del anillo entre la zona A y B del tubo (CC3 y CC4). La posición C del nanotubo (7,0) indica una posición de adsorción encima de un átomo de carbono (Top), es posible que la configuración d^9 del cobre haga que los efectos de retrodonación sean débiles y por ende adquiera esta posición.



Figura 4.19. Estructuras optimizadas (vistas frontal y de arriba) dopadas con cobre: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

Los porcentajes de deformación (Tabla 4.10) indican que las posiciones de dopados A y B en el nanotubo (6,0) produjeron una expansión en sus diámetros, mientras que la posición C generó una deformación elíptica. Los dopados en el nanotubo (7,0) formaron distorsiones elípticas en sus diámetros, siendo mayor en el dopado de la posición C. Es posible que la interacción del cobre con los nanotubos zigzag en esa posición forme fuertes inducciones electrónicas de forma asimétrica en la circunferencia del nanotubo generando una mayor deformación. En el caso de los dopados en el nanotubo armchair provocaron expansiones en el diámetro en sus distintas posiciones, siendo mayor en la posición B, posiblemente a los efectos inductivos generados en la zona.

Las longitudes de enlace promedio carbono-carbono indican leves cambios en las estructuras zigzag producto al dopado con cobre, mientras que los nanotubos armchair mostraron una ligera disminución menor al 1% en dichas longitudes. Los valores de los ángulos de enlace entre los átomos de carbono evidenciaron que no se originó grandes cambios por la interacción con el cobre en sus distintas posiciones de dopado (menor al 1%). Posiblemente los ligeros cambios suscitados se deban a una baja interacción entre el metal con los nanotubos.

Las distancias carbono-cobre (Figura 4.20) en los dopados de posición interna (dopado A y B) dependerán del radio del nanotubo, debido a que el metal se sitúa en el centro de los mismos. No obstante, el dopado B en el nanotubo armchair mostró una cercanía menor a 2,42 Å. En el caso del dopado en posición C, el cobre se ubicó entre 2,02-2,29 Å en los distintos nanotubos. No obstante, los valores están en un rango cercano a otros estudios teóricos realizados en el nanotubo (8,0) a pesar de la variación entre ellos [11-13].

Tipo NTC	Posición	D_{f} (%)	d c-c (Å)	d _{С-н} (Å)	Angulo (°)
(6,0)	A	-1,97 -2,50	1,440 1,437	1,087 1,088	117,15 116,99
	Б С	1,57	1,432	1,088	116,98
(7.0)	A	1,06	1,435	1,088	118,58
(1,0)	В	1,54	1,436	1,088	117,87
	С	2,63	1,435	1,088	117,80
(6,6)	А	-1,43	1,414	1,087	119,11
	В	-1,51	1,414	1,086	119,10
	С	-1,03	1,415	1,086	119,08

Tabla 4.10. Valores porcentuales de deformación (D_f), distancia promedio carbonocarbono (\bar{d}_{CC}), distancia carbono-hidrogeno (\bar{d}_{C-H}) y ángulo promedio de enlace carbono-carbono ($\bar{\theta}$) de los distintos nanotubos no quirales dopados con cobre.



Figura 4.20. Longitudes de enlaces porcentuales (variación con respecto a la estructura prístina) de las distintas estructuras dopadas con cobre: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. Las longitudes de enlace Cu-C están expresadas en angstrom (Å) (color negro).

Las distancias carbono-carbono mostraron pequeñas variaciones en las posiciones de dopado A y B en los distintos nanotubos, posiblemente debido a la baja interacción que produce el cobre al poseer una configuración electrónica s^2d^9 . Sin embargo, la posición de dopado C (dopado externo) produjo cambios significativos en

los valores de las longitudes de enlace C-C cercanas al sitio de interacción con el metal, produciéndose un alargamiento mayor en los nanotubos del tipo zigzag que en el tipo armchair.

4.4.2 Método de orbital de enlace natural

Los dopados en posición A y B en los nanotubos zigzag no mostraron cambios significativos en los valores del porcentaje de carácter *s* en los enlaces sp^2 de los carbonos cercanos al metal. No obstante, se pudo observar incrementos menores al 1% en los carbonos vecinos. En cambio, la posición C de dopado mostró disminuciones menores al 7% de dicho carácter en los carbonos del sitio de interacción, mientras que en los carbonos vecinos tuvieron aumentos menores al 5%, siendo la tendencia más baja en el nanotubo (7,0) que en el nanotubo (6,0). En el caso de los dopados del nanotubo armchair, estos no mostraron cambios significativos en el carácter para el dopado A, mientras que para los dopados B y C, se observó sólo una disminución en los enlaces cercano al cobre (aprox. 2%), mientras los enlaces de los vecinos cercanos fueron menores a 1%, tanto, en incremento como en disminución de sus longitudes.

Los valores de contribución en las interacciones cobre-carbono indican que el carbono produce una mayor contribución al enlace que el metal. El carbono aporta más de 90% de sus orbitales p, mientras que el cobre aporta más de 90% de su orbital s con aportes de los orbitales d entre 2-10% dependiendo del dopado.

Los valores de carga natural (Figura 4.21) muestran un incremento en la carga con signo positivo sobre el cobre en todas las posiciones de dopados en los nanotubos zigzag, siendo mayor en los dopados del nanotubo (6,0) posiblemente por los efectos de curvatura en el tubo, que genera una mayor inducción sobre el metal.



Figura 4.21. Valores de carga eléctrica (u.a) mediante un análisis poblacional de carga de NBO de nanotubos de carbono dopado con cobre: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. (La flecha indica la posición del metal).

La posición de dopado A, produjo el mayor incremento en el metal debido a la posición en que se ubica, más cerca de los anillos de carbono, lo que genera una mayor inducción por parte de los carbonos, algo que no sucede en el nanotubo (7,0) donde su locación está más cercano al centro de la zona B del tubo. El valor de la carga en el cobre en la posición de dopado B es mucho mayor en el nanotubo (6,0) que en el (7,0), debido a que el metal se ubica más cercano a los anillos de carbono en el borde del tubo, lo que genera que haya una mayor inducción por parte de estos hacia el cobre. Esto a su vez hace que se incremente los valores de carga en los carbonos por efecto de retrodonación. En el caso de la posición C, el valor de la carga en el metal es mucho mayor en el nanotubo (6,0) producto a que interactúa con mayor número de carbonos en comparación con el nanotubo (7,0), esto genera un incremento de carga por inducción dispersada en varios carbonos, caso contrario sucede en la interacción en el nanotubo (7,0) donde se incrementa la carga de forma focalizada sobre un átomo de carbono.

El valor negativo en la carga del cobre en la posición A en el nanotubo armchair, indica que el metal no está realizando una retrodonación efectiva en sitio, debido posiblemente a que las capas electrónicas *d* están completamente llenas, lo que produce que se reciba la inducción electrónica por parte de los carbonos y no pueda retribuirla al nanotubo. El cobre en posición C mostró una mayor carga que en la posición B, debido a que el metal recibe una mayor inducción por la cercanía de los átomos de carbonos, generando a su vez, un aumento en las cargas de los carbonos cercanos al mismo.

4.4.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO

Los contornos de isosuperficie en los dopados en el nanotubo (6,0) mostraron disminuciones en la nube HOMO en las zonas de los bordes (Figura 4.22). La posición de dopado A originó una pérdida de potencial electrostático negativo situado en el borde con menor contorno (señalización S1). Mientras que la posición C, su disminución fue de menor volumen en comparación con el dopado en posición A, no obstante, las nubes se generaron en forma asimétrica debido a la posición externa del metal (señalización S3). La posición de dopado B produjo la mayor disminución del contorno en la zona (señalización S2), es posible que este efecto esté relacionado con los efectos de curvatura para este nanotubo y la intensidad electrónica de la zona.



Figura 4.22. Isosuperficie Orbital HOMO con EPS (vistas frontal y de arriba) en nanotubos de carbono dopado con cobre: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

Los dopados en el nanotubo (7,0) generaron formaciones irregulares en el contorno por efectos del metal. En el caso de la posición A se observa que el contorno disminuye casi completamente de los bordes y se sitúa simétricamente alrededor del

cobre en el centro del nanotubo con un potencial altamente positivo (señalización S4). Los dopados en posición B y C, generaron distorsión en sus contornos, siendo más pronunciados en la posición C, también se observa, en esta posición, que existe ligeros potenciales negativos al lado contrario de las zonas de interacción con el metal, mientras que el metal adquiere zonas de potencial positivo (señalización S5).

