



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS
BÁSICAS

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
ESTRUCTURALES, MECÁNICAS Y
ELECTRÓNICAS DE SISTEMAS
NANOMÉTRICOS ENDOHEDRENALES.

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
**DOCTOR EN CIENCIAS CON
ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

PRESENTA:

FERNANDO ARCENIO ZUBIETA LÓPEZ

DIRECTORES:

Dr. MANUEL ACOSTA ALEJANDRO
Dr. JUAN ANDRÉS DÍAZ CELAYA
Dr. ERNESTO CHIGO ANOTA

CUNDUACÁN, TABASCO, MÉXICO DICIEMBRE DE 2020



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

23 de noviembre de 2020

M.C. Fernando Arcenio Zubieta López

Pasante del Doctorado en Ciencias con Orientación en
Materiales, Nanociencias y Química Orgánica
PRESENTE

6

Por medio de la presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MECÁNICAS Y ELECTRÓNICAS DE SISTEMAS ENDOMÉTRICOS ENDOHEDRENALES**" en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo

ATENTAMENTE

DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN
DIRECTOR

Dr'GDP/MC'NLBA
C.c.p.- Archivo

Miembro CUMEX desde 2008
**Consortio de
Universidades
Mexicanas**
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km. 1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

Carta de Autorización

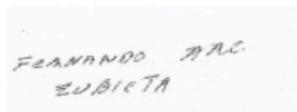
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada “**Estudio de las propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas de sistemas nanométricos endohedrenales**”, de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (**RABID**) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este momento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco al segundo día del mes de diciembre de 2020 :

Autorizo



FERNANDO ARCENIO
ZUBIETA

Fernando Arcenio Zubieta López

Índice general

Lista de figuras	5
Lista de tablas	7
Índice alfabético	9
Dedicatorias	11
Agradecimientos	12
Resumen	13
Abstract	14
1. Introducción	15
2. Marco teórico	18
2.1. Formas alotrópicas del carbono	18
2.2. Nanotubos de carbón	19
2.3. Clasificación	20
2.3.1. Clasificación de acuerdo al número de capas	20
2.3.2. Clasificación de acuerdo a los índices de Hamada (n,m)	20
2.4. Propiedades de los nanotubos	22
2.4.1. Propiedades químicas	22
2.4.2. Propiedades electrónicas	22
2.4.3. Propiedades mecánicas	23
2.5. Métodos de síntesis	24
2.5.1. Método de descarga por arco	24
2.5.2. Método de ablación láser	25
2.6. Funcionalización	26

2.7. Ecuaciones de Kohn-Sham	28
2.7.1. Funciones de base	30
2.7.2. Aproximación de densidad local (LDA)	34
2.7.3. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)	34
2.8. Modelos bajo condiciones periódicas de contorno	35
2.9. Optimización geométrica	37
2.10. Energía de enlace	39
2.11. Energía de disociación y la segunda derivada de la energía	39
2.12. Dinámica molecular	40
2.13. Densidad de estados	43
2.14. Análisis poblacional de Mulliken	46
2.15. Distribución radial	48
3. Hipótesis y objetivos	50
3.1. Hipótesis	50
3.2. Objetivos generales	50
3.3. Objetivos específicos	50
4. Metodología	52
5. Resultados y discusión	54
5.1. SWCNT Zig-Zag	54
5.1.1. Perfil de energía potencial de un átomo de Li dentro y fuera de un SWCNT	54
5.1.2. Análisis estructural	55
5.1.3. Energía de enlace	59
5.1.4. Análisis poblacional de Mulliken	60
5.1.5. Energía de disociación y Δ_2E	61
5.1.6. Densidad de estados	63
5.1.7. Densidad electrónica	67
5.2. SWCNT armchair	70
5.2.1. Perfil de energía potencial de un átomo de Li dentro y fuera de un SWCNT	70
5.2.2. Análisis estructural	73
5.2.3. Energía de enlace	76
5.2.4. Análisis poblacional de Mulliken	78
5.2.5. Densidad de estados	80
5.2.6. Densidad electrónica	84
5.2.7. Energía de disociación y Δ_2E	86
5.3. Dinámica molecular	89

ÍNDICE GENERAL 4

5.3.1. $\text{Li}_m\text{@SWCNT (7,7)}$	89
5.3.2. $\text{Li}_m\text{@SWCNT (8,8)}$	90
5.4. Descarga característica	93
6. Conclusiones	96
Apéndice A. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)	99
Apéndice B. Termóstato estándar de Nóse-Hoover	101

Índice de figuras

2.1.	Representación del proceso de hibridación sp^2 [19].	19
2.2.	Nanotubo de carbono (A) de pared simple (SWCNTs) y (B) de pared múltiple (MWCNT) [24].	20
2.3.	Clasificación de acuerdo a los índices de Hamada (n,m) [25].	21
2.4.	Esquema de un dispositivo de descarga de arco eléctrico [22].	25
2.5.	Esquema del montaje experimental para la producción de CNTs [22,23].	26
2.6.	Funcionalizaciones más comunes de los nanotubos de carbono: A)funcionalización por defectos, B)funcionalización covalente en las paredes, C) funcionalización no covalente exohedral con agentes tensoactivos, D) funcionalización no covalente exohedral con polímeros y E)funcionalización endohedral con, por ejemplo, C60. [26].	27
2.7.	Esquematzación del proceso autoconsistente para determinar la $\rho(\mathbf{r})$ [31].	33
2.8.	Condiciones de contorno periódicas en un sistema bidimensional. La caja sombreada corresponde a la celda primaria [35].	36
2.9.	Densidad de estados del grafeno (a) Parcial (b) Total [56].	45
2.10.	La partícula verde representa una partícula de referencia localizada en 0, mientras que las partículas azules son aquellas que se encuentran en posiciones $r + dr$ [59].	48
5.1.	Energía potencial superficial de Li dentro del SWCNT (5,0).	55
5.2.	Energía potencial superficial de Li dentro del SWCNT (7,0).	56
5.3.	Función de distribución radial Li-C del complejo $Li_m@SWCNT$ (a) (5,0) y (b) (7,0).	57
5.4.	$Li_m@SWCNT$ (5,0), (6,0) (7,0), y (8,0) después de la optimización geométrica a diferentes densidades de intercalamiento.	58
5.5.	Energía de enlace (E_B) como función de la densidad de intercalamiento (x) de átomos de Li encapsulados en SWCNTs (5,0), (6,0), (7,0) y (8,0) respectivamente.	60

5.6. Carga total transferida (Q_T) de los átomos de Li (5,0), (6,0), (7,0), and (8,0) hacia las paredes de los SWCNTs como función de la densidad de intercalamiento.	61
5.7. E_b and $\Delta_2 E$ como función de la densidad de intercalamiento (x) de Li encapsulado en SWCNTs zigzag (5,0), (6,0), (7,0), and (8,0) respectivamente.	62
5.8. LDOS y PDOS del complejo $Li_m@SWCNT$ (5,0) incrementando la concentración de Li.	64
5.9. LDOS y PDOS del complejo $Li_m@SWCNT$ (6,0) incrementando la concentración de Li.	65
5.10. LDOS y PDOS del complejo $Li_m@SWCNT$ (7,0) incrementando la concentración de Li.	66
5.11. LDOS y PDOS del complejo $Li_m@SWCNT$ (8,0) incrementando la concentración de Li.	67
5.12. Densidad electrónica de $Li_m@SWCNT$ (5,0), (6,0), (7,0) y (8,0) después de optimizaciones geométricas a diferentes valores de x	69
5.13. Perfil de energía potencial de un átomo de Li dentro SWCNT (5,5).	70
5.14. Perfil de energía potencial de un átomo de Li dentro SWCNT (6,6).	71
5.15. Perfil de energía potencial de un átomo de Li dentro SWCNT (7,7).	72
5.16. $Li_m@SWCNT$ (5,5), (6,6) (7,7) y (8,8) después de la optimización geométrica a diferentes densidades de intercalamiento.	75
5.17. Energía de enlace (E_B) como una función de la densidad de intercalamiento de SWCNTs (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8).	77
5.18. Resultados experimentales: (a) Eléctricos [58] y (b) Ópticos [59].	78
5.19. Carga total transferida (Q_T) de los átomos de Li hacia las paredes de los SWCNTs (7,7) y (8,8) como función de la densidad de intercalamiento.	79
5.20. LDOS y PDOS del complejo $Li_m@SWCNT$ (5,5) incrementando la concentración de Li.	80
5.21. LDOS y PDOS del complejo $Li_m@SWCNT$ (6,6) incrementando la concentración de Li.	81
5.22. LDOS y PDOS del complejo $Li_m@SWCNT$ (7,7) incrementando la concentración de Li.	82
5.23. LDOS y PDOS del complejo $Li_m@SWCNT$ (8,8) incrementando la concentración de Li.	83
5.24. Densidad electrónica de $Li_m@SWCNT$ (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8) después de optimizaciones geométricas a diferentes valores de x	85
5.25. E_d and $\Delta_2 E$ como función de la densidad de intercalamiento (x) de Li encapsulado en SWCNTs zigzag (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8) respectivamente.	88

5.26. Evolución de la energía potencial y temperatura como función del tamaño de pasos del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (7,7).	89
5.27. Estado del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (7,7) antes (a) y después del tratamiento térmico (b).	90
5.28. Evolución de la energía potencial y temperatura como función del tamaño de pasos del $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (8,8).	91
5.29. Estado del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (8,8) antes (a) y después del baño térmico (b).	92
5.30. Energía potencial de un átomo de Li desplazándose a lo largo del eje de un nanotubo.	92
5.31. Curva de descarga: (a) Teórica (b) Experimental [62].	94

Índice de tablas

2.1. Propiedades mecánicas de nanotubos de carbono (CNTs) y otros materiales.	24
2.2. Algunos tipos de funciones base empleadas en DMOL ³ .	32
4.1. Cantidad de átomos de carbono, cantidad máxima de Li, dimensiones de las superceldas y diámetro para cada SWCNT's.	52
4.2. Parámetros empleados en la simulación de dinámica molecular.	53
5.1. Estimación teórica de la capacidad de almacenamiento de varios sistemas de baterías.	93
6.1. Tipo de interacción Li-SWCNT	98

Índice alfabético

Mayúsculas

CNT	—	Nanotubos de carbono
DND	—	Base doble numérica más función d
DM	—	Dinámica molecular
E_d	—	Energía de disociación
E_{Total}	—	Energía total
GGA	—	Aproximación de gradiente generalizado
GTO	—	Orbitales de tipo gaussiano
H^{NVT}	—	Función de Hamilton
K	—	Vector en el espacio recíproco
Li-C	—	Distancia promedio de enlace entre los átomos de litio con los átomos de carbono
LDA	—	Aproximación de densidad local.
LDOS	—	Densidad de estados local
$Li_m@SWCNT$	—	Átomo de litio encapsulados en nanotubos de carbono de pared simple
MWCNT	—	Nanotubo de carbono de pared múltiple
M_I	—	Masa I -enésima de los núcleos
OAs	—	Orbitales atómicos (χ_r)
OMs	—	Orbitales moleculares (Ψ_j)
PDOS	—	Densidad de estados parcial
Q_T	—	Transferencia total de carga
\dot{R}_I	—	Momento lineal I -enésima de los núcleos
SCF	—	Self consistent field
$T[\rho(\mathbf{r})]$	—	Energía cinética
V_H	—	Potencial de interacción entre electrones
$V(x)$	—	Voltaje de intercalamiento promedio
V_{XC}	—	Potencial de intercambio y correlación

Minúsculas

- g — Número de grados dinámicos de libertad a los que está acoplada la cadena del termostato
- $g(r)$ — Función de distribución radial
- x — Densidad de intercalamiento

Letras griegas

- $\Delta_2 E$ — Segunda derivada de la energía
- η_l — Baño termostático correspondiente a los electrones
- ξ_k — Baño termostático correspondiente a los núcleos
- $\dot{\xi}$ — Coeficiente de fricción dinámico
- ρ_0 — Densidad numérica
- $\rho(\mathbf{r})$ — Densidad electrónica
- Ω — Volumen de la celda

Dedicatorias

A mi madre Lili López Chán por ser mi fuente de inspiración.

Con el cariño de siempre a Candy Berenice .

A mi esposa, al Chiqui y a la Leona gracias por acompañarme en esta aventura.

Agradecimientos

Agradezco profundamente a quienes me ayudaron en la realización del presente trabajo:

A mis asesores Dr. Manuel Acosta Alejandro, Dr. Juan Andrés Díaz Celaya y al Dr. Ernesto Chigo Anota por proporcionarme los medios para desarrollar el presente trabajo.

Al Dr. Filiberto Ortiz Chi por sus valiosos comentarios y por su constante colaboración a lo largo del presente trabajo.

Al Dr. José Gilberto Torres Torres por su apoyo, sin el cual difícilmente hubiera podido finalizar el presente trabajo.

Al Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa, gracias por su amistad y por sus valiosos consejos.

A los sinodales Dr. José Miguel Mora Fonz, Dra. Hermicenda Pérez Vidal, Dr. Adrián Cervantes Uribe, Dr. David Salvador García Zaleta por el trabajo de revisión.

Al Dr. Srinivas Godavarthi, por su colaboración en el trabajo de traducción.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y a sus autoridades por proporcionarme los medios necesarios para la realización de esta tesis.

Resumen

La geometría estructural, estabilidad relativa y las propiedades electrónicas de nanotubos (5,0), (6,0), (7,0), (8,0), (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8) de pared simple dopados con litio de forma endohedral han sido estudiados sistemáticamente usando la teoría funcional de la densidad (DFT). La optimización geométrica revela que la inserción de átomos de Li modifican dramáticamente la estructura del SWCNT. La energía de enlace, la energía de fragmentación, la diferencia de energía de segundo orden y análisis poblacional de Mulliken son investigados como una función de la concentración de Li. Los resultados muestran que los nanotubos (7,7) y (8,8) tienen una capacidad de almacenamiento de 425 y 574 mAhg⁻¹ respectivamente. Los cuales exceden el límite de intercalamiento del grafito (336 mAhg⁻¹). Donde la energía con la cual los átomos de Li son adheridos a las paredes del nanotubo en la máxima concentración es 1.26 eV.

Abstract

The geometrical structures, relative stabilities and electronic properties of lithium-doped endohedral (5,0), (6,0), (7,0), (8,0), (5,5), (6,6), (7,7), and (8,8) single-walled carbon nanotubes have been systematically studied using density functional method (DFT). The optimized geometries reveal that Li atoms insertion dramatically modifies the SWCNT structures. The averaged binding energies, fragmentation energies, second-order difference of energies, and Mulliken population analysis are investigated as a function of Li concentration. The results show that nanotubes (7,7) and (8,8) have a storage capacity of 425 and 574 mAhg⁻¹ respectively. Which exceeds the intercalation limit of graphite (336 mAhg⁻¹). Where the energy with which the Li atoms are adhere to the walls of the nanotube at the maximum concentration is 1.26 eV.

Capítulo 1

Introducción

Desde principios de los años 90, con el descubrimiento de la nanotecnología de nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés), los sistemas unidimensionales han sido objeto de investigaciones teóricas y experimentales proporcionando propiedades inusuales y aplicaciones potenciales en la industria electrónica y optoelectrónica. En particular, debido a la presencia del espacio vacío a lo largo de la dirección de crecimiento y su área de superficie muy grande. Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) son sistemas ideales para encapsular átomos o moléculas pequeñas. La primera evidencia de la funcionalización endohedral o encapsulación fue reportado por Takenubo [1]; de esta manera, los átomos o moléculas son aislados del entorno externo e interactúan solamente con las paredes del CNT.

Los átomos de litio (Li) tienen un pequeño radio iónico y pueden transferir fácilmente electrones de su capa *s* externa a la estructura del huésped. En el caso particular de SWCNT, la inserción de Li puede provocar nuevas propiedades fisicoquímicas en el tubo, haciendo que el SWCNT modificado tenga potenciales aplicaciones en las áreas de catálisis, biología y en dispositivos generadores de energía [2–6]. Por ejemplo, la fuerte transferencia de carga entre los átomos de Li encapsulados en el SWCNT genera una carga localizada en la superficie de los nanotubos, favoreciendo las

interacciones entre los tubos y nucleófilos que contienen a los grupos -OH [7]. Además, el dopaje con Li puede convertir un SWCNT metálico en semiconductor, ya que las deformaciones por la presencia de Li modifican los intervalos de banda [8].

Algunos experimentos realizados por Luengo *et. al.* y Kawasaki *et. al.* [9, 13] han demostrado que es posible dopar nanotubos de carbono de pared simple con litio durante el crecimiento de SWCNT en un reactor de arco. Dependiendo de las concentraciones de oxígeno y de litio en el reactor, uno puede obtener un complejo endohedral (Li@SWCNT) después de enjuagar el producto en agua. El oxígeno juega un papel decisivo en la inserción de Li durante el crecimiento del SWCNT y en la distribución del diámetro de las muestras. Sin embargo, las estructuras de carbono teniendo Li pueden ser inestable en sitios en los que estén en contacto con una atmósfera de aire. En efecto, los iones Li alojados en las estructuras de carbono pueden reaccionar con agua atmosférica o CO_2 y producir LiOH o Li_2CO_3 , lo cual constituye el principal inconveniente de los SWCNT dopados con Li.

El rendimiento de la batería de Li depende en gran medida de la relación Li/C, así como de la movilidad de los átomos de Li dentro de los SWCNTs. El límite para la intercalación de grafito en condiciones ambientales es un átomo de Li por seis carbonos (LiC_6) dando una capacidad específica de 300 mAh^{-1} . Sin embargo, al encapsular Li en SWNT se ha logrado superar el límite del grafito obteniendo las siguientes relaciones estequiométricas [10–12]: $\text{Li}_{1.6}\text{C}_6$ y $\text{Li}_{2.7}\text{C}_6$ esto implica una capacidad específica de 600 y 1000 mAh^{-1} respectivamente.

Al aplicar estas baterías de nanotubos en las nuevas tecnologías podría ampliar el uso de estos dispositivos en vehículos eléctricos y proporcionar un funcionamiento sin necesidad de recarga por períodos más largos en aparatos electrónicos, como por ejemplo los teléfonos celulares inteligentes.

Existen algunos estudios teóricos disponibles en la literatura con respecto al dopaje endohedral de Li en CNT de paredes simples y múltiples. Fagan *et al.* [14] investigaron la inserción de átomos de litio en los canales de los SWCNT (17,0) utilizando la Teoría de la Función de Densidad (DFT) y encontraron que la inserción de Li en SWCNT modifica la estructura de la banda. Zhao *et al.* [15] estudiaron los nanotubos de carbono intercalados con Li (litiación) por medio del método DFT y encontraron que tanto el espacio interior como el intersticial son susceptibles de intercalación, donde la transferencia de carga entre Li y C induce una pequeña deformación estructural debido a la intercalación. En otro trabajo Zhao *et al.* [16] empleando los cálculos DFT, exploraron los perfiles de energía potencial de los átomos de Li confinados dentro de los SWCNT (6,0), (5,5), (7,7), (9,9), (10,10) y los procesos de condensación posteriores. Encontraron que el Li tiene una gran movilidad alrededor del eje del tubo, también informó que los átomos de Li atrapados tienden a formar una cadena lineal y una estructura multicapa compuesta de tubos coaxiales. Sin embargo, no se proporcionó información relacionada con la deformación estructural del SWCNT. Udomvech *et al.* [17] estudiaron la interacción entre Li/Li⁺ con SWCNT de (6,0) a (12,0) como una función de la distancia entre ellos. Al explorar los sitios internos y externos del SWCNT, encontraron que el Li/Li⁺ intercalado prefiere localizarse cerca de la pared lateral del nanotubo de carbono, en lugar de estar ubicado en el centro del tubo. Por lo tanto, los nanotubos de carbono de gran diámetro estarán en desventaja en comparación con los de pequeño diámetro cuando se usan como baterías.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Formas alotrópicas del carbono

El carbono es el elemento más versátil de la tabla periódica, debido a la fuerza, tipo y número de enlaces que puede formar con muchos otros elementos. Se encuentra en estructuras grandes, complejas y diversas, permitiendo así la formación de una infinita variedad de moléculas orgánicas [18]. Las propiedades del carbono son consecuencia directa de la disposición de sus seis electrones alrededor del núcleo atómico. Los electrones en un átomo de carbono se reparten entre los orbitales $1s$, $2s$ y $2p$. Sus cuatro electrones de valencia, implicados en el enlace químico, ocupan los dos últimos orbitales. El carbono en su fase sólida puede encontrarse en cuatro formas alotrópicas: diamante, grafeno, fulereno y los, ya mencionados, nanotubos de carbono. El diamante tiene una estructura cristalina donde cada átomo de carbono híbrido sp^3 está unido a otros cuatro en un arreglo tetraédrico. Es la red cristalina la que otorga al diamante su dureza y cuenta con excelentes propiedades de conductividad térmica (aproximadamente cinco veces mejor que la del cobre). Los enlaces híbridos sp^3 son los responsables de su propiedad de aislante eléctrico y transparencia óptica. El grafito está formado por una hoja o capa plana de átomos híbridos sp^2 de carbono, todos enlazados en una red hexagonal. La distinta geometría de los enlaces químicos hace que el grafito sea blando, resbaladizo, opaco

y conductivo eléctricamente. El orbital s y los orbitales degenerados p_x y p_y se combinan para formar orbitales híbridos sp^2 formando enlaces σ en el plano. Los orbitales p_z quedan fuera del híbrido sp^2 perpendicular formando enlaces π , el cual resulta perpendicular al plano del grafeno (Fig. 2.1). Estos p_z forman enlace orbital π y antienlaces orbital π^* debajo y sobre el nivel de Fermi.

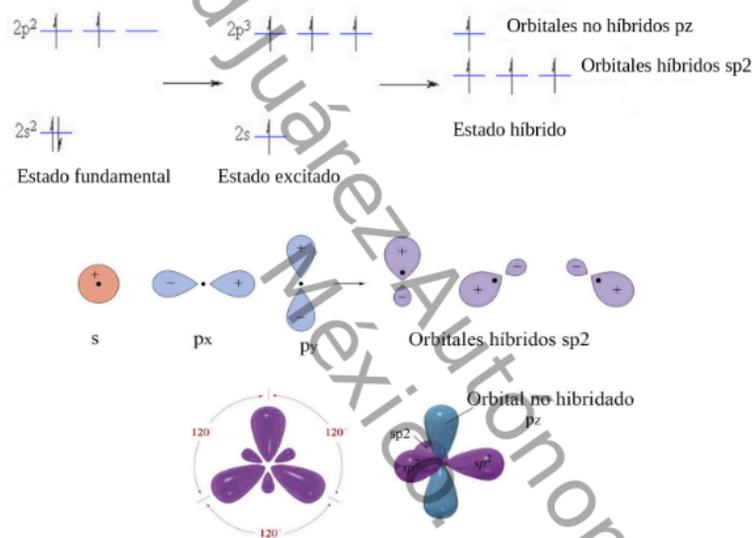


Figura 2.1: Representación del proceso de hibridación sp^2 [19].

2.2. Nanotubos de carbón

Un nanotubo de carbón se define como una estructura tubular de átomos de carbono, con un diámetro del orden de nanómetros, aunque su longitud puede llegar hasta decenas de micras. Sus propiedades extraordinarias resultan ser: más fuerte que el acero, una conductividad eléctrica superior a la del cobre, una conductividad térmica superior a la del diamante [20].

2.3. Clasificación

2.3.1. Clasificación de acuerdo al número de capas

Los CNT son estructuras tubulares autoensambladas de átomos de carbono. En base a esto, se clasifican en dos tipos: (a) nanotubos pared simple (SWCNT) y (b) nanotubos de pared múltiple (MWCNT). Los SWCNT tienen la estructura más sencilla de estas nanoestructuras, siendo una hoja de grafeno enrollada como un tubo fino. Los MWCNT están compuestos por cilindros concéntricos.

