





#### CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

#### TÍTULO DE LA TESIS ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta: VÍCTOR MANUEL RUÍZ MARTINEZ ENRIQUE CASTILLO ZARAGOZA

ASESOR: DR. FRANCISCO ESPINOSA MAGAÑA

CHIHUAHUA, CHIH.

SEPTIEMBRE, 2014

#### RESUMEN

En este trabajo se caracterizaron nanotubos de carbono comerciales con quiralidad (6,5) y (7,6). En este proceso se dirspersó la muestra de carbono en un medio acuoso (alcohol isopropílico) por medio de ultrasonido, posteriormente fue analizado en los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión, donde se pudieron observar las posiciones atómicas correspondientes, apoyados posteriormente del software Gatan Digital Micrograph. Se estudió la quiralidad de los nanotubos de carbono, empleando algunos softwares como son Materials Studio 5.0 Modeling and Simulation Solutions for Chemicals and Materials Research y el software WIEN2K, con el cual se obtuvieron las propiedades ópticas de los nanotubos en estudio. Estas estructuras cilíndricas de carbono tienen propiedades inusuales, que son valiosas para la nanotecnología, la electrónica, la óptica y otros campos de la ciencia y tecnología de materiales. En particular, debido a su extraordinaria conductividad térmica y propiedades mecánicas excepcionales, en el control de su diámetro y helicidad permite obtener estructuras metálicas o semiconductoras, lo que abre un interesante campo de aplicación en el mundo de la transferencia tecnológica.

#### Abstract

In this work commercial carbon nanotubes with chirality (6.5) and (7.6) are characterized, in this process the carbon sample dirspersó in an aqueous medium (isopropyl alcohol) by means of ultrasound, was subsequently analyzed in the scanning electron microscopes and transmission, which could be observed corresponding atomic positions, supported the Gatan Digital Micrograph later software. The chirality of carbon nanotubes was studied using some software such as Materials Studio 5.0 Modeling and Simulation Solutions for Chemicals and Materials Research and software Welcome to w2web The fully web-enabled interface to Wien2k, with which the optical properties were obtained studied nanotubes. These cylindrical carbon molecules have unusual properties, which are valuable for nanotechnology, electronics, optics and other fields of science and technology materials. In particular, due to their extraordinary thermal conductivity and outstanding mechanical properties, to control their diameter and helicity allows for metallic or semiconducting structures, which opens an interesting field of application in the world of technology transfer.

#### TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS7
RECONOCIMIENTOS7
CAPÍTULO 18
INTRODUCCIÓN8
1.2. NANOTECNOLOGÍA9
<ul> <li>1.3. EL CARBONO, SU HIBRIDACIÓN Y SUS FORMAS ALOTRÓPICAS</li> <li>1.4 PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS</li></ul>
ANTECEDENTES
JUSTIFICACIÓN25
OBJETIVO GENERAL25
CAPÍTULO 227
MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC27
MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC27 Técnica de Dispersión: Por ultrasonido27
MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC
MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC
MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC
MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC.27Técnica de Dispersión: Por ultrasonido27MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)28MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)28GATAN DIGITAL MICROGRAPH29MATERIALS STUDIO29
MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC.27Técnica de Dispersión: Por ultrasonido27MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)28MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)28GATAN DIGITAL MICROGRAPH29MATERIALS STUDIO29CAPÍTULO 3.30
MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC.27Técnica de Dispersión: Por ultrasonido27MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)28MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)28GATAN DIGITAL MICROGRAPH29MATERIALS STUDIO29CAPÍTULO 330RESULTADOS30
MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC.27Técnica de Dispersión: Por ultrasonido27MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)28MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)28GATAN DIGITAL MICROGRAPH.29MATERIALS STUDIO29CAPÍTULO 330RESULTADOS30CAPÍTULO 462
MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC.27Técnica de Dispersión: Por ultrasonido27MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)28MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)28GATAN DIGITAL MICROGRAPH29MATERIALS STUDIO.29CAPÍTULO 3.30RESULTADOS30CAPÍTULO 4.62CONCLUSIONES62

#### LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Nanotubos de carbono8
Figura 1.2 Representación de las estructuras de las diversas formas alótropicas del carbono10
Figura 1.3 El grafeno se considera la base de todas las formas alotrópicas del carbono encontradas desde 1985. Puede envolverse en 0D formando los fullerenos, enrollarse en 1D generando los nanotubos de carbono o apilarse en 3D formando el grafito12
Figura 1.4 Celda unidad hexagonal cuya repetición en las diferentes direcciones genera los distintos tipos de nanotubos la figura muestra los vectores definidos por los índices (n, m)
Figura 1.5 Vista de un MWNT donde se aprecian las capas concéntricas la cual fue descubierta y sintetizada en 199116
Figura 1.6 Vista de un SWNT donde se aprecia la capa única que va a dar forma al nanotubo, fue sintetizada en 1993
Figura 1.7 Tipos de nanotubos de carbon dependiendo su quiralidad18
Figura 2.1 Nanotubos de carbono 6,5 y 7 127
Figura 3.1 Imágenes capturadas en SEM, nanotubos de pared simple30
Figura 3. 2 Mapa de quiralidad que muestra los diversos tipos de nanotubos que se pueden formar31

#### LISTA DE TABLAS

.

Tabla 3. 1 Valores de diámetros obtenidos por Digital Micrograph y modelado matemático, nanotubos 6,5.	.33
Tabla 3. 2 Valores de diámetros obtenidos por Digital Micrograph y modelado matemático, nanotubos 7,6.	.¡Error! Marcador
Tabla 3. 3 Cuadro comparativo de resultados de nanotunbos 6,5	.37
Tabla 3. 4 Cuadro comparativo de resultados de nanotubos 7,6	.37
Tabla 3.5 Parámetros finales de nanotubos	.38

#### AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por permitirnos avanzar un peldaño más en la vida, que a pesar de los obstáculos, estamos concluyendo una etapa.

Gracias a nuestras familias por brindarnos su apoyo, confianza y sacrificio de horas hacia nuestros hijos. Les agradezco su valioso apoyo y paciencia ya que son parte de este proyecto en nuestra vida.

#### RECONOCIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz su invaluable apoyo para la elaboración de este trabajo, por las facilidades otorgadas en busca de la superación profesional de su plantilla docente, de la cual, me siento orgulloso de pertenecer y a la cual debo mi aprecio y gratitud.

Al Ing. Guillermo Lozano Sánchez, rector de nuestra universidad, por poner la confianza dada en unos servidores y las facilidades dadas para lograr el objetivo.

Al Doctor Francisco Espinosa Magaña por brindarnos las facilidades para el desarrollo de la tesis, brindarnos la confianza y paciencia.

### **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

Uno de los objetivos últimos en el campo de investigación sobre nanotubos de carbono es sintetizar nanotubos de carbono de una sola pared (SWNT) con quiralidades controladas. Veinte años después del descubrimiento de los SWNT, científicos de la Universidad de Aalto han conseguido controlar la quiralidad en nanotubos de carbono durante su síntesis de la deposición de vapor químico.



Figura 1.1 Nanotubos de carbono

La estructura de nanotubos de carbono se define por un par números enteros denominados como índices quirales (n,m), en otras palabras, quiralidad. Este término define las propiedades ópticas y electrónicas de los nanotubos de carbono, así pues su control es la clave para explotar sus aplicaciones prácticas.