El dopado en posición A en el nanotubo armchair muestra una ligera disminución en el volumen del contorno en comparación con la estructura prístina, no obstante, no sufrió cambios relevantes en la simetría de la misma. Las posiciones B y C, mostraron una pérdida de contorno en las zonas opuestas a la zona de interacción con el metal, siendo más uniforme el contorno en posición B producto a la locación en que se encuentra el metal. En ambas posiciones se ubica un potencial negativo alrededor del cobre, teniendo mayor intensidad en la posición C (señalización S6 y S7).

4.4.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica

Los distintos dopados con cobre en los nanotubos zigzag generaron incrementos en los valores de la brecha de energía (Tabla 4.11) en comparación con sus estructuras prístinas (entre 138-290 %). Siendo más altos en los dopados en posición B (ambos nanotubos) y en posición C en el nanotubo (7,0). En cambio, los valores en los dopados en el nanotubo armchair indicaron una disminución de la banda entre 11-47 %, teniendo la mayor disminución la posición de dopado C.

Los aumentos de los valores de la banda gap en los nanotubos zigzag (6,0), se debieron posiblemente a las disminuciones del contorno en uno de sus bordes, igual que en casos anteriores este comportamiento incrementa el gap, siendo mayor la pérdida de contorno en la posición de dopado B, seguido por la posición A y finalmente, la posición C.

La posición de dopado A obtuvo el valor más bajo de todos los incrementos en el gap (~138% en comparación a la estructura prístina) posiblemente por la formación de

pequeños contornos de nube en la zona central del nanotubo, sin embargo, la disminución del contorno en las zonas del borde seguramente produjo el aumento del gap en la estructura. Los dopados en posición B y C en el nanotubo, mostraron un comportamiento irregular en el contorno de la nube HOMO, lo que pudo causar el aumento en la separación de las bandas energéticas en la estructura, generándose una mayor irregularidad en la posición C.

El dopado en posición A en el nanotubo armchair originó un descenso en el valor de la banda gap (~11 %), posiblemente por la ligera disminución del contorno en toda la nube HOMO. La disminución en los valores de la banda gap para las posiciones de dopado B y C, se debió a la reducción casi completa de la nube alrededor del nanotubo, siendo más uniforme el contorno a lo largo del nanotubo en el dopado de la posición C que en la posición B. No obstante, dichos valores fueron los más bajos alcanzados para esta estructura con los metales utilizados en esta investigación (Posición B fue ~45% y la posición C fue de ~47%).

Posición de dopado	(6,0) (eV)	(7,0) (eV)	(6,6) (eV)
A	1,16	1,14	2,11
AB	1,62	1,55	1,30
C	1,13	1,87	1,26
Pristina	0,43	0,48	2,38

Tabla 4.11. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en los distintos nanotubos de carbono dopados con cobre.

4.4.5 Energía de adsorción

Las interacciones más fuertes en los nanotubos zigzag se produjeron en la posición de dopado C, en comparación con las otras dos posiciones de dopado (Figura

4.23). No obstante, las energías de absorción no fueron muy grandes en comparación con los valores obtenidos en los metales anteriormente mencionados, es posible que los efectos de retrodonación se vean debilitados por efectos de la capa d casi llena. Los valores de energía en los dopados en el nanotubo armchair indican interacciones débiles con el metal, siendo más alta en la interacción de la posición C, esto sugiere que el cobre muestra preferencia de absorción en esta posición, posiblemente se deba a que recibe la inducción electrónica óptima para poder realizar la adsorción.

La mejor adsorción del cobre en los nanotubos zigzag se produjo en el nanotubo (7,0) debido a que los efectos en la curvatura juegan un papel importante en la fijación del cobre en las estructuras zigzag. En el caso de la posición C la migración realizada por el cobre en el nanotubo (7,0) situándose cercano a una posición Top en el nanotubo, permitió una mejor absorción que en el nanotubo (6,0) que se ubicó casi en el centro del anillo, donde tenía mayor inducción por parte de varios carbonos, lo que provocó que el metal recibiera mayor inducción electrónica de la que podía reintegrar, haciéndose menos estable.

El cobre no mostró una fuerte transferencia electrónica en el nanotubo armchair, lo que genera una baja interacción con él, posiblemente se deba a dos razones muy importantes: la primera, la alta dureza química que posee el nanotubo que impide generar cambios en su estructura electrónica y la segunda, se deba al déficit de vacancias en los orbitales d que posee el metal, lo que impide al cobre que genere una buena retrodonación con los carbonos.



Figura 4.23. Energía de adsorción (E_{ads}) del cobre en los distintos nanotubos de carbono. 4.4.6 Reactividad química.

Los valores de potencial químico en el nanotubo (Tabla 4.12) se incrementaron ligeramente en el nanotubo (6,0) entre 2-7%, lo que sugiere un aumento en la tendencia de ceder electrones al entorno. En el caso de los dopados en el nanotubo (7,0), sólo la posición de dopado B aumentó el potencial en aproximadamente 2%, mientras en que las posiciones A y C, disminuyó en aproximadamente 14% y 7%, respectivamente. Los valores en los dopados en el nanotubo armchair mostraron una disminución en la propiedad entre 4 y 13%, siendo mayor la disminución en el dopado de posición B.

Los valores de dureza química aumentaron en los nanotubos de carbono del tipo zigzag por efectos del dopado con cobre entre 138-289%, lo que significa que el cobre le está confiriendo estabilidad electrónica a los NTC, es decir, está generando una disminución en su reactividad. En cambio, los diferentes dopados en el nanotubo armchair indicaron una disminución en la dureza entre 12-47% aproximadamente, lo que hace que sea más reactivo al medio.

Tipo	Posición	μ (eV)*	η (eV)	ω (eV)
		4 102	0.570	14557
(6,0)	А	-4,103	0,578	14,557
	В	-3,942	0,811	9,580
	С	-3,918	0,565	13,599
	Pristina	-3,849	0,217	34,085
(7,0)	А	-3,327	0,572	9,674
	В	-3,950	0,777	10,043
	С	-3,601	0,934	6,942
	Pristina	-3,888	0,240	31,512
(6,6)	А	-3,723	1,053	6,580
	В	-3,358	0,652	8,643
	С	-3,363	0,632	8,945
	Pristina	-3,861	1,192	6,255

Tabla 4.12. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono dopados con cobre.

Las posiciones de dopado en los nanotubos zigzag disminuyeron los valores de electrofilicidad en comparación con sus estructuras prístinas. En el caso de los dopados en el nanotubo (6,0) los valores se sitúan entre 60-72%, mientras que en el nanotubo (7,0) están entre 66-78%. En el caso de los dopados en el nanotubo armchair aumentaron el valor de dicha propiedad entre 5-43%, siendo más elevado en las posiciones B y C.

Las isosuperficies generadas de Fukui mostraron un incremento en los contornos tanto para las zonas electrofilicas como nucleofilicas en todos los nanotubos zigzag. Las mayores zonas electrofilicas en el nanotubo (6,0) se pueden observar en los dopados A y B, mientras los mayores contornos nucleofílicos se desarrollaron en las posiciones de dopado A y C. Las posiciones de dopado B y C generaron contornos sobre el metal en ambas funciones de Fukui.

Los dopados en el nanotubo (7,0) mostraron los mayores contornos electrofílicos en las posiciones de dopado A y B. Los mayores contornos de zonas nucleofilicas se produjeron en las posiciones B y C, con contornos situados sobre el cobre. Los dopados en el nanotubo armchair generaron una disminución en las zonas tantos electrofílica como nucleofilicas en comparación con los contornos en la estructura prístina. El mayor contorno electrofílico se desarrolló en la posición A. Los contornos nucleofílicos tuvieron mayor volumen de contorno en los dopados A y C. Todas las isosuperficies de Fukui generadas para la estructura (6,6) mostraron contornos de mayor volumen sobre el cobre, lo que significa que el metal puede interaccionar con moléculas como la estructura del nanotubo, siempre y cuando disminuya la barrera de estabilidad que poseen las estructuras.



Figura 4.24. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono dopados con cobre: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

4.5 Nanotubos de carbono dopados con plata

4.5.1 Datos geométricos de los nanotubos

Las estructuras optimizadas no revelaron cualitativamente cambios significativos producto de los dopados con plata en los distintos nanotubos de carbono (Figura 4.25). Se puede observar que la plata tiende a alejarse de los nanotubos zigzag en las posiciones B y C, debido posiblemente al radio atómico de la plata (más capas electrónicas que los metales anteriores), esto crea un mayor efecto de apantallamiento electrónico por parte de las capas d extras provocando una disminución en la interacción con los nanotubos de carbono. En el caso de la posición de dopado C la plata migró hacia una posición encima de un átomo de carbono (Top) producto de su configuración electrónica y a la forma de interactuar con la densidad electrónica proveniente del nanotubo de carbono.

