



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DESCRIPCION DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA
DE NANOTUBOS DE CARBONO Y SU DEPENDENCIA
CON EL ESFUERZO RADIAL, UTILIZANDO EL
CONCEPTO DE PSEUDOPOTENCIAL.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A:

JUAN MANUEL EUGENIO RAMIREZ DE

ARELLANO NIÑO RINCON



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTOR DE TESIS:

DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLIS

2005

m351317



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Descripción de la estructura electrónica de nanotubos de carbono y su dependencia con el esfuerzo radial, utilizando el concepto de pseudopotencial"

realizado por Ramírez de Arellano Niño Rincón Juan Manuel Eugenio

con número de cuenta 09807540-5, quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dr. Luis Fernando Magaña Solís

Propietario Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy

Propietario Dr. Alfonso Huanosta Tera

Suplente Dr. Juan Salvador Arellano Peraza

Suplente M. en C. Edgar Alvarez Zauco

Consejo Departamental de Física

M. EN C. ALICIA ZARZOSA PEREZ

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Descripción de la estructura electrónica de nanotubos de carbono y su dependencia con el esfuerzo radial, utilizando el concepto de pseudopotencial

Por

Juan Manuel Eugenio Ramírez de Arellano Niño Rincón

Enviada a la Facultad de Ciencias
en Diciembre, 2005, para obtener el
título de
Físico

Resumen

Se realizan cálculos estáticos de primeros principios inscritos dentro de la Teoría de la Funcional de la Densidad, para estudiar la interacción del hidrógeno molecular con el nanotubo de carbono de una pared (7,0) (Un estudio sobre el (4,0) se incluye en un apéndice). Se observa un estado estable de absorción en forma de fisorción molecular en la zona externa al tubo y una zona de estabilidad interna, a lo largo del eje del mismo. Para el primer caso la posición de equilibrio de la molécula está a 6.63 bohr de la pared del nanotubo. La profundidad del pozo externo es de 0.048 eV. Se estudia después, la interacción del hidrógeno molecular con el tubo (7,0) bajo un esfuerzo radial deformante que cambia la curvatura local del mismo en la zona de interacción. Para una deformación al 5 %, el pozo de potencial externo tiene una profundidad de 0.049 eV. La energía de fisorción disminuye a 0.010 eV en el caso de mayor deformación estudiado en este trabajo, 15 %. Se concluye que el pozo de potencial interno está en todos los casos a lo largo del eje del nanotubo y con su valor mínimo por encima del valor asintótico, aunque se acerca a éste conforme aumenta la deformación. Así también disminuye la barrera de energía potencial cercana a la pared del nanotubo. Por último, en el exterior del nanotubo existe un pozo de potencial que tiene su mayor profundidad cuando éste está deformado radialmente al 5 %.

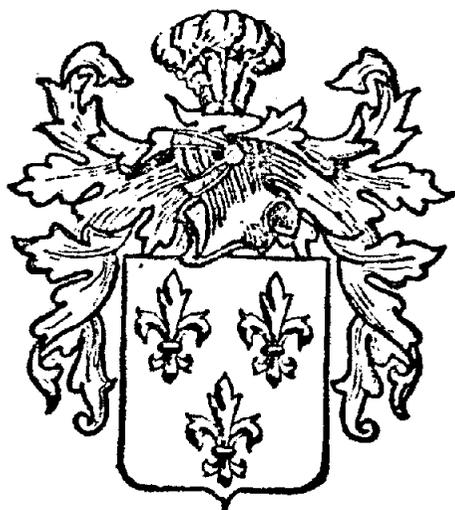
Tutor de Tesis: Dr. Luis Fernando Magaña Solís

Grado: Investigador Titular "C" Departamento de Estado Sólido. Instituto de Física, UNAM

Dedicatoria

*Le dedico este trabajo a mi abuelita, espero que le guste
y que le llegue una edición al cielo de las abuelitas.*

Juanito



Agradecimientos

A mis Papos Francisco Alfonso Ramírez de Arellano Tapia y Maria Eugenia Niño Rincón, con amor y felicidad. *A mis maestros* Al Dr. Fernando Magaña Solís, por su tiempo, su alegría, apoyo, guía y motivación. Al Prof. Juan Salvador Arellano Peraza y al Prof. Gregorio Ruiz Chavarria por su constante guía e invaluable ayuda en la elaboración de este trabajo; y en general a todos los profesores que tuve durante la carrera. *A mis amigos* Todos los amigos de la preparatoria y de la facultad, muy queridos todos por mi. *A mis familiares* y *A Elenita* con mucho amor.

Reconocimientos

El autor está agradecido con el Instituto de Física de la UNAM por las facilidades computacionales prestadas.