A lo largo de los años se han realizado sustanciales progresos para desarrollar varios métodos de síntesis controlados por la estructura. Sin embargo, el control preciso sobre la estructura quiral de los SWNTs se ha visto obstaculizada por una carencia de medios para dirigir la formación de catalizadores de nanopartículas de metal y sus dinámicas catalíticas durante el crecimiento del tubo. Lo que se ha conseguido es una formación epitaxial de nanopartículas de CO por reducción de una solución sólida en CO bien desarrollada. Por primera vez, el nuevo catalizador fue empleado para un crecimiento selectivo de SWNT. Gracias a la introducción del nuevo catalizador en un reactor

CVD convencional, el equipo de investigación demostró crecimiento preferencial de semiconductores SWNT ( $\sim$ 90%) con una excepcionalmente alta población de (6,5) tubos (53%) a 500 °C. Además, también mostraron un desplazamiento de la preferencia quiral desde (6,5) tubos a 500 °C hasta (7, 6) y (9, 4) nanotubos a 400 °C.

Estos descubrimientos abren nuevas perspectivas tanto para el control estructural de los SWNT como para elucidar sus mecanismos de crecimiento, así que son importantes para la comprensión fundamental de la ciencia tras el crecimiento de los nanotubos.

#### 1.2. Nanotecnología.

La palabra "nanotecnología" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican a nivel de nanoescala, esto es la milmillonésima parte de un metro, denominada "nanómetro" que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. Una dimensión de 100 nanómetros o menor constituye un límite importante en la Nanotecnología, permitiendo observar nuevas propiedades en la materia, por ejemplo: la conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad entre otras propiedades<sup>1</sup>. En síntesis, lo anterior nos lleva a la posibilidad de fabricar materiales con propiedades específicas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de la nanotecnología se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman Premio Nóbel de Física en 1965.

La nanociencia consiste en el estudio de las propiedades de sistemas cuyo tamaño comprende de 1-100 nanómetros, mientras que la nanotecnología busca conseguir manipular y controlar sistemas en estas dimensiones. Para la

fabricación de nanomateriales se requiere la participación de ambas ciencias, partiendo de la base teórica seguida de una parte experimental.<sup>3</sup>

#### 1.3. El carbono, su hibridación y sus formas alotrópicas.

La ciencia y la tecnología se han desarrollado rápidamente gracias al dominio humano sobre materiales como piedra, bronce, hierro y carbono; este último, es un elemento que permite la formación de una variedad de compuestos dentro en la química orgánica.

El carbono es un elemento no metálico que contiene 4 electrones en su última capa de valencia, los cuatro electrones dan lugar a formación de enlaces con distintas hibridaciones sp<sup>n</sup> con n=1,2,3. <sup>13,14</sup> Así, tres posibles hibridaciones ocurren en el carbono: sp, sp<sup>2</sup> y sp<sup>3</sup>, mientras que otros elementos del grupo 14 tales como el silicio y el germanio enlazan mayoritariamente con hibridación sp<sup>3</sup>. Esta variedad de enlaces que exhibe el carbono proviene de la ausencia de orbitales atómicos internos cercanos, con la excepción del orbital 1s.



Figura 1.2 Representación de las estructuras de las diversas formas alótropicas del carbono.

- a: diamante
- b: grafito
- c: diamante hexagonal
- d: fulereno C60
- e: fulereno C540
- f: fulereno C70
- g: carbono amorfo, y finalmente,
- h: nanotubo

La posibilidad de diferentes tipos de enlace origina una amplia variedad estructural. Así, con los enlaces híbridos sp se consiguen estructuras tipo cadena, con los sp<sup>2</sup> estructuras planas y con los sp<sup>3</sup> estructuras tetraédricas. La hibridación del carbono da lugar a la formación de formas alotrópicas Figura 1.

- Grafito. Es una forma alotrópica natural presente desde la antigüedad, formado por varias capas de anillos hexagonales de átomos de carbono, la organización de sus átomos tiene lugar con la hibridación trigononal sp<sup>2</sup>.
- 2. Carbino. En el año 1968 <sup>8</sup> se observó la existencia natural de esta forma alotrópica de carbono, los carbinos son una rareza en el mundo natural y su aparición en experimentos de laboratorio únicamente se ha podido demostrar en contadas ocasiones. <sup>9, 10</sup> En los carbinos el átomo de carbono presenta geometría de enlace lineal sp.
- Diamante. En estos casos, la organización de los átomos tiene lugar con hibridación tetraédrica sp<sup>3</sup>
- 4. Fullerenos. Fue descubierto en 1985<sup>11</sup> lo cual supuso un gran avance en la Física y Química de los últimos años del siglo XX. Su descubrimiento otorgó en 1996 el Premio Nobel de Química a Harold W. Kroto, Richard E. Smalley y Robert F. Curl la concesión. El fullereno más pequeño es el C<sub>20</sub> prácticamente sp<sup>3</sup>, mientras que el más común de la familia, el C<sub>60</sub>, presenta hibridación sp<sup>2.3</sup>
- 5. Nanotubos de carbono. Fueron descubiertos en 1991 por Lijima <sup>16</sup>, los la organización de sus átomos presentan hibridación sp<sup>2</sup>, pueden ser visualizado como láminas de carbono hexagonal enrolladas que están limitadas por anillos de carbón pentagonales. Los dos tipos de nanotubos de carbono existentes son: los nanotubos de pared simple (SWNTs) y nanotubos de pared múltiple (MWNTs).

Tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono, presentan estructuras que se pueden construir a partir de una lámina de grafeno. La lámina de grafeno se define como una única lámina (bidimensional) de grafito (tridimensional), de tamaño finito, constituida por átomos de carbono. Por todo ello es el material de partida que formalmente podría originar los fullerenos y nanotubos de carbono.



Figura 1.3 El grafeno se considera la base de todas las formas alotrópicas del carbono encontradas desde 1985. Puede envolverse en 0D formando los fullerenos, enrollarse en 1D generando los nanotubos de carbono o apilarse en 3D formando el grafito.

Los nanotubos de carbono obtenidos por el plegamiento de láminas de grafeno se distinguen por un diámetro pequeño comparado con la longitud. En el caso concreto de SWCNT, los diámetros de los nanotubos generalmente oscilan entre 1 nm, mientras que la longitud de los tubos es generalmente de varias micras pudiendo en algunos casos alcanzar longitudes de algunos cientos de micras.

La circunferencia de cualquier nanotubo de carbono es denomina "vector quiral", que no es más que el vector suma de dos vectores unitarios "a" y "b" multiplicados por el valor del módulo "n" y "m" respectivamente (ver Figura 1. 3).<sup>21</sup>



# Figura 1.4 Celda unidad hexagonal cuya repetición en las diferentes direcciones genera los distintos tipos de nanotubos la figura muestra los vectores definidos por los índices (n, m).

Cualquier vector que conecte dos posiciones equivalentes en una lámina de grafeno imaginaria (de base hexagonal) denota la posición relativa de un par de átomos en la lámina de grafeno. Usando los índices (n, m) y dos vectores de la base hexagonal "a" y "b" como los que se muestran en la Figura 1.4 se define el ángulo quiral ( $\theta$ ), como ángulo formado entre el vector quiral y la dirección zigzag ( $\theta$ = 0). Se pueden generar tres tipos distintos de nanotubos por el enrollamiento de la lámina de grafeno, como muestra la Figura 1.5. Los nanotubos aquirales que son, los zig-zag (m=0, n>0) y los "armchair" (n= m), corresponden respectivamente a los ángulos de  $\theta$ = 0 y 30°; y los nanotubos quirales (0< m, 0< n) corresponden a ángulos entre 0 y 30 °. <sup>21-23</sup>

La "quiralidad" es la propiedad que poseen algunos materiales, sin embargo, el concepto se pierde cuando se intenta sobreponer las quiralidades. Cuando las moléculas presentan un eje de simetría, ya sea plano, eje de inversión o eje impropio, son consideradas aquirales y cuando no presentan ninguno de estos elementos, se denominan quirales. La diferencia entre ambos tipos de moléculas es la presencia de actividad óptica.