Los valores en el porcentaje de deformación (Tabla 4.13) indican que las distintas posiciones de dopados generaron un aumento en el diámetro del nanotubo (6,0), siendo mayor en la posición A producto del confinamiento de la plata en el centro del mismo. En el caso del nanotubo (7,0) se generaron pequeñas deformaciones en el diámetro del tubo, debido a que la densidad electrónica se está amortiguando por el tipo de estructura de anillos impares, no obstante, la mayor deformación se realizó en la posición C, comportamiento parecido al del dopado con cobre, pero con menor intensidad. Los dopados en el nanotubo (6,6) generaron una expansión en sus diámetros, siendo mayor en el dopado de la posición A.



Figura 4.25. Estructuras optimizadas (vistas frontal y de arriba) dopadas con plata: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

Los valores promediados de las distancias carbono-carbono en los nanotubos zigzag no indicaron cambios significativos, es posible que se estén generando estiramientos y contracciones en los enlaces a lo largo del tubo, es por ello que no se ve reflejado en dicho valor. En cambio, las distancias en las estructuras armchair mostraron una ligera disminución (menor al 1%). Los valores promediados de los ángulos de enlace no manifestaron modificaciones significativas, es posible que dicho promedio solape los incrementos y disminuciones suscitadas en los tubos, ya que se evidencia aumentos en los diámetros de la mayoría de los nanotubos dopados.

Tipo NTC	Posición	$D_{f}(\%)$	d c-c (Å)	d _{С-н} (Å)	Angulo (°)
(6,0)	А	-2,86	1,442	1,087	117,18
	В	-2,11	1,438	1,088	117,00
	С	-0,20	1,437	1,088	116,94
(7.0)	A	0,92	1,436	1,088	117,87
(7,0)	В	1,48	1,434	1,088	117,90
	C	1,80	1,435	1,088	117,91
(6.6)	A	-1,62	1,414	1,086	119,10
(-)-)	В	-1,44	1,414	1,086	119,11
	C	-1,47	1,414	1,086	119,10

Tabla 4.13. Valores porcentuales de deformación (D_f), distancia promedio carbonocarbono (\bar{d}_{CC}), distancia carbono-hidrógeno (\bar{d}_{C-H}) y ángulo promedio de enlace carbono-carbono ($\bar{\theta}$) de los distintos nanotubos no quirales dopados con plata.

Las distancias plata-carbono en las posiciones de dopado C se encuentran entre 2,29-2,54 Å para los nanotubos zigzag (6,0) y (7,0), respectivamente. No obstante, los valores están en un rango cercano a otros estudios teóricos realizados en el nanotubo (8,0) a pesar de la variación entre ellos [12, 13]. Mientras que la distancia más cercana para la misma posición de dopado en el nanotubo (6,6) fue de 3,80 Å (Figura 4.26). Esto sugiere que los efectos de apantallamiento electrónico generado por el aumento de capas d de la plata interfiere en la adsorción en los distintos nanotubos, siendo más visible en el armchair, por la estabilidad electrónica intrínseco en él.

Las longitudes de enlace carbono-carbono en las zonas de interacción mostraron pequeños incrementos en las longitudes de enlace en la posición de dopado A en los nanotubos zigzag, habiendo un mayor alargamiento en el nanotubo (6,0), lo que sugiere que se deban a efectos repulsivos generados por la plata dentro de los tubos. En el caso de la posición de dopado B, la migración suscitada por parte de la plata a zonas alejadas del tubo confirma el efecto repulsivo generado por el volumen electrónico en el
confinamiento interno de los nanotubos con menor radio. Se puede apreciar que la distancia de alejamiento fue mayor en el nanotubo (6,0) en comparación con el nanotubo (7,0) que posee un mayor diámetro, sin embargo, este acercamiento género un cambio en los enlaces carbono-carbono cercanos a la plata.



Figura 4.26. Longitudes de enlaces porcentuales (variación con respecto a la estructura prístina) de las distintas estructuras dopadas con plata: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. Las longitudes de enlace Ag-C están expresadas en angstrom (Å) (color negro).

La posición de dopado C mostró una interacción diferente a las otras dos posiciones. Se puede observar que los enlaces carbono-carbono en el sitio de interacción mostraron alargamientos menores al 4% para el nanotubo (6,0) y aproximadamente al 2% para el nanotubo (7,0), característico en las interacciones por retrodonación observado en metales anteriores. No obstante, enlaces en carbonos vecinos a estos, mostraron ligeras disminuciones en sus longitudes, cabe especular que es posible que se den muy débilmente debido a la configuración electrónica que posee la plata con respecto a sus electrones de valencia.

Los distintos dopados en el nanotubo armchair no mostraron cambios en sus longitudes de enlace en las zonas de interacción. En el caso de las posiciones A y B, se puede especular que es debido a la longitud de su diámetro, sin embargo, la posición C no mostró tampoco cambio, lo que sugiere que los efectos de apantallamiento electrónico en las capas de la plata disminuyen notablemente la posible interacción con el nanotubo, quien posee una alta estabilidad a los cambios externos (sección 3.2.5).

4.5.2 Método de orbital de enlace natural

El dopado con átomos de plata en la posición A de los nanotubos zigzag mostraron ligeras disminuciones del carácter *s* en los enlaces híbridos sp^2 de los carbonos cercanos al sitio de interacción (menores al 1% en ambos nanotubos), con muy ligeros incrementos en los enlaces vecinos no mayor al 1%. Los enlaces en la posición de dopado B, en este tipo de nanotubos, mostraron disminuciones menores al 1% en el carácter *s*, sin embargo, los enlaces paralelos cercanos al borde en el nanotubo (7,0) aumentaron en aproximadamente 2%. En cambio, el dopado en posición C en el nanotubo (6,0) mostró una disminución de aproximadamente 4% en los enlaces cercanos a la plata, mientras que los enlaces vecinos mostraron un incremento en el carácter *s* en el nanotubo (7,0) no fueron muy significativos en esta posición de dopado (menor al 1%). Los dopados en el nanotubo armchair no mostraron cambios significativos en los enlaces

cercanos al sitio de interacción con la plata, esto sugiere que la interacción con la plata está relacionado con la reactividad del nanotubo, es decir, la estabilidad electrónica que posee.

Los valores de contribución de enlaces plata-carbono, indican que el carbono aporta una mayor proporción al enlace que el metal, teniendo una mayor contribución de los orbitales p en los mismos (mayor a 90%). Mientras que la plata, su contribución es aportada de los orbitales s (mayor a 90%) y los orbitales d, variando según la ubicación donde interactúa.

Los valores en el análisis poblacional de carga natural (Figura 4.27) indica un incremento de las cargas sobre los carbonos en los nanotubos zigzag con dopado en posición A. Dicho incremento se debe al aumento de densidad electrónica generada a raíz de efectos inductivos provenientes del metal, siendo más intensos en el nanotubo (6,0) debido a que posee menor radio y por ende mayor confinamiento electrónico, esto conlleva también a que el metal adquiera mayor carga. En el caso de la posición B de los nanotubos zigzag, los valores indican que los átomos metálicos posiblemente no estén cediendo la densidad electrónica proveniente de los carbonos del nanotubo. En el caso del nanotubo (6,0) se observa una ligera inducción electrónica tanto en los hidrógenos como en los carbonos próximos a la interacción, sin embargo la carga en el metal se torna ligeramente negativa (-0,0006 u.a.), es posible que al estar más alejado del nanotubo adquiera esta condición con menos intensidad, en cambio al observar el comportamiento en el nanotubo (7,0), donde la distancia del metal es más cercana al nanotubo, hace que se incrementa un poco más la carga negativa sobre la plata (-0,004 u.a.), disminuyendo ligeramente la carga en los hidrógenos y carbonos próximos por la transferencia de densidad hacia el metal. La posición de dopado C, muestra una tendencia de retrodonación en las zonas de interacción, siendo el incremento de carga mayor en el nanotubo (6,0) debido a que el metal interactúa con mayor número de carbonos haciendo que se incremente más la carga en la plata.



Figura 4.27. Valores de carga eléctrica (u.a) mediante un análisis poblacional de carga de NBO de nanotubos de carbono dopado con plata: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. (La flecha indica la posición del metal).

Los dopados en el nanotubo armchair mostraron el mismo patrón de incrementar la carga del metal de forma negativa producto de la inducción que genera el nanotubo hacia la plata, como el caso de la posición B de los nanotubos zigzag.

4.5.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO

La isosuperficie generada en el dopado en la posición A del nanotubo (6,0) muestra semejanza a su forma prístina, sin embargo, la presencia de la plata generó una disminución en el contorno de uno de sus extremos, disminuyendo a la vez su potencial negativo (señalización S1). La plata en la posición B generó una pérdida de todo el contorno sobre el nanotubo, produciendo una localización de contorno sobre el metal con un potencial positivo en su superficie (señalización S2).