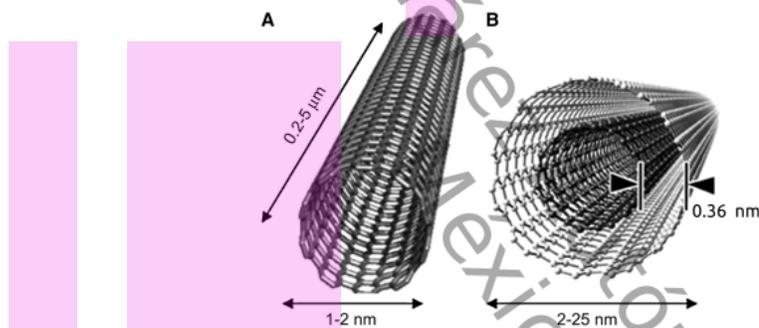


Figura 2.2: Nanotubo de carbono (A) de pared simple (SWCNTs) y (B) de pared múltiple (MWCNT) [24].

2.3.2. Clasificación de acuerdo a los índices de Hamada (n,m)

Los nanotubos pueden también ser de clasificados de acuerdo a los índices de Hamada (n,m):

1. Armchair: estos se obtienen cuando la hoja de grafeno está enrollada de modo que los enlaces carbono-carbono son perpendiculares al eje del tubo. Visto desde un corte transversal, uno podría observar como un sillón formado por los átomos de carbono.
2. Zigzag: los enlaces carbono-carbono son paralelos al eje del tubo y en

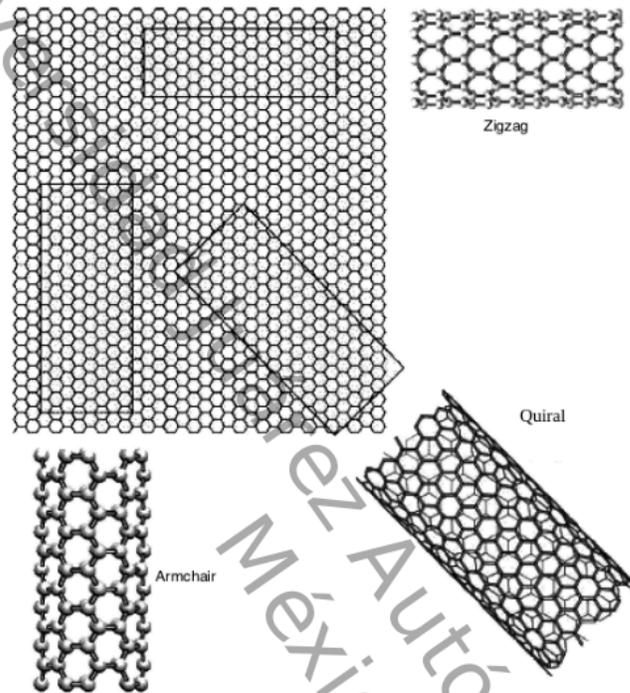


Figura 2.3: Clasificación de acuerdo a los índices de Hamada (n,m) [25].

un corte transversal se observa un patrón de átomos de carbono en zigzag.

3. Quirales: los hexágonos tienen un cierto ángulo con respecto al eje del tubo, es decir, la distribución de los hexágonos laterales que conforman la estructura presentan, con respecto al eje central del tubo, un enrollamiento de carácter helicoidal.

Un SWCNT del tipo armchair se caracteriza por tener índices quirales $n = m$ (n, n), los zigzag por $m = 0$ ($n, 0$) y finalmente los quirales por $m \neq n$ (n, m) [21].

2.4. Propiedades de los nanotubos

2.4.1. Propiedades químicas

Debido a su estrecha relación con el grafito, los nanotubos de carbono son inertes químicamente. Las reacciones químicas que implican la formación de enlaces covalentes o iónicos fuertes en nanotubos de carbono sin modificación química, se producen preferentemente cerca de sitios en los cuales existen defectos estructurales, y cerca de los extremos del nanotubo. La funcionalización de los nanotubos de carbono para aplicaciones específicas es un área de gran crecimiento en la actualidad. El dopaje es una de las rutas de modificación química de los nanotubos que se ha adoptado a partir de resultados teóricos que muestran los cambios electrónicos a partir del dopaje sustitucional en el plano del nanotubo. Por sustitución (en el plano) no sólo cambia la reactividad química, sino también sus propiedades mecánicas, térmicas y transporte. Esta es una ruta prometedora para abarcar diversos campos de aplicación, en la actualidad se requiere de nuevos desarrollos tanto en los enfoques de síntesis como en los métodos de caracterización.

2.4.2. Propiedades electrónicas

Los nanotubos de carbono, además de ser tremendamente resistentes, poseen propiedades eléctricas interesantes. Una capa de grafito es un semi-metal. Esto quiere decir que tiene propiedades intermedias entre semiconductores (como la silicón en microchips de ordenador, cuando los electrones se muevan con restricciones) y metales (como el cobre utilizado en cables cuando los electrones se mueven sin restricción). Cuando se enrolla una capa de grafito en un nanotubo, además de tener que alinearse los átomos de carbono alrededor de la circunferencia del tubo, también las funciones de onda estilo mecánica cuántica de los electrones deben también ajustarse. Este ajuste restringe las clases de función de onda que

puedan tener los electrones, lo que a su vez afecta el movimiento de éstos. Dependiendo de la forma exacta en la que se enrolla, el nanotubo pueda ser un semiconductor o un metal.

Las propiedades electrónicas dependen mayoritariamente de los índices de Hamada, si estos índices son múltiplos de 3 el nanotubo se considera metálico caso contrario es un semiconductor. Todos los nanotubos de tipo armchair son metálicos, mientras que los nanotubos tipo zigzag y quirales pueden ser metálicos o semiconductores. En los nanotubos de tipo metálico el transporte de electrones es inmediato, lo que posibilita el transporte de corrientes a través de grandes distancias sin producir calentamiento en la estructura.

2.4.3. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono también son sorprendentes. La dureza del plano grafeno les confiere la capacidad de ser las fibras más resistentes que podamos fabricar hoy día. Por otro lado, frente a esfuerzos de deformación muy intensos, son capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un régimen elástico. En otras palabras, pueden funcionar como resortes extremadamente firmes para pequeños esfuerzos y frente a cargas mayores pueden deformarse drásticamente y retomar posteriormente su forma original.

Muchas otras propiedades que se investigan en la actualidad junto con la ventajas que ofrecen los CNTs respecto a otros materiales, como las que se muestran en la Tabla 2.1, hacen de los CNTs de carbono un material con muchas potenciales aplicaciones para mejorar algunos aspectos de la tecnología actual y para explorar nuevas aplicaciones.

Propiedades	CNT	Comparación
Densidad	$1.33 - 1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	El aluminio tiene una densidad de $2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
Fuerza de tensión	$45 \times 10^{12} \text{ Pa}$	Las aleaciones de acero de alta resistencia se quiebran cuando se les aplica una fuerza de $2 \times 10^{12} \text{ Pa}$.
Resistencia	Pueden ser doblados en ángulos grandes y volver a su estado normal sin sufrir daño.	Los metales y las fibras de carbono se fracturan cuando se someten a esfuerzos similares.
Estabilidad a la temperatura	Estable a $> 2800 \text{ }^\circ\text{C}$ en vacío y a $> 750 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire.	Los cables en microchips se derriten entre 600 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.
Transporte de corriente	La capacidad para transportar corriente es de 10^9 A/cm^2	Los alambres de cobre se funden al llegar a la densidad de corriente de 10^6 A/cm^2 .
Coefficiente de conductividad térmica	6000 W/mK	El diamante puro permite 3320 W/mK

Tabla 2.1: Propiedades mecánicas de nanotubos de carbono (CNTs) y otros materiales.

2.5. Métodos de síntesis

Los CNTs se producen generalmente mediante tres técnicas principales: descarga por arco, de ablación láser y depósito químico al vapor (CVD por sus siglas en inglés), aunque existen otras alternativas como spray pirolisis. Los objetivos que se persiguen en la síntesis es llegar a una estructura sin defectos y a la obtención homogénea de material, es decir, una distribución de diámetro pequeño, longitudes similares y que no estén mezclados con otras estructuras de carbono (fulerenos o grafito y carbón amorfo). Junto a estas características, se busca desarrollar métodos que sean más económicos y fáciles de controlar a mayor escala y darles aplicaciones prácticas.

2.5.1. Método de descarga por arco

La descarga de arco es un método que proporciona una forma sencilla de generar altas temperaturas requeridas para la sublimación de átomos de

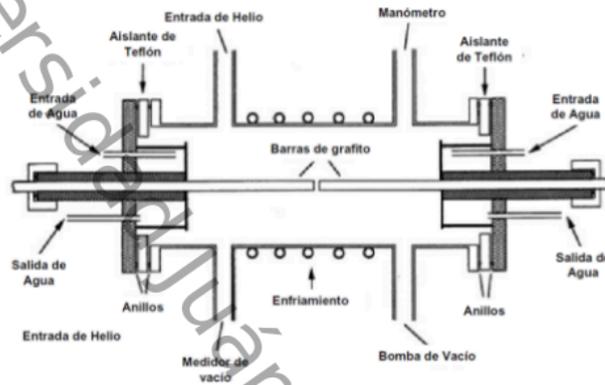


Figura 2.4: Esquema de un dispositivo de descarga de arco eléctrico [22].

carbono en un plasma. Para la síntesis de CNT se requieren dos electrodos enfrentados de grafito de diámetro 5-20 mm separados por unos pocos milímetros (1-2 mm) con una diferencia de potencial entre 20-35 V y una corriente de 50-120 A entre ellas, dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión que varía desde 50 hasta 500 Torr. En la Fig. 2.4. se muestra un diagrama de un reactor de arco. Con la formación de CNT la longitud del electrodo positivo (ánodo) disminuye, y el depósito de nanotubos se forma en el electrodo negativo (cátodo). Para obtener los CNT existe la necesidad del uso de catalizadores como Co o Ni. Los productos obtenidos son tanto SWCNT como MWCNT de una longitud típica de unas 50 micras. Para producir solo SWCNT se incorpora lantano al anodo grafito [23].

2.5.2. Método de ablación láser

En esta técnica, un haz de láser, que puede ser continuo o pulsado, se utiliza para sublimar un objetivo de grafito en un horno a 1200 °C. La

principal diferencia entre el láser continuo y pulsado es que este último tiene una intensidad mucho más alta (100 kW/cm^2 en comparación con el continuo que tiene 12 kW/cm^2). El horno se llena con helio o argón para mantener el flujo a una presión constante de 500 Torr. En la Fig. 2.5, se muestra un esquema del aparato experimental para la ablación láser. Para producir SWCNTs, es necesario utilizar blancos de grafito-Co-Ni.

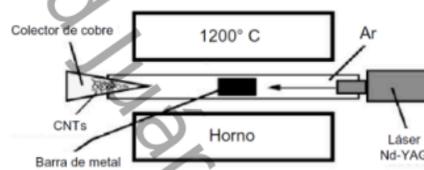


Figura 2.5: Esquema del montaje experimental para la producción de CNTs [22, 23].

2.6. Funcionalización

La funcionalización es una técnica realizada durante la síntesis de nanoestructuras donde se le pueden agregar cúmulos nanométricos de algún otro elemento compatible para la alteración benéfica de sus propiedades. A continuación se describen los tipos de funcionalización (Fig. 2.6):

1. Funcionalización covalente de pared lateral: en esta funcionalización comúnmente se utilizan los átomos de carbono defectuosos localizados en la pared lateral o en los extremos de los CNTs para ser oxidados y generar grupos de ácidos carboxílicos, que pueden ser modificados químicamente mediante amidación. De este modo, polímeros, metales y moléculas biológicas han sido ligados a las superficie de los CNTs carboxiliados.
2. Funcionalización exohedral no covalente: se ha encontrado que los CNTs interactúan de forma no covalente con varias moléculas a través

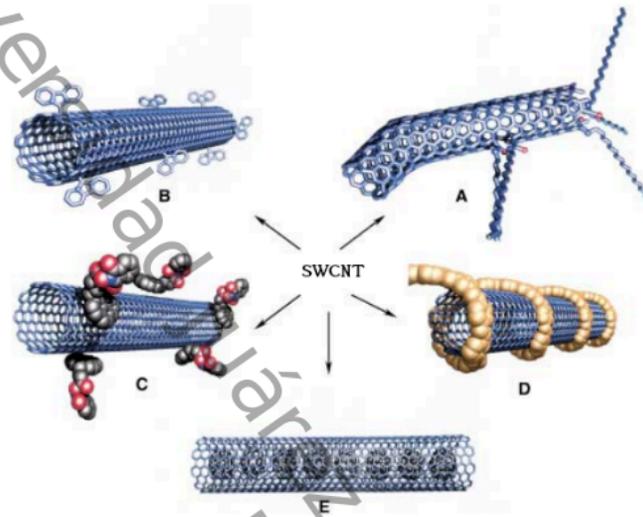


Figura 2.6: Funcionalizaciones más comunes de los nanotubos de carbono: A)funcionalización por defectos, B)funcionalización covalente en las paredes, C) funcionalización no covalente exohedral con agentes tensoactivos, D) funcionalización no covalente exohedral con polímeros y E)funcionalización endohedral con, por ejemplo, C60. [26].

de interacción débiles, tales como adsorción superficial en las paredes laterales de los CNTs.

3. Funcionalización endohedral: consiste en colocar la molécula o átomo dopante dentro de la cavidad del nanotubo. Esta funcionalización es no covalente, la cual se basa en fuerzas de Van Der Waals, hidrofóbicas o interacciones $\pi - \pi$, y es particularmente interesante, ya que no se perturba la estructura electrónica de los nanotubos de carbono, ni de SWCNT en particular. Esta funcionalización implica fuerzas débiles, por lo que algunas aplicaciones están limitadas. Los sistemas, de hecho, no sólo son difíciles de controlar, sino también difíciles de caracterizar. La cantidad de moléculas débilmente ligadas no siempre se puede calcular.

2.7. Ecuaciones de Kohn-Sham

A continuación se expondrá el formalismo de las ecuaciones de Kohn-Sham [27]. Para tal propósito es necesario considerar la contribución de la energía cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$, el potencial de interacción entre electrones V_H , el potencial de interacción entre los núcleos con los electrones V_N y E_{XC} que es la funcional de intercambio y correlación, dicho término resulta ser fundamental, debido a que en él se considera la interacción de intercambio y correlación, el cual es un efecto descrito por la mecánica cuántica que ocurre entre electrones desapareados ya sea del mismo o diferentes átomos o iones, cuando solapan sus funciones de onda, esto es, cuando están relativamente próximos. De forma simplificada, la energía de dos electrones, cuando están muy cercanos, depende de la simetría de sus orbitales, es decir, de su distribución en el espacio, así como de sus momentos angulares intrínsecos. El estado fundamental de la energía total (E_{Total}) está dada por la Ec. 2.1 [28, 29]:

$$E_{Total}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_N d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})V_H d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{Ec. 2.1})$$

$$\nabla^2 V_H = -\rho$$

$$V_H = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'$$

$$V_N = \sum_i \frac{Z_i e}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}|}$$

Donde V_N es la interacción de los electrones en la posición \mathbf{r} con los núcleos en la posición \mathbf{R} .

$$E_{Total}[\rho(\mathbf{r})] = \int \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi^* \nabla^2 \Psi + \Psi^* V_N \Psi + \frac{1}{2} \Psi^* V_H \Psi + \Psi^* V_{XC} \Psi \right] d\mathbf{r}$$

E_{Total} debe estar sujeta a la conservación del número total de electrones, la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Aplicando el multiplicador de Lagrange

$$\frac{\partial}{\partial \Psi^*} \left[E_G[\rho(\mathbf{r})] - \varepsilon_j^{KS} \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r} \right]_{x,y,z} = 0$$

Mínimizando la energía (Ec. 2.1) con la restricción (Ec 2.2)

$$\begin{aligned} \int \left[\frac{\partial}{\partial \Psi^*} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi^* \nabla^2 \Psi + \Psi^* V_N \Psi + \frac{1}{2} \Psi^* V_H \Psi + \Psi^* V_{XC} \Psi \right] \right] d\mathbf{r} \\ = \int \varepsilon_j^{KS} \frac{\partial}{\partial \Psi^*} \Psi^* \Psi d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Lo anterior conduce al sistema de ecuaciones de Kohn-Sham

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_j + V_{eff} \Psi_j = \varepsilon_j^{KS} \Psi_j \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H + V_N + V_{XC} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \Psi_j \Psi_j^* \quad (\text{Ec. 2.5})$$

donde $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$ es el potencial de intercambio y correlación. El cual resulta de derivar la $\varepsilon[\rho(\mathbf{r})]$ con respecto de la densidad de carga. Usando

los eigenvalores de la ecuación Ec. 2.2, se puede reescribir la expresión para la energía:

$$E_{Total} = \sum_j \epsilon_j^{KS} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho] - \int V_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

donde

$$\sum_j \epsilon_j^{KS} = \sum_j \left(\int \Psi_j^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right) \Psi_j d\mathbf{r} \right)$$

Los orbitales moleculares (OMs) se pueden expandir en términos de orbitales atómicos (OAs)

$$\Psi_j = \sum_r c_{rj} \chi_r \quad (\text{Ec. 2.7})$$

2.7.1. Funciones de base

La mayor parte de los métodos mecanocuánticos moleculares, incluyendo los métodos de campo autoconsistente (SCF, del inglés Self Consistent Field), comienzan el cálculo con la elección de las funciones base χ_r , que se usan para expresar los orbitales moleculares OM como $\Psi_j = \sum_r c_{rj} \chi_r$. El uso de una función base adecuada es un requerimiento esencial para el éxito del cálculo.

Existen históricamente varios tipos de funciones base: las funciones hidrogenoides, las de tipo Slater, las funciones gaussianas GTO, estas últimas, las más usadas. Una base depende significativamente de dos aspectos: (i) el número de funciones de base por átomo, y (ii) el tamaño de la región usada por esas funciones de base. Para mejorar estos aspectos y hacer más eficientes los cálculos en sistemas periódicos y/o de gran tamaño,

programas como DMOL³, utilizan otro tipo de orbitales atómicos, los llamados orbitales atómicos numéricos (NAO, del inglés Numerical Atomic Orbital). En este caso el conjunto de bases es una combinación lineal de orbitales atómicos numéricos muy general y flexible. Permite orbitales con momentos angulares arbitrarios, múltiple-zeta, polarizados y no centrados. Los orbitales numéricos son las soluciones numéricas del hamiltoniano de Kohn-Sham para los átomos aislados. Las funciones de base χ_r se expresan como valores numéricos sobre una malla esférica-polar centrada en el átomo en lugar de funciones analíticas (como las de los orbitales gaussianos). La parte angular de cada función es un armónico esférico apropiado $Y_{lm}(\theta, \phi)$. La porción radial $\phi(r)$ se obtiene al resolver numéricamente las ecuaciones DFT atómicas. Un nivel razonable de precisión se obtiene normalmente mediante el uso de alrededor de 300 puntos radiales desde el núcleo hasta una distancia exterior de 10 Bohr ($\sim 5.3 \text{ \AA}$).

En el presente trabajo se utilizó las bases del tipo DND [30], ya que las NAO se distorsionan en su forma y tienen sus centros de carga desplazados cuando forman moléculas. Para permitir esta polarización, se añaden los orbitales d a las funciones de base cuyos números cuánticos son mayores que el l máximo de la capa de valencia del estado fundamental del átomo (Tabla 2.2). En este caso es una base polarizada.

Nombre	Descripción
MIN	Base mínima. Un orbital atómico (AO) por cada orbital atómico ocupado. Tiene rendimientos de baja precisión pero rápido procesamiento.
DN	Base doble numérica. MIN + un segundo conjunto de AO de valencia. Mejora la precisión respecto a MIN.
DND	Base doble numérica más funciones d. Como DN pero con una función d de polarización sobre todos los átomos que no son hidrógenos. Este conjunto de bases por defecto provee una precisión razonable con un costo computacional modesto.
DNP	Base doble numérica más polarización. Como DND pero incluyen funciones de polarización p para todos los átomos de hidrógeno. Mejor precisión en los cálculos pero con un alto costo computacional. Importante en sistemas con puentes de hidrógeno.
TNP	Base triple numérica más polarización. Como DNP incluye funciones de polarización adicionales para todos los átomos. Mejor precisión, pero con un alto costo computacional.

Tabla 2.2: Algunos tipos de funciones base empleadas en DMOL³.

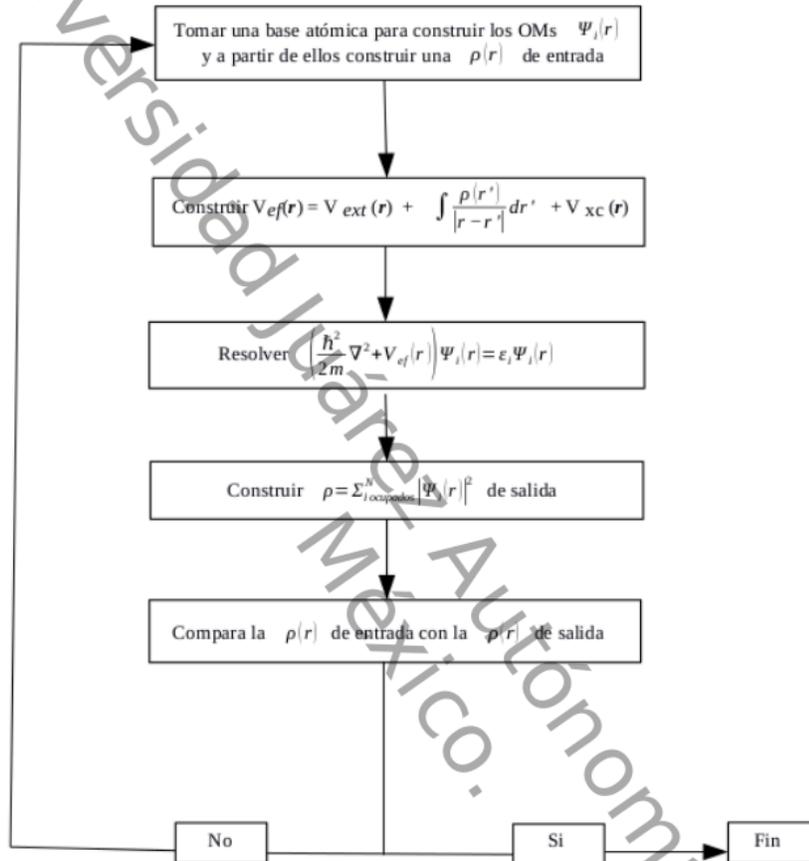


Figura 2.7: Esquemización del proceso autoconsistente para determinar la $\rho(r)$ [31].

El siguiente proceso para resolver el problema electrónico se denomina un proceso autoconsistente o SCF (del inglés Self Consistent Field).

1. Se elige un conjunto de coeficientes c_{rj} y a partir de estos se construye un conjunto inicial de OMs.
2. A partir de los OMs se obtiene $\rho(r)$ vía la Ec. 2.5 y se construye V_{eff} .

3. Se resuelve la Ec. 2.4 para un nuevo conjunto de coeficientes c_{rj} .
4. Con los nuevos coeficientes c_{rj} se construye un nuevo conjunto de Ψ_j y $\rho(\mathbf{r})$.
5. Si $\rho_{nueva} \approx \rho_{anterior}$ entonces se evalúa E_t y se detiene el proceso, si no regresamos al paso 3.

2.7.2. Aproximación de densidad local (LDA)

El término de la energía de intercambio y correlación (E_{xc}) en la ecuación requiere de algunas aproximaciones para poder ser estimada computacionalmente. Una primera aproximación es la correspondiente a la densidad local (LDA, del inglés local density approximation), la cual se basa en el conocimiento de la energía de intercambio-correlación de un gas uniforme de electrones. La LDA asume que el cambio de la densidad varía lentamente a escala atómica; es decir, como si fuese un gas homogéneo de electrones. Además, la E_{XC} puede ser obtenida integrando sobre el gas uniforme de electrones resultante:

$$E_{XC}[\rho] \simeq \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde $\varepsilon[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de intercambio y correlación por partícula en el gas de electrones. La forma más simple del potencial de intercambio y correlación es la forma derivada por Slater [32], la cual es simplemente $\varepsilon[\rho(\mathbf{r})] = \rho^{1/3}$.