La quiralidad en los nanotubos de carbono se calcula matemáticamente estableciendo el tipo de nanotubo, ya sea armchair, zigzag o quiral. La quiralidad en el nanotubo puede estar definida en términos de un vector quiral **C**<sub>n</sub>

$$d = \frac{a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}$$

 $(C_n=ma_1+na_2)$ , lo cual determina el diámetro del tubo; este vector determina la dirección de enrollamiento en la lámina de grafeno. El diámetro de un nanotubo de carbono puedo expresarse como:

En donde  $\alpha$ =1.42 X  $\sqrt{3}$  Ă corresponden a constante de red en la lámina

de grafeno. Para la hibridación sp<sup>2</sup>del carbono la distancia C-C es de 1.42 Å. Para determinar la estructura armchair y zigzag en términos de (*m*,*n*) y la inclinación del ángulo  $\theta$ , es necesario tener las condiciones siguientes:

$$\theta = 0$$
,  $(m,n) = (p,0)$ , donde  $p$  es entero (zigzag)  
 $\theta = \pm 30^{\circ}$ ,  $(m,n) = (sp, -p)$  ó  $(p,p)$  (armchair)

El ángulo quiral  $\theta$  (ángulo entre Cn, y la dirección zigzag) se define como:

$$\theta = \arctan\left[-\frac{\sqrt{3}n}{2m+n}\right]$$

Algunos estudios teóricos de las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono indican que todos los nanotubos armchair son metálicos, así como los cilindros zigzag evaluados de *m*,*n* múltiplos de 3. La condición metálica para estas estructuras metálicas se puede expresar así:

$$\frac{(2m+n)}{3} = entero$$

#### 1.4. Estructura del nanotubo de carbono

En esta sección mostraremos el estudio de la estructura de los nanotubos de carbono, esto es importante, ya que su geometría de las propiedades de los nanotubos de carbono, dependen de su diámetro y ángulo chiral, también llamado helicidad. Estos parámetros, diámetro y helicidad, resultan completamente definidos por los dos índices de Hamada (n,m), ver figura 1.4.

#### 1.5. Clasificación de los nanotubos de Carbono:

#### • De acuerdo al número de capas de clasifican en:

<u>Nanotubos de capa múltiple (MWNT).</u> Son aquellas formadas por capas concéntricas de forma cilíndrica, las cuales están separadas aproximadamente una distancia similar a la interplanar del grafito. Ver figura 1.5.



Figura 1.5 Vista de un MWNT donde se aprecian las capas concéntricas la cual fue descubierta y sintetizada en 1991

<u>Nanotubos de capa única (SWNT).</u> Son los que se pueden describir como una capa bidimensional de grafito "enrollada" formando un cilindro de décimas de micrones de longitud y radio del orden de los nanómetros, los cuales además poseen en sus extremos semiestructuras de fullerenos. Ver figura 1.6.



Figura 1.6 Vista de un SWNT donde se aprecia la capa única que va a dar forma al nanotubo, fue sintetizada en 1993.

#### • De acuerdo a una clasificación genérica en:

<u>Nanotubos chiral.</u>- no tiene simetría de reflexión y son no isomorficos <u>Namotubos no chiral.-</u> (zigzag y armchair) poseen simetría de reflexión y son isomorficos.

#### • De acuerdo a los índices de Hamada (n,m):

Nanotubos armchair.- Los nanotubos tendrá esta denominación si (n=m)

y si además posee una helicidad de  $^{\phi}=0^{\circ}$ .

Nanotubos zigzag.- Se llamara así cuando (m=0) y poseen además una helicidad de •=30°.



Figura 1.7 Tipos de nanotubos de carbon dependiendo su quiralidad.

#### 1.4 Propiedades de los nanotubos.

1.4.1 Propiedades eléctricas.

Los nanotubos se caracterizan por presentar una gran complejidad electrónica, si tenemos en cuenta las reglas cuánticas que rigen la conductividad eléctrica con el tamaño y la geometría de éstos. Estas estructuras pueden exhibir, desde un punto de vista eléctrico, un amplio margen de comportamiento, comenzando por el comportamiento semiconductor hasta presentar, en algunos casos, una elevada conductividad. Parece que la conductividad en los nanotubos de carbono está controlada por parámetros tales como su diámetro, torsión (quiralidad) y el número de capas de su composición. Así, por ejemplo, existen nanotubos rectos (armchair y zigzag) en los que las

disposiciones hexagonales en las partes extremas del tubo, son siempre paralelas al eje. En el caso de los nanotubos quirales, los hexágonos tienen un cierto ángulo con respecto al eje del tubo y este tipo de conformación dificulta el paso de los electrones a los estados o bandas de conducción, por lo que, aproximadamente, tan sólo un tercio de los nanotubos presenta conductividad apreciable en función del ángulo de torsión. Hay que destacar que los nanotubos con elevada conductividad se podrían utilizar para el estudio de efectos cuánticos fundamentales en una dimensión, así como para la búsqueda de aplicaciones prácticas en la informática cuántica molecular. Esto es debido a que pueden actuar como "conductores cuánticos", es decir, si se representa el voltaje, o diferencia de potencial frente a la intensidad de corriente no se obtiene una línea recta, sino escalonada.

#### 1.4.2 Propiedades mecánicas

Si las propiedades eléctricas son, de por sí, sorprendentes, las propiedades mecánicas pueden llegar a serlo aún más. La estabilidad y robustez de los enlaces entre los átomos de carbono, del tipo sp<sup>2</sup>, les proporciona la capacidad de ser la fibra más resistente conocida. Por otro lado, fuerzas de deformación intensas provocan la deformación notable de los nanotubos los cuales se mantienen en un régimen elástico. El módulo de Young de los nanotubos podría llegar a oscilar entre 1,3 y 1,8 terapascales. Este dato implica que un cable de 1 cm<sup>2</sup> de grosor formado por nanotubos podría aguantar un peso de unas 1.500 toneladas. Por comparación, un cable equivalente del mejor acero conocido puede soportar 20 toneladas.

Además, estas propiedades mecánicas podrían mejorarse: por ejemplo en los SWNTs (Single Walled NanoTubes o Nanotubos de pared simple), uniendo varios nanotubos en haces o cuerdas. En otros términos, los nanotubos resisten fuerzas de gran magnitud deformándose drásticamente para volver posteriormente a su forma original tras usar el esfuerzo.

#### 1.4.3 Propiedades térmicas

Algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como 6.000 W mK-1 a temperatura ambiente. En contraste, las nanopartículas de diamante transmiten 3.320 W mK-1. Asimismo, los nanotubos de carbono son enormemente estables térmicamente, resistiendo sin descomponer temperaturas de 2.800 °C en el vacío y 750 °C en el aire. Las propiedades térmicas de los nanotubos pueden modificarse encapsulando metales o incluso gases en su interior.

#### 1.5 Aplicaciones de los nanotubos de carbono

Una importante aplicación de los nanotubos, dada su gran superficie y su baja resistividad, es su uso como electrodos conductores en electroquímica, en el desarrollo de supercondensadores, dispositivos para el almacenamiento de hidrógeno y fabricación de células solares. A continuación se describen brevemente algunas de estas aplicaciones.