Figura 4.28. Isosuperficie Orbital HOMO con EPS (vistas frontal y de arriba) en nanotubos de carbono dopado con plata: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

En cambio, la posición C generó distorsiones en el contorno a lo largo del tubo en las inmediaciones donde se encuentra interaccionando el metal, no obstante, se desarrollaron contornos sobre el metal con ligeros potenciales negativos en su superficie (señalización S3).

Las posiciones de dopados A en el nanotubo (7,0) generó pérdidas de contorno en uno de sus bordes en comparación con la estructura prístina (señalización S4), con ligeros incrementos de potencial positivo en los contornos entre la zona A y B del nanotubo. La posición B de dopado generó un comportamiento análogo al dopado en posición A con un mayor grado de reducción en el contorno (señalización S5). En cambio, la posición C, produjo un comportamiento semejante al nanotubo (6,0) con una mayor pérdida del volumen del contorno en el nanotubo, con la diferencia de que el contorno generado sobre la plata adquiere un mayor potencial negativo (señalización S6).

La isosuperficie en el dopado de la posición A en el nanotubo (6,6) produjo una pérdida casi completa del contorno sobre el nanotubo a excepción de muy pequeños contornos situados cercanos al área de interacción con la plata (señalización S7). El contorno situado sobre la plata muestra potenciales muy negativos en dirección al borde. En el caso de la posición B se observa que no hubo cambios aparentes en su contorno y su potencial. En cambio, la posición C, redujo casi completamente el contorno sobre el nanotubo a excepción de ligeros contornos situados en la zona cercana a la plata (señalización S8), el cual posee un gran contorno con potencial negativo sobre su superficie.

4.5.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica

Los dopados en los nanotubos del tipo zigzag generaron un aumento en el ancho de la banda gap (Tabla 4.14). Los incrementos en los dopados en el nanotubo (6,0) fueron entre 200-270%, mientras que los dopados del nanotubo (7,0) fueron de menor proporción: 106-233%. En cambio, los dopados en el nanotubo (6,6) generaron una

disminución de la brecha entre 11-12%, que es posible que se deba a la baja interacción que tiene con el metal.

El aumento en el valor de la banda gap en el nanotubo (6,0) se debe posiblemente a los cambios suscitados en el contorno de la nube electrónica de la estructura. En el caso de las posiciones de dopado A y B, La disminución en el contorno de la nube produjo posiblemente el aumento en la banda gap, siendo mayor en la posición B. Mientras que, en la posición de dopado C, el efecto irregular en la nube generó el aumento. Cabe destacar que entre más irregular la nube electrónica, mayor será la separación de la brecha. En las posiciones de dopado A y B en el nanotubo (7,0), mostraron una menor pérdida del contorno en uno de sus bordes en comparación con el NTC (6,0), pero debido a la pérdida en su simetría sus valores se sitúan en 106% y 121%, respectivamente. Mientras que la forma irregular en la posición C generan un aumento en 233%, mucho menor que en el NTC (6,0).

Tabla 4.14.	Valores	de la	energía	de la	brecha	de	conducción	(Eg)	en	los	distintos
nanotubos d	e carbono	o dopa	dos con j	plata.							

Posición de dopado	(6,0) (eV)	(7,0) (eV)	(6,6) (eV)
А	1,29	0,99	2,09
D	1,32	1.06	2,39
В	1.50	1.60	0.12
С	1,59	1,00	2,15
Pristina	0,43	0,48	2,38

Los dopados en el nanotubo armchair, mostraron pequeñas disminuciones en la banda gap en las posiciones de dopado A y C, posiblemente a la disminución casi completa del contorno. En el caso de la posición A fue mayor la pérdida dándole una menor energía de brecha en comparación con la posición C. Cabe destacar que al comparar la posición C del cobre con la plata (metales del mismo grupo), la disminución casi completa no es una buena escogencia a la hora de disminuir la banda gap en este tipo de nanotubos. Ya que el valor de la banda gap del cobre estaba alrededor de 47%, la diferencia la hizo el volumen del contorno situado a lo largo del eje axial en la superficie del nanotubo. La posición B, no evidenció cualitativamente cambios en la nube. Aunque el valor de la brecha se incrementó por debajo al 1%, es posible que se haya incrementado en el volumen en la nube no perceptible a simple vista.

4.5.5 Energía de adsorción

El mejor sitio de adsorción de la plata fue en la posición C para los nanotubos zigzag y la posición B en el nanotubo armchair (Figura 4.29). Los dopados en la posición A en los distintos nanotubos obtuvieron los valores más bajo de adsorción e incluso no hubo adsorciones en los nanotubos (6,0) y (6,6). Es posible que por efectos de apantallamiento producto de las capas electrónicas extras de los electrones d en la plata, produzca un bajo efecto de retrodonación y este a su vez, un minimo valor en la energía de adsorción.

La posición B en los nanotubos zigzag, posiblemente pueden estar generando algún tipo de enlace, como los casos donde interactúan sólo los enlaces π sin estar unidos por enlaces sigma, por ello se incrementa el valor de la carga de forma negativa sobre el metal, manteniendo unido a éste al borde de los tubos. No obstante, sus valores de adsorción no fueron tan altos como en el caso de la posición C.

La posición de dopado C, muestra indicios leves de retrodonación es por ello que los valores no son tan altos como en los metales anteriores, pero lo suficientemente fuerte para fijarse en los nanotubos zigzag. Es posible que la capa *d* transfiera débilmente electrones y los carbonos cercanos al metal le transfieran electrones al metal y se realice la retrodonación, pero con una configuración d^9 , esto adquiere sentido cuando se observa que la energía de adsorción en el nanotubo (6,0) es menor al nanotubo (7,0), recordando que la transferencia de carga hacia el metal en el nanotubo (6,0) se realiza por medio dos carbonos en vez de uno, como en el caso del nanotubo (7,0) (sección 4.5.2), lo cual produce una mayor estabilidad en la adsorción en este caso.



Figura 4.29. Energía de adsorción (E_{ads}) del plata en los distintos nanotubos de carbono.

Los valores de adsorción de la plata en el nanotubo armchair, muestran interacciones de enlace débil, tanto para la posición de dopado B y C. Este comportamiento es producto de la estabilidad electrónica que posee el nanotubo acompañado por los efectos de apantallamiento antes mencionado que posee la plata.

4.5.6 Reactividad química

Los valores de potencial químico (Tabla 4.15) indican un incremento en las posiciones de dopado A y C entre 0,5-16%, obteniéndose los mayores incrementos en el nanotubo (7,0), mientras que en la posición de dopado B se generó una disminución aproximada entre 0,5-8%, siendo mayor en el nanotubo (6,0). Es posible que dicha disminución está ligada a la distancia en que se encuentra la plata en dicha posición (caso de los NTC zigzag).

La dureza química en los nanotubos zigzag, se incrementó en todas las posiciones de dopado, entre 197-266%. Esto implica que la interacción con la plata

disminuye la reactividad de los nanotubos zigzag, siendo mayor en el nanotubo (6,0) posiblemente por la influencia de la curvatura que posee. En el caso de los dopados en el nanotubo armchair mostraron una pequeña disminución en esta propiedad en las posiciones A y C, con valores entre 12% y 11%, respectivamente. La posición B generó un incremento muy tenue (0,08%).

Tipo	Posición	μ (eV) [*]	η (eV)	ω (eV)
		2 500	0.645	0.620
(6,0)	А	-3,522	0,645	9,620
	В	-4,139	0,660	12,976
	С	-3,829	0,794	9,234
	Pristina	-3,849	0,217	34,085
(7,0)	А	-3,279	0,493	10,907
	В	-4,090	0,531	15,749
	С	-3,544	0,800	7,847
	Pristina	-3,888	0,240	31,512
(6,6)	А	-3,715	1,045	6,603
	В	-3,882	1,193	6,314
	С	-3,754	1,063	6,629
	Pristina	-3,861	1,192	6,255

Tabla 4.15. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono dopados con plata.

Los índices de electrofilicidad disminuyeron entre 50-75% en los distintos dopados de los nanotubos zigzag en comparación con la estructura prístina, lo que genera una mayor tendencia a ser más estable si cede electrones en vez de recibirlo. Los

valores más bajos se situaron en la posición de dopado B. Las posiciones de dopado A y B en el nanotubo (6,6) aumentaron el índice ligeramente en aproximadamente 6%, mientras que la posición C, generó una disminución menor a 1%.