2.7.3. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Otro método DFT muy utilizado es la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas del inglés Generalized Gradient Approximation); en contraste con LDA, se tiene que el funcional de intercambio y correlación no es local, i.e., que no depende únicamente del valor de la

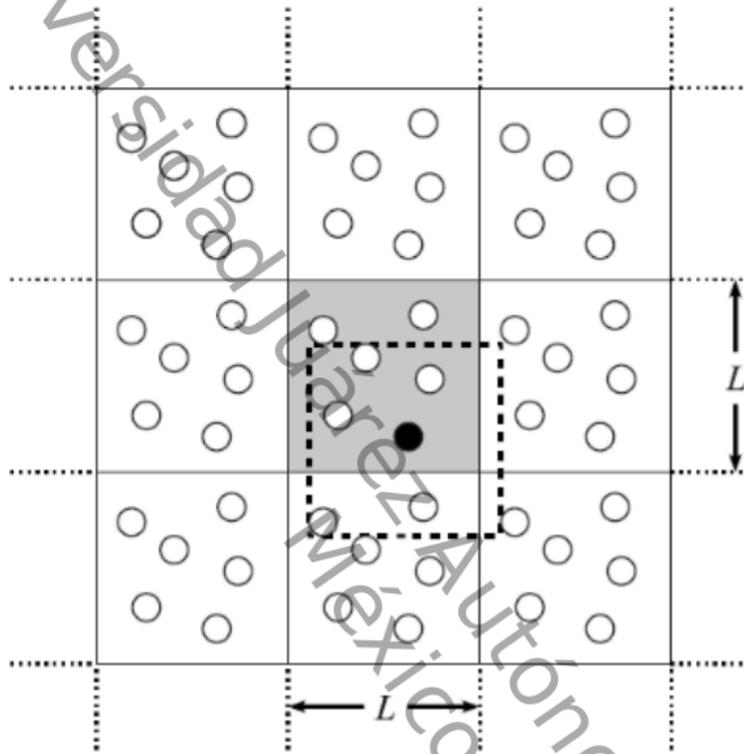
densidad electrónica en cada punto del espacio [33,34]. La GGA se apoya de las variaciones de la densidad electrónica respecto a la posición, para determinar la energía de intercambio y correlación; i.e., utiliza el gradiente de la densidad ($\nabla\rho$).

Una forma de la aproximación GGA es la propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), descrita por las siguientes ecuaciones. Lo primero que se aprecia es que la energía de intercambio (E_X^{PBE}) y correlación (E_C^{PBE}) se proponen de forma separada como una suma (Ec. 2.9), para más detalle ver apéndice A:

$$E_{XC}^{PBE} = E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

2.8. Modelos bajo condiciones periódicas de contorno

Los modelos bajo condiciones de contorno periódicas son modelos que se construyen en general considerando que una celda primaria que contiene al sistema de estudio, está rodeado por réplicas exactas de sí mismo en todas las direcciones, las celdas imágenes, formando una red infinita. Estas celdas imágenes contienen los mismos átomos que la celda primaria y, durante un cálculo como el de una simulación, cada uno de los átomos de las celdas imágenes se mueve de la misma forma que los átomos de la celda primaria. Así, si un átomo de la celda primaria la abandona por una de sus caras, su imagen de la cara opuesta entra en la celda primaria. De este modo ya no existen superficies limitantes del sistema (Fig. 2.8). En principio por este procedimiento se puede generar un sistema periódico infinito, almacenando solo la información de los átomos de la celda primaria, pues los átomos de las imágenes son reproducciones de ellos. La celda primaria ha de elegirse suficientemente grande como para que la periodicidad impuesta al sistema no afecte a sus propiedades fisicoquímicas, que se pretenden estudiar.



17

Figura 2.8: Condiciones de contorno periódicas en un sistema bidimensional. La caja sombreada corresponde a la celda primaria [35].

Bajo condiciones periódicas las funciones base deben ser transformadas a funciones de onda plana

$$\chi_r(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_K c_K e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

Siendo Ω el volumen de la celda y \mathbf{K} representa al vector del espacio recíproco.

Algunas propiedades de las ondas planas son:

1. Ortonormalidad

$$\langle \chi_r(\mathbf{r}') | \chi_r(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{r',r}$$

2. Las funciones de onda son periódicas.

$$\chi_r(\mathbf{r}) = \chi_r(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_K c_K e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{L}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$

Con las propiedades anteriores podemos transformar las funciones base al espacio recíproco K .

$$\chi_r(\mathbf{r}) = \phi(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = \sum_K \phi(K) Y_{lm}(\tilde{\theta}, \tilde{\phi}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$

donde $\tilde{\theta}$, $\tilde{\phi}$ son ángulos de K , mientras que $\phi(K)$ corresponde a la transformada de Bessel.

$$\phi(K) = 4\pi(-i)^l \int_0^\infty r^2 \phi(r) j_l(Kr) dr$$

La función de Bessel de primer orden está representado por $j_l(Kr)$.

2.9. Optimización geométrica

Una vez que ha sido determinando la $\rho(\mathbf{r})$ es posible obtener U (energía potencial), la cual depende de $\rho(\mathbf{r})$ y esto permitirá determinar la estructura geométrica que requiera la menor energía posible, a este proceso se le denomina optimización geométrica. Para tal propósito primero se expande la energía potencial molecular en series de Taylor alrededor de un punto de equilibrio \mathbf{q}_{eq} [36].

$$U(\mathbf{q}) = U(\mathbf{q}_{eq}) + \sum_{i=1}^{3N-6} (q_i - q_{i,eq}) \left. \frac{\partial U}{\partial q_i} \right|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_{eq}} +$$

$$+\frac{1}{2!} \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} (q_i - q_{i,eq})(q_j - q_{j,eq}) \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_{eq}}$$

donde \mathbf{q} es el vector geométrico molecular de $3N-6$ coordenadas internas.

$$\mathbf{g}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial U}{\partial q_1} \\ \frac{\partial U}{\partial q_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial U}{\partial q_n} \end{pmatrix}; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_j} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_n \partial q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_n \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_n^2} \end{pmatrix}$$

$$H_{ij}^{(k)} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}^{(k)}}$$

$$U(\mathbf{q}^{(k+1)}) = U(\mathbf{q}^{(k)}) + (\mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)}) \mathbf{g}^{(k)} + \frac{1}{2} (\mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)}) \mathbf{H}^{(k)} (\mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)}) \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Derivando la energía con respecto a $q_i^{(k+1)}$ e igualando a cero, para encontrar el punto de equilibrio

$$\frac{\partial E(\mathbf{q}^{(k+1)})}{\partial q_i^{(k+1)}} = \mathbf{g}^{(k)} + \mathbf{H}^{(k)} (\mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)})$$

Despejando para $\mathbf{q}^{(k+1)}$. La siguiente relación representa un proceso iterativo llamado método de Newton-Raphson, en el cual el vector $\mathbf{q}^{(k+1)}$ corresponde a las coordenadas actualizadas mientras que el vector $\mathbf{q}^{(k)}$ contiene a las coordenadas anteriores.

$$\mathbf{q}^{(k+1)} = \mathbf{q}^{(k)} - (\mathbf{H}^{(k)})^{-1} \mathbf{g}^{(k)} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

2.10. Energía de enlace

Un parámetro para determinar la cantidad de átomos que pueden ser adsorbidos por una molécula, es la energía de enlace (E_B); la cual se define como, la energía total promedio que se desprendería por la formación de un mol de enlaces químicos, a partir de sus fragmentos constituyentes. La energía de enlace de un átomo dopante en un SWCNT se determina mediante la siguiente ecuación [37–40]:

$$E_B = \frac{E_{\text{Li}_m@\text{SWCNT}} - E_{\text{SWCNT}} - mE_{\text{Li}}}{m} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

donde E_{SWCNT} es la energía del SWCNT prístino, E_{Li} es la energía del átomo dopante, $E_{\text{Li}_m@\text{SWCNT}}$ es la energía total del sistema endohedral y m es el número de átomos dopantes.

En termodinámica, el voltaje de intercalamiento está relacionado con el cambio de la energía Libre de Gibbs de la reacción. Por simplicidad, la entropía puede ser ignorada a la contribución del voltaje. Por lo tanto, el voltaje de intercalación promedio ($V(x)$) es el potencial químico de los iones de Li en el electrodo, se calcula usando la siguiente ecuación [41,42]:

$$V(x) = -\frac{1}{e_0} \frac{dE_B}{dm} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

donde e_0 es la carga elemental.

2.11. Energía de disociación y la segunda derivada de la energía

Una medida muy sensible a la estabilidad de un cluster es la energía de disociación (E_d), es una medida de la fuerza de un enlace químico. Se define como el cambio de entalpía estándar cuando se rompe un enlace.

La energía de disociación de un átomo dopante se determina mediante la siguiente ecuación [43–46]:

$$E_d = E_{\text{Li}_m@\text{SWCNT}} - E_{\text{Li}} - E_{\text{Li}_{m-1}@\text{SWCNT}} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

La cual es el resultado de la descomposición reversible del complejo $\text{Li}_m@\text{SWCNT}$:



Si a la ecuación química anterior se le agrega descomposición del complejo $\text{Li}_{m+1}@\text{SWCNT}$:



Aplicando álgebra se obtiene una ecuación que relaciona al complejo $\text{Li}_m@\text{SWCNT}$ con sus vecinos.



El resultado anterior es una diferencia de segundo orden ($\Delta_2 E$), la cual es también una cantidad muy sensible que refleja la estabilidad relativa de los clusters.

$$\Delta_2 E = 2E_{\text{Li}_m@\text{SWCNT}} - E_{\text{Li}_{m+1}@\text{SWCNT}} - E_{\text{Li}_{m-1}@\text{SWCNT}} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

donde $E_{\text{Li}_{m+1}@\text{SWCNT}}$ y $E_{\text{Li}_{m-1}@\text{SWCNT}}$ corresponde a la energía total de los complejos vecinos, diferenciados por un átomo de Li.

2.12. Dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) se entiende como la técnica de simulación computacional donde se sigue la evolución, en el tiempo, de un conjunto de átomos interactuantes al integrar sus ecuaciones de movimiento.

En la DM las ecuaciones que describen el movimiento son las de la mecánica clásica, es decir [47]:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i$$

para cada átomo i en un sistema de N átomos. Donde m_i es la masa del átomo i -ésimo. $\mathbf{a}_i = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}$ es la aceleración y F_i es la fuerza actuando sobre cada uno de estos debido a las interacciones con los demás átomos. Entonces la DM es una técnica determinista; es decir, dado un conjunto inicial de posiciones y velocidades, la evolución subsecuente estaría determinada. En otras palabras, los átomos en el modelo computacional se mueven chocando unos contra otros, oscilando en conjunto con sus vecinos, escapándose del sistema si existiera una superficie libre, en general, de una forma muy similar a la que los átomos en un substancia real tenderían a hacerlo. DMol³ (módulo de DM ab initio de la suite Materials Studio 3.2 de Accelrys) implementa el algoritmo de Verlet para la integración de las ecuaciones de movimiento y las fuerzas atómicas se obtienen al resolver los potenciales interatómicos mediante el esquema DFT [48, 49].

El termostato estándar de Nóse-Hoover [50, 51] es formulado basado en la idea de un reservorio térmico que controla la temperatura del sistema. Considerando que el sistema tiene un volumen fijo V . El termostato de Nosé-Hoover introduce un grado de libertad adicional s que relaciona al reservorio térmico con el sistema físico como una extensión del sistema. La interacción entre los sistemas físico y externo están expresados vía la escala de las velocidades de las partículas.

$$\mathbf{v}_i = s \mathbf{r}_i \quad (\text{Ec. 2.16})$$

donde $\dot{\mathbf{r}} = d\mathbf{r}/d\tau$ y τ es el tiempo virtual en sistema extendido. La relación entre el tiempo real t y el tiempo virtual τ es

$$dt = s d\tau \quad (\text{Ec. 2.17})$$

La función de Halmilton para un sistema puede ser expresado de la siguiente forma [52, 53]:

$$H^{NVT} = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi} | \dot{\Psi} \rangle + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + E^{KS}[\Psi_i, R_I] + \sum_{l=2}^L \frac{1}{2} Q_l^e \dot{\eta}_l^2 + \sum_2^L \frac{\eta_l}{\beta_e} + 2T_e^0 \eta_1 + \sum_{k=1}^K \frac{1}{2} Q_k^n \dot{\xi}_k^2 + \sum_{k=2}^K k_B T \xi_k + g k_B T \xi_1 \quad (\text{Ec. 2.18})$$

donde $\sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2$ es la energía cinética de los núcleos, $\sum_{k=1}^K \frac{1}{2} Q_k^n \dot{\xi}_k^2$ y $\sum_{k=2}^K k_B T \xi_k + g k_B T \xi_1$ corresponden a la energía cinética y potencial del sistema externo asociados a los núcleos. Mientras que los términos $\sum_i \mu \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle$ y $H^{KS}[\phi_i, R_I]$ están asociados a la energía cinética y potencial de los electrones.

De la ecuación (2.18) se obtienen las ecuaciones de movimiento para los núcleos.

$$M_I \ddot{\mathbf{R}} = -\nabla_I E^{KS} - M_I \dot{\xi}_1 \dot{\mathbf{R}} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

$$Q_1^n \ddot{\xi}_1 = \left[\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - k_B T \right] - Q_1^n \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2 \quad (\text{Ec. 2.20})$$

$$Q_k^n \ddot{\xi}_k = \left[Q_{k-1}^n \dot{\xi}_{k-1}^2 - k_B T \right] - Q_k^n \dot{\xi}_k \dot{\xi}_{k+1} (1 - \delta_{kK}) \quad (\text{Ec. 2.21})$$

donde $k = 1, 2, 3, \dots, K$.

De H^{NVT} (2.18) también se obtienen las ecuaciones de movimiento para los electrones. Para más detalle sobre la deducción de dichas ecuaciones consulte el apéndice B.

$$\mu \dot{\Psi}_i = -E^{KS} \Psi_i + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \Psi_j - \mu \dot{\eta}_1 \dot{\Psi}_i \quad (\text{Ec. 2.22})$$

$$Q_1^e \dot{\eta}_1 = 2 \left[\sum_i \mu \langle \dot{\Psi} | \dot{\Psi} \rangle - T_e^0 \right] - Q_1^e \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2 \quad (\text{Ec. 2.23})$$

$$Q_l^e \dot{\eta}_l = \left[Q_{l-1}^e \dot{\eta}_{l-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_l^e \dot{\eta}_l \dot{\eta}_{l+1} (1 - \delta_{lL}) \quad (\text{Ec. 2.24})$$

donde $l = 1, 2, 3, \dots, L$

Las masas ficticias están dadas por:

$$Q_1^n = \frac{g k_B T}{\omega_n^2}, \quad Q_k^n = \frac{g k_B T}{\omega_n^2} \quad (\text{Ec. 2.25})$$

$$Q_1^e = \frac{g k_B T}{\omega_e^2}, \quad Q_l^e = \frac{g k_B T}{\omega_e^2} \quad (\text{Ec. 2.26})$$

ω_n es la frecuencia típica de un sistema nuclear (2000 a 4000 cm^{-1}) y ω_e es suficientemente grande comparado con la máxima frecuencia ω_n^{max} (10000 cm^{-1}).

2.13. Densidad de estados

La densidad de estados es el número de estados por intervalo de energía, la cual surge como consecuencia de la periodicidad de un sistema en el que producen estados de energía permitidos. Para tener una idea más clara se procede a resolver la ecuación Schrödinger para un gas de electrones libres contenidos en un cubo finito [54, 55].

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \quad (\text{Ec. 2.27})$$

Si el electrón está confinado en un cubo de longitud L , la función de onda es la onda estacionaria

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A \operatorname{sen} \frac{\pi n_x x}{L} \operatorname{sen} \frac{\pi n_y y}{L} \operatorname{sen} \frac{\pi n_z z}{L} \quad (\text{Ec. 2.28})$$

La función de onda satisface la ecuación de Schrödinger para una partícula libre y las condiciones de periodicidad. Esta puede expresarse como una onda plana

$$\psi(\mathbf{r})_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{Ec. 2.29})$$

Donde $k_x = \frac{2\pi n_x}{L}$, $k_y = \frac{2\pi n_y}{L}$ y $k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$. Sustituyendo la Ec. 2.28 en la Ec. 2.27 tenemos la energía de los orbitales con el vector de onda \mathbf{k} :

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (\text{Ec. 2.30})$$

El vector de onda \mathbf{k} en la superficie de Fermi tiene una magnitud k_F

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (\text{Ec. 2.31})$$

Así la esfera de volumen $4\pi k_F^3/3$, el número total de orbitales es

$$2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N \quad (\text{Ec. 2.32})$$

Donde el factor 2 viene de los dos valores posibles del número cuántico del espín para cada valor permitido de \mathbf{k} .

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (\text{Ec. 2.33})$$

sustituyendo la Ec. 2.33 en la Ec. 2.31, se obtiene

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (\text{Ec. 2.34})$$

despejando N de la Ec. 2.34

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{2/3} \quad (\text{Ec. 2.35})$$

La densidad de estados se obtiene derivando el número de estados permitidos con respecto a la energía :

$$D(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{3N}{2\epsilon} \quad (\text{Ec. 2.36})$$

De la densidad de estados local para el grafeno en la Fig. 2.9 (a) se observan los valores de energía asociados a los orbitales s , p_x , p_y y p_z . Siendo p_x y p_y orbitales degenerados.

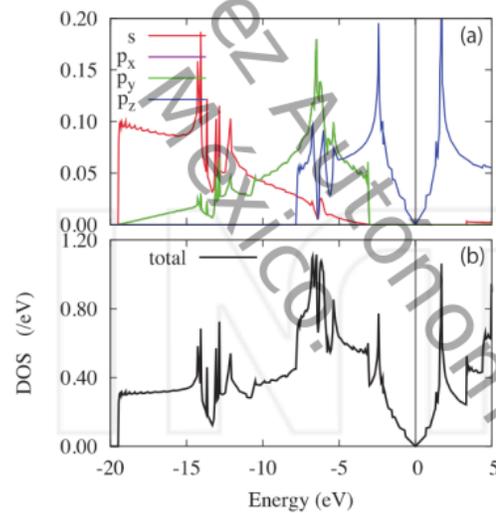


Figura 2.9: Densidad de estados del grafeno (a) Parcial (b) Total [56].

En esta gráfica se observa que existe un traslape de las energías de los orbitales s , p_x y p_y lo que significa que en esa zona existen enlaces $sp^2(\sigma)$. También existen un traslape entre los orbitales s y p_z pero la cantidad de estados producidos es pequeño en proporción a los estados producidos por los orbitales s , sp^2 y p_z .

2.14. Análisis poblacional de Mulliken

Independientemente del método (semiempírico o DFT), las cargas atómicas y poblaciones de solapamiento suelen calcularse utilizando el análisis poblacional de Mulliken [57]. Para comprenderlo, se considera primeramente una molécula diatómica para la cual un orbital molecular viene dado por:

$$\psi_1 = c_{j1}\varphi_j + c_{k1}\varphi_k$$

la densidad de carga asociada a este orbital molecular, si tiene ocupación doble, es:

$$2\psi_1\psi_1 = 2c_{j1}^2\varphi_j^2 + 2c_{j1}c_{k1}\varphi_j\varphi_k + 2c_{k1}^2\varphi_k^2$$

luego de la integración resultan los tres términos:

$$2 = 2c_{j1}^2 + 2c_{j1}c_{k1}S_{ij} + 2c_{k1}^2$$

donde

$$S_{ij} = \int \varphi_j\varphi_k dr$$

Esta carga puede ahora ser dividida de la siguiente manera: los términos primero y tercero están en los centros atómicos j y k , y el término restante del medio es la carga de solapamiento. Mulliken sugiere que la carga de solapamiento se divida en partes iguales entre los dos centros atómicos j y k .

Basándose en el análisis de Mulliken se define la matriz de solapamiento P como:

$$P_{jj} = \sum_{\alpha}^N n_{\alpha}c_{\alpha j}^2 \quad (\text{Ec. 2.37})$$

$$P_{jk} = 2 \sum_{\alpha}^N n_{\alpha}c_{\alpha j}c_{\alpha k}S_{jk} \quad (\text{Ec. 2.38})$$

donde n_α es la ocupación del orbital molecular α y la sumatoria se realiza sobre los orbitales moleculares. Los elementos diagonales de \mathbf{P} se definen como las ocupaciones netas de los orbitales atómicos, es decir, P_{ij} es la ocupación neta del orbital φ_i en la molécula. Los elementos no diagonales de \mathbf{P} y P_{jk} constituyen la población de solapamiento entre los orbitales atómicos j y k de la molécula. La población de solapamiento constituye una medida de la fuerza del enlace entre dos orbitales atómicos. La suma de todos los elementos de la matriz \mathbf{P} debe ser igual al número total de electrones de valencia de la molécula.

Para obtener la población de solapamiento entre átomos, se utiliza la matriz de solapamiento reducida, P^{red} :

$$P_{\mu\mu}^{red} = \sum_{j \in \mu} P_{jj} \quad (\text{Ec. 2.39})$$

$$P_{\mu\nu}^{red} = \sum_{j \in \mu} \sum_{k \in \nu} P_{jk} \quad (\text{Ec. 2.40})$$

donde las letras μ y ν denotan átomos y la notación $\sum_{j \in \mu}$ se refiere a una suma sobre el conjunto de los orbitales atómicos φ_i centrados en el átomo μ . La Ec. 2.40 corresponde a la población de solapamiento (OP, por sus siglas en inglés overlap population) entre dos átomos μ y ν .

Dentro del análisis poblacional de Mulliken esta partición se realiza asignando la mitad de la densidad compartida a cada átomo. Esta aproximación resulta en la siguiente expresión para la población del átomo μ (Q_μ):

$$Q_\mu = P_{\mu\mu}^{red} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^{red} \quad (\text{Ec. 2.41})$$

La carga atómica neta, q_B , sobre el átomo μ con un número atómico Z , se define como:

$$q_B = Z - Q_\mu \quad (\text{Ec. 2.42})$$

2.15. Distribución radial

Una de las funciones más usadas para describir la estructura microscópica de materiales no-cristalinos, particularmente para orden local o de corto alcance (2 - 5) Å, es la Función de Distribución Radial (FDR) o $g(r)$, la cual se puede obtener directamente de experimentos de difracción. La FRD es una medida de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r desde una partícula de referencia dada, relativa a la de un gas ideal. El algoritmo general para el cálculo de $g(r)$ involucra el determinar cuántas partículas se encuentran a una distancia $r + dr$ de una partícula de referencia. Esto se muestra en la Fig. 2.10, donde la partícula verde es de referencia, las partículas que están sobre del cascarón esférico de color azul corresponden a los primeros vecinos, mientras que las partículas situadas sobre cascarón esférico en rojo, corresponde a los segundos vecinos.

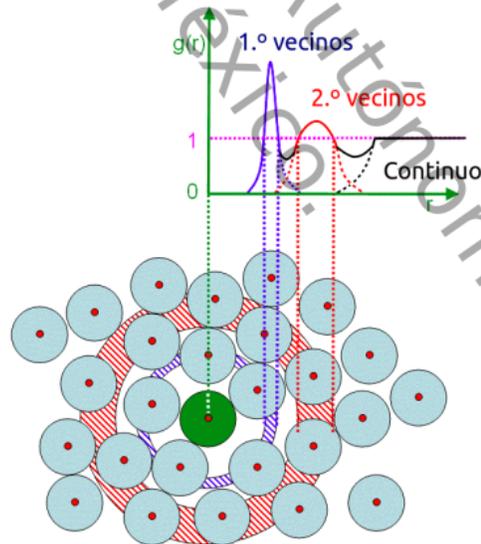


Figura 2.10: La partícula verde representa una partícula de referencia localizada en 0, mientras que las partículas azules son aquellas que se encuentran en posiciones $r + dr$ [59].

La FDR se determina usualmente calculando la distancia entre todos los pares de partículas y colocando los datos en un histograma. Entonces, el histograma se normaliza con respecto a un gas ideal completamente descorrelacionado. En tres dimensiones, esta normalización es la densidad numérica del sistema, multiplicada por el volumen del cascarón esférico, es decir [58]:

$$g(\mathbf{r}) = 4\pi r^2 \rho_0 dr \quad (\text{Ec. 2.43})$$

donde $\rho_0 = N/V$ es la densidad numérica.