#### 1.5.1 Supercondensadores

Un supercondensador consiste, esencialmente, en dos electrodos de carbono separados por una membrana permeable de iones sumergidos en un electrolito. La función de un supercondensador se mide en términos de la potencia y de la densidad de energía almacenada. Los SWNTs tienen la mayor relación superficie/volumen de cualquier material de carbono, de forma que sus átomos son los que forman la superficie del electrodo. Actualmente, los supercondensadores son fabricados con carbón activado, que es

extremadamente poroso y con una gran área superficial. En esta clase de carbón, los poros son irregulares en tamaño y forma, reduciendo, de esta manera, la eficiencia. En cambio, los CNTs alineados verticalmente en el supercondensador poseen formas muy regulares y una anchura del orden del nanometro a la vez que presentan una menor resistencia, incrementándose su densidad de energía. Los supercondensadores mejorados con nanotubos (tanto de pared simple o múltiple) combinan la larga durabilidad y alta potencia de los supercondensadores comerciales con la mayor densidad de almacenamiento propia de las baterías químicas. Por tanto, pueden ser útiles en muchas aplicaciones que involucren el almacenamiento de energía.

#### 1.5.2 Almacenamiento de hidrógeno

La gran superficie y estructura tubular de los SWCNT hace que puedan ser de aplicación en el almacenamiento de hidrógeno. El hidrógeno podría incorporarse a los nanotubos por quimisorción, puesto que los enlaces de los carbonos que forman el nanotubo ofrecen capacidad hasta su saturación incorporando hidrógenos.

La capacidad de adsorción del hidrógeno depende de la estructura del nanotubo. Así, un paquete de double-walled carbon nanotubes (DWCNT) puede absorber hasta el doble de lo que hacen los SWCNT. Esto se debe a que la matriz de nanotubos presenta poros a los que pueden unirse las moléculas de H2, y que dada la accesibilidad de éstos y el mayor potencial, consecuencia del solapamiento de los orbitales moleculares por la doble pared, la energía de absorción es mucho mayor en DWCNT que en los SWCNT.

#### 1.5.3 Celdas solares

Gracias a las singulares propiedades eléctricas de los nanotubos se cree que en estos dispositivos puedan resultar eficaces en la conversión de energía solar en eléctrica. Se pueden utilizar dos procedimientos para el uso en las celdas solares de los nanotubos.

En el primer caso, se está investigando con SWCNT semiconductores. Estudios recientes han confirmado que los nanotubos poseen una estructura de bandas que permite mediante excitación luminosa la formación de pares electrón-hueco y su posterior separación. El siguiente caso se poden utilizar portadores para obtener una corriente, tal y como sucede en las aplicaciones fotovoltaicas de otros semiconductores; sin embargo, debido a la baja eficiencia mostrada hasta ahora, la introducción de nanotubos en celdas solares está aún en fase experimental, y es todavía necesario mejorar sensiblemente el rendimiento de estos dispositivos.

#### 1.5.4 Otras aplicaciones industriales de nanotubos de carbono

Muchas de estas aplicaciones se basan en agregar pequeñas cantidades de nanotubos a polímeros, lo que produce un cambio en sus propiedades eléctricas y esto da lugar a las primeras aplicaciones industriales:

-Biomedicina: Investigadores de universidades italianas han hecho crecer células nerviosas en sustratos, cubiertos por redes de nanotubos de carbono, encontrado un aumento de la señal neuronal transferida entre células.

-Automóviles: Mangueras antiestáticas para repostaje de combustible y partes plásticas conductoras para pintado electrostático por aerosol.

-En la industria aeroespacial: Materiales composites de una alta resistencia mecánica como componentes de aviones.

-En empaquetamiento o aislamiento: Antiestático para electrónicos

-Tintas conductoras

-Materiales extremadamente negros: Los nanotubos de carbono son las sustancias más negras conocidas hasta la fecha. El material se fabricó a base de una matriz de nanotubos de carbono de baja densidad, dispuestos de forma vertical. El índice de reflexión del material es tres veces menor de lo que se había logrado hasta ahora. Estos nanotubos de carbono orientados son muy eficientes a la hora de absorber la luz con una reflexión muy baja. El grupo de investigadores estadounidenses, pertenecientes al Instituto Politécnico Rensselaer de Troy (Nueva York) que lo han desarrollado, aseguran que es lo más parecido que existe al cuerpo negro. Entre las aplicaciones posibles de estos cuerpos negros estarían la invisibilidad en la zona del visible y en el campo de la energía solar.

-Deportes: Debido a la alta resistencia mecánica de los nanotubos, se están empezando a utilizar en elementos deportivos más ligeros y resistentes, para raquetas de tenis, manillares de bicicletas, palos de golf, flechas de última generación, etc.

#### ANTECEDENTES

Las primeras imágenes de NTC en Microscopia Electrónica de Transmisión fueron obtenidas por Endo en el año 1970, debido al análisis de la estructura interna de las fibras de carbono producidas por pirolisis de benceno y ferroceno sintetizadas en el año 1000 ± C, Endo pretendía identificar el mecanismo de crecimiento de las fibras de carbono con la intención de controlar la producción; el análisis requería de muestras delgadas por lo cual este personaje decidió variar las condiciones experimentales a manera de conseguir fibras menores a 100nm. Sin embargo este trabajo no despertó ningún interés en su época, fue hasta quince años después que Lijima utilizó nuevamente el TEM y la difracción de electrones para informar de la existencia de microtubos de carbono helicoidales ahora conocidos nanotubos. Estos nanotubos presentaban separaciones entre sus capas menores a 3.4 Å, un valor ligeramente mayor a la separación delas capas de grafito de 3.35 Å.

A principios de 1990, dos grupos de investigadores calcularon las propiedades electrónicas de los nanotubos de pared simple. Ellos predijeron que SWNT podrían ser conductores o semiconductores, dependiendo de su quiralidad (la forma en que los hexágonos están dispuestos a lo largo del eje túbulo) y el diámetro. A finales de esa década, estas predicciones se confirmaron experimentalmente.

Otro grupo de investigadores realizaron mediciones sobre la conductividad que presentan los nanotubos de pared simple y pared múltiple. Estos informes revelan que las propiedades conductoras de los tubos son extremadamente sensibles al grado de grafitización, quiralidad, y el diámetro. Posteriormente, las mediciones de módulos de Young demostraron que los nanotubos de carbono de pared múltiple son mecánicamente más fuertes que las fibras convencionales de carbono, y son extraordinariamente flexibles cuando se someten a grande tensiones.

#### JUSTIFICACIÓN

Las propiedades que presentan los nanotubos de carbono han propiciado un avance en diversas aplicaciones, por ello, se requiere conocer y evaluar las propiedades intrínsecas de los nanotubos y comparar los análisis que se obtienen con softwares sofisticados, que muestren un comportamiento característico de los nanotubos de pared simple con una quiralidad correspondiente aplicado a las propiedades ópticas. La determinación de propiedades físicas de los materiales es esencial para su aplicación y mejoramiento de sistemas tecnológicos, como son los dispositivos eléctricos, electrónicos y ópticos, entre otros.

#### HIPÓTESIS

Es posible determinar la quiralidad de los nanotubos de carbono de pared simple, midiendo el diámetro en un Microscopio Electrónico de Transmisión y comparando su geometría con un visualizador como lo es el software Material Studio

#### **OBJETIVO GENERAL**

.

Determinar el diámetro de los nanotubos de carbono con quiralidad (6,5) y (7,6) por medio del microscópio electrónico de transmisión y compararlo con software Material Studio y determinar las propiedades ópticas mediante cálculos ab initio de la estructura electrónica

#### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- a) Determinar la quiralidad de los nanotubos comerciales de pared simple.
- b) Obtener las propiedades ópticas y la densidad de estado de los nanotubos de pared simple mediante el software Wien2k.

# CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODO PARA DISPERSIÓN DE SWNTC.

#### Técnica de Dispersión: Ultrasonido

Los Nanotubos de carbono por su naturaleza tiende a formar aglomerados, para hacer uso de su máximo potencial es necesario un proceso simple, confiable y escalable para su dispersión; el ultrasonido es un método eficaz para obtener materiales dispersos con mayor homogeneidad.

El baño ultrasónico cuenta un generador alta frecuencia produce miles de oscilaciones por segundo, las cuales son conducidas a través del líquido causando resonancia en el mismo. Al suceder esto la densidad de energía del campo sonoro es tan alta, que se produce un efecto de cavitación que origina la formación de millones de burbujas diminutas de vacío, las cuales colapsan en cuestión de microsegundos por efectos de presión y succión. Las fuerzas liberadas por dicha implosión facilitan la dispersión del material.

La dispersión de nanotubos se logra gracias a disolventes orgánicos, por lo cual los SWCNTs se colocaron en Alcohol Isopropílico ( $C_3H_6O$ ) y fueron puestos en baño ultrasónico por 25 min.



Figura 2.1 Nanotubos de carbono 6,5 y 7 1

Luego de sintetizar algunas muestras de nanotubos, es preciso caracterizarlas, es decir, obtener información de su grado de pureza, ordenamiento, distribución de diámetros, entre otras propiedades, dentro de las técnicas más usadas tenemos:

#### MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La Microscopía electrónica de barrido MEB o Scanning Electron Microscopy (SEM) consiste en incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra, generando principalmente electrones retrodispersados y electrones secundarios; gracias a los diferentes detectores con los que el microscopio está equipado, es posible visualizar imágenes de alta resolución e imágenes de menor resolución pero con mayor contraste par la distinción de topografía; además el detector de energía dispersiva (EDS) permite realizar un análisis espectográfico de la composición química de la muestra.

#### MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión (TEM) un haz de electrones es acelerado y enfocado sobre una muestra, de manera tal que al impactar con la misma genera señales directamente relacionadas con la estructura y morfología de la muestra observada. La interacción entre el haz incidente y los átomos de la muestra produce, entre otros, electrones dispersados, los cuales son captados por un detector para construir una imagen en dos dimensiones.

El proceso de formación de una imagen de TEM involucra electrones que se transmiten a través de la muestra sobre la que hizo incidir un haz de electrones coherentes. De acuerdo a la interacción que se produzca entre el haz de electrones y la muestra al atravesar ésta los electrones se pueden clasificar en electrones no desviados, electrones desviados elásticamente y electrones

inélasticos. Los electerones no desviados y desviados elásticamente son los responsables de la formación de la imagen en TEM, mientras que una fracción de electrones inelásticos, los cuales ceden energía a la muestra al incidir sobre ella, provocan el ruido de fondo presente en las imágenes de TEM. Por otra parte, mediante esta microscopía se puede obtener información acerca del patrón de difracción de electrones de la muestra.

#### GATAN DIGITAL MICROGRAPH

Este programa permite la realización de la transformada de Fourier; la transformada de Fourier tiene muchas aplicaciones en la ingeniería, especialmente para la caracterización frecuencial de señales y sistemas lineales. Es decir, la transformada de Fourier se utiliza para conocer las características frecuenciales de las señales y el comportamiento de los sistemas lineales ante estas señales. Este programa posibilita realizar la transformada inversa de Fourier y conocer en este caso la distancia interplanar en los nanotubos de carbono.

#### MATERIALS STUDIO

Es un programa que brinda una modelización completa o simulación de un entorno, esta nueva herramienta permite a los investigadores desarrollar nuevos materiales, mediante la predicción de las relaciones de la estructura atómica y molecular de un material con sus propiedades y comportamiento, además permite la visualización de las moléculas en 3D para tener un panorama en el orden de los átomos, así como la distribución de su densidad electrónica.

### **CAPÍTULO 3. RESULTADOS**

Los nanotubos de carbono fueron caracterizados mediante microscopia electrónica de barrido SEM, mostrándose la aglomeración de estos materiales con tamaños nanométricos y presentando muy poca dispersión en algunas zonas de la muestra.



Figura 3.2 Imágenes capturadas en SEM, nanotubos de pared simple.



Figura 3. 1 Mapa de quiralidad que muestra los diversos tipos de nanotubos que se pueden formar.

La muestra de nanotubos de carbono (Figura 3.1 y 3.2), fueron analizadas mediante el equipo de microscopia electrónica de transmisión (TEM) en donde se formaron imágenes que más adelante serían analizadas por algunos softwares.



Figura 3.3 Nanotubos de carbono con quiralidad 6,5 a la izquierda y nanotubos de carbono con quiralidad 7,6 a la derecha.

Las imágenes de los nanotubos de carbono con quiralidades 6,5 y 7,6 que habían sido caracterizados mediante el equipo de microscopia electrónica de transmisión (TEM), fueron analizadas por el software Gatan Digital Micrograph, donde se realizó la tranformada de Fourier y la transformada inversa de Fourier. Así también en el software Materials Studio se llevó a cabo el modelaje de cada nanotubo con su respectiva quiralidad (Figuras 3.2).

Una de las variables importantes en el análisis de la quiralidad de los nanotubos es el diámetro del nanotubo el cual fue calculado con la siguiente formula:

$$D = 2.46 * \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$$

#### 3.1 Cálculo de parámetros de estructura y propiedades de SWNT.

Se determinó el diámetro de los nanotubos de carbono de forma experimental con el software Gatan Digital Micrograph, en donde se realiza una estadística con 14 muestras aleatorias de micrografías generadas del TEM obteniendo el promedio del diámetro del nanotutubo y la desviación estándar en donde apreciamos a continuación:

### DATOS FINALES DE MUESTREO (6,5)

n	m	D (fórmula) en nm	D (Digital Micrograph) en nm	
6	5	0.747	0.749nm	±.004

TABLA 3.1 RESULTADOS FINALES DE COMPARACIÓN DE DISTINTOSDIÁMETROS DE NANOTUBOS DE CARBONO CON QUIRALIDAD 6,5

### DATOS FINALES DE MUESTREO (7,6)

n	m	D (fórmula) en nm	D (Digital Micrograph) en nm	
7	6	0.882	0.881 nm	± 0.006

TABLA 3.1 RESULTADOS FINALES DE COMPARACIÓN DE DISTINTOSDIÁMETROS DE NANOTUBOS DE CARBONO CON QUIRALIDAD 6,5

En las tablas 3.1 y 3.2 se pueden apreciar los resultados generados de los nanotubos correspondientes. En las primera y segunda columna identificamos los vectores unitarios del nanotubo, en la tercera columna el valor obtenido por el modelo matemático (D = 2.46\*raizcuadrada(n^2+m^2+nm)/ $\pi$ ), en la cuarta

columna el valor del diámetro generado en un apartado de la micrografía y en la quinta columna el número de micrografía analizada.

Dados los valores que se muestran en la tabla 3.1, los datos analizados se encuentran en una desviación estándar de .50 a .90 de la cual el 80% de los datos caen en estos rangos.

En la tabla 3.2 podemos analizar que el promedio obtenido es de .882 nm con una desviación estándar de 0.1065717 obtenida del muestreo de 16 micrografías es nos indica que en promedio tendremos un 80% de los datos en este margen.