Las isosuperficies de Fukui indican las zonas de reactividad local en el sistema. Los contornos generados mostraron un incremento en las zonas electrofilicas como nucleofilicas en los nanotubos zigzag dopados. El nanotubo (6,0) obtuvo sus mayores zonas de contorno electrofilico en los dopados B y C, mientras sus mayores zonas nucleofilicas también se situaron en estos dopados. La posición A muestra una mayor zona en la función electrofilica, posiblemente se deba a la gran disponibilidad electrónica en el sistema. Todos los dopados en el nanotubo (7,0) mostraron una mayor zona de contornos en las funciones electrofilicas, siendo mayor en el dopado A, mientras que la mayor zona nucleofilica también se sitúa en el dopado de la posición A. Sin embargo, sólo las posiciones B y C, sitúan zonas electrofilicas como nucleofilicas sobre el metal. En ambos casos, la reactividad de preferencia se definirá por los efectos que posea el sistema globalmente que es lo que permitirá la reacción con el agente externo.

El nanotubo armchair mostró disminuciones de zonas de contorno en todas las posiciones de dopado. En el caso de caso de las funciones electrofilicas se sitúan con mayor volumen en los dopados A y B, mientras que las zonas nucleofilicas se encuentran en los dopados A y C, siendo mayor en el dopado A.



Figura 4.30. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono dopados con plata:
(a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C,
(d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

4.6 Nanotubos de carbono dopados con oro

4.6.1 Datos geométricos de los nanotubos

Las figuras de las moléculas optimizadas (Figura 4.31) mostraron ligeros cambios en la estructura tanto en la posición de dopado B como en la posición C de los nanotubos zigzag. Se puede observar que el oro tiende a migrar a una posición aproximada encima de un átomo de carbono (top) en los nanotubos (Posición C). En el caso de la posición de dopado B se observa una migración del oro lejos de la zona de dopado en los nanotubos zigzag, no obstante, se aprecia que la distancia en comparación con la plata es mucho menor, incluso en el nanotubo armchair, es posible que el carácter electronegativo en el oro (mucho mayor que el de la plata) esté jugando un papel importante en las interacciones con los distintos nanotubos.



Figura 4.31. Estructuras optimizadas (vistas frontal y de arriba) dopadas con oro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

Los valores de deformación (Tabla 4.16) en el nanotubo (6,0) indican expansiones en los diámetros en las posiciones de dopado A y B, mientras que en la posición C, se observa una ligera deformación en el diámetro (0,34%). El nanotubo (7,0) generó deformaciones elípticas en la curvatura del tubo, siendo más pronunciado en la posición C, posiblemente por los efectos de nube electrónica que genera el oro en esa posición. Todos los dopados del nanotubo (6,6) mostraron pequeñas expansiones en el diámetro del tubo, generándose en mayor proporción en la posición A y B.

Tabla 4.16. Valores porcentuales de deformación (D_f), distancia promedio carbonocarbono (\bar{d}_{CC}), distancia carbono-hidrogeno (\bar{d}_{C-H}) y ángulo promedio de enlace carbono-carbono ($\bar{\theta}$) de los distintos nanotubos no quirales dopados con oro.

Tipo NTC	Posición	D_{f} (%)	d c-c (Å)	d _{С-Н} (Å)	Angulo (°)
(6,0)	A B C	-3,27 -2,14 0,34 1,21	1,440 1,437 1,438 1,437	1,087 1,088 1,088 1,088	117,32 116,99 116,98 117,89
(7,0)	A	1,21	1,437	1,088	117,89
	B	1,52	1,433	1,087	117,82
	C	2,83	1,434	1,088	117,77
(6,6)	A	-1,58	1,414	1,086	119,11
	B	-1,60	1,414	1,085	119,10
	C	-1,00	1,414	1,086	119,06

Los valores promediados para los enlaces carbono-carbono indican ligeras diferencias en comparación con las estructuras prístinas de los nanotubos zigzag. Es posible que existan estiramientos y acortamientos en los distintos enlaces en los nanotubos, lo que produce que no existan variaciones significativas en los valores. La posición A de dopado mostró ligeros aumentos (menores al 0,2%) en dichos valores. En

caso de los dopados en el nanotubo armchair ocurren pequeñas disminuciones, menores al 1%. Los valores de los ángulos de enlace entre carbonos describen un comportamiento análogo a las longitudes de enlace, las variaciones suscitadas son menores al 0,2% en una mayor tendencia al incremento de dichos valores. Esto sugiere que las interacciones entre el oro y los distintos nanotubos, no son muy fuertes debido a los efectos del apantallamiento electrónico generado por el aumento en las capas del metal.

Las distancias de interacción oro-carbono en la posición de dopado C fueron de 2,15Å para los nanotubos zigzag, valores están en un rango cercano a otros estudios teóricos realizados en el nanotubo (8,0) a pesar de la variación entre ellos [11-13] y 2,52Å para el nanotubo armchair (Figura 4.32), valores mucho menores a los encontrados en el dopado con plata. Es posible que se estén produciendo pequeños efectos de retrodonación, pese al apantallamiento electrónico suscitados por el número de capas que posee el oro. La distancia mínima en la posición de dopado B fue entre 3,82-3,91Å para los nanotubos zigzag y 2,85Å para el armchair, valores de distancia más pequeños en comparación con la plata, a pesar de que el oro posee mayor número de capas electrónicas, sin embargo, su valor de electronegatividad es mayor y puede estar influyendo en las interacciones.

Las distancias carbono-carbono en la posición A de los nanotubos zigzag muestran un alargamiento en los enlaces perpendiculares en las zonas de interacción con la plata, siendo el alargamiento mayor en el nanotubo (6,0) producto a que el metal se encuentra sobre los bordes de los anillos de la zona B del tubo mientras que en el nanotubo (7,0) la localización del oro se encuentra casi central en la misma zona B, influyendo el efecto volumétrico del oro por confinamiento en el nanotubo, lo que genera una mayor expansión en el diámetro en el nanotubo (6,0). También se observa ligeras reducciones en los enlaces paralelos de los anillos de la zona A y C de los tubos para esta posición de dopado.

La posición de dopado B en los nanotubos (6,0) mostró menos interacción en el aumento de las longitudes de enlace carbono-carbono, en comparación con el nanotubo

(7,0), que mostró ligeros cambios en dichos enlaces, esto es debido a que las distancias de interacción oro-carbono son mayores en el nanotubo (6,0). Los valores de enlace carbono-carbono en la posición de dopado C indicó cambios significativos en el sitio de interacción con el oro, lo que indica que el metal se está adsorbiendo en el nanotubo mediante una retrodonación electrónica, siendo mayor la distancia carbono-carbono en el nanotubo (7,0). El nanotubo (6,6) no mostró cambios en las longitudes carbono-carbono, mientras que la posición B, sólo mostró una pequeña modificación en los carbonos cercano al oro. En el dopado de la posición C muestra expansiones y disminuciones en los enlaces carbono-carbono cercano a la interacción con el oro y en enlaces lejanos al sitio.

Los valores de carácter s en los enlaces sp^2 de los carbonos disminuyeron en menos del 2% en los carbonos cercanos al oro en los dopados de posición A para los nanotubos zigzag, teniendo una mayor disminución en el nanotubo (6,0) debido posiblemente al confinamiento que sufre el metal dentro del tubo haciendo que los enlaces se alejen entre sí. No obstante, los enlaces carbono-carbono próximos ($d_{CC} PA$) muestran un incremento menor al 2% en el carácter. La posición B de dopado indica ligeras disminuciones (menor al 1%) del carácter s en los enlaces cercanos al metal en el nanotubo (6,0), mientras que en el nanotubo (7,0) tuvieron una disminución menor al 3% en los enlaces perpendiculares cercano al oro, posiblemente esté induciéndose electrones en los orbitales antienlazantes en los carbonos del área. En el caso del dopado en posición C en el nanotubo (6,0) se observa disminuciones entre 4-8% en los enlaces que interactúan con el oro, mientras que en los carbonos vecinos se produjo un incremento menor al 2%. En el nanotubo (7,0) en la misma posición de dopado las disminuciones se encuentran entre 5-7%, mientras que el aumento en los enlaces vecinos fue menor al 3%. En los nanotubos armchair, la posición A y B de dopado mostraron muy leves diferencias en el carácter s en los enlaces cercano al lugar de interacción con el oro, sin embargo, la posición C generó disminuciones menores al 1% y aumentos inferiores al 2% en distintas zonas del nanotubo, es posible que la estabilidad que posee





Figura 4.32. Longitudes de enlaces porcentuales (variación con respecto a la estructura prístina) de las distintas estructuras dopadas con oro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. Las longitudes de enlace Au-C están expresadas en angstrom (Å) (color negro).