Capítulo 3

Hipótesis y objetivos

3.1. Hipótesis

La inserción endohedral de Li induce una transferencia de carga hacia el nanotubo carbono, sin embargo también se producen deformaciones en la estructura huésped con lo cual se alteraran las propiedades electrónicas del nanotubo de carbono. Entender este fenómeno permitirá su aplicación en el almacenamiento de energía.

3.2. Objetivos generales

Estudiar la cantidad máxima de átomos ligados como función de la energía de enlace o la energía de absorción, y cómo afecta en las propiedades electrónicas del SWCNT. Además, utilizando los resultados hemos establecido un criterio que nos permite identificar estructuras estables.

3.3. Objetivos específicos

- Realizar la optimización geométrica de SWCNT (5,0), (6,0), (7,0), (8,0), (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8).
- Obtenerlos puntos de máxima absorción, para ello se construirá un

perfil de distancia contra energía. En este caso, se colocará un átomo de Li dentro de un SWCNT (5,0), (7,0), (5,5), (6,6) y (7,7).

- Realizar la optimización geométrica del complejo Li@SWCNT variando la densidad de intercalamiento.
- Determinar la distancia Li-C promedio con la ayuda de la función de distribución radial, y comparar con los resultados obtenidos en el perfil de energía.
- Determinar la máxima cantidad de Li que puede ser absorbido en un SWCNT, mediante la energía de enlace.
- Comparar los valores mínimos de E_B con los resultados experimentales.
- Estudiar el tipo de interacción que existe entre los átomos de Li con las paredes de el SWCNT, mediante un estudio de LDOS, de análisis poblacional de Mulliken y densidad electrónica.
- Obtener la curva de descarga de el complejo Li@SWCNT y comparar con los resultados experimentales.
- Determinar la evolución en el tiempo del complejo Li@SWCNT.

Capítulo 4

Metodología

SWCNT	Núm. de C	Núm. máx de Li	Supercelda (Å ³)	Diámetro (Å)
(5,0)	80	13	25×25×17	3.91
(6,0)	96	25	30×30×17	4.70
(7,0)	112	30	30×30×17	5.48
(8,0)	96	30	30×30×12.7	6.26
(5,5)	80	25	25×25×9.8	6.78
(6,6)	96	34	30×30×9.8	8.14
(7,7)	112	47	30×30×9.8	9.49
(8,8)	96	65	30×30×7.3	10.85

Tabla 4.1: Cantidad de átomos de carbono, cantidad máxima de Li, dimensiones de las superceldas y diámetro para cada SWCNT's.

Todos los cálculos en este estudio fueron realizados usando DMOL³ usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con la funcional Perdew-Burke-Ernzerhof para el tratamiento de la energía de intercambio y correlación del electrón [33, 34]. Las eigenfunciones son expandidas en términos de orbitales atómicos de doble base numérica polarizada (DND) [30]. Las optimizaciones de geometría se realizan mediante el algoritmo Broyden, Fletcher, Goldfarb, Shanno (BFGS) sin restricción de simetría. Para los cálculos en el campo autoconsistente (SCF), la optimización converge en 2×10^{-5} Ha, 4×10^{-3} Ha/Å y 5×10^{-3} Å para la energía de cambio, fuerza máxima, y máximo desplazamiento entre los ciclos de

Parámetros	Magnitud
Termostato	Nosé-Hoover
Radio de Nosé (Q)	1
Parámetro de Yoshida	5
Ensamble	NVT
Tamaño de paso	1 fs
Tiempo total de simulación	198 fs
Temperatura inicial	300 K
Temperatura final	500 K

Tabla 4.2: Parámetros empleados en la simulación de dinámica molecular.

optimización respectivamente. En la Tabla 4.1 se muestra el número de átomos de carbono, la cantidad máxima de Li, la supercelda la cuál es lo suficientemente grande para garantizar que no haya interacción con sus imágenes y el diámetro del SWCNT utilizado en cada optimización geométrica.

Con el modelo de sólido cristalino se realiza un estudio de dinámica molecular, para tal propósito se utiliza el ensamble canónico (NVT), donde el volumen no se altera (V) y no se intercambia masa (N). La temperatura (T) se mantiene alrededor de la media deseada. Donde este último se controla mediante el termóstato Nosé-Hoover, el cual consiste en introducir variables artificiales asociadas a la masa artificial. Los parámetros usados en la simulación de dinámica molecular se muestran en la Tabla 4.2.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En el presente capítulo se analizan y discuten los resultados obtenidos de las propiedades estructurales y electrónicas de los SWCNTs (5,0), (6,0), (7,0), (8,0), (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8). Para tal propósito inicialmente construimos los perfiles de energía de un átomo de Li, cuya trayectoria es perpendicular al eje del SWCNT, buscando identificar de esta forma las áreas más favorables para el proceso de adsorción. Posteriormente fueron realizadas las optimizaciones geométricas de los SWCNTs a distintas concentraciones de Li.

5.1. SWCNT Zig-Zag

5.1.1. Perfil de energía potencial de un átomo de Li dentro y fuera de un SWCNT.

En la Fig. 5.1 se muestra la energía potencial como función de la posición donde el átomo de Li se mueve transversalmente al eje del SWCNT. En la parte interna del SWCNT, se observa que en el centro del nanotubo es donde más se favorece la adsorción; conforme el átomo de Li se aproxima a las paredes del SWCNT experimenta una fuerza de repulsión, donde esta última se hace más intensa hasta alcanzar el máximo de 35 eV aproximadamente. De lo anterior podemos deducir que los átomos

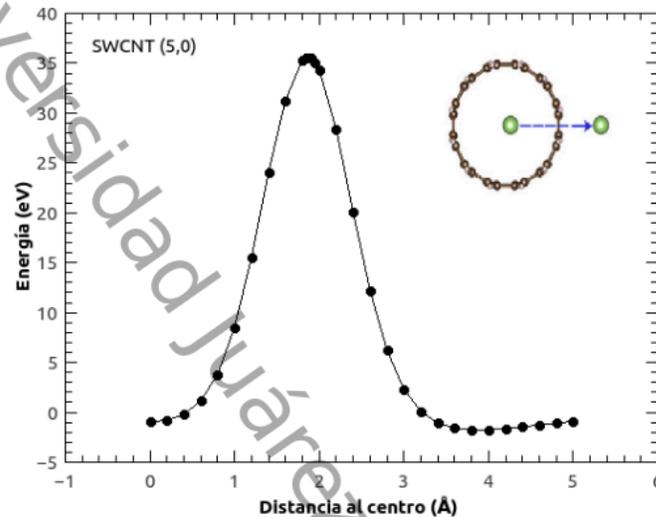


Figura 5.1: Energía potencial superficial de Li dentro del SWCNT (5,0).

de Li se adsorben con mayor facilidad si estos se colocan sobre el eje del SWCNT. Sin embargo, en la parte externa es donde se produce la máxima adsorción.

En el SWCNT (7,0) se manifiesta un dominio de la fuerza de repulsión (Fig. 5.2), la cual se incrementa en mayor proporción al aproximar el átomo de Li a las paredes del SWCNT. A diferencia del nanotubo (5,0) existe una zona de baja repulsión entre el centro y la superficie del SWCNT, por lo tanto la adsorción de los átomos de Li se produce con mayor facilidad fuera del eje del nanotubo.

5.1.2. Análisis estructural

Las estructuras analizadas son periódicas, por lo que fue necesario definir una variable denominada densidad de intercalamiento (x), la cual se obtiene dividiendo el número de átomos de Li entre la cantidad máxima de átomos de C que forman el nanotubo. Por ejemplo, la inclusión de 5

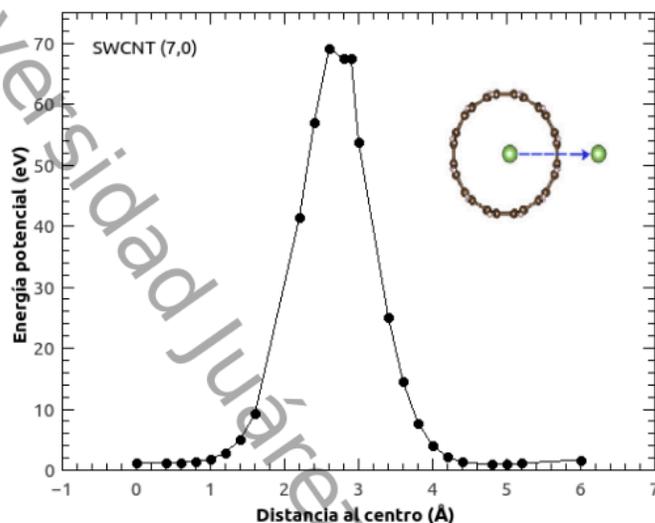


Figura 5.2: Energía potencial superficial de Li dentro del SWCNT (7,0).

átomos de Li en un SWCNT (5,0) constituido por 80 átomos de C en la supercelda, representa una densidad de intercalamiento de 0.06.

Algunas estructuras representativas después de la optimización geométrica son mostradas en la Fig. 5.4. En el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,0) los átomos se distribuyen sobre el eje del SWCNT (Fig 5.4 (a)), así la simetría se conserva. De acuerdo a la función distribución radial (Fig. 5.3 (a)), la distancia promedio de los átomos de Li a la superficie cilíndrica (Li-C) es de aproximadamente 2.2 Å y el diámetro del nanotubo incrementa de 3.9 a 4.2 Å con relación al nanotubo prístino. Incrementando la cantidad de Li en el complejo (5,0), como mostramos en la Fig. 5.4 (b) y (c), la distancia promedio de Li-C disminuye a 1.78 y 1.88 Å respectivamente, modificando la estructura del SWCNT de tal forma que a partir de lo observado en la geometría los átomos de carbono que están enlazados a los átomos de Li experimentan un cambio local en la hibridación pasando de sp^2 a sp^3 . Esto también indica que el movimiento de Li a lo largo

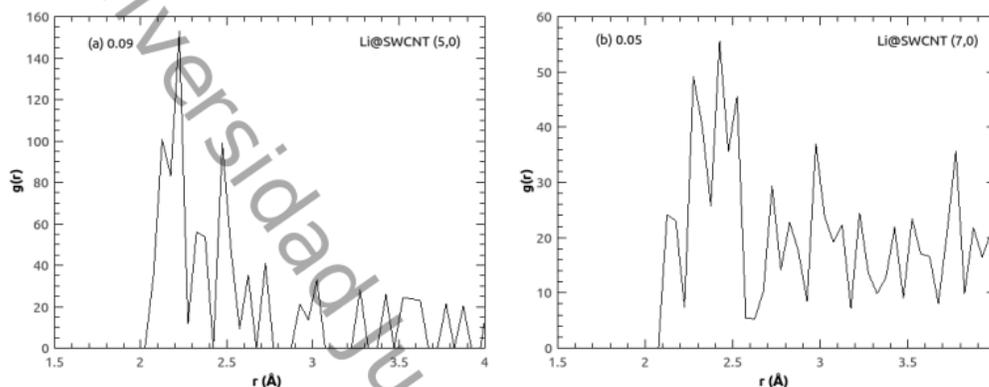


Figura 5.3: Función de distribución radial Li-C del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (a) (5,0) y (b) (7,0).

de la dirección radial es altamente limitado. En el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (6,0) (Fig. 5.4 (d)), inicialmente los átomos de Li permanecen sobre el eje conservando la simetría como se observó en el caso previo. Sin embargo, cuando se incrementa la concentración de Li, estos se dividen en dos segmentos paralelos al eje produciendo de esta manera una deformación en el SWCNT de 110° y 109° como se muestra en las Figs. 5.4 (e) y (f) respectivamente, la distancia promedio de Li-C disminuye de 2.2 a 1.96 \AA . En el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (7,0), inicialmente los átomos de Li se mueven hacia las paredes del SWCNT y forman dos segmentos paralelos al eje y así se produce la deformación con un ángulo de 112.8° perdiendo de esta manera la simetría, en este caso la distancia promedio Li-C es de 2.1 \AA (Fig. 5.4 (g)). Sin embargo, al incrementar el número de Li, la distancia Li-C disminuye a 1.8 \AA , y forman una estructura circular alrededor del eje (Fig. 5.4 (h), (i)). El mismo fenómeno es también observado con el complejo Li@SWCNT (8,0). En un primer momento los átomos de Li forman dos segmentos paralelos al eje (Fig. 5.4 (j)), donde la distancia Li-C es 2.1 \AA . Sin embargo, con el incremento en el número de átomos de Li, la distancia promedio disminuye a 1.8 \AA .

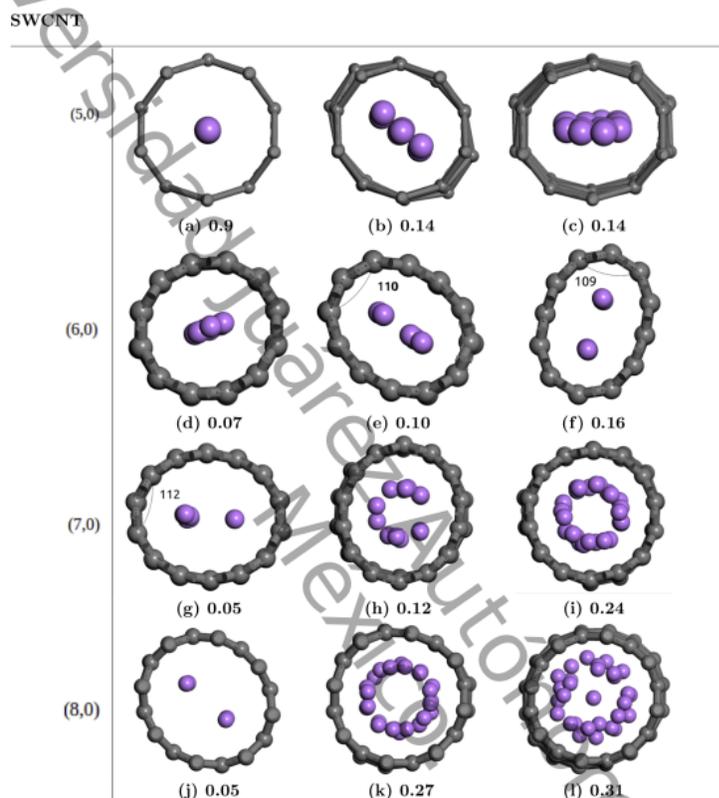


Figura 5.4: $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,0), (6,0) (7,0), y (8,0) después de la optimización geométrica a diferentes densidades de intercalamiento.

Las formas en la que se distribuyen los átomos de Li en el interior del SWCNT después de la optimización geométrica concuerda con los resultados proporcionados en las gráficas de las Figs. 5.1 y 5.2. Donde los átomos de Li se colocan sobre el eje del SWCNT (5,0) y al aumentar el valor de x los átomos dopantes se desplazan en la dirección radial por lo que se produce una fuerza de repulsión local entre los átomos de Li con la pared del SWCNT, por lo que el área de interacción de este último,

de acuerdo a la geometría sufre una transición en el tipo de hibridación, pasando de la hibridación sp^2 a sp^3 . Para el caso de los SWCNTs (7,0) y (8,0) los átomos de Li se colocan paralelamente al eje, ya que, en esas zonas es donde el proceso de adsorción resulta más favorable (Fig. 5.2).

5.1.3. Energía de enlace

En la gráfica de la Fig. 5.5 podemos observar que inicialmente los átomos de Li experimentan una fuerza de repulsión; conforme se van agregando más átomos estos producen un efecto de apantallamiento de carga en el interior del SWCNT por lo que se produce el proceso de adsorción, el valor de E_B mínimo se obtiene en $x = 0.08$ a una distancia promedio Li-C de 2.2 Å. Una vez alcanzado este valor la gráfica nos indica que la capacidad de adsorción del SWCNT (5,0) disminuye; debido a la reducción de la interacción π -catión entre los átomos de Li con las paredes del SWCNT (5,0) producto de la refuerzas de repulsión que ejerce el SWCNT sobre los átomos de Li puesto que al aumentar x la distancia Li-C decrece. De manera que el desplazamiento de los átomos de Li hacia las paredes del SWCNT induce una fuerza de repulsión. Como se puede observar existe consistencia entre las gráficas de las Figs. 5.1 y 5.2, con lo observado en la gráfica de la Fig. 5.5 del nanotubo (5,0). Este fenómeno es observado también en los complejos $Li_m@SWCNT$ (6,0), (7,0), y (8,0). La máxima cantidad de Li que puede ser adsorbido en el SWCNT (6,0) es de 6 átomos, generando una relación Li/C de 0.6, lo que concuerda con el trabajo desarrollado por M. Zhao *et. al.* [16]. La energía asociada a la densidad de intercalamiento previa es de 0.97 eV lo que resulta compatible con el trabajo realizado por A. Udomvech *et. al.* [17] para un solo átomo de Li. La energía de adsorción para el caso del SWCNT (7,0) es de 0.78 eV cuya densidad de intercalamiento es 0.7. El complejo $Li_m@SWCNT$ (8,0) tiene la máxima capacidad de almacenamiento al compararlo con los complejos anteriores, la E_B mínima se obtiene con 15 átomos de Li,

dando una relación Li/C de 0.15 donde cada átomo es adsorbido con una energía de 0.93 eV.

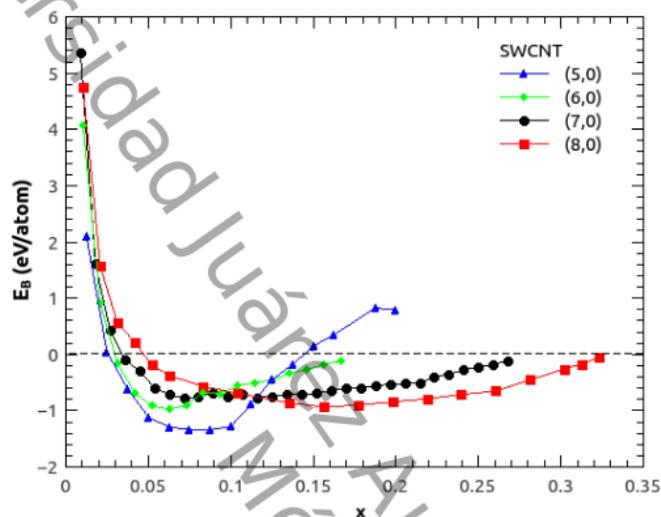


Figura 5.5: Energía de enlace (E_B) como función de la densidad de intercalamiento (x) de átomos de Li encapsulados en SWCNTs (5,0), (6,0), (7,0) y (8,0) respectivamente.

5.1.4. Análisis poblacional de Mulliken

Con la ayuda del análisis de población de Mulliken [57] son realizadas las gráficas que muestran la transferencia de carga total (Q_T) como función de la densidad de intercalamiento (Fig. 5.6). Lo que revelan estos resultados es la disminución en la transferencia de carga al aumentar x . Los valores mínimos de energía de absorción (Fig. 5.5) corresponden con los valores de x en donde se tienen las máximas transferencias de carga. Los SWCNTs (5,0), (6,0) y (7,0) se estabilizan con altas transferencias de carga, mientras que el nanotubo (8,0) necesitan una menor cantidad de carga; sin embargo, requiere una mayor cantidad de Li para estabilizarse.

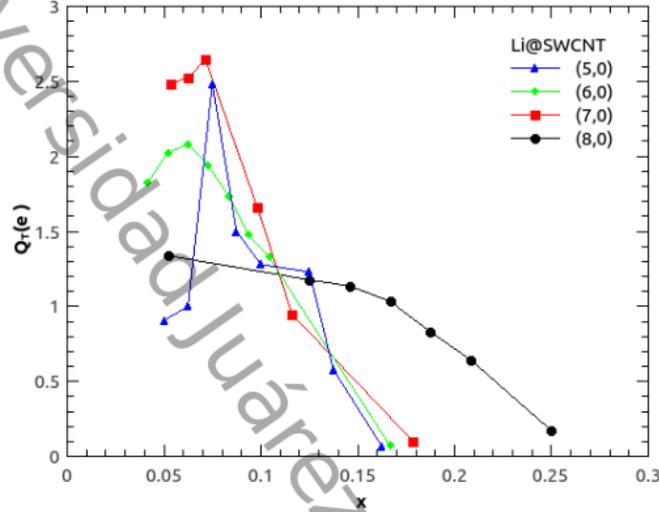


Figura 5.6: Carga total transferida (Q_T) de los átomos de Li (5,0), (6,0), (7,0), and (8,0) hacia las paredes de los SWCNTs como función de la densidad de intercalamiento.

5.1.5. Energía de disociación y $\Delta_2 E$

Los resultados mostrados a continuación tienen el propósito de investigar la estabilidad de los complejos $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$. Para ello utilizamos la energía de disociación y la segunda derivada de la energía del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ como función de la densidad de intercalamiento; las cuales se definen de la siguiente manera:

$$E_d = E_{\text{Li}_m\text{@SWCNT}} - E_{\text{Li}} - E_{\text{Li}_{m-1}\text{@SWCNT}}$$

$$\Delta_2 E = 2E_{\text{Li}_m\text{@SWCNT}} - E_{\text{Li}_{m+1}\text{@SWCNT}} - E_{\text{Li}_{m-1}\text{@SWCNT}}$$

Claramente E_d compara la energía de $E_{\text{Li}_m\text{@SWCNT}}$ con su vecino anterior de acuerdo con la reacción química: $E_{\text{Li}_m\text{@SWCNT}} \leftrightarrow E_{\text{Li}_{m-1}\text{@SWCNT}} + \text{Li}$. Donde para el caso en que $E_d < 0$ $E_{\text{Li}_m\text{@SWCNT}}$ es mayor que $E_{\text{Li}_{m-1}\text{@SWCNT}}$; si $E_d > 0$ se tiene el caso opuesto.

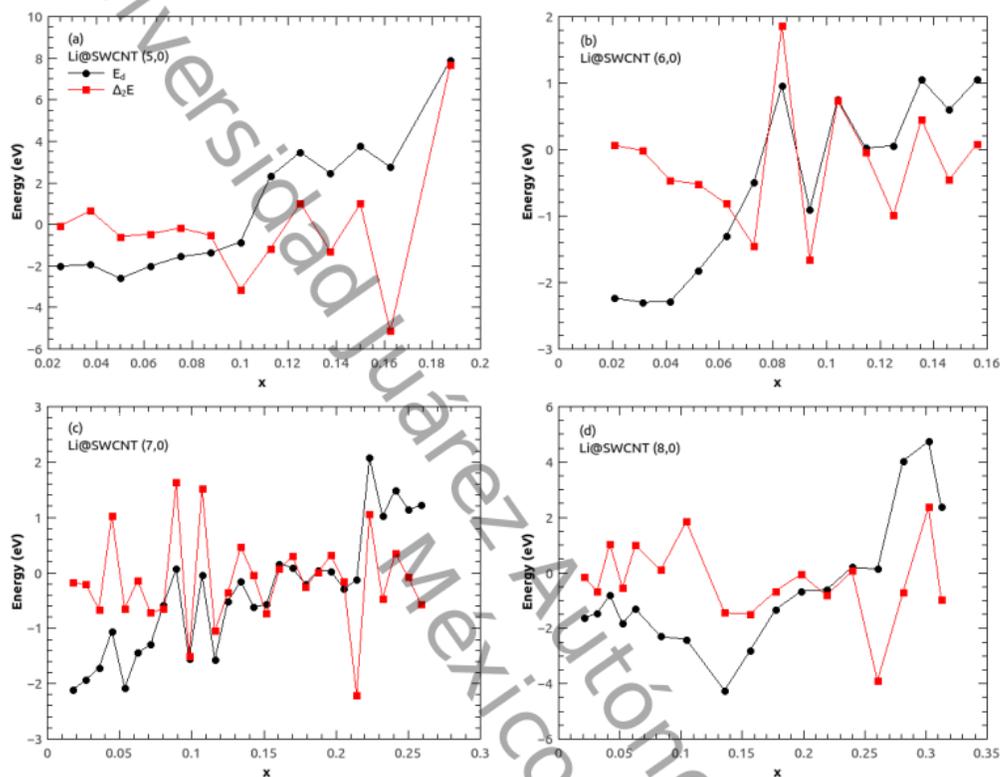


Figura 5.7: E_b and Δ_2E como función de la densidad de intercalamiento (x) de Li encapsulado en SWCNTs zigzag (5,0), (6,0), (7,0), and (8,0) respectivamente.