La siguiente estructura muestra una estructura en 2D de un nanotubo de carbono, donde se muestran algunos factores importantes estructurales tales como las líneas 1,2,3 y 4; cuyos valores se muestran en la tabla de la estructura en equilibrio.



A continuación se muestra la un comparativo donde identificamos los parámetros calculados y corroborados por diversas investigaciones, los valores se presentan a continuación:

ESTRUCTURA EN EQUILIBRIO DE UN SWNT				
	6,5	7,6		
Diámetro de SWNT	.747 nm ±.002	.882 nm		
Distancia de los Átomos de Carbono opuestos (línea 1)	2.772 Å	2.838 Å		
Separación de Átomos de Carbono análoga (línea 2)	2.460 Å	2.440 Å		
Separación de Atadura de Carbono paralela (línea 3)	2.46 Å	2.440 Å		
Longitud de Atadura de Carbono (línea 4)	1.412 Å	1.412 Å		



- A) Micrografía obtenida a través de TEM
- B) Modelado de nanotubos de carbono 6,5 en Materials Studio
- C) Micrografía generada en TEM y visualizada en Gatan Digital

Micrograph



Figura 3.4 Nanotubos de carbono quiralidad (7,6).

- A) Micrografía obtenida a través de TEM
- B) Modelado de nanotubos de carbono 7,6 en Materials Studio
- C) Micrografía generada en TEM y visualizada en Gatan Digital

Micrograph

En resumen tenemos los resultados de los nanotubos 6,5:

CUADRO COMPARATIVO DE RESULTADOS DE DIAMETRO DE NANOTUBOS, QUIRALIDAD 6,5 CON 364 ATOMOS				
FORMULA	GATAN DIGITAL MICROGRAPH	MATERIALS STUDIO		
7.470 Å	0.745nm	7.47 Å		

Tabla 3. 1 Cuadro comparativo de resultados de nanotunbos 6,5.

En resumen tenemos los resultados de los nanotubos 7,6:

CUADRO COMPARATIVO DE RESULTADOS DE DIAMETRO DE NANOTUBOS, QUIRALIDAD 7,6 CON 508 ATOMOS				
FORMULA	GATAN DIGITAL MICROGRAPH	MATERIALS STUDIO		
8.824 Å	0.882 nm	8.82 Å		

Tabla 3. 2 Cuadro comparativo de resultados de nanotubos 7,6.

La tabla 3.4, muestra una serie de valores calculados, la primera columna muestra los índices n y m de cada nanotubo, la segunda columna muestra el radio de las estructuras, la tercera columna muestra el ángulo Chiral, la cuarta

columna muestra el número de átomos por celda unitaria de los SWNT, en la quinta columna se muestra el carácter electrónico y finalmente en la última columna se muestra el tipo de nanotubo.

VALORES DE PARÁMETROS DE STRUCTURA DE NANOTUBOS DE CARBONO					
(n,m)	D (A)	θ (grad)	N (núm. Átomos)	(n-m)/3 = z	Tipo de nanotubo
6,5	7.46	26.99°	364	semiconductor	chiral
7,5	8.82	27.45	508	semiconductor	chiral

Tabla 3.3 Parámetros finales de nanotubos

A continuación se muestran los trabajos por comparación realizados con las micrografías de los nanotubos de carbono y su simulación en el software Material Studio. Cabe señalar que se tomaron las micrografías más claras posibles, ya que el principal problema es la resolución con este tipo de muestras, como se puede ver a continuación.

### (6,5) Experimental (6,5) Material Studio







### (6,5) Experimental (7,4) Material Studio







## (6,5) Experimental (9,1) Material Studio





Comparando finalmente tenemos:



De izquierda a derecha tenemos las siguientes quiralidades: (6,5), (7,4) y (9,1)

Como podemos observar la quiralidad (6,5) simulada en Material Studio es la que más se aproxima a la vista experimental en el microscopio de ultra alta resolución



En las imágenes anteriores, podemos observar con detenimiento que existe una similitud entre las quiralidades (6,5) y (9,1), ya que visualmente son muy parecidos a lo largo del nanotubo de carbono, cuyo diámetros son de 0.747 y 0.746 nm, sólo 0.001 nm de diferencia, incluso el diámetro del nanotubo (9,1) se encuentra dentro de la desviación estándar del diámetro promedio de los nanotubos (6,5)

Por lo que podemos afirmar que los nanotubos de carbón caracterizados en laboratorio, son efectivamente de dicha quiralidad. Dado que no es posible ver o distinguir las posiciones atómicas, nos apoyamos en imágenes simuladas en Material Studio. Lo anterior, fue debido a que originalmente se intentó desarrollar una metodología para poder medir la quiralidad de los nanotubos de carbono sin contar con un equipo con demasiada resolución como lo es el Microscopio de fuerza atómica o el Microscopio electrónico de transmisión a baja intensidad y alta resolución.

Sin embargo el equipo empleado en la caracterización de los nanotubos en estudio fue el Microscopio electrónico de transmisión JEM2200FS pero el problema presente, es que el haz de electrones del TEM de alta resolución empleado, dañaba la muestra o incluso la destruía, por lo que, no fue conveniente continuar de esa manera.

Midiendo diámetros se pueden descartar por lo menos ciertas posibilidades, nuestra idea era apoyarnos de esto para eliminar otras posibilidades, sin embargo, la resolución sigue siendo un problema. Básicamente, nuestro trabajo consiste en:

A. Tomar una micrografía en el microscópio electrónico de transmisión.
 B. Medir diámetros.

C. Apoyarse en Material Studio para los datos simulados o teóricos.

Existen otras quiralidades con el mismo valor del diámetro y que se pueden descartar por medio de este software pero el problema sigue siendo la resolución.

Otro ejemplo de esta actividad fue la caracterización de nanotubos de carbono pero ahora con quiralidad (7,6), cuyos resultados se muestran a continuación:

### (7,6) Experimental (7,6) Material Studio

















### (7,6) Experimental (10,2) Material Studio





Comparando finalmente tenemos:



Comparación de nanotubo 7,6 con



Como podemos observar la quiralidad (8,5) simulada en Material Studio es la que más se aproxima a la vista experimental en el microscopio de ultra alta resolución (7,6), al igual que el caso anterior con quiralidad (6,5), no es posible visualizar las posiciones atómicas, por lo que se determinó el modelo más cercano al experimental de acuerdo a su diámetro.

Se puede dar continuidad a este trabajo con el próximo microscopio TEM 7700 que trabaja a bajos voltajes y alta resolución.

Se intentaron sacar micrografías con resolución atómica y si se lograron obtener parcialmente, no lo suficiente para medir la quiralidad, pero sí por lo menos para decir el tipo de quiralidad presente por medio del software

Como observamos con anterioridad, los nanotubos de carbono con quiralidad (6,5) y (9,1) son muy parecidos, tienen la misma cantidad de átomos (364), sin embargo en el nanotubo (9,1) pareciera que tiene más número de átomos, pero es debido al enrollamiento de la lámina de grafeno (quiralidad) y tiene además el mismo diámetro, pero son muy diferentes a la vez, como vemos en la siguiente imagen:



NTC (6,5)



NTC (9,1)

Vemos que el diámetro es el mismo pero sus diferencias son las siguientes:

- Presentan diferentes espaciados o huecos entre átomos, lo cual se refleja en área blanca.
- > El ángulo quiral es diferente.
- > Las posiciones relativas de los hexágonos no coinciden.