4.6.2 Método de orbital de enlace natural

Las interacciones oro-carbono muestran que los carbonos poseen una mayor contribución de los orbitales p en más de 90% mientras que el oro dependiendo de la locación, tiene una mayor contribución de los orbitales s y los orbitales d. En el caso de la posición de dopado B, la contribución de los orbitales d son inferiores al 2%, mientras que en la posición C son inferiores al 25%, esto confirma la presencia de efectos de retrodonación débil para este tipo de dopado.

Los valores de carga eléctrica natural (Figura 4.33) indican un incremento en los carbonos cercanos al oro en la posición A de los nanotubos zigzag, siendo mayor el incremento en el nanotubo (6,0) debido a que el metal se encuentra a menor distancia de los carbonos en la zona B del tubo, teniendo una mayor incidencia electrónica debido a la reducción del espacio en el confinamiento en esta posición de dopado, esto a su vez le transfiere al metal más densidad aumentando considerablemente su carga. No obstante, el mayor diámetro que posee el nanotubo (7,0) y al situarse el metal en el centro de esta zona B, confiere que la densidad se disipe entre las dos secciones de carbono, disminuyendo así la repulsión electrónica y por ende las cargas en todos.

En la posición B se generó una disminución de las cargas en los carbonos más próximos al oro, aproximadamente 62% y 32%, para los nanotubos (6,0) y (7,0), respectivamente. Mientras que los hidrógenos circundantes generaron un aumento aproximado de 20% y 12%. Es posible que la densidad de carga se esté unidireccionado hacia el metal producto del déficit en la capacidad de retrodonación, lo que conlleva que adquiera una enorme cantidad de carga negativa. La posición de dopado C generó un aumento de carga en los carbonos que interactúan con el oro, producto de la inducción electrónica que genera el metal sobre estos y debido a la ligera disposición de carácter d que tiene el metal para esta posición se genera un efecto de retrodonación en el sistema produciendo un aumento de la carga positiva en el oro, generándose una mayor carga en el nanotubo (6,0). En el caso de la posición A y C en el nanotubo armchair, se está generando una ligera inducción hacia el metal, es por ello que se observa un ligero valor negativo en la carga, por efectos de no poder generar retrodonación por déficit de

vacancia en los orbitales *d*. De igual manera la posición B, está generando el mismo fenómeno que las otras dos posiciones, sin embargo, la inducción electrónica proveniente de los carbonos es mucho mayor (análoga a los zigzag) lo que genera una mayor carga negativa en el metal.



Figura 4.33. Valores de carga eléctrica (u.a) mediante un análisis poblacional de carga de NBO de nanotubos de carbono dopado con oro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C. (La flecha indica la posición del metal).

4.6.3 Potenciales electrostáticos en el orbital HOMO

La isosuperficie del orbital HOMO (Figura 4.34) en el dopado de la posición A en el nanotubo (6,0) mostró un incremento en el contorno de todo el tubo con potencial positivo con ligeras zonas de alto potencial negativo en uno de sus bordes (señalización S1). Es posible, que esta elevación de contorno se deba a los efectos de confinamiento de la nube electrónica del metal en el nanotubo con pequeño diámetro. La posición B de dopado en este mismo nanotubo generó una disminución en el contorno en comparación con la estructura prístina, situando pequeños volúmenes en dirección del metal, donde se localiza el mayor contorno del sistema acompañado de un alto potencial negativo en su superficie (señalización S2). La posición de dopado C muestra una pérdida de contorno más próximo al metal (señalización S3), con pequeños contornos situados en los de la zona B del nanotubo.



Figura 4.34. Isosuperficie Orbital HOMO con EPS (vistas frontal y de arriba) en nanotubos de carbono dopado con oro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B,(f) (7,0) dopado en posición C, (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

El dopado A en el nanotubo (7,0) generó una ligera disminución de uno de los contornos ubicados en los extremos del tubo con una disminución en la intensidad del potencial negativo en la nube. En el caso de la posición B se creó una pérdida de contorno en la zona cercana al oro, mientras que en la zona contraria se incrementó el volumen con pérdida casi completa del potencial negativo de la superficie (señalización S4). La posición de dopado C produjo una disminución en el volumen del contorno de uno de sus bordes acompañado de una superficie con potencial positivo, también se originó una formación de contorno sobre el oro con potencial positivo en su superficie.

Los dopados en el nanotubo armchair no presentan cambios reveladores en los contornos del nanotubo, lo que sugiere que posiblemente la interacción entre ambos sea muy débil.

4.6.4 Brecha de energía en la conducción eléctrica

Los distintos dopados de los nanotubos zigzag generaron un incremento en los valores de la energía de la brecha de conducción (Tabla 4.17). En el nanotubo (6,0) los valores están comprendidos entre 256-333%, mientras que en el nanotubo (7,0) están entre 27-333%. Los nanotubos armchair no mostraron cambios significativos en la propiedad a excepción del dopado C que generó una disminución de 2% en comparación con la estructura prístina.

Los aumentos de la energía en el nanotubo (6,0) se debieron posiblemente a la forma en que el metal deformó los contornos de su nube electrónica. En el dopado A se atribuye al incremento del volumen del contorno, como en el caso dopado con cobalto en la misma posición. El incremento de la energía en la posición B se le puede atribuir al aumento de contorno sobre el metal. Al igual que la plata, produce locaciones puntuales del electrón lo que posiblemente origina una baja movilidad electrónica en el sistema. En cambio, la irregularidad y la falta de contorno en la posición C provocan el incremento en el valor de la brecha, como se ha visto en casos anteriores.

La posición de dopado A en el nanotubo (7,0) causó una ligera disminución del contorno en uno de sus bordes, acompañado de una disminución de potencial negativo

en su superficie, todo debido al desplazamiento no simétrico del oro en el centro de la zona B del tubo (acompañado de la carencia de contorno sobre el metal), hizo posiblemente que tuviera una mayor energía, comportamiento análogo, pero con otro agente dopante: hierro (Figura 4.4-f) o níquel (Figura 4.16-d). El pequeño incremento suscitado en la posición B, se puede atribuir a la carencia de contorno sobre uno de los lados de sus bordes, como sucedió en contornos semejantes en otros metales (caso del níquel), sin embargo, la disminución de potencial negativo en la superficie, generó posiblemente el aumento en la banda gap. En el caso de la posición C, la irregularidad en la formación de la nube y la disminución de contorno provocó, de igual manera que en el nanotubo (6,0), los mayores incrementos en la banda gap.

Los dopados en el nanotubo (6,6) como era de esperar no mostraron grandes cambios en la brecha de energía producto a que no hubo variación en la nube de forma notable, la pequeña disminución en el dopado C puede ser asociado a una ligera disminución no aparente a simple vista. Esto se puede entender mejor analizando los comportamientos electrónicos suscitados en los dopados con metales anteriores, donde la disminución simétrica del volumen de la nube conlleva a una disminución en el valor de energía de la banda gap.

Posición de dopado	(6,0) (eV)	(7,0) (eV)	(6,6) (eV)
А	1,53	1,53	2,38
В	1,84	0,61	2,39
D C	1,86	2,08	2,34
Pristina	0,43	0,48	2,38

Tabla 4.17. Valores de la energía de la brecha de conducción (Eg) en los distintos nanotubos de carbono dopados con oro.

4.6.5 Energía de adsorción

Los mejores valore de energía de adsorción en los nanotubos zigzag (Figura 4.35) se obtuvieron en posición de dopado C, generándose una mayor energía de adsorción en el nanotubo (7,0). Sin embargo, los valores de adsorción fueron mayores que en el dopado con plata en la misma posición, comportamientos semejantes visto en otro estudio [15]. Los efectos de apantallamiento deberían ser mayores en el caso del oro por tener más capas electrónicas, sin embargo, su alta electronegativa (comparándolo con el cobre y plata) permite una mayor interacción de retrodonación al minimizar la distancia entre él y las nubes π del nanotubo. No obstante, los efectos de retrodonación se ven afectados por la carencia de orbitales *d* vacíos en la capa de valencia (asociado al grupo de metales nobles). Lo antes mencionado se puede observar en la sección 4.6.2, en el cual, el valor de contribución de carácter *d* en el enlace, está por debajo de 25%. En el caso de la posición de dopado B, las energías de adsorción son más bajas que la posición C, debido a que la interacción entre el oro y los nanotubos no se está realizando por medio de retrodonación, sino por una interacción de orbitales *p* del carbono y orbitales *s* del metal.



Figura 4.35. Energía de adsorción (Eads) del oro en los distintos nanotubos de carbono.

La posición A en los nanotubos zigzag no se está adsorbiendo en el nanotubo como lo indica los valores positivos en la gráfica, simplemente se puede analizar como: "están atorados dentro del nanotubo", esto se puede confirmar al verificar los diámetros alrededor del metal, donde son más pequeños en la zona A y C, que en la zona B (sitio donde se encuentran localizado el metal).