Por otro lado con Δ_2E comparamos la energía de $E_{Li_m@SWCNT}$ con sus vecinos $E_{Li_{m\pm 1}@SWCNT}$. Al igual que para la energía de disociación encontramos los casos:

- $\Delta_2E < 0$, la energía $E_{Li_m@SWCNT}$ es mayor que sus vecinos y por lo tanto es más estable.
- $\Delta_2E > 0$, en este caso $E_{Li_m@SWCNT}$ es más débil que su vecinos.

En el complejo $Li_m@SWCNT$ (5,0) (Fig. 5.7 (a)) encontramos el primer punto de estabilidad relativa localiza en $x=0.05$, al agregar más átomos

E_d aumenta debido a que las estructuras $Li_m@SWCNT$ poseen una menor energía que sus vecinos anteriores ($Li_{m-1}@SWCNT$), a su vez $\Delta_2 E$ disminuye, hasta que ambos se estabilizan en $x=0.14$, que es donde se alcanza el segundo mínimo. En $x=0.16$ se observa el tercer mínimo; de acuerdo al análisis poblacional de Mulliken en el primer mínimo se tiene una alta transferencia de carga, mientras que en los mínimos restantes existe una baja transferencia. De manera similar, en el complejo $Li_m@SWCNT$ (6,0) se pueden observar tres valores mínimos en $x=0.09$, 0.12 y 0.14 (Fig. 5.7 (b)). El complejo $Li_m@SWCNT$ (7,0) presenta el primer mínimo situado en $x=0.05$, densidad en la que los átomos de Li se distribuyen en dos segmentos paralelos al eje propiciado una transferencia de carga elevada. Conforme se agregan más átomos estos van formando progresivamente una coraza en el interior del SWCNT lo que produce 5 mínimos en $x=0.1$, 0.11, 0.15, 0.17 y 0.23. Finalmente en el complejo (8,0) se observa un punto de estabilidad en $x=0.05$, al igual que en el complejo (7,0) los átomos de Li forman dos segmentos paralelos al eje.

5.1.6. Densidad de estados

Para un mejor entendimiento sobre el mecanismo con el que los átomos de Li son adsorbidos se analizarán la LDOS y DOS de los complejos $Li_m@SWCNT$ con distintas densidades de intercalamiento. La densidad de estados para el SWCNT prístino fue incluido como referencia (línea puntuada). El nivel de Fermi del SWCNT prístino fue usado como energía de referencia, la cual se establece en cero. Mientras que el nivel de Fermi de los complejos $Li_m@SWCNT$ se representa por la línea vertical punteada.

De acuerdo al complejo $Li_m@SWCNT$ (5,0) línea en rojo y nanotubo prístino, conforme se agregan más átomos de Li, la transferencia hacia las paredes del SWCNT (5,0) aumenta; causando un desplazamiento del nivel del Fermi hacia la banda de conducción (Fig. 5.8 (a)). En la Fig. 5.8 (b) podemos observar que el complejo mantiene la mayoría de los es-

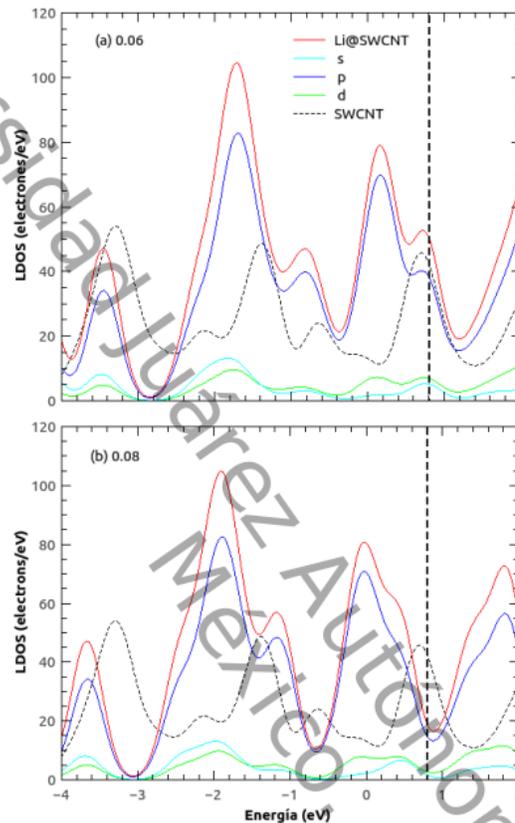


Figura 5.8: LDOS y PDOS del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,0) incrementando la concentración de Li.

tados del SWCNT prístino, pero debido a la transferencia de carga, estos se van llenando, ya que, como se mencionó anteriormente los electrones transferidos ocupan los orbitales π^* .

En el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (6,0) también encontramos un desplazamiento del nivel de Fermi hacia la banda de conducción de 0.52 eV, esto indica que la transferencia de carga de este complejo es menor; si se compara con la transferencia obtenida en el complejo (5,0) (Fig. 5.9 (a)). En la Fig. 5.9 (b) se puede observar que el desplazamiento del nivel de

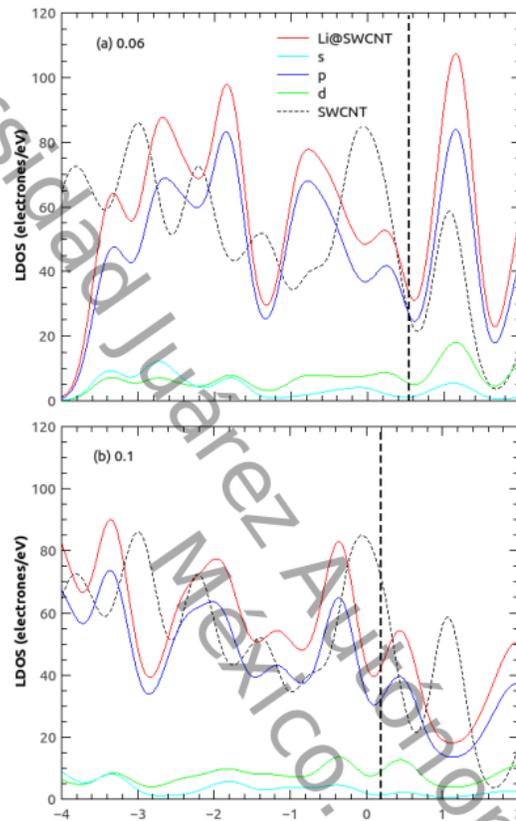


Figura 5.9: LDOS y PDOS del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (6,0) incrementando la concentración de Li.

Fermi es de 0.2 eV; esto significa que la transferencia de carga en $x=0.1$ disminuye, lo anterior concuerda con el análisis de población de Mulliken previamente realizado.

El complejo (7,0) nos permite visualizar con mayor claridad, la forma en la que el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción, lo que concuerda con lo reportado por Miyamoto *et. al.* [60], ya que, los estados del SWCNT prístino se conservan en el complejo (7,0); con la diferencia de que en este último existe una mayor cantidad de electrones

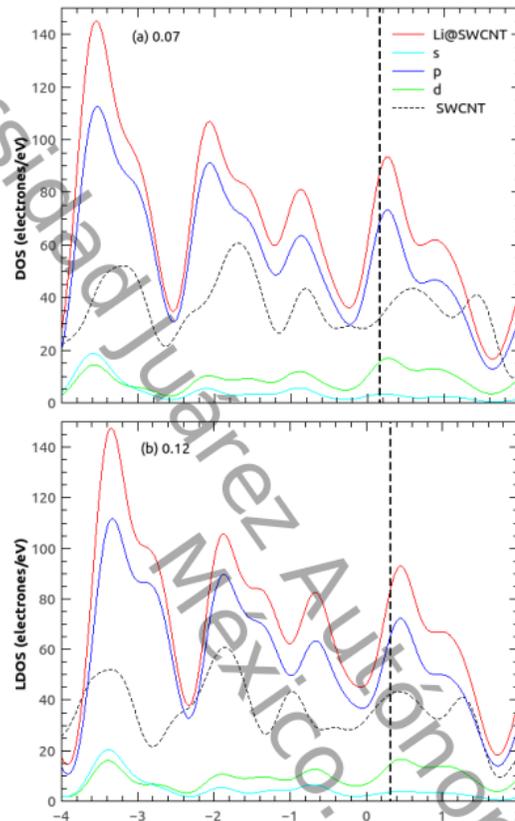


Figura 5.10: LDOS y PDOS del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (7,0) incrementando la concentración de Li.

ocupando estos niveles de energía. También se observan nuevos estados en la banda de conducción, los cuales surgen por el cambio de hibridación sp^2 a sp^3 , véase la Fig. 4.10 (a) y (b) respectivamente.

Al igual que en los complejos (5,0) y (6,0); en el complejo (8,0) se observa un desplazamiento del nivel de Fermi con respecto al SWCNT prístino de 0.2 y 0.14 eV respectivamente (Fig. 5.11). Al comparar los niveles de energía ocupados sobre el nivel de Fermi del complejo variando las densidades de intercalamiento (Fig. 5.11 (a) y (b)), se visualiza un aumento

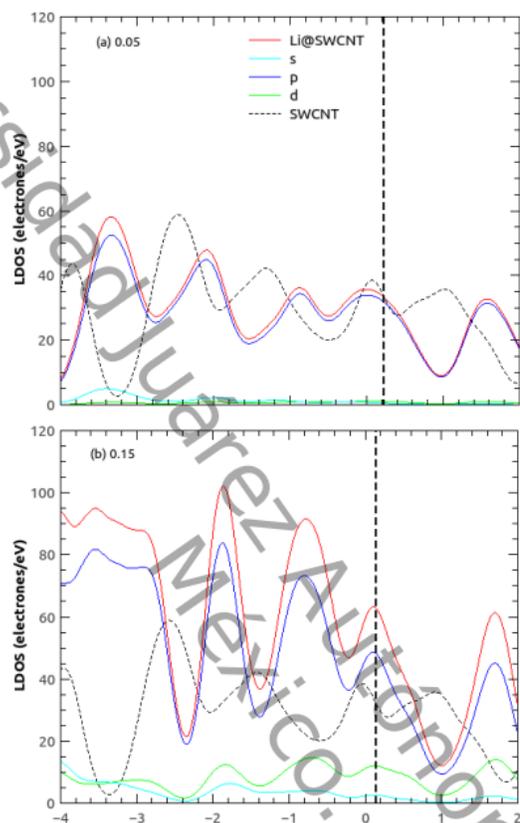


Figura 5.11: LDOS y PDOS del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (8,0) incrementando la concentración de Li.

en la cantidad de niveles ocupados, debido a la transferencia de carga. En la Fig. 5.11 (b) se logran apreciar nuevos estados localizados por encima del nivel de Fermi, originados por la hibridación entre los átomos de Li con los orbitales π^* .

5.1.7. Densidad electrónica

En la presente sección analizamos la densidad electrónica de los complejos (5,0), (6,0), (7,0) y (8,0) con distintas densidades de intercalamiento

(Fig. 5.12) complementando de esta manera los resultados mostrados previamente.

En $x=0.08$ (5.12 (a)) los átomos de Li se adhieren mediante enlaces no covalentes. Conforme se agregan más átomos los orbitales s se traslapan con los orbitales π^* (Fig. 5.12 (b)). Las energías de enlace en $x = 0.08$ y 0.14 es de 1.34 y 0.17 eV respectivamente. Claramente la E_B en donde se produce el traslape es menor, por lo tanto no existen enlaces covalente, puesto que la energía de estos últimos es mucho mayor a la energía de los enlaces π -catión. Al igual que en el caso anterior el complejo $\text{Li}_m@SWCNT(6,0)$ en $x=0.06$ muestra la formación de una cadena de átomos colocados sobre el eje, dando como resultado que el mecanismo de adsorción sea mediante transferencia de carga (Fig. 5.12 (c)). Al aumentar la densidad de intercalamiento la interacción entre los orbitales s y π^* aumenta, induciendo de esta forma una fuerza de repulsión dominante, que se manifiesta en la deformación del nanotubo (Fig. 5.12 (d)).

En el complejo $\text{Li}_m@SWCNT(7,0)$ los átomos de Li son adsorbidos por enlaces no covalente de acuerdo a lo observado en la Fig. 5.12 (e). En esta figura también se puede apreciar el dominio de la fuerza de atracción, sin embargo, existe una fuerza de repulsión responsable del achatamiento del SWCNT. En la Fig. 5.12 (f) podemos notar el traslape entre los orbitales s y los π^* .

Al igual que en los casos analizados previamente en el complejo $\text{Li}_m@SWCNT(8,0)$ se observan algunos traslapes de los orbitales $s-\pi^*$ (Fig. 5.12 (h)). En $x=0.05$ la adherencia se propicia por la interacción π -catión (Fig. 5.12 (g)).

SWCNT

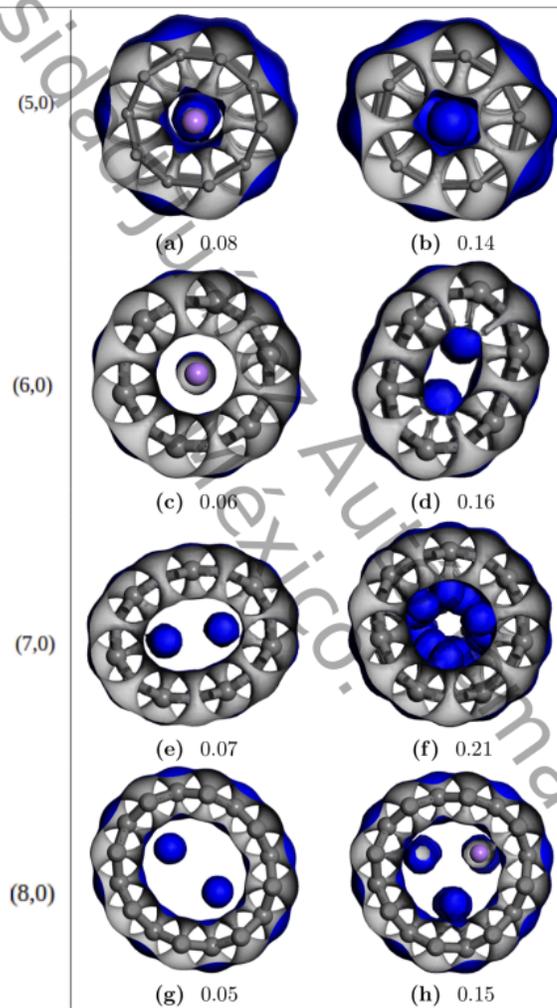


Figura 5.12: Densidad electrónica de $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,0), (6,0), (7,0) y (8,0) después de optimizaciones geométricas a diferentes valores de x .

5.2. SWCNT armchair

5.2.1. Perfil de energía potencial de un átomo de Li dentro y fuera de un SWCNT

En la Fig. 5.13 se muestra el perfil de energía de un átomo de Li desplazado perpendicularmente al eje del nanotubo (5,5). La distancia de equilibrio dentro del SWCNT se encuentra a 1.2 Å del centro, cuya energía de adsorción es de 1.78 eV; en la parte externa el átomo de Li se adhiere con $E_B = 1.5$ eV colocado a una distancia de 5.4 Å. A diferencia de los SWCNT analizados previamente, en este caso se aprecia que la adherencia es más favorable en el interior del nanotubo (5,5).

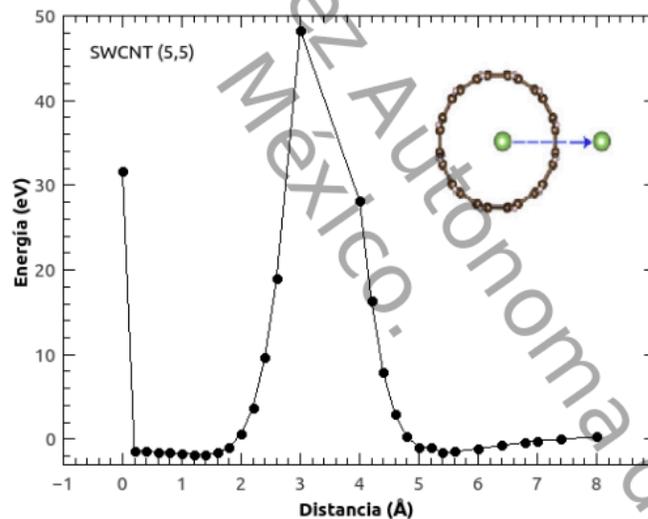


Figura 5.13: Perfil de energía potencial de un átomo de Li dentro SWCNT (5,5).

En el SWCNT (6,6) encontramos que la distancia de equilibrio es de 2.2 Å, con una energía de adsorción de 1.66 eV, en la parte externa el átomo de Li se logran adherir con una energía de 1.68 eV; en este caso la posición de equilibrio es de 5.8 Å (Fig. 5.14 (a)).

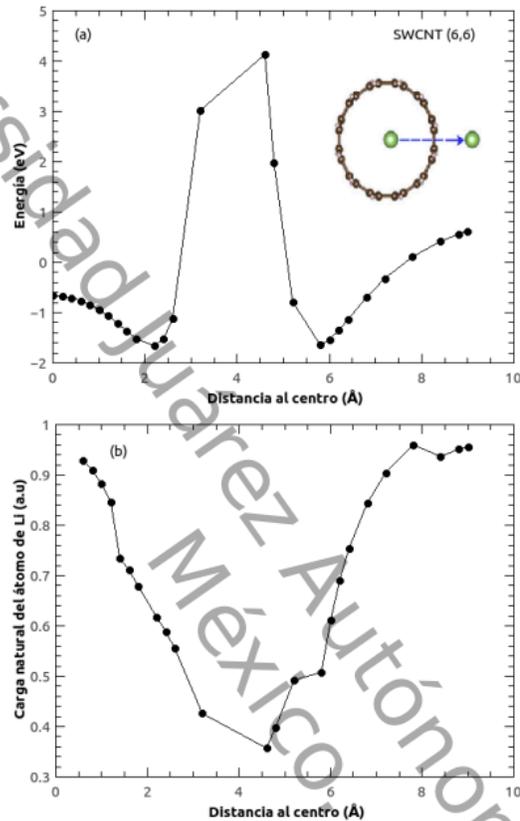


Figura 5.14: Perfil de energía potencial de un átomo de Li dentro SWCNT (6,6).

Del análisis poblacional de Mulliken para un átomo de Li desplazado perpendicularmente al eje del SWCNT, mostrado en la Fig. 5.14 (b), se encontró que conforme el átomo de Li se aproxima a las paredes del nanotubo, tanto en la parte externa como en la interna, la transferencia de carga disminuye. Esto indica que el átomo de litio siempre tienen una carga positiva cuando se intercala dentro del electrodo negativo (SWCNT). La transferencia de carga en las posiciones de equilibrio es de 0.55, mientras que en el exterior esta tiene un valor de 0.57.

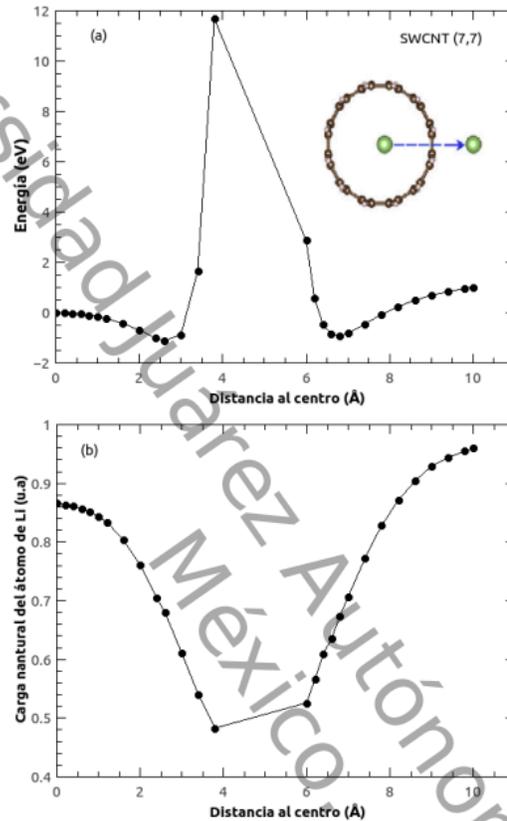


Figura 5.15: Perfil de energía potencial de un átomo de Li dentro SWCNT (7,7).

De acuerdo al perfil de energía potencial del nanotubo (7,7) las distancias en las que se produce la máxima adsorción de Li, tanto en el interior como en el exterior es de 2.6 y 6.8 Å respectivamente. Comparando estos resultados con los ya obtenidos; se tiene un aumento en la distancia de equilibrio con respecto al centro, al aumentar el diámetro del SWCNT (Fig. 5.15 (a)).

Otro aspecto a destacar de la gráfica energía potencial como función de la distancia, es la zona de adsorción, ya que esta última es mayor en el

interior que fuera. Lo cual, resulta contrario a lo observado en nanotubos más pequeños; donde la energía de adsorción máxima se encuentra en el exterior. Esto se explica, si se considera, que el aumento en el diámetro del nanotubo, disminuye la curvatura; reduciendo de esta manera la interacción entre los enlaces σ con los orbitales π^* . Por esta razón la energía de atracción en el punto de equilibrio aumenta con respecto a la parte externa.

Con ayuda del análisis poblacional de Mulliken, se determinó la transferencia de carga como una función de la distancia. Al igual que para el caso del SWCNT (6,6) la transferencia de carga disminuye, conforme el átomo de Li se acerca a las paredes del nanotubo. En los puntos de equilibrio la transferencia es de 0.68 y 0.67 respectivamente (Fig. 5.15 (b)).

5.2.2. Análisis estructural

Los resultados que se muestran a continuación, corresponden a estructuras optimizadas con diferentes densidades de intercalamiento. En el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,5) los átomos de Li se distribuyen fuera del eje, esto corresponde con los resultados relacionados con el perfil de energía véase la Fig. 5.13. Debido a la presencia de Li, el diámetro del SWCNT (5,5) experimenta un aumento de 0.12 Å, la distancia promedio Li-C es de aproximadamente 2.3 Å (Fig. 5.16 (a)). En $x=0.22$ los átomos de Li forman una coraza alrededor del eje, en este caso la distancia promedio Li-C se mantiene constante (Fig. 5.16 (b)). Finalmente en $x=0.26$ la distribución de los átomos de Li inducen una pérdida de simetría en el SWCNT. La distancia promedio Li-C disminuye a 2 Å, la distancia promedio C-C aumenta ligeramente a 1.5 Å (Fig. 5.16 (c)).

Dentro del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (6,6) se forman cadenas de átomos sobre y alrededor del eje. Este último aspecto es interesante, ya que de acuerdo al perfil de energía potencial, el centro es el lugar menos favorecido para la adsorción de Li. Por lo tanto la energía que poseen los átomos

colocados sobre el eje es menor comparada con la energía de los átomos que se encuentra fuera del eje. En todos los valores de x se tiene una distancia promedio Li-C de 2.1 Å, mientras que el diámetro aumenta en promedio 0.21 Å, véase la Fig. 5.16 (d), (e) y (f) respectivamente.

En el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (7,7) los átomos de Li forman una coraza alrededor del eje y un segmento en el interior de esta, la distancia promedio de la coraza a las paredes del nanotubo es de 2.2 Å (Fig. 5.16 (g)). Conforme la densidad de intercalamiento aumenta a 0.31, se forman una coraza y dos segmentos paralelos al eje, induciendo de esta forma una deformación en el SWCNT (Fig. 5.16 (h)). En $x=0.42$ los átomos de Li se agrupan para formar dos tubos concéntricos, cuyas distancias promedio de éstas a las paredes del SWCNT son de 1.9 y 3.9 Å respectivamente (Fig. 5.16 (i)). Cuando $x=0.21$, la distancia promedio Li-C es de 2.2 Å, esto implica que la distancia de los átomos con respecto al centro es aproximadamente de 2.6 Å, lo que concuerda con el perfil de energía potencial realizada para el SWCNT (7,7). En el mismo sentido, la formación de estructuras cilíndricas, está relacionado, en este caso, con el perfil de energía potencial obtenido en la gráfica de la Fig. 5.14 (a); respecto a las cadenas de átomos situadas sobre y paralelamente al eje, esto se debe, el apantallamiento que ejerce la coraza, sobre las paredes internas del nanotubo. Por lo que se producen nuevos puntos de equilibrio.