Para el caso de los nanotubos con quiralidad (7,6) y (8,5) se observan las siguientes diferencias:



Separación de los átomos, la cual, en el nanotubo (7,6) se pueden apreciar de mejor manera y con cierto orden, así como el apilamiento de los átomos, a diferencia del nanotubo (8,5) cuyos espacios hexagonales no guardan una simetría y su orden en los átomos no se aprecia claramente debido al enrrollamiento de la lámina de grafeno

### CÁLCULOS NUMÉRICOS

Durante las últimas décadas se han logrado avances muy importantes en la descripción de la estructura electrónica de sólidos cristalinos. Estos avances se han debido al impresionante aumento en la capacidad computacional, lo que ha llevado al desarrollo de códigos cada vez más precisos y sofisticados.

El método por excelencia para el estudio de la estructura electrónica de sólidos es actualmente el de la Teoría de Funcionales de Densidad (Wang Yuang, 2002). Siguiendo los trabajos de H. Hohenberg, W. Kohn, y L. J. Sham se ha desarrollado una gran variedad de aproximaciones muy útiles para el cálculo computacional. Estas aproximaciones difieren en la forma de representar la densidad, el potencial y los orbitales del sistema. Los códigos basados en DFT se pueden clasificar en dos grandes grupos: métodos "aumentados" y métodos que emplean pseudopotenciales.

La utilización de pseudopotenciales permite solucionar uno de los problemas de los métodos que utilizan bases de ondas planas: la imposibilidad de describir correctamente las rápidas oscilaciones de las funciones de los electrones de valencia en la región cercana al núcleo atómico. Cuando se utilizan pseudopotenciales se supone que el potencial de intercambio-correlación se puede separar en dos partes: una parte interna y otra de valencia. Esta aproximación nunca es exacta pero conduce a buenos resultados en muchos casos. Puede ser problemática para los metales de transición, pero en este caso se introducen correcciones a la parte interna. Esta parte interna, que incluye al núcleo atómico y a los electrones de capas internas se "congela" y la interacción de los electrones de valencia con el núcleo se describe mediante un pseudopotencial que reproduce los valores propios y las funciones de onda fuera de la zona de influencia del núcleo. Existen varios códigos que utilizan pseudopotenciales, entre los más utilizados son ABINIT, VASP, SIESTA, CASTEP y FH98md. Cada uno de estos programas tiene sus peculiaridades. Por ejemplo, VASP es uno de los más eficientes debido en parte al uso de pseudopotenciales ultrablandos. Todos estos programas utilizan una base de ondas planas excepto SIESTA que utiliza una base formada por la combinación lineal de orbitales atómicos numéricos.

La naturaleza localizada de la base permite realizar un escalamiento lineal de tiempo y memoria con respecto el número de átomos N. Los algoritmos que permiten este escalamiento lineal se denominan algoritmos de orden N.

Cuando se utiliza un método aumentado no se realiza ninguna aproximación para describir la forma del potencial y se le llama esquema de potencial completo. El método LAPW (linearized augmented plane wave) es el más utilizado y se basa en el hecho de que la función de onda y el potencial experimentan variaciones fuertes y de forma prácticamente simétrica cerca de los átomos y mucho más suaves entre ellos. Por lo tanto la celda unitaria del sistema se divide en una serie de esferas atómicas centradas en los átomos sin traslaparse entre ellas y en una zona intersticial. A fin de construir las funciones del conjunto base, pero no el potencial, se supone que es simétrico y esférico dentro de las esferas atómicas pero permanece constante fuera de las mismas (muffin tin approximation). Como resultado, la serie de ondas planas se "aumenta" con una serie de funciones de tipo atómico en el interior de la esfera. Existen varios códigos en los que se han implementado estas ideas y Wien2k es probablemente el más utilizado. En este trabajo utilizamos este código.

El código Wien2k es ampliamente utilizado para los cálculos de espectros de Pérdida de Energía de Electrones (EELS) y cuenta con dos módulos que nos permiten comparar los cálculos numéricos con EELS: OPTIC para calcular los espectros de bajas energías y TELNES para calcular los bordes de ionización.

#### TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT)

El método de la teoría de funcionales de densidad (DFT por sus siglas en inglés), se usa para calcular la estructura electrónica de sistemas complejos que contienen muchos átomos. Este método trata con la densidad electrónica en lugar de las funciones de onda e incluye los términos de correlación e intercambio, aunque de una manera aproximada.

En el método de la teoría de funcionales de densidad (Karlheinz et al., 2002, John P. Perdew et al., 1996 y Stefaan Cottenier, 2002) un sistema de electrones con interacciones mutuas es mapeado, de una manera única, a un sistema efectivo en el cual no existe interacción, pero con la misma densidad electrónica. La teoría moderna de DFT se debe a Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la densidad electrónica  $\rho$  define de una manera única a la energía total de un sistema y es una funcional, E[ $\rho$ ], de la densidad.

La energía total del sistema se puede escribir como una funcional de la densidad electrónica y es un resultado muy importante ya que, a diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es una observable física. Aunque esta idea ya había sido propuesta por Thomas y Fermi en los años 1920's, este modelo se vio rápidamente superado, pues Thomas y Fermi sólo dieron los fundamentos para el estudio de moléculas y, además, el modelo que ellos proponen no predice adecuadamente la energía de enlace molecular.

Esto, unido al hecho de que los resultados que se obtienen cuando se estudia un sistema de muchos átomos no son tan buenos como los resultados que se obtienen a través de otros métodos, provocó que el modelo de Thomas y Fermi se subestimara, considerándolo un método demasiado simple. Todo esto cambió cuando en 1964 Hohenberg y Kohn demostraron que el modelo de Thomas y Fermi, para los estados base, podía considerarse como una aproximación a una teoría exacta, la Teoría de funcionales de la Densidad. Demostraron que la energía total de un gas de electrones (aún en presencia de un potencial externo) es una funcional única y exacta de la densidad electrónica p(r).

El valor mínimo de la funcional de energía total es la energía del estado base del sistema y la densidad que produce este valor mínimo es la densidad del estado base, pero en lugar de considerar la función de onda de un solo electrón, se considera la densidad electrónica total del sistema, que se calcula como la suma de las densidades de cada uno de los electrones, la cual se obtiene de una manera autoconsistente a partir de la función de onda de una sola partícula, es decir, Hohenberg y Kohn aplicaron el principio variacional de la energía considerando a la energía total como una funcional de la densidad electrónica. A pesar de que Hohenberg y Kohn demostraron la existencia de una funcional única que determina la energía total exacta y la densidad para el estado base del sistema, no dan explícitamente la forma de esta funcional. La forma de la funcional de energía la dieron a conocer Kohn y Sham un año después (1965).

#### PARTICULARIDADES DE WIEN2K

Los cálculos con Wien2k constan de dos partes principales: (a) la fase de inicialización donde se define un conjunto de parámetros y se calcula la densidad electrónica inicial y (b) el Ciclo Autoconsistente (SCF) donde se calcula la densidad final en forma iterativa, es decir la densidad electrónica desde un ciclo previo que es usado para calcular los potenciales. De la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se obtienen las funciones de onda electrónicas, que son usadas de nuevo para calcular la densidad electrónica. El ciclo se repite hasta que la convergencia es alcanzada. El código Wien2k está basado en el método de APW (Augmented Plane wave). Este método se implementa para un sistema cristalino de la siguiente manera: se divide la celda

unitaria en esferas atómicas que no se traslapen, centradas en los átomos, más una región intersticial donde las esferas están embebidas. En la región intersticial se utiliza una expansión de ondas planas, mientras que en las esferas atómicas las funciones base son combinaciones lineales de productos de funciones radiales y armónicos esféricos.