Los valores de las energías de adsorción en las distintas posiciones de dopado en el nanotubo armchair indican interacciones débiles entre el oro y el nanotubo, teniendo una mayor interacción en el dopado B, posiblemente se deba a la misma razón suscitada en los nanotubos zigzag, pero en un menor grado de intensidad por la estabilidad electrónica que posee la estructura.

4.6.6 Reactividad química

El dopado en posición A en los nanotubos zigzag incrementó el valor del potencial químico (Tabla 4.18) en ambas estructuras prístinas, siendo levemente mayor en el nanotubo (6,0) que en el nanotubo (7,0), con valores de 6% y menor a 1%, respectivamente. Los dopados B y C, generaron una disminución del potencial entre 6-8% en el nanotubo (6,0) y 0,7-17% aproximadamente en el nanotubo (7,0). En el caso de los dopados en el nanotubo (6,6) mostraron disminuciones menores al 2% tanto en la posición B y C, mientras que la posición A generó un leve incremento en el valor de la estructura prístina.

Los valores de dureza química aumentaron considerablemente en todos los dopados en los nanotubos zigzag. En el nanotubo (6,0) el incremento fue aproximadamente entre 252-328%, teniendo el valor de mayor estabilidad el dopado en posición C. En el caso del nanotubo (7,0) los valores fueron entre 27-333%, obteniendo el valor más bajo el dopado B y el más alto, la posición C. Los dopados en el nanotubo (6,6) no mostraron grandes cambios en la estabilidad electrónica debido a la baja interacción que posee el oro con este nanotubo.

Los valores de electrofilicidad en el nanotubo (6,0) indican una disminución en el carácter entre 73-75%, esto sugiere que los dopados están generando una mayor tendencia a estabilizarse si ceden electrones (nucleófilos) en vez de estabilizarse si lo reciben (caso del aumento de este carácter). En el caso del nanotubo (7,0) las posiciones A y C generaron disminuciones aproximadamente entre 69-77%, mientras que la posición B generó una leve subida en el valor de 8% en comparación con la estructura prístina. La posición A en el nanotubo armchair indicó una insignificante disminución en el carácter, sin embargo, las posiciones B y C mostraron un aumento entre 3-6% en comparación con la estructura prístina.

Tipo	Posición	$\mu (eV)^*$	η (eV)	ω (eV)
		2 610	0.762	0 500
(6,0)	А	-3,019	0,703	8,580
	В	-4,142	0,922	9,302
	С	-4,074	0,929	8,937
	Pristina	-3,849	0,217	34,085
(7,0)	А	-3,869	0,764	9,800
	В	-4,535	0,304	33,884
	С	-3,917	1,039	7,379
	Pristina	-3,888	0,240	31,512
(6,6)	А	-3,860	1,192	6,247
	В	-3,921	1,197	6,419
	С	-3,930	1,171	6,596
	Pristina	-3,861	1,192	6,255

Tabla 4.18. Valores de potencial químico (μ), dureza química (η), electrofilicidad (ω) en los distintos nanotubos de carbono dopados con oro.

_

Las mayores zonas electrofilicas de Fukui (Figura 4.36) en el nanotubo (6,0) se formaron tanto en la posición A, como en la posición B, mientras que las mayores zonas nucleofilicas se generaron en los dopados A y C. En el caso de los metales en la posición B generó tanto contornos de zonas electrofilicas, como nucleofilicas, en cambio la posición C sólo generó contorno alrededor del metal en la función nucleofílica. En el nanotubo (7,0) los mayores contornos electrofílicos como nucleofílicos se generaron en las posiciones B y C, de igual manera que los contornos generados sobre el metal. En el nanotubo (6,6) la mayor zona electrofílica y nucleofílica, se generó en las posiciones B y C. La posición A no generó cambios significativos en ambas funciones de Fukui y su reactividad se limita a la reactividad de la estructura prístina.



Figura 4.36. Isosuperficies de Fukui de los distintos nanotubos de carbono dopados con oro: (a) (6,0) dopado en posición A, (b) (6,0) dopado en posición B, (c) (6,0) dopado en posición C, (d) (7,0) dopado en posición A, (e) (7,0) dopado en posición B, (f) (7,0) dopado en posición C (g) (6,6) dopado en posición A, (h) (6,6) dopado en posición B e (i) (6,6) dopado en posición C.

4.7 Conclusiones

Los dopados metálicos generaron interacciones electrónicas (fuertes o débiles) con los distintos nanotubos, dependiendo su intensidad de dos factores: el primero, la locación en donde se adsorbe el metal y la segunda, la disponibilidad de aceptar densidad electrónica en los orbitales d del metal. Las interacciones más fuertes se generaron por formaciones de retrodonación electrónica entre los orbitales π antienlazantes de los carbonos en los nanotubos y los orbitales d de los metales. Las adsorciones más fuertes se produjeron en los nanotubos zigzag, sin embargo, se observaron interacciones de este tipo en algunos dopados en el nanotubo armchair. Los dopados de hierro y níquel mostraron las adsorciones más fuertes en las posiciones B y C, siendo mayores en la posición B debido a que es la zona con mayor densidad electrónica. En cambio, los metales del grupo de los metales nobles (Cu, Ag y Au) generaron las adsorciones más débiles en esta zona producto de la configuración de las capas de valencia, no obstante, mostraron sus mayores adsorciones en la zona C, que es de menor densidad electrónica. Esto sugiere que los efectos de retrodonación dependen de la capacidad del metal de aceptar densidad electrónica por parte de los carbonos. En el caso de la plata y el oro, los efectos de apantallamiento del núcleo son mayores lo que impide de manera adicional que se generen efectos de retrodonación, pero al ser el oro más electronegativo mejora ligeramente su adsorción en comparación con la plata. Sin embargo, si se utilizaran estados de oxidación más elevados de estos metales, las adsorciones serían más estables.

Los distintos dopados con hierro y el níquel disminuyeron la brecha de energía de las estructuras prístinas utilizadas, con excepción del dopado con níquel en el nanotubo (6,0) debido a las distorsiones de contorno del orbital HOMO por la densidad proveniente del metal. Los metales nobles aumentaron el valor de la brecha en los nanotubos zigzag, mientras que descendieron los valores en los distintos dopados en el nanotubo armchair.

Las distintas propiedades de reactivad química (global y local) dependen de la forma en que el metal amortigua la densidad electrónica en los distintos nanotubos, esto

permite inclinar la tendencia electrofílica o nucleofílica en la estructura. La mayoría de las estructuras dopadas generan zonas de ataque nucleofilico o electrofílico en las funciones de Fukui, no obstante, el acercamiento de la especie externa dependerá de la estabilidad que posea la molécula dopada y de la tendencia global que posea. En algunos casos particulares se mostraron zonas de contornos sólo sobre el metal lo que permite ser usado como agentes catalíticos donde sólo intervenga el metal.

4.8 Bibliografía

- F. Tsai, C. Shu, L. Tsai, N. Ma, Y. Wen, S. Wen, Y. Yang, W. Zhou, H. Xiao, Y. Shu and T. Jiang, Carbon Nanotube Industrial Applications, Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices, Chapter 17 (2011), tomado de: http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-applications-on-electrondevices/carbon-nanotube-industrial-applications.
- M. Scarselli, L. Camilli, L. Matthes, O. Pulci, P. Castrucci, E. Gatto, M. Venanzi and M. De Crescenzi, Photoresponse from noble metal nanoparticles-multi walled carbon, *Appl. Phys. Lett.*: 101 (2012), 241113
- 3. Y. Mao, X. Yan and Y. Xiao, First-principles study of transition-metal-doped singlewalled carbon nanotubes, *Nanotechnology*: 16 (2005), 3092-3096.
- 4. M. Ali and J. Iqbal, Production of Carbon Nanotubes by Different Routes A Review, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*: 1 (2011), 29-34.
- A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono and J. Nagy, Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials, *Materials*: 3 (2010), 3092-3140.
- S. Azevedo, C. Chesman, J. Kaschny, Stability and electronic properties of carbon nanotubes doped with transition metal impurities, *The European Physical Journal B*: 74 (2010), 123-128
- Y. Yagi, T. Briere, M. Sluiter, V. Kumar, A. Farajian, and Y. Kawazoe, Stable geometries and magnetic properties of single-walled carbon nanotubes doped with 3d transition metals: A first-principles study, *Phys. Rev. B*: 69 (2004), 075414.
- 8. P. Pannopard, P. Khongpracha, M. Probst and J. Limtrakul, Gas sensing properties of platinum derivatives of single-walled carbon nanotubes: A DFT analysis, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*: 28 (2009) 62–69
- S. Dasilva, R. López-Planes, R. Carreño and E. Franco, Effects of atomic vacancies and doped metallic electrical behavior of graphene sheets, *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*: 14 (2014) 207–217.