Para el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (8,8), en $x=0.31$, el diámetro sufre un aumento de 1.2 Å. Los átomos de Li, a su vez, forman en el interior del SWCNT una estructura cilíndrica, también se puede observar el crecimiento de una nueva estructura cercana al eje. La distancia promedio Li-C es de 2.1 Å (Fig. 5.16 (j)). Cuando x aumenta a 0.55, los átomos forman dos tubos coaxiales, donde las distancias promedio de las superficies de tubulares con la pared interna son 1.9 y 3.8 Å (Fig. 5.16 (k)). Al igual que en el caso anterior, en $x=0.59$ los átomos de Li forman dos tubos coaxiales con una cadena de átomos en el centro. En este caso las distan-

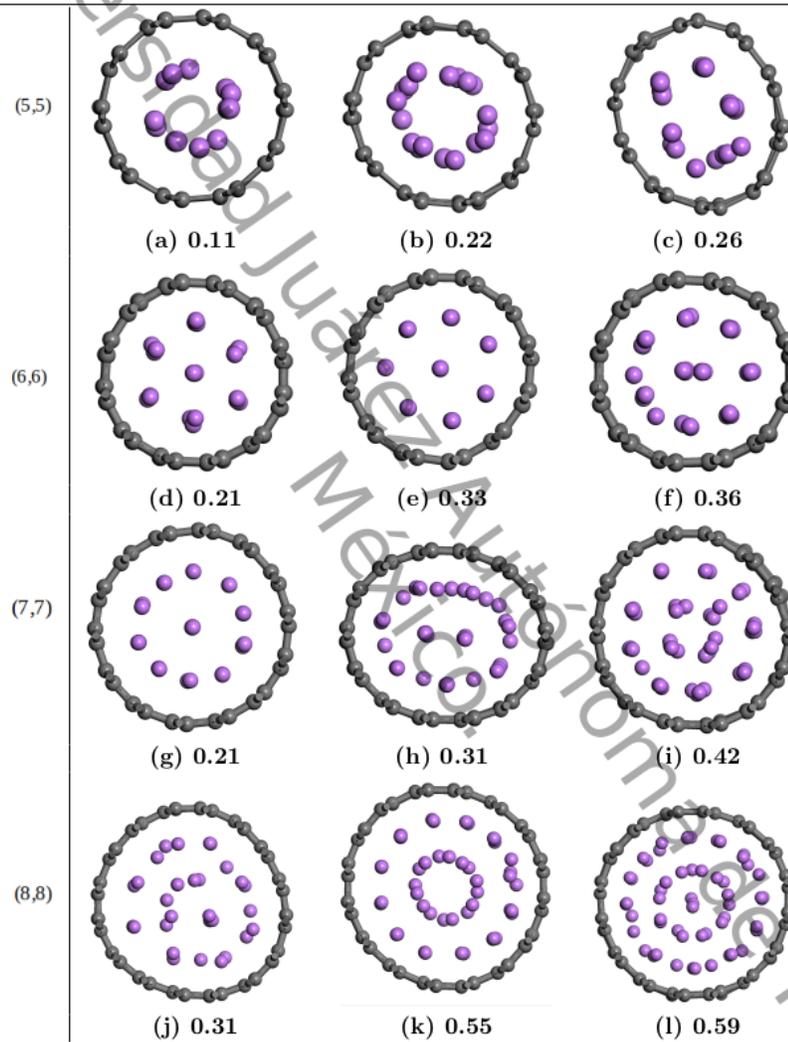


Figura 5.16: $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,5), (6,6) (7,7) y (8,8) después de la optimización geométrica a diferentes densidades de intercalamiento.

cias promedio de los tubos coaxiales con la parte interna del SWCNT, se reducen a 1.99 y 3.6 Å respectivamente (Fig. 5.16 (l)).

5.2.3. Energía de enlace

Los resultados que se muestran a continuación tienen como objetivo mostrar la cantidad máxima de átomos adsorbidos por interacción π -catión. Como ya se mencionó previamente, uno de los propósitos fundamentales del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ es su aplicación en la fabricación de baterías, ya que, en la actualidad el grafito tiene un límite de 6 átomos de C por uno de Li, dando una densidad de intercalamiento de 0.16 . De acuerdo al análisis hecho en los SWCNT zig-zag, la máxima x es de 0.16 y se obtiene en el SWCNT (8,0). Esto no supera la proporción del grafito.

La energía de enlace de los complejos $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,5) y (6,6), se muestra en la Fig. 5.17 (a). Para $x \leq 0.05$, los átomos de Li experimentan una fuerza de repulsión, conforme la densidad aumenta, la influencia de la energía de atracción aumenta. La energía mínima para el complejo (5,5) es de 0.8 eV con $x=0.11$, a su vez, en el complejo (6,6) los átomos de Li son adsorbidos con una energía de 1 eV, en $x=0.21$. De acuerdo a lo anterior el complejo (6,6) supera el límite encontrado en el grafito, ya que en este caso tenemos 24 átomos de C por cada 5 de Li. Por lo tanto, en el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (6,6) se logra agregar un átomo más.

El efecto de la energía de repulsión en los complejos $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (7,7) y (8,8) es dominante para $x \leq 0.01$. Conforme aumenta la densidad la energía de atracción se vuelve dominante, los valores mínimos se obtienen en $x=0.21$ y 0.30 con una energía de adsorción igual a 1.25 eV en ambos casos. De acuerdo a los valores en x , estos complejos también superan el límite obtenido para el grafeno (Fig. 5.17 (b)).

La información obtenida hasta el momento, permite hacer una comparación con algunos resultados experimentales como los reportados por Wang

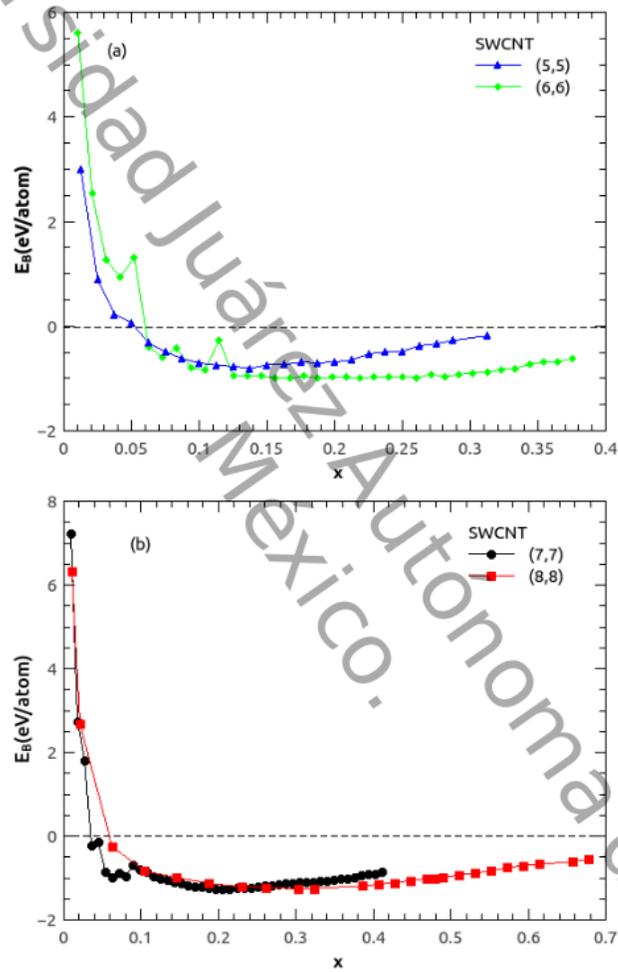


Figura 5.17: Energía de enlace (E_B) como una función de la densidad de intercalamiento de SWCNTs (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8).

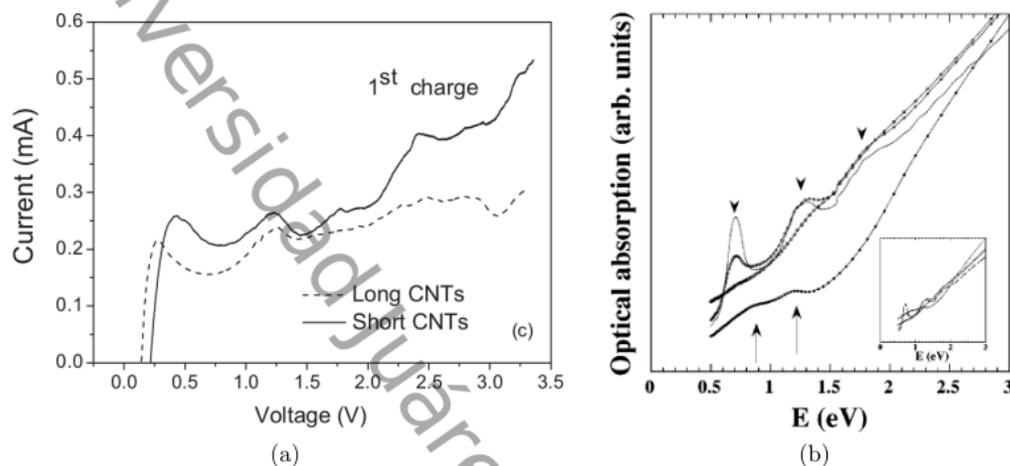


Figura 5.18: Resultados experimentales: (a) Eléctricos [58] y (b) Ópticos [59].

et. al. [62]. En este trabajo se reporta el uso de SWCNTs cortos en baterías ion-Li. La Fig. 5.18 (a) representa la carga del $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$, donde el pico en 1.25 V corresponde a la inserción de átomos de Li en el canal interno del SWCNT. Este voltaje es el mismo tanto para SWCNTs largos y cortos.

En otro trabajo experimental realizado por N. Bendiab *et. al.* [63]. Se estudió la evolución de la adsorción óptica de SWCNTs dopados con Li, variando la relación estequiométrica (x). Los resultados revelan que a partir de $x = 0.17$ emergen bandas anchas de adsorción en 1.25 eV (Fig. 5.18 (b)). Lo anterior es compatible con los resultados que reportamos para el $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (6,6), (7,7) y (8,8).

5.2.4. Análisis poblacional de Mulliken.

Con el propósito de asegurar que los átomos de Li son adsorbidos mediante enlaces no covalentes, se recurre al análisis poblacional de Mulliken, para analizar el proceso de transferencia de carga de los átomos de Li hacia las

paredes del SWCNT (6,6), (7,7) y (8,8), como función de x .

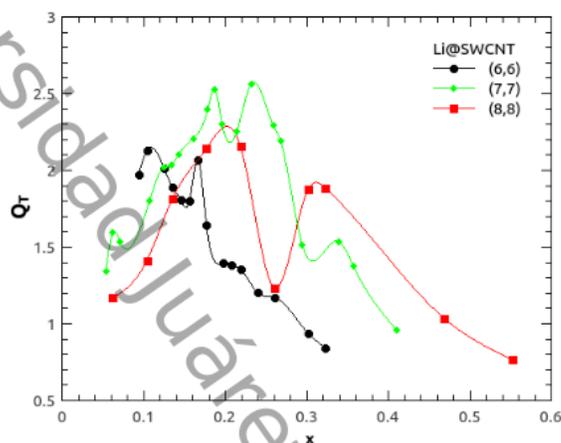


Figura 5.19: Carga total transferida (Q_T) de los átomos de Li hacia las paredes de los SWCNTs (7,7) y (8,8) como función de la densidad de intercalamiento.

A diferencia de los SWCNTs zig-zag estudiados en el presente trabajo, en los complejos $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (6,6), (7,7) y (8,8) se logra observar dos máximos (Fig. 4.19), originados por las distintas estructuras que forman los átomos de Li dentro del SWCNT. En el caso del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (7,7) la transferencia cuando los átomos de Li forman una estructura cilíndrica sobre el eje del SWCNT, es ligeramente menor, que cuando se tiene una cadena de átomos de Li dentro de la coraza cilíndrica. A su vez, en el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (8,8), se observa lo opuesto, es decir, la transferencia de carga es mayor en la estructura en la que se tiene una cadena de átomos de Li dentro de la coraza cilíndrica. Finalmente, por comparación, de acuerdo a la transferencia de carga total, el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (7,7) manifiesta una mayor actividad con los átomos de Li.

Los valores de x donde se genera la máxima adsorción corresponde con aquellos donde se producen las mayores transferencia de carga. Por lo tanto, los átomos de Li se absorben por interacción π -catiión.

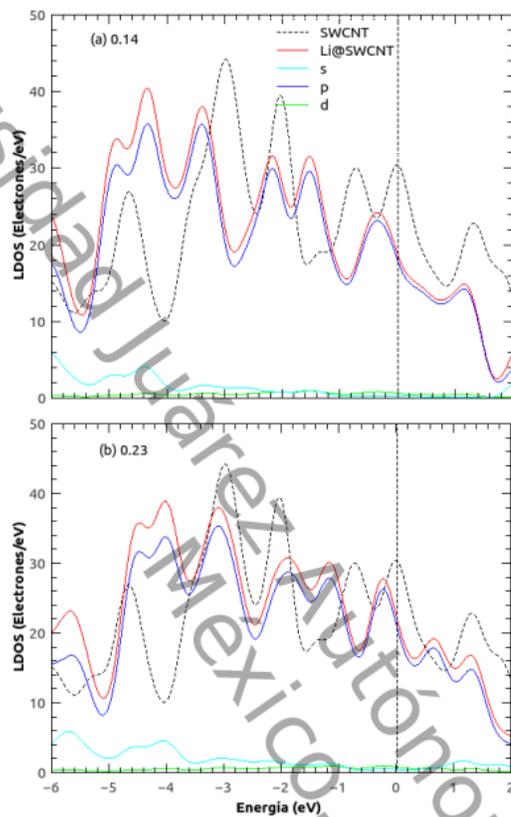


Figura 5.20: LDOS y PDOS del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,5) incrementando la concentración de Li.

5.2.5. Densidad de estados

Para complementar el entendimiento sobre los mecanismos de adsorción presentes en la interacción Li-SWCNT, a continuación se presentan la LDOS y PDOS de los complejos $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8). Los niveles de Fermi (línea punteada verticalmente) del $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ y del nanotubo prístino se han colocado en cero; para tener una referencia que permita observar los cambios del SWCNT al dopar con Li. La DOS del SWCNT prístino está representada con línea punteadas en negro.

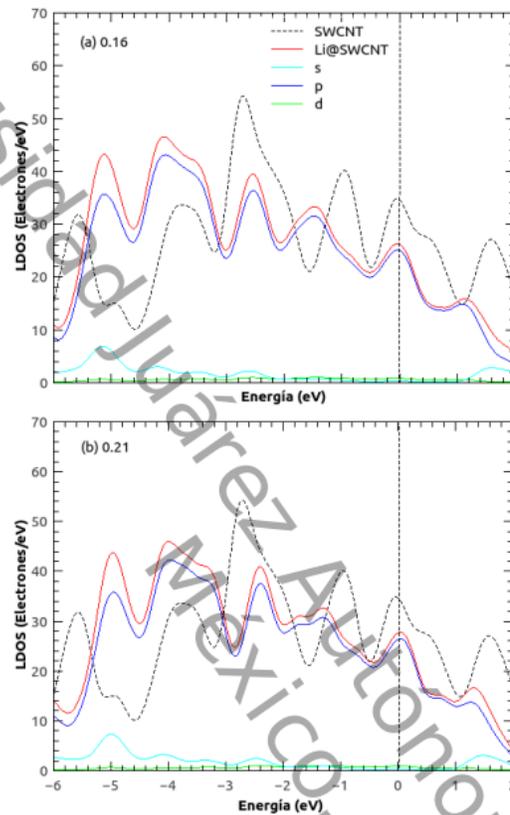


Figura 5.21: LDOS y PDOS del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (6,6) incrementando la concentración de Li.

Empezando con el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,5), en $x=0.14$, los estados vacíos asociados a los orbitales π^* se desplazan hacia la izquierda conforme estos se llenan, debido a la transferencia de carga de los átomos de Li hacia las paredes del SWCNT (Fig. 5.20 (a)). Este fenómeno ha sido reportado por Fagan *et. al.* [14].

También se logra apreciar un pequeño desplazamiento de los estados ocupados hacia la derecha, ya que, se desocupan; producto de la transferencia de carga de los orbitales π hacia átomos de Li (Fig. 5.20 (b)).

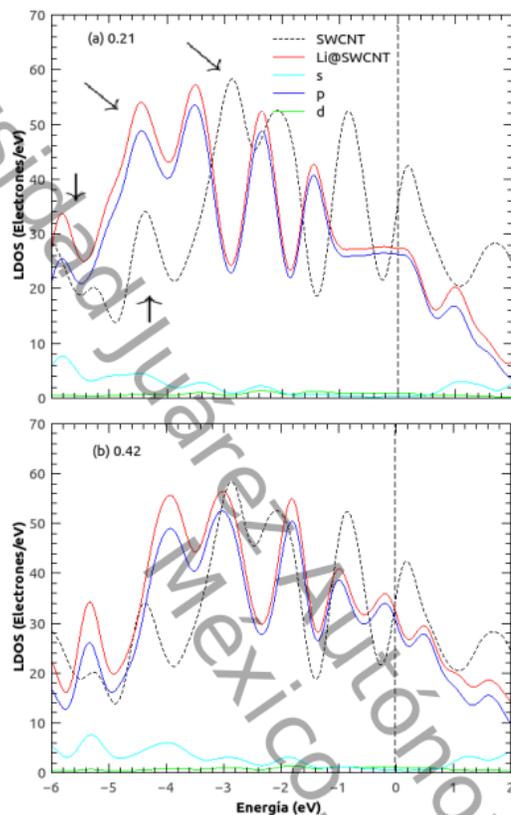


Figura 5.22: LDOS y PDOS del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (7,7) incrementando la concentración de Li.

Un fenómeno similar ocurre con el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (6,6). En $x=0.16$, los estados excitados experimentan un desplazamiento hacia la banda de valencia (Fig. 5.21 (a)). En $x=0.21$, la carga transferida aumenta, lo que conduce a que los orbitales π^* continúen llenándose (Fig. 5.21 (b)).

La LDOS del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (7,7) en $x=0.21$ conserva los estados del nanotubo prístino, sin embargo en el complejo estos experimentan un desplazamiento hacia la izquierda, producidos por la transferencia de carga (Fig. 5.22 (a)). En $x=0.42$, algunos átomos de Li recuperan la carga

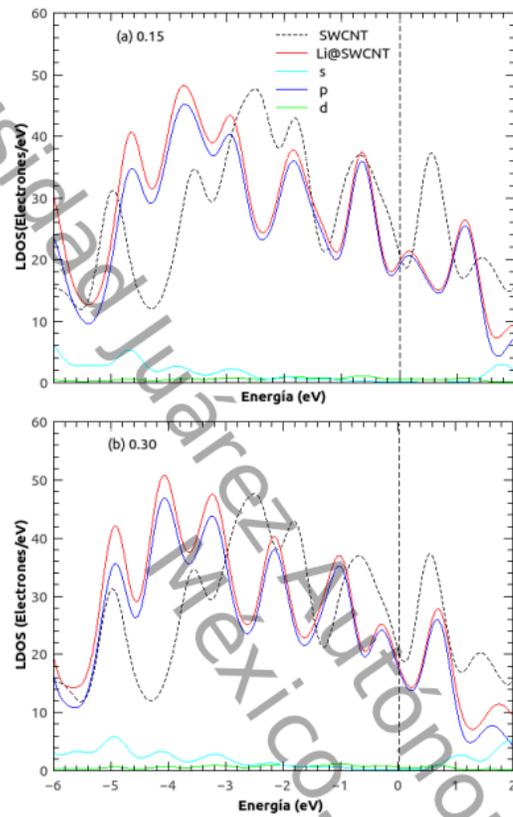


Figura 5.23: LDOS y PDOS del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (8,8) incrementando la concentración de Li.

transferida al SWCNT, lo que induce un ligero desplazamiento hacia la banda de conducción (Fig. 5.22 (b)). Lo anterior es compatible con el análisis poblacional de Mulliken, donde la transferencia de carga es mayor en $x=0.21$.

En $x=0.16$, los estados del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (8,8) experimentan un desplazamiento hacia la banda de valencia, ya que como en los casos previos los orbitales π^* se llenan y por lo tanto el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción (Fig. 5.23 (a)). En $x=0.30$ la carga transfe-

rida aumenta, lo que conduce a que los orbitales π^* continúen llenándose (Fig. 5.23 (b)).

De acuerdo a la PDOS hecho para los distintos complejos, la mayor contribución de los orbitales; en cada uno de los estados cercanos al nivel de Fermi, corresponde al orbital p_z . Por lo tanto estos son los responsables del proceso de adsorción de los átomos de Li.

5.2.6. Densidad electrónica

Los resultados que se muestran a continuación corresponden a la densidad electrónica de los complejos $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8) a diferentes densidades de intercalamiento.

En $x = 0.14$, los átomos de Li interactúan con las paredes del SWCNT mediante enlaces no covalentes (Fig. 5.24 (a)). En $x = 0.22$ los orbitales s de los átomos de Li se traslapan con los orbitales π^* (Fig. 5.24 (b)).

Respecto al complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (6,6), en $x = 0.16$ los átomos de Li se absorben mediante enlaces no covalentes (Fig. 5.24 (c)), cuando $x = 0.21$, el traslape de los orbitales π^* con los orbitales s de los átomos de Li aumenta, dado que la distancia Li-C es menor al promedio, que en este caso es de 2.1 Å. Por lo tanto, la transferencia de carga hacia las paredes del SWCNT disminuye, lo que concuerda con el análisis poblacional de Mulliken, por lo que en este caso no se tiene una interacción π -catión pura (Fig. 5.24 (d)).

En $x = 0.21$, los 24 átomos de Li se adsorben de forma reversible, ya que la transferencia de carga es el mecanismo de adsorción dominante, lo que concuerda con el análisis poblacional de Mulliken, dado que la transferencia de carga en ese punto es máxima (Fig. 5.24 (e)).

Conforme la densidad de intercalamiento aumenta ($x = 0.42$), una porción de los átomos de Li se desplazan hacia las paredes del SWCNT, formando

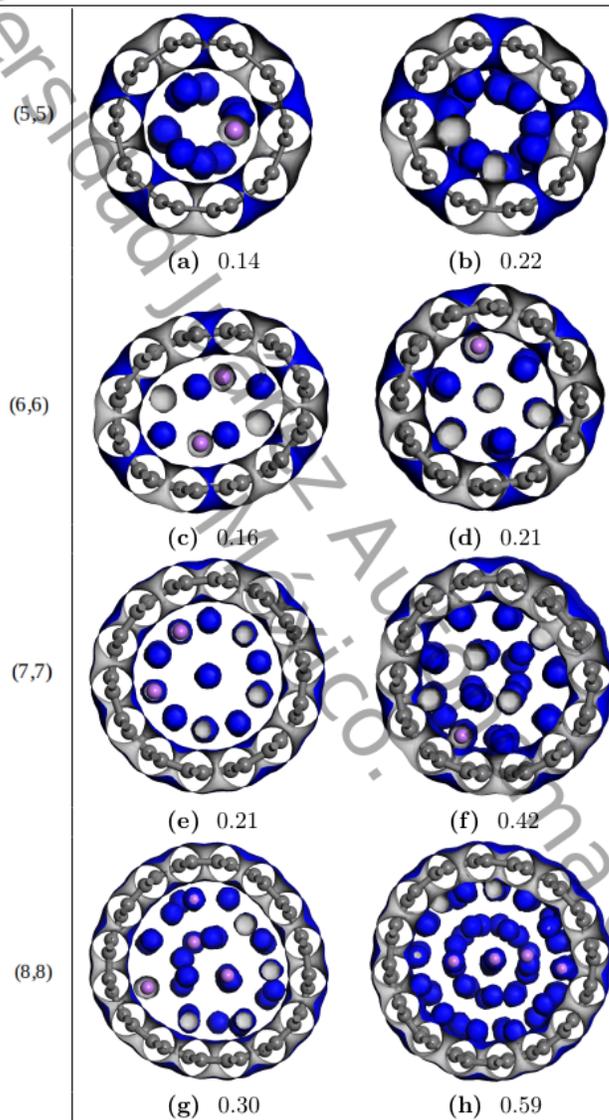


Figura 5.24: Densidad electrónica de $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8) después de optimizaciones geométricas a diferentes valores de x .

de esta manera hibridaciones π^* - s débiles (Fig. 5.24 (f)) puesto que las fuerzas repulsión aumentan también, por otro lado los átomos de Li más alejados, recuperan su carga; lo anterior se refleja claramente en la LDOS, donde los estados previamente ocupados en 0.21 se desocupan en 0.59, por lo que el nivel de Fermi experimenta un corrimiento hacia la derecha (Fig. 5.22 (a) y (b)).