Usualmente el número de puntos k requeridos depende del tipo de material (metal, semiconductor, aislante) y del tamaño de la celda unitaria. Generalmente, para conductores se requieren más puntos k que para los aislantes y las celdas unitarias grandes requieren menos que las celdas unitarias pequeñas (ya que su celda recíproca es más pequeña).

Una buena convergencia en el cálculo es fundamental para todas las propiedades físicas del cristal.

En el desarrollo de los cálculos, se obtuvo la Densidad de Estados y las Propiedades Ópticas de los nanotubos estudiados.

#### **DENSIDAD DE ESTADOS**

La densidad de estados en un sistema físico caracteriza el número existente de estados por cada intervalo de energía. En un sistema cuántico finito (partícula en un pozo) existe un número discreto de estados posibles de la energía, de modo que la densidad de estados será una distribución discreta; en cambio en sistemas infinitos las energías accesibles forman un continuo de modo que la densidad de estados formará también un continuo. La densidad de estados depende esencialmente del tipo de interacción del sistema, ya que la DOS

determina la cuantización de las energías. El comportamiento de la densidad de estados marca el comportamiento del sistema.

La densidad de estados es por definición la distribución cuya integral entre dos energías da el número existente de estados.

$$dN(E) = D(E)dE \quad \Rightarrow \quad N(E_2) - N(E_1) = \int_{E_1}^{E_2} D(E)dE$$

La densidad de estados es el número de estados por eV que hay por cada energía. Es importante hacer mención que muchas propiedades físicas en particular las eléctricas y ópticas las podemos visualizar directamente en esta gráfica de densidad de estados.

A continuación se muestran las gráficas con la densidad de estados de las muestras de nanotubos de carbono 6,5 y 7,6 respectivamente, así como su función de pérdida de energía



$$Eg = 0.9 eV$$

Como podemos ver, se requieren 0.9 y 1.05 eV de energía correspondientemente para que los electrones brinquen de la banda de valencia a la banda de conducción, es decir, los electrones necesitan absorber esa energía para emitir radiación electromagnética y dependiendo su frecuencia, ésta, puede ser luz visible, infrarroja, rayos "x", etc.



#### FUNCIÓN DIELÉCTRICA

La función dieléctrica refleja la respuesta de un material ante la presencia de un campo electromagnético externo interactuando con él.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

Con un poco de Algebra se obtiene:

$$\operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \qquad \operatorname{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$

Con estos datos podemos determinar el índice de refracción complejo, ya que éste y la función dieléctrica no son independientes

$$N = \sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa$$

De aquí:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left[ \varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right]}$$

Índice de refracción

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}$$

Coeficiente de extinción

#### FUNCIÓN DE PERDIDA DE ENERGÍA

Como se dijo anteriormente, la función dieléctrica es la respuesta de un material al interactuar con un campo eléctrico y está compuesta por una parte real y una parte imaginaria, la cual recibe el nombre de función de pérdida de energía y es una cantidad directamente medible en el laboratorio.

A continuación, se muestra el resultado de la función de pérdida de energía en los nanotubos de carbono de pared simple 6,5 y 7,6



### CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES

En resumen, de los resultados obtenidos, podemos afirmar que el cálculo del diámetro de los nanotubos de carbono por medio del software Material Studio es 100 % confiable, ya que al realizar las micrografías y analizarlas con el software Gatan Digital Micrograph los resultados fueron los mismos, sólo con la diferencia que en este último análisis, fue necesario tomar varias lecturas de una misma muestra para posteriormente obtener la media y desviación estándar. Finalmente, el diámetro de los nanotubos de carbono guarda una relación directa con la quiralidad, es decir al variar los vectores "m" y "n", también cambia el diámetro del nanotubo.

Se desarrolló un método para determinar de una manera sencilla la quiralidad de nanotubos de carbono de pared simple, así mismo se obtuvo, mediante cálculos numéricos las propiedades eléctricas y ópticas de los nanotubos. Se mostró que las propiedades eléctricas y ópticas dependen fuertemente de la quiralidad. Se requiere analizar con microscopía electrónica de alta resolución y bajo voltaje para poder obtener imágenes con mayor calidad y poder apreciar las posiciones de los átomos y determinar así su ángulo quiral.

### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

[1] http://es.wikipedia.org/wiki/Richard\_Feynman

[2] http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/historia\_nanotecnologia

[3] http://es.wikipedia.org/wiki/Nanociencia

[4] Waldner, J. Baptiste; 2008. Nanocomputers and Swarm Intelligence. ISTEJohn Wiley & Sons, págs. p172. ISBN 1847040020

[7] http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotecnología#Nanotecnolog.C3.ADa\_avanzada

[8] A. El Goresy, G. Donnay. Science. 1968, 161, 363-364.

[9] P.P.K. Smith, P.R. Buseck. Science. 1985, 229, 486-487.

[10] L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S.

Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani. Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 285506.

[11] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature. 1985,

318, 162-163.

[12] G. Moore, Electronics 38 (8), 114, (1965).

[13] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihra, I.L. Spain, H.A. Goldberg, Graphite fibers and filaments Vol. 5 Springer, Berlin, Heidelberg, (1988).

[14] B.T. Kelly, Physics of Graphite.Applied Science, London, (1981).

[15] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature. 1985, 318, 162.

[16] S. lijima, Nature. 1991, 354, 56.

[17] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos,

I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science. 2004, 306, 666.

[18] A.Geim, K. Novoselov, Nat. Mater. 2007, 6, (3), 183.

[19] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, Chem. Rev. 2006, 106, 1105-1136.

[20] J.-C. Charlier. Acc. Chem. Res., 2002, 35, (12), 1063–1069.

[21] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Phys. Rev. B. 1992, 45, 6234.

[22] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White, Phys. Rev. Lett. 1992, 68, 631.

[23] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 1992, 68, 1579.

[24] L. Chico, V. Crespi, L. Benedict, S. Louie, M. Cohen, Phys. Rev. Lett. 1996, 76, 971.

[25] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. 1992, 60,

[26] V. B. Kandimalla, V. S. Tripathi, H. Ju. Biomaterials. 2006, 27, 1167–1174.
[27] M. Wang, X. Zhang, M. W. Lu, and Y. Liu. Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 113513.

[28] I. B. Mortimer, R. J. Nicholas. Phys. Rev. Lett. 2007, 98, 2, 027404/1-027404/4. [29] Ultrananocrystalline Diamond, (Eds: O. A. Shenderova, D. M. Gruen), William

Andrew, Norwich, UK 2006.

[30] L. F. Trueb, J. Appl. Phys. 1968, 39, 4707.

[31] G. Burkhard, H. Tamura, Y. Tanabe, A. B. Sawaoka, K. Yamada, Appl. Phys.

Lett. 1995, 66, 3131.

[32] O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D. W. Brenner, Crit. Rev. Solid State Mater.

Sci. 2002, 27, 227.

[33] J. B. Donnet, C. Lemoigne, T. K. Wang, C.-M. Peng, M. Samirant, A. Eckhardt,

Bull. Soc. Chim. Fr. 1997, 134, 875.

[34] T. Daulton, D. D. Eisenhour, T. J. Bernatowicz, R. S. Lewis and P. R. Buseck,

Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, 60, 4853–4872.

[35] L. J. Allamandola, S. A. Sandford, A. G. G. M. Tielens, T. M. Herbst, Science,

1993, 260, 64-66

[36] G. R. Huss, R. S. Lewis, Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59, 115–160.

[37] J. E. Dahl, S. G. Liu and R. M. K. Carlson, Science, 2003, 299, 96–99.

[38] A. S. Barnard, S. P. Russo and I. K. Snook, Phys. Rev. B: Condens.