- H. Valencia, A. Gil and G. Frapper, Trends in the Adsorption of 3d Transition Metal Atoms onto Graphene and Nanotube Surfaces: A DFT Study and Molecular Orbital Analysis, *The Journal of Physical Chemistry C*: 114 (33) (2010), 14141–14153.
- D. Buzatu, F. Nguyen, S. Reddy and J. Darsey, Computational Analysis of Transition Metal Doped Nanotubes and Their Application to Molecular Electronics, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*: 1 (2004), 1–7.
- E. Durgun, S. Dag, S. Ciraci and O. Gülseren, Energetics and Electronic Structures of Individual Atoms Adsorbed on Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B*: 108 (2) (2004), 575–582.
- E. Durgun, S. Dag, V. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim and S. Ciraci, Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube, *Physical Review B*: 67 (2003), 201401.
- 14. N. Mei-Yan, W. Xian-long and Z. Zhi, Interaction of hydrogen molecules on Nidoped single-walled carbon nanotube, *Chinese Physics B*: 18 (01) (2009), 357-362.
- 15. W. An and C. Turner, Chemisorption of transition-metal atoms on boron- and nitrogen- doped carbon nanotubes: energetics and geometric and electronics structures, *The Journal of Physical Chemistry C*: 113 (2009), 7069-7078.

CAPITULO V. ANEXOS

5.1 Presentación de comunicaciones a congresos

- Dasilva, S. y López-Planes, R. Estudio de la estructura electrónica del nanotubo de carbono (8,0) de capa simple. VIII Congreso Científico de la Universidad de Oriente. Universidad de Oriente – Núcleo Monagas. Maturín, Venezuela. 18 al 22 de octubre, 2010.
- Dasilva, S. y López-Planes, R. Estudio comparativo de métodos computacionales en el análisis de la estructura electrónica del nanotubo de carbono de capa simple (8,0). III congreso de Fisicoquímica Teórica y computacional. Instituto Venezolano de Investigaciones científicas "IVIC". San Antonio de los Altos, Miranda, Venezuela. 1 al 3 de diciembre, 2010.
- López-Planes, R. y Dasilva S. Estudio del comportamiento eléctrico del nanotubo de carbono (8,0) de capa simple. III congreso de Fisicoquímica Teórica y computacional. Instituto Venezolano de Investigaciones científicas "IVIC". San Antonio de los Altos, Miranda, Venezuela. 1 al 3 de diciembre, 2010.
- 4. Dasilva S. y López-Planes, R. Efecto de las vacancias atómicas y dopados metálicos en el comportamiento eléctrico de hojas de grafeno. IV congreso de Fisicoquímica Teórica y computacional. Instituto Venezolano de Investigaciones científicas "IVIC". San Antonio de los Altos, Miranda, Venezuela. 26 al 28 de diciembre, 2012.
- Dasilva S. y López-Planes, R. Comportamiento electrónico en nanotubos de carbono del tipo zigzag. Jornadas de Física de la Materia Condensada. Instituto Venezolano de Investigaciones científicas "IVIC". San Antonio de los Altos, Miranda, Venezuela. 25 al 27 de diciembre, 2013.

- 6. Dasilva S. y López-Planes, R. Estudio electrónico del nanotubo de carbono (6,0) dopado con metales de transición: cobre, plata y oro. V congreso de Fisicoquímica Teórica y computacional. Instituto Venezolano de Investigaciones científicas "IVIC". San Antonio de los Altos, Miranda, Venezuela. 8 al 10 de diciembre, 2014
- Dasilva S. y López-Planes, R. Efectos electrónicos en nanotubos de carbono (6,0) suscitados por la adsorción de átomos de plata. IV escuela de NanoAndes Venezuela 2014 – Nanotecnología para la salud y el ambiente. Mérida, Venezuela. 20 al 24 de octubre, 2014.

5.2 Publicaciones científicas derivadas de la Tesis Doctoral

- R. López-Planes and S. Dasilva, Comparison of computational methods in the electronic structure of carbon nanotubes of single walled (8,0), *Journal of Computational Methods in Science and Engineering*: 12 (4-6) (2012) 383-389.
- S. Dasilva, R. López-Planes, R. Carreño and E. Franco Effects of atomic vacancies and doped metallic electrical behavior of graphene sheets, *Journal of Computational Methods in Science and Engineering*: 14 (1-3) (2014), 207-217.
- S. Dasilva, R. López-Planes, Electronic study carbon nanotube (6,0) doped with transition metals: Copper, silver and gold, *Journal of Computational Methods in Science and Engineering*: 17 (1) (2017), 71-79.

HOJAS DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Estudio teórico de la estructura electrónica en nanotubos de carbono dopados con metales de transición
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail		
Dasilva Fernández Sergio	CVLAC	14671479	
Jonathan	e-mail	sdasilva@ivic.gob.ve	
	e-mail		
	CVLAC		
	e-mail		
	e-mail		

Palabras o frases claves:

Nanotubos de carbono, dopados, metales, energía

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas de red hexagonal, formado por átomos de carbono con hibridación sp2. Las propiedades que poseen son únicas y lo convierte en uno de los materiales más codiciados en áreas de las ciencias puras y aplicadas. No obstante, sus comportamientos electrónicos intrínsecos pueden modificarse mediantes la incorporación de átomos en su estructura. En vista de ello, se planteó un estudio computacional de la adsorción de átomos metálicos (Fe, Co, Ni, Cu, Ag y Au) en nanotubos de carbono no quirales. Dicho estudio se desarrolló mediante un modelo reducido de nanotubos de carbono usando un método hibrido de teoría del funcional de la densidad (B3PW91) y un conjunto base pseudopotencial (LANL2dz). Se determinaron valores de parámetros estructurales, análisis de NBO, isosuperficies del orbital HOMO con potencial electrostático, energía de la brecha de conducción, energía de adsorción e índices de reactividad global y local (potencial químico, dureza química, electrofilicidad e isosuperficies de las funciones de Fukui). Los nanotubos de carbono mostraron cambios característicos a medida que se incrementan sus diámetros. Para incrementos mayores en los índices de Hamada (n> 13), los nanotubos de carbonos zigzag no muestran variaciones estructurales significativas, lo que sugiere que pueden tener un comportamiento de láminas de grafeno con una ligera curvatura. Los nanotubos zigzag mostraron ser más reactivos que los armchair. Los metales utilizados mostraron interacciones electrónicas en los distintos nanotubos, dependiendo la intensidad de dos factores: la locación en donde se adsorbe el metal y la disponibilidad de aceptar densidad electrónica en los orbitales d del metal. Las adsorciones más fuertes se llevaron en los nanotubos zigzag. No obstante, se observaron interacciones de este tipo en algunos nanotubos armchair dopados. Los dopados con hierro y níquel mostraron las adsorciones más fuertes en las posiciones B y C, siendo mayores en la posición B debido a que es la zona con mayor densidad electrónica. Los distintos dopados con hierro y níquel disminuyeron la brecha de energía en casi todas las estructuras prístinas utilizadas. Las distintas propiedades de reactividad química (global y local) dependen de la forma en que se distribuye la densidad electrónica en los distintos nanotubos.
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres		ROL / Código CVLAC / e-mail
López Planes Ramón Antonio	ROL	C A T J A S U U
	CVLAC	5.080.995
	e-mail	ralopez@udo.edu.ve
	e-mail	
Ruette Fernando	ROL	C A T J X A S U U X
	CVLAC	3.482.729
	e-mail	fruette@gmail.com
	e-mail	
Lezama Jesús	ROL	C A T J X A S U V X

CVLAC	
e-mail	jlezgar@gmail.com
e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

		1
2018	02	19
-010	•-	

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-carreños.doc	Aplication/word

Alcance:

Espacial:

(Opcional)

Temporal:

(Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Doctor en Ciencias de Materiales

Nivel Asociado con el Trabajo: Doctorado

Área de Estudio: Química Computacional

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE CONSEJO UNIVERSITARIO RECTORADO

CUNº0975

Cumaná, 0 4 AGO 2009

Ciudadano **Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ** Vicerrector Académico Universidad de Oriente Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda "SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC Nº 696/2009".

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

	THE REAL PROPERTY OF	
ſ	UNIVERSION RURE ación que	hago a usted a los fines consiguientes.
	SISTEMA DE BIBLIOTECA	Condialmente,
	Magely	
	RECIBIDO POR	
	FECHA OT ACT HORA	JUAN A. BOLANOS CURVELO
	**************************************	Secretano CRETARS
		UNITE

C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

the states

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : "los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización"

one

Sergio J. Dasilva

Autor

Prof. Ramón López Planes

Asesor