Un comportamiento parecido se observa en el complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (8,8), en particular para $x = 0.30$, se observa que los átomos de Li se no se encuentran unidos a las paredes del SWCNT (Fig. 5.24 (g)), mientras que en $x = 0.59$ algunos orbitales π^* se traslapan con algunos orbitales s . Disminuyendo de esta forma la transferencia de carga (Fig 5.24 (h)).

En resumen se tiene, que en todos los casos se pudo observar la dependencia que existe entre la energía de enlace y transferencia de carga con el tipo de interacción. Para el caso de la adsorción por enlaces π -catión la energía y la transferencia de carga resulta ser mayor que para los casos en los que existen traslapes de orbitales.

5.2.7. Energía de disociación y Δ_2E

Los resultados que se muestran a continuación tienen como objetivo indicar la estabilidad relativa de los nanotubos a diferentes valores de x . Para lo cual se utiliza Δ_2E y E_d . Las cuales como ya ha sido expuesto, surgen de la descomposición reversible de los complejos $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ en $\text{Li}_{m-1}\text{@SWCNT} + \text{Li}$ y $\text{Li}_{m+1}\text{@SWCNT}$ en $\text{Li}_m\text{@SWCNT} + \text{Li}$ respectivamente. Lo que conduce a las siguientes ecuaciones:

$$E_d = E_{\text{Li}_m\text{@SWCNT}} - E_{\text{Li}} - E_{\text{Li}_{m-1}\text{@SWCNT}}$$

$$\Delta_2E = 2E_{\text{Li}_m\text{@SWCNT}} - E_{\text{Li}_{m+1}\text{@SWCNT}} - E_{\text{Li}_{m-1}\text{@SWCNT}}$$

En el complejo (5,5) se tiene un punto de estabilidad relativa cuando $x=0.06$, conforme aumenta la densidad de intercalamiento la estabilidad se pierde, hasta recuperarse nuevamente en $x=0.14, 0.16, 0.25$ y 0.27 . En general de acuerdo a la energía de disociación se observa que a partir de $x=0.06$ el complejo pierde energía conforme se agregan más átomos de Li. Por lo tanto, en $x=0.06$ se tiene la mayor estabilidad del complejo.

Para el caso del complejo (6,6) las curvas E_d y $\Delta_2 E$ oscilan, lo que indica que el complejo pierde y recupera energía al aumentar la densidad de intercalamiento. Las curvas de E_d y $\Delta_2 E$ se aproximan entre sí a partir de $x=0.14$ que es donde los átomos de Li dan inicio a la formación de corazas cilíndricas. Los mínimos formados por E_d y $\Delta_2 E$ se observan en $x=0.6, 0.12, 0.19, 0.21, 0.26, 0.28, 0.31$ y 0.33 . Lo que indica que en esos valores el complejo posee estabilidad relativa. Para el caso particular de $x=0.21$ resulta de interés corroborar que se tiene una estructura estable, ya que es donde obtiene también la máxima adsorción (Fig. 5.25 (b)).

Un comportamiento similar al observado en el complejo (6,6), se aprecia en el nanotubo (7,7), donde inicialmente se logran observar tres patrones muy pronunciados. Sin embargo, estos son producto de una elevada diferencia de energía, dado que los átomos de Li inicialmente experimentan una fuerza de repulsión de tal manera que la diferencia entre la energía de los átomos adsorbidos con los rechazados es grande. Conforme aumenta la densidad de intercalamiento la diferencia de energía entre E_d y $\Delta_2 E$ disminuye. En $x=0.21$ se aprecia un mínimo, lo que indica que la estructura posee estabilidad relativa (Fig. 5.25 (c)). En el complejo (8,8), se observan cuatro mínimos en $x=0.23, 0.3, 0.38, 0.49$ respectivamente (Fig. 5.25 (d)).

Finalmente a diferencia de los resultados obtenidos en los complejos (5,0), (6,0), (7,0) y (8,0), en los complejos analizados en la presente sección, se encuentra que las estructuras donde se obtienen las máximas adsorciones poseen también estabilidad relativa. Sin embargo, al igual que en

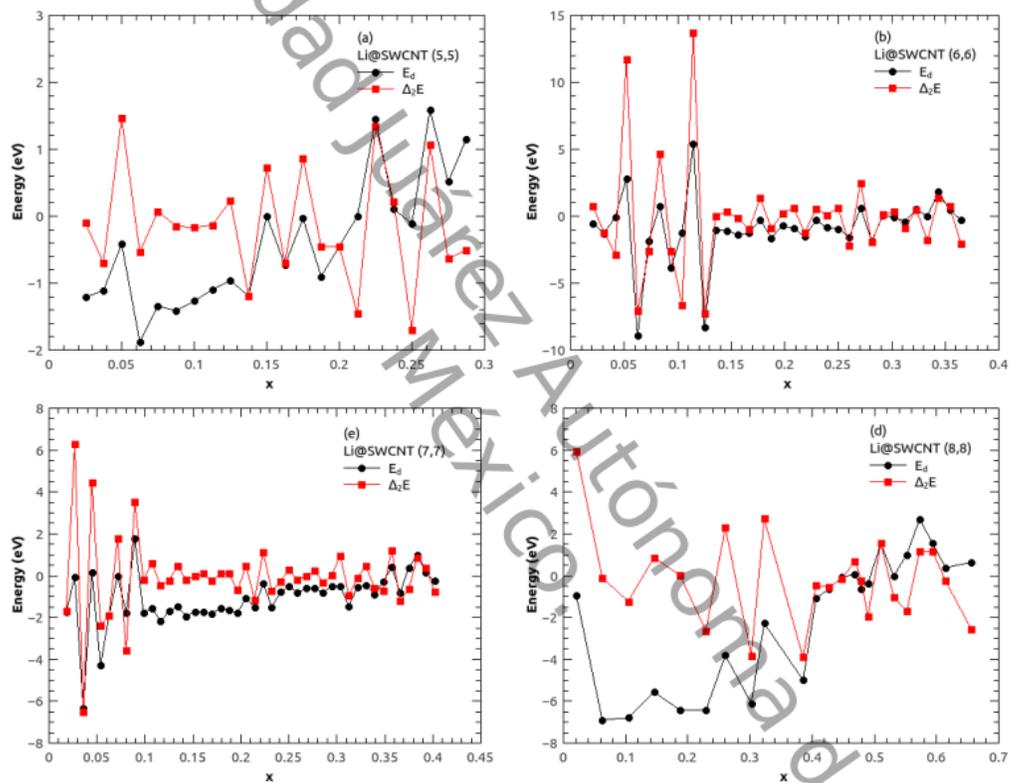


Figura 5.25: E_d and $\Delta_2 E$ como función de la densidad de intercalamiento (x) de Li encapsulado en SWCNTs zigzag (5,5), (6,6), (7,7) y (8,8) respectivamente.

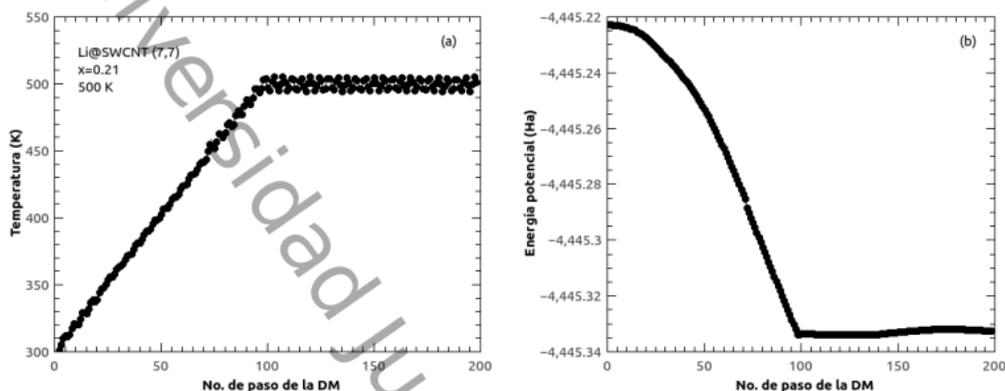


Figura 5.26: Evolución de la energía potencial y temperatura como función del tamaño de pasos del complejo $\text{Li}_m@SWCNT(7,7)$.

los SWCNT zig-zag formas de mayor estabilidad se encuentran donde los átomos de Li forman corazas cilíndricas.

5.3. Dinámica molecular

Los resultados que presentamos en esta sección tienen como finalidad mostrar las posibles direcciones en las cuales se desplazan los átomos de Li en el interior de los SWCNTs (7,7) y (8,8) sujetos a condiciones de frontera periódica, cuando se someten aun tratamiento térmico.

5.3.1. $\text{Li}_m@SWCNT(7,7)$

A continuación se analiza el complejo $\text{Li}_m@SWCNT(7,7)$, cuya temperatura inicial es de 300 K, la cual aumenta hasta llegar a 500 K, donde el sistema se estabiliza, ya que la temperatura se mantiene alrededor de la temperatura máxima (Fi. 5.26 (a)). Como es evidente al suministrar calor la energía del complejo también aumenta. A partir de -4445.33 Ha la energía se mantiene constante (Fi.5. 26 (b)).

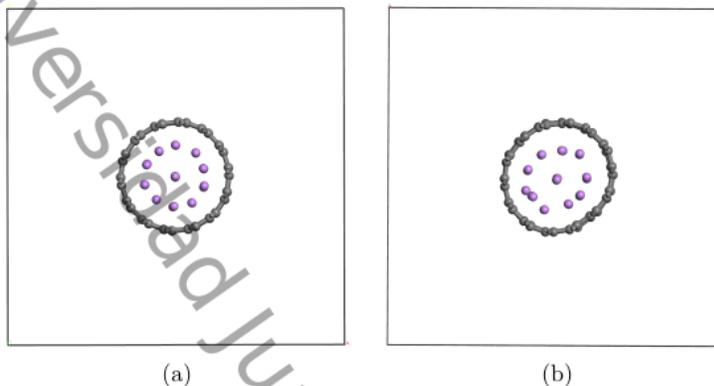


Figura 5.27: Estado del complejo $\text{Li}_m@SWCNT (7,7)$ antes (a) y después del tratamiento térmico (b).

En la Fig. 5.27 (a) se muestra la posición de los átomos de Li a temperatura ambiente, mientras que la Fig. 5.27 (b) corresponde al sistema después del tratamiento térmico. Claramente se puede apreciar que los átomos de Li tienden a conservar la distribución obtenida a temperatura ambiente ya que, prefieren desplazarse sobre el eje del SWCNT, en vez de moverse transversalmente con respecto al mismo de acuerdo con el perfil de energía potencial obtenido (Fig. 5.15 (a)). La estructura del SWCNT no se ve afectada, en virtud de que la distancia de enlace C-C es de 1.42 Å. El desplazamiento promedio de los átomos de Li después del baño térmico fue de 2.9 nm, esto indica una alta movilidad en el interior del SWCNT.

5.3.2. $\text{Li}_m@SWCNT (8,8)$

En el complejo $\text{Li}_m@SWCNT (8,8)$ se observa la misma tendencia que en el caso anterior. Es decir, la temperatura del sistema a lo largo de la simulación oscila alrededor de los 500 K (Fig. 5.28 (a)), mientras que la energía potencial del sistema se mantiene alrededor de -3873.57 Ha (Fig. 5.28 (b)). La distancia promedio que recorren los átomos de Li es de 8 Å.

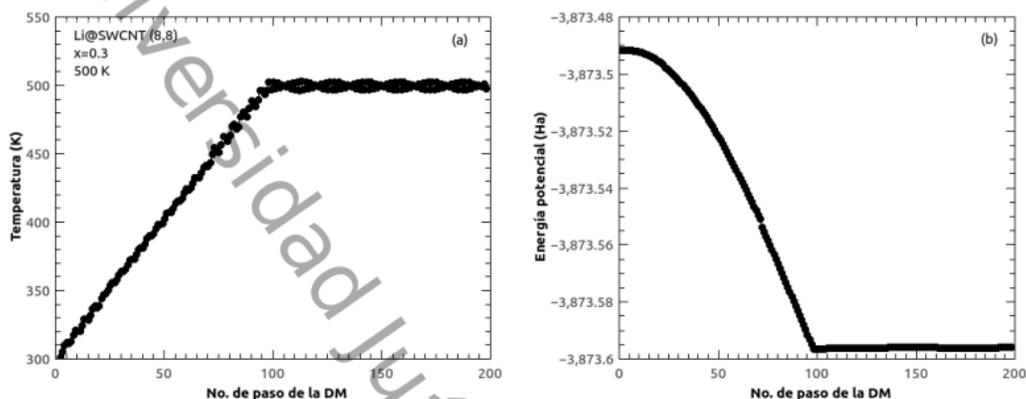


Figura 5.28: Evolución de la energía potencial y temperatura como función del tamaño de pasos del Li_m@SWCNT (8,8).

Comparado con la distancia promedio anterior se tiene, que la movilidad es más favorable para el caso anterior; esto puede deberse a que a mayor densidad de intercalamiento se induce un aumento en el coeficientes de fricción ; otro factor que favorece a la reducción en la movilidad es el aumento en el número de orbitales π , con lo cual también aumenta la interacción de los átomos de Li con las paredes del SWCNT . La hipótesis anterior se refuerza al comparar las velocidades promedio asociadas a los átomos de Li. En el complejo (7,7) se registra una velocidad de 0.05 Borh/atu ($1 \text{ atu} = 1.03275 \times 10^{-15} \text{ s}$); mientras que en el nanotubo (8,8) se tiene 0.04 Borh/atu. Esto es consistente, con los coeficientes de difusión, para el Li@SWCNT (7,7) este tiene un valor de $1.27 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, mientras que para el caso del complejo Li@SWCNT (8,8) el coeficiente de fricción obtenido es de $8.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

En la Fig. 5.29 (a) se muestra el sistema a temperatura ambiente, mientras que en la Fig. 5.29 (b) corresponde al sistema después del tratamiento térmico. Al igual que en el complejo Li_m@SWCNT (7,7) los átomos se desplazan a lo largo del eje, ya que, la barrera de energía potencial de las

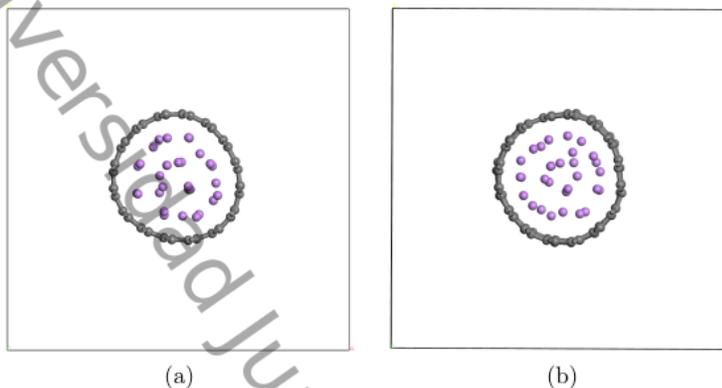


Figura 5.29: Estado del complejo $\text{Li}_m\text{@SWCNT}$ (8,8) antes (a) y después del baño térmico (b).

paredes del nanotubo es muy alta, lo que impide un recorrido transversal.

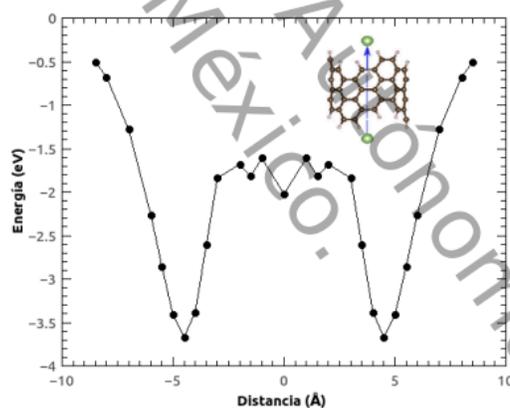


Figura 5.30: Energía potencial de un átomo de Li desplazándose a lo largo del eje de un nanotubo.

Lo anterior es consistente con la gráfica mostrada en la Fig. 5.30, la cual describe a un átomo de Li desplazándose a lo largo del eje de un nanotubo cuyo longitud es de 7 \AA , donde el centro del nanotubo se encuentra situado en cero. Claramente se observa que la energía en el interior es de atracción, lo que facilita el movimiento paralelo al eje. Estos resultados ya han sido

Batería	AN (mAhg ⁻¹)	CA (mAhg ⁻¹)	AN+CA (mAhg ⁻¹)	Voltaje (V)
LIB	LiC ₆	LiN _{1/3} Co _{1/3} MN _{1/3} O ₂	159	3.6
	339			
LIB	Li _{1.4} Si	LiCoO ₂	133	3.3
	2011			
LIB	LiC ₆	LiCoO ₂	100	3.7
	339			
KIB	KC ₆	KCoO ₂	81	3.7
	241			
NIB	NaC ₆	NaCoO ₂	89	3.5
	282			
Li-S	LiC ₆	Li ₂ S	282	2
	339			
Li-Se	LiC ₆	Li ₂ Se	226	2
	339			

Tabla 5.1: Estimación teórica de la capacidad de almacenamiento de varios sistemas de baterías.

reportado en iones de Li por Meunier *et. al.* [61].

5.4. Descarga característica

Ali Eftekhari [64] muestra los parámetros eléctricos de distintas baterías entre ellas las baterías de ion litio (LIB) las cuales están constituidas por capas de grafeno intercaladas con Li cuya capacidad es de 339 mAhg⁻¹ con un valor de $x = 0.16$, cuyo voltaje de descarga es de 3.6 V (Tabla 5.1).

La siguiente ecuación ayuda a determinar la capacidad teórica (mAhg⁻¹):

$$\text{Capacidad} = \frac{zF}{M}$$

Donde z es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday cuyo valor es de $F = 26800$ mAh/mol y M corresponde a la masa molecular en (g/mol). Con la ecuación anterior se obtiene capacidad de almacenamiento del complejo Li@SWCNT (7,7) el cual tiene un valor

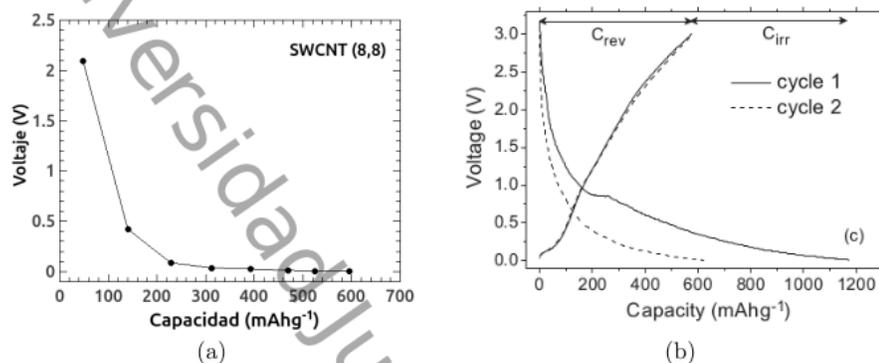


Figura 5.31: Curva de descarga; (a) Teórica (b) Experimental [62].

de 425 mAhg^{-1} en $x = 0.21$. En los trabajos experimentales desarrollados por Gao *et. al.* [10] reportan una capacidad de almacenamiento de 450 mAhg^{-1} en $x=0.2$. Al comparar las capacidades de almacenamiento teórica y experimental obtenemos un error relativo de 5 %.

La gráfica 5.31 (a) muestra la descarga del complejo Li@SWCNT (8,8), donde el voltaje y la capacidad de almacenamiento que éste ofrece en $x = 0.3$ es de 2.1 V y 574 mAhg^{-1} respectivamente. En el mismo trabajo Gao *et. al.* señalan una capacidad de 600 mAhg^{-1} en $x = 0.27$, el error relativo al comparar las capacidades de almacenamiento en este caso es de 0.04 %. La Fig. 5.31 (b) muestra los resultados experimentales realizados por Wang *et. al.* [62] relacionado con la descarga del complejo Li@SWCNT de forma reversible (líneas punteadas) e irreversible (líneas sólidas) utilizando el modo galvanostático de 0 a 3 V, siendo de interés el caso reversible. Al comparar las curvas de descarga mostradas en la Fig. 5.31 (a) con (b) se encuentra una clara consistencia entre los resultados experimentales con los valores teóricos obtenidos, ya que se observa que la curva decae en valores cercanos a 600 mAhg^{-1} , mientras que el voltaje necesario para extraer a los iones de Li del canal interno del SWCNT que reportan en el mismo trabajo es de 2.25 V. En otro trabajo experimental

realizado por Jia-Xin Li *et. al.* [65] obtienen un voltaje igual a 2.1 V.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 6

Conclusiones

A partir de todo el trabajo presentado en esta tesis, se tienen las siguientes conclusiones:

- La inserción de Li induce un aumento en el diámetro de los SWCNTs, para el caso del SWCNT más pequeño las zonas de optima adsorción se propician sobre el eje. Para nanotubos de mayor radio los puntos de equilibrio se sitúan fuera del eje. Induciendo de esta manera deformaciones en el SWCNT.
- Mediante el análisis de E_B , se encuentra que de los SWCNTs estudiados los (6,6), (7,7) y (8,8) superan el límite teórico del grafeno ($x=0.16$), con las siguientes densidades de intercalamiento: 0.21, 0.21 y 0.30 respectivamente.
- En los complejos (7,7) y (8,8) se obtiene una energía de enlace de 1.26 V.
- La relación Li/C posee una mayor dependencia del diámetro del SWCNT que de la longitud, ya que los nanotubos zig-zag poseen mayor longitud, pero una relación Li/C menor a la obtenida en los nanotubos armchair.
- Los valores mínimos relativos de E_d y $\Delta_2 E$ en los complejos con nanotubos armchair coincide con los E_B mínimos, esto nos indica que

las estructuras tienen estabilidad en esa energía, mientras que para el caso de los SWCNTs zig-zag no se encontró esta coincidencia. Relacionando lo anterior con la parte estructural encontramos que las estructuras con estabilidad relativa son aquellas en las que los átomos de Li forman una estructura cilíndrica con una cadena lineal sobre el eje.

- Los resultados obtenidos del análisis poblacional de Mulliken nos muestran que existe una dependencia entre la transferencia de carga con la densidad de intercalamiento. En los nanotubos Zig-Zag se observa un máximo en la transferencia de carga de los átomos de Li hacia los orbitales π^* del SWCNT, en los nanotubos armchair existen dos máximos producidos por las múltiples corazas de Li. De acuerdo a lo anterior el litio siempre preserva una carga positiva.
- Al aumentar x el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción, eso significa que como consecuencia de la transferencia de carga los orbitales π^* se van llenando.
- Los resultados obtenidos de la densidad electrónica nos permiten visualizar los valores de x para los cuales los átomos de Li se adsorben mediante interacción π -catión, también se pueden observar que en algunos casos los orbitales de los átomos de Li se traslapan con los orbitales π^* de los átomos de carbono. Lo anterior lo resumimos en la Tabla 5.1, la cual contiene densidad máxima de intercalamiento de cada SWCNT, así como el tipo de interacción.
- De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis de dinámica molecular, encontramos que los átomos de litio se desplazan longitudinalmente. Finalmente otro factor que contribuye a la difusión es la cantidad de átomos presentes en la difusión, ya que es necesario que haya una cantidad mínima que induzca un efecto pantalla para que los átomos no sean expulsados.

SWCNT	x_0	Interacción
(5,0)	0.08	π -cación
(6,0)	0.06	π -cación
(7,0)	0.07	π -cación
(8,0)	0.15	traslape
(5,5)	0.14	π -cación
(6,6)	0.21	traslape
(7,7)	0.21	π -cación
(8,8)	0.30	π -cación

Tabla 6.1: Tipo de interacción Li-SWCNT

Apéndice A

Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

La E_X^{PBE} está determinada por el conjunto de Ecs. A.2-A.5 las cuales son integradas en la Ec. A.1

$$E_X^{PBE} = \int dr^3 \rho \epsilon_X^{inif}(\rho) F_X(s) \quad (\text{Ec. A.1})$$

donde

$$\epsilon_X^{inif}(\rho) = \frac{-3k_F}{4\pi} \quad (\text{Ec. A.2})$$

$$k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{Ec. A.3})$$

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2k_F \rho} \quad (\text{Ec. A.4})$$

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (\text{Ec. A.5})$$

$\kappa = 0.804$, $\mu = 0.21951$.

La E_C^{PBE} también se determina por un conjunto de Ecs. A.7-A.14 las cuales son integradas en la Ec. A.6. Cabe señalar que tanto en E_C^{PBE} como en E_X^{PBE} existe una dependencia de $\nabla \rho$.

$$E_C^{PBE} = \int dr^3 \rho [\epsilon_C(r_s, \xi) + H^{PBE}(r_s, \xi, t)] \quad (\text{Ec. A.6})$$

donde

$$r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3} \quad (\text{Ec. A.7})$$

El parámetro de polarización está dado por la Ec. A.9:

$$\xi = \frac{\rho \uparrow - \rho \downarrow}{\rho} \quad (\text{Ec. A.8})$$

$$\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow \quad (\text{Ec. A.9})$$

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\phi\rho} \quad (\text{Ec. A.10})$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3} \right] \quad (\text{Ec. A.11})$$

$$k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. A.12})$$

$$H^{PBE} = \gamma\phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \quad (\text{Ec. A.13})$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-\epsilon_C^{unif}/\gamma\phi^3} - 1} \quad (\text{Ec. A.14})$$

y $\gamma = 0.031091$, $\beta = 0.066725$.

Apéndice B

Termóstato estándar de Nólse-Hoover

El termostato estándar de Nólse-Hoover [50] es formulado basado en la idea de un reservorio térmico que controla la temperatura del sistema. Considerando que el sistema tiene un volumen fijo V . El termostato de Nólse-Hoover introduce un grado de libertad adicional s que relaciona al reservorio térmico con el sistema físico como una extensión del sistema. La interacción entre los sistemas físico y externo están expresados vía la escala de las velocidades de las partículas.

$$\mathbf{v}_i = s\dot{\mathbf{r}}_i \quad (\text{Ec. B.1})$$

donde $\dot{\mathbf{r}} = d\mathbf{r}/d\tau$ y τ es el tiempo virtual en sistema extendido. La relación entre el tiempo real t y el tiempo virtual τ es

$$dt = s d\tau \quad (\text{Ec. B.2})$$

La función de Halmilton para un sistema puede ser expresado de la siguiente forma [52, 53]:

$$H^{NVT} = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi} | \dot{\Psi} \rangle + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + E^{KS}[\Psi_i, R_I] + \sum_{l=2}^L \frac{1}{2} Q_l^e \dot{\eta}_l^2$$

$$+ \sum_2^L \frac{\eta_l}{\beta_e} + 2T_e^0 \eta_1 + \sum_{k=1}^K \frac{1}{2} Q_k^n \dot{\xi}_k^2 + \sum_{k=2}^K k_B T \xi_k + g k_B T \xi_1 \quad (\text{Ec. B.3})$$

donde $\sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2$ es la energía cinética de los núcleos, $\sum_{k=1}^K \frac{1}{2} Q_k^n \dot{\xi}_k^2$ y $\sum_{k=2}^K k_B T \xi_k + g k_B T \xi_1$ corresponden a la energía cinética y potencial del sistema externo asociados a los núcleos. Mientras que los términos $\sum_i \mu \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle$ y $H^{KS}[\phi_i, R_I]$ están asociados a la energía cinética y potencial de los electrones.

Basado en las ecuaciones de movimiento del Hamiltoniano, la relación de escala del momento entre t y τ son

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (\text{Ec. B.4})$$

$$\mathbf{p}_i = s M_I \dot{\mathbf{R}}_I$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = s M_I \ddot{\mathbf{R}}_I + \dot{s} M_I \dot{\mathbf{R}}_I$$

$$\xi_1 = \ln |s| \Rightarrow \dot{\xi}_1 = \frac{\dot{s}}{s}$$

Con la Ec. B.3 y las relaciones B.4 se obtiene la siguiente ecuación

$$M_I \ddot{\mathbf{R}} = -\nabla_I E^{KS} - M_I \dot{\xi}_1 \dot{\mathbf{R}}_I \quad (\text{Ec. B.5})$$

Sustituyendo $\dot{R} = \frac{\mathbf{p}_i}{s M_I}$ en H^{NVT} se podría usar nuevamente la Ec. B.3 para la variable ξ_1

$$H^{NVT} = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi} | \dot{\Psi} \rangle + \sum_I \frac{\mathbf{p}_i^2}{2 M_I s_1^2} + E^{KS}[\Psi_i, R_I] + \sum_{l=2}^L \frac{1}{2} Q_l^e \dot{\eta}_l^2$$

$$+ \sum_2^L \frac{\eta_l}{\beta_e} + 2T_e^0 \eta_1 + \sum_{k=1}^K \frac{1}{2} Q_k^n \dot{\xi}_k^2 + \sum_{k=2}^K k_B T \xi_k + g k_B T \xi_1$$

$$\dot{p}_{\xi_1} = - \frac{\partial H}{\partial \xi_1}$$

El término siguiente se puede reescribir de la siguiente forma para poder derivar con respecto a ξ_1

$$\sum_I \frac{\mathbf{p}_I^2}{2M_I s_1^2} = \sum_I \frac{\mathbf{p}_I^2 e^{-2 \ln |s_1|}}{2M_I}$$

$$p_{\xi_1} = s_2 Q_1^n \dot{\xi}_1 \Rightarrow \dot{p}_{\xi_1} = \dot{s}_2 Q_1^n \dot{\xi}_1 + s_2 Q_1^n \ddot{\xi}_1$$

$$\dot{\xi}_2 = \frac{\dot{s}_2}{s_2}$$

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores se obtiene la siguiente ecuación:

$$Q_1^n \ddot{\xi}_1 = \left[\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - k_B T \right] - Q_1^n \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2 \quad (\text{Ec. B.6})$$

la ecuación de movimiento para ξ_k se obtiene de forma análoga a los casos anteriores. Es decir, se recurre a la ecuación de Hamilton

$$\dot{p}_{\xi_k} = - \frac{\partial H}{\partial \xi_k}$$

en este caso

$$p_{\xi_k} = s_3 Q_k^n \dot{\xi}_k \Rightarrow \dot{p}_{\xi_k} = \dot{s}_k Q_k^n \dot{\xi}_k + s_k Q_k^n \ddot{\xi}_k$$

$$\xi_{k+1} = \ln |s_k| \Rightarrow \dot{\xi}_{k+1} = \frac{\dot{s}_k}{s_k}$$

con las relaciones de recurrencias anteriores se obtiene la siguiente ecuación

$$Q_k^n \ddot{\xi}_k = \left[Q_{k-1}^n \dot{\xi}_{k-1}^2 - k_B T \right] - Q_k^n \dot{\xi}_k \dot{\xi}_{k+1} (1 - \delta_{kK}) \quad (\text{Ec. B.7})$$

donde $k = 1, 2, 3, \dots, K$. Las Ecs. B.5-B.7 constituyen las ecuaciones de movimiento para los núcleos; de H^{NVT} también se obtienen las ecuaciones de movimiento para los electrones. La primera ecuación de movimiento para Ψ_i se obtiene recurriendo a las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{p}_{\Psi_i} = -\frac{\partial H}{\partial \Psi_i}$$

$$p_{\phi_i} = \mu \lambda_1 \dot{\Psi}_i \Rightarrow \dot{p}_{\Psi_i} = \mu \dot{\lambda}_1 \dot{\Psi}_i + \mu \lambda_1 \ddot{\Psi}_i$$

$$\eta_1 = \ln |\lambda_1| \Rightarrow \dot{\eta}_1 = \frac{\dot{\lambda}_1}{\lambda_1}$$

Con la relaciones anteriores se obtiene

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -E^{KS} \Psi_i + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \Psi_j - \mu \dot{\eta}_1 \dot{\Psi}_i \quad (\text{Ec. B.8})$$

Las ecuaciones de movimiento para η_1 se obtienen nuevamente con las ecuaciones de Hamilton y con la relaciones siguientes

$$\dot{p}_{\eta_1} = -\frac{\partial H}{\partial \eta_1}; \quad p_{\Psi_i} = \mu \lambda_1 \dot{\Psi}_i; \quad p_{\Psi_i^*} = \mu \lambda_1 \dot{\Psi}_i^*$$

Con las relaciones para p_{Ψ_i} y $p_{\Psi_i^*}$ el término

$$\sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle = \sum_i \frac{p_{\Psi_i} p_{\Psi_i^*}}{\mu \lambda_1^2} = \sum_i \frac{p_{\Psi_i} p_{\Psi_i^*} e^{-2 \ln |\lambda_1|}}{\mu}$$

de esta forma se puede derivar con respecto a η_1 . Por último como en los casos anteriores se proponemos

$$\dot{p}_{\eta_1} = Q_1^e \lambda_1 \dot{\eta}_1 \Rightarrow \ddot{p}_{\eta_1} = Q_1^e \dot{\lambda}_1 \dot{\eta}_1 + Q_1^e \lambda_1 \ddot{\eta}_1$$

con lo cual se obtiene la siguiente ecuación

$$Q_1^e \ddot{\eta}_1 = 2 \left[\sum_i \mu \langle \dot{\Psi} | \dot{\Psi} \rangle - T_e^0 \right] - Q_1^e \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2 \quad (\text{Ec. B.9})$$

con el mismo razonamiento se obtiene la siguiente ecuación para η_l

$$Q_l^e \ddot{\eta}_l = \left[Q_{l-1}^e \dot{\eta}_{l-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_l^e \dot{\eta}_l \dot{\eta}_{l+1} (1 - \delta_{lL}) \quad (\text{Ec. B.10})$$

donde $l = 1, 2, 3, \dots, L$

Bibliografia

- [1] ⁸ T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi, Y. Murakami, M. Ata, H. Kaitaura, Y. Achiba, Y. Iwasa, Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes, *Nature Materials* 2 (10) (2003) 683–688. doi:10.1038/nmat976.
- [2] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.
- [3] M. Buttner, L. Xiao, L. Mandeltort, S. Edington, J.K. Johnson, J.T. Yates, Enhancement of adsorption inside single-walled carbon nanotubes: Li doping effect on n-heptane Van Der Waals bonding, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (12) (2009) 4829–4838. doi:10.1021/jp810139q.
- [4] ¹² P.A. Denis, Improving the chemical reactivity of single-wall carbon nanotubes with lithium doping, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (41) (2011) 20282–20288. doi:10.1021/jp2075397.
- [5] ⁹ A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, A.K. Stubos, G.E. Froudakis, Why li doping in mofs enhances h2 storage capacity? a multi-scale theoretical study, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (18) (2008) 7290–7294. doi:10.1021/jp7102098.
- [6] ¹⁶ J.M. Schnorr, T.M. Swager, Emerging applications of carbon nanotubes, *Chemistry of Materials* 23 (3) (2011) 646–657. doi:10.1021/cm102406h.

- [7] F.F. Contreras-Torres, Oscar Amelines-Sarria, A.F. Jalbout, E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, Interactions between cation-encapsulated single-walled carbon nanotubes $M + @SWNT$ ($M + = H, Li, Na$) and nucleophiles, *Computational Materials Science* 44 (2) (2008) 240–246. doi:10.1016/j.commatsci.2008.03.031.
- [8] X. Yang, J. Ni, Metal-semiconductor and semiconductor-semiconductor transitions in carbon nanotubes induced by intercalating alkali atoms, *Physical review B* 71 (2005) 1654381-1654385. doi:10.1103/PhysRevB.71.165438.
- [9] E.Y. Matsubara, C.A. Luengo, J.M. Rosolen, Lithium-doped endohedral single-walled carbon nanotubes can arise during tube growth, *Chemical Physics Letters* 590 (2013) 175–179. doi:10.1016/j.cplett.2013.10.077.
- [10] B. Gao, A. Kleinhammes, X.P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou, Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium, *Chemical Physics Letters*, 307 (3-4) (1999) 153–157. doi:10.1016/S0009-2614(99)00486-8.
- [11] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Advanced Material*, 10 (10) (1998) 725–763. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
- [12] B. Gao, C. Bower, J.D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X.P. Tang, L.E. McNeil, Y. Wu, O. Zhou, Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 327 (2000) 69–75. doi:10.1016/j.materresbull.2008.05.003.
- [13] S. Kawasaki, Y. Iwai, M. Hirose, Electrochemical lithium ion storage property of C 60 encapsulated single-walled car-

- bon nanotubes, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 415–417. doi:10.1016/j.materresbull.2008.05.003.
- [14] S. Fagan, S. Guerini, J.M. Filho, V. Lemos, Lithium intercalation into single-wall carbon nanotube bundles, *Microelectronics Journal*, 36 (3–6) (2005) 499–501. doi:10.1016/j.mejo.2005.02.059.
- [15] ¹³ J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu, First-principles study of Li-intercalated carbon nanotube ropes, *Physical Review Letters*, 85 (8) (2000) 1706–1709. doi:10.1103/PhysRevLett.85.1706.
- [16] M. Zhao, Y. Xia, X. Liu, Z. Tan, B. Huang, F. Li, Y. Ji, Diffusion and condensation of lithium atoms in single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, 71 (16) (2005) 165413–165419. doi:10.1103/PhysRevB.71.165413.
- [17] A. Udomvech, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, First principles study of Li and Li⁺ adsorbed on carbon nanotube: Variation of tubule diameter and length, *Chemical Physics Letters*, 71 (1–3) (2005) 161–166. doi:10.1016/j.cplett.2005.02.084.
- [18] R. Chang, *Química*, McGraw-Hill, 2010, pp. 1026.
- [19] Chemistry Steps, 2019. Fuente electrónica (en línea): <https://www.chemistrysteps.com/category/structure-and-bonding/>.
- [20] R. Tabar, *Computational Physics of Carbon Nanotubes*, Cambridge University Press, 2008, pp. 23.
- [21] S. V. Rotkin, S. Subramoney, *Applied Physics of Carbon Nanotubes*, Springer, 2005, pp. 45.
- [22] C. I. Santana Méndez, *Funcionalización de nanotubos de carbono para aplicaciones médicas*, 2013, pp. 25.

- [23] M. Terrones, Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International Materials Reviews*, 2004. 49(6): p. 325- 377. 10.1179/174328004X5655
- [24] Castillo, John and Novoa, Leidy and Martínez, Fernando and Rivero, Patricia, Carbon nanotubes-chitosan in HOS and THP-1 cells, *Revista de la Universidad Industrial de Santander. Salud*, 43 (1) (2011) 21-26. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133
- [25] Y. Gogotsi, *Carbon Nanomaterials*, Taylor and Francis Group, 2006, pp. 51.
- [26] A. Hirsch, Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Minireview*, 41 (2002) 1853-1859. doi:10.1002/1521-3773(20020603)41:11;1853::AID-ANIE1853;3.0.CO;2-N.
- [27] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent equations including Exchange and Correlation effects, *Physical Review A*, 140 (4A) (1965) 1133-1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [28] A. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press, 2004, pp. 204-209.
- [29] R. G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, 1994, pp. 142-168.
- [30] B. Delley, From molecules to solids with the dmol3 approach, *The Journal of Chemical Physics*, 113 (18) (2000) 7756-7764. doi:10.1063/1.1316015.
- [31] J.A. Díaz Celaya, *Estudio del sistema Aluminio-Silicio líquido y amorfo*, 2012, pp. 28.
- [32] J.C. Slater, Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. *Adv. Quantum Chem.* 6 (1972) 1-92. doi:10.1016/S0065-3276(08)60541-9.

- [33] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77 (18) (1996) 3865-3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [34] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Physical Review B*, 54 (23) (1996) 16533-16539. doi:10.1103/PhysRevB.54.16533.
- [35] Christian Solis Calero, Estudio dft de la reactividad sobre superficies aminofosfolípídicas. mecanismos de reacciones relacionadas con la generación de productos de glicación avanzada (ages), 2013, pp. 69.
- [36] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry theories and Models*, John Wiley and Sons Ltd, 2004, pp. 41.
- [37] W. Koh, J.I. Choi, E. Jeong, S.G. Lee, S.S. Jang, Li adsorption on a FullereneSingle wall carbon nanotube hybrid system: Density functional theory approach, *Current Applied Physics*, 14 (12) (2014) 1748-1754 doi:10.1016/j.cap.2014.09.031.
- [38] N.M. Umrán, V. Bala, K. Seema, R. Kumar, Structural and electronic properties of endohedral doped SWCNTs: A DFT study, *Physica E*, 65 (2015) 68–76. doi:10.1016/j.physe.2014.08.009.
- [39] S. Dhiman, R. Kumar, K. Dharamvir, Study of Structural and Electronic Properties of Doped Arm Chair Single-Walled Carbon Nanotubes, *Materials Today: Proceedings*, 3 (6) (2016) 1820–1827. doi:10.1016/j.matpr.2016.04.080.
- [40] T. Kar, J. Pattanayak, S. Scheiner, Insertion of Lithium Ions into Carbon Nanotubes: An ab Initio Study, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 10397-10403. doi:10.1021/jp011698l.

- [41] M.K. Aydinol, A.F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, J. Joannopoulos, Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides, *Physical Review B*, 56 (3) (1997) 1354–1365. doi:10.1103/PhysRevB.56.1354.
- [42] M. Laura Urquiza, M. Otero, G.L. Luque, D. Barraco, E.P.M. Leiva, First-Principles studies of silicon underpotential deposition on defective graphene and its relevance for lithium-ion battery materials, *Electrochimica Acta*, 206 (2016) 92–101. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.001.
- [43] P.L. Rodríguez-Kessler, E. Florez, J.L. Cabellos, G. Merino, Structural evolution of the rhodium-doped silver clusters $\text{Ag}_n \text{Rh}$ ($n \leq 15$) and their reactivity toward NO, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 19420–19427. doi:10.1021/acs.jpcc.7b05048.
- [44] Z. Shuai, J. Hua-Long, W. Ping, L. Cheng, L. Gen-Quan, Z. Ping, Structures, stabilities, and electronic properties of F-doped Si_n ($n = 1 \sim 12$) clusters: Density functional theory investigation, *Chin. Phys. B*, 22 (2013) 1236011–1236018. doi:10.1088/1674-1056/22/12/123601.
- [45] Z. Shuai, W. Ai-Hua, G. Zhen-Hai, L. Cheng, L. Gen-Quan, First principles study of geometries, stabilities and electronic properties of $\text{Ca}_2 \text{Si}_n$ ($n = 1-11$) clusters, *Theor. Phys.* 61 (2014) 106–114. doi:10.1088/0253-6102/61/1/17/pdf.
- [46] C. Dong-Dong, K. Xiao-Yu, Z. Ya-Ru, S. Peng, Li Yan-Fang, Geometries, stabilities, and electronic properties of Be-doped gold clusters: a density functional theory study, *Chin. Phys. B*, 20 (2011) 0636011–0636017. doi:10.1088/1674-1056/20/6/063601.

- [47] V. Harik, Trends in nanoscale mechanics: mechanics of Carbon Nanotubes, graphene, nanocomposites and molecular dynamics, Springer, 2014, pp. 115-120.
- [48] R. Windiks, B. Delley, Massive thermostating in isothermal density functional molecular dynamics simulation, Journal Of Chemical Physics, 119 (5) (2003) 2481-2487. doi:10.1063/1.1586913.
- [49] DMol3, Users guide, release 3.2.; Accelrys Software Inc.: San Diego, CA, USA, 2005.
- [50] S. Nosé, An extension of the canonical ensemble molecular dynamics method, Molecular Physics, 57 (1986) 187-191. doi:10.1080/00268978600100141.
- [51] W.G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, Physical Review A, 31 (3) (1985) 1695-1697. doi:10.1103/PhysRevA.31.1695.
- [52] D. Marx, J. Hutter, AB initio molecular dynamics: basic theory and advanced, Cambridge University Press, 2009, pp. 178-183.
- [53] M. E. Tuckerman, Statistical mechanics: theory and molecular simulation, Oxford University Press, 2009, pp. 187-199.
- [54] C. Kittel, solid state physics, Wiley, 2004, pp. 111-112.
- [55] H. E. Hall, Física del estado sólido, Limusa, 1974, pp. 94-98.
- [56] K. Nakada, A. Ishii, Dft calculation for adatom adsorption on graphene, 2011, pp. 4.
- [57] R.S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions, The Journal of Chemical Physics, 23 (15) (1955) 1833-1840. doi:10.1063/1.1740588.

- [58] Y. Waseda, Novel application of anomalous (Resonance) X-ray scattering for structural characterization of disordered materials, Springer-Verlag, 1984, pp. 4-120.
- [59] An Online Book, 2018. Fuente electrónica (en línea): <http://www.globalsino.com/EM/>.
- [60] Y. Miyamoto, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Louie, Ionic Cohesion and electron doping of thin carbon tubules with alkali atoms, *Physical Review Letters*, 74 (15) (1995) 2993-2996. doi:10.1103/PhysRevLett.74.2993.
- [61] V. Meunier, J. Kephart, C. Roland, J. Bernholc, Ab Initio Investigations of Lithium Diffusion in Carbon Nanotube Systems, *Physical Review Letters*, 88 (2002) 0755061-0755064. doi:10.1103/PhysRevLett.88.075506.
- [62] X.X. Wang, J. N. Wang, H. Chang, Y.F. Zhang, Preparation of short carbon nanotubes and application as an electrode material in Li-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 17 (2007) 3613-3618. doi:10.1002/adfm.200700319.
- [63] N. Bendiab, E. Anglaret, J.L. Bantignies, A. Zahab, J.L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis, and S. Lefrant, Stoichiometry dependence of the Raman spectrum of alkali-doped single-wall carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, 64 (2001) 2454241-2454246. doi:10.1103/PhysRevB.64.245424.
- [64] A. Eftekhari, On the theoretical capacity/energy of lithium batteries and their counterparts, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7 (4) (2019) 3684-3687. doi:10.1021/acssuschemeng.7b04330.
- [65] J.X. Li, Y. Zhao, L.H. Guan, Lithium storage in single-walled carbon nanotubes, *Electrochemistry Communications*, 12 (4) (2010) 592-595. doi:10.1016/j.elecom.2010.02.007.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MECANICAS Y ELECTRONICAS DE SISTEMAS NANOMETRICOS ENDOHEDRENALES.

ORIGINALITY REPORT

9%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	www.tdx.cat Internet	331 words — 2%
2	tesis.ipn.mx Internet	319 words — 2%
3	repositorio.ucv.edu.pe Internet	258 words — 1%
4	repositoriodigital.uns.edu.ar Internet	146 words — 1%
5	riaa.uaem.mx:8080 Internet	107 words — 1%
6	ri.ujat.mx Internet	84 words — < 1%
7	hdl.handle.net Internet	47 words — < 1%
8	hal.archives-ouvertes.fr Internet	44 words — < 1%

9	Bo Xiao, Qingchun Yuan. "Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage", Particuology, 2009 Crossref	35 words — < 1%
10	es.unionpedia.org Internet	28 words — < 1%
11	www.tendencias21.net Internet	28 words — < 1%
12	onlinelibrary.wiley.com Internet	22 words — < 1%
13	prh.hec.gov.pk Internet	22 words — < 1%
14	reacmol.uib.es Internet	22 words — < 1%
15	www.coursehero.com Internet	22 words — < 1%
16	F.A. Zubieta-López, J.A. Díaz-Celaya, Srinivas Godavarthi, R. Falconi et al. "Li containing endohedral SWCNT: DFT study of the structural and electronic properties", Diamond and Related Materials, 2020 Crossref	20 words — < 1%
17	docplayer.es Internet	18 words — < 1%
18	www.redalyc.org Internet	18 words — < 1%
19	pfwww.kek.jp Internet	16 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES ON

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES OFF

EXCLUDE MATCHES < 15 WORDS