Este trabajo fue escrito basándose en el estilo de tesis "*UNAM Thesis Style for LaTeX Version 1.0*" Copyright (C) 2004 Free Software Foundation, Inc. (C) Antonio Téllez Flores, atellezf@yahoo.com.mx

Las Figs. 4-1 a 4-4 fueron visualizadas con el programa Xmgrace (C) Copyright 1991-1995 Paul J Turner; (C) Copyright 1996-2004 Grace Development Team. El resto de las gráficas fue realizado basándose en aquella presentación, con el programa de hoja de cálculo Openoffice.org 1.1.0; (C) 2003, Sun Microsystems Inc. Las figuras tridimensionales de nanotubos y la Figura B-2 se visualizaron con el programa Xcrysden, copyright (c) 1996-2004 Anton Kokalj.

Este trabajo forma parte del proyecto In116903 y fue financiado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, mediante el Programa de Apoyo de Investigación e Innovación Tecnológica.

Contenido

Lista de Figuras	7
Lista de Tablas	9
Introducción	10
1. Marco Teórico	14
1.1. La Teoría del Funcional de la Densidad	14
1.1.1. El Formalismo HKS	14
1.1.2. Las Ecuaciones de Kohn-Sham	16
1.1.3. La Aproximación Densidad Local (LDA)	18
1.1.4. El Funcional del Gradiente Corregido (GGA)	19
1.2. Pseudopotenciales	19
1.2.1. El Formalismo del Pseudopotencial	20
1.2.2. Pseudopotenciales Ab-Initio	22
1.2.3. Pseudopotencial Hamann	24
1.2.4. Pseudopotencial Troullier-Martins	24
1.2.5. Pseudopotenciales Ultrasuaves	25
1.3. La Estructura de un Nanotubo de Carbono de una Pared	25
1.3.1. Vector Quiral, C_h	27
1.3.2. Vector Translacional, T	29
1.3.3. Vector de simetría, R	30
1.3.4. Celdas Unitarias y Zonas de Brillouin	30
1.3.5. Estructura electrónica	31
2. Nanotubos de Carbono e hidrogenización	33
2.1. Efectos de curvatura y deformación radial en los nanotubos	33
2.2. Hidrogenización de nanotubos de carbono	35

3. Método	38
3.1. Elección del Pseudopotencial	38
3.1.1. Evaluación del Pseudopotencial de Carbono	39
3.1.2. Prueba del pseudopotencial para C, en cálculos sobre grafito	43
3.2. Cálculos Estáticos	50
3.2.1. Consideraciones Generales	50
3.2.2. Nanotubo (7,0)	51
3.2.3. Deformación del nanotubo (7,0)	52
3.2.4. Comparación	59
4. Conclusiones	68
Apéndice A.	69
Apéndice B.	75
Apéndice C.	79
Apéndice D.	82
Bibliografía	84

Lista de Figuras

1-1. Función de onda radial de los estados $2p$ comparada con las pseudofunciones de onda generadas con pseudopotenciales tipo Hamman y Ultrasuave	26
1-2. La red desenrollada de un nanotubo.	27
1-3. Clasificación de nanotubos según su vector quiral.	28
1-4. Zona de Brillouin de un Nanotubo de Carbono.	32
3-1. Pseudo-funciones de onda vs. funciones de onda reales para el pseudopotencial de C.	40
3-2. Pseudopotencial apantallado tipo Troullier-Martins para el carbono.	41
3-3. Pseudopotencial iónico tipo Troullier-Martins para el carbono.	42
3-4. Derivadas logarítmicas del pseudopotencial de C.	44
3-5. Comparación de energías de excitación entre el cálculo completo (todos los electrones) y el del pseudoátomo.	47
3-6. Comparación de energías del primer eigenvalor entre el cálculo completo (todos los electrones) y el del pseudoátomo.	48
3-7. Comparación de energías del segundo eigenvalor entre el cálculo completo (todos los electrones) y el del pseudoátomo.	49
3-8. Energía total del grafito vs longitud de enlace C-C	50
3-9. Celda unitaria del sistema	52
3-10. Configuración de la molécula H_2 acercándose al nanotubo (7,0) no deforme.	53
3-11. Energía potencial para la fisisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0).	54
3-12. Detalle del pozo de potencial externo para la fisisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0).	55
3-13. Tubo (7,0) y tres deformaciones radiales sucesivas.	56
3-14. Energía potencial para la fisisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0) deformado al 5% en la dirección y	57

3-15. Detalle del pozo de potencial externo para la fisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0) deformado al 5% en la dirección y	58
3-16. Energía potencial para la fisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0) deformado al 10% en la dirección y	61
3-17. Detalle del pozo de potencial externo para la fisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0) deformado al 10% en la dirección y	62
3-18. Energía potencial para la fisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0) deformado al 15% en la dirección y	63
3-19. Detalle del pozo de potencial externo para la fisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0) deformado al 15% en la dirección y	64
3-20. Comparación de los pozos externos.	65
3-21. Profundidad del pozo externo de potencial en función de la deformación radial.	66
3-22. Energía del pozo interno respecto al valor asintótico.	67
A-1. Celda unitaria para el tubo (7,0) sin deformar y deformado al 5%. 70	
A-2. Celda unitaria para el tubo (7,0) deformado al 10% y al 15%.	71
A-3. Celdas unitaria y primitiva para el tubo (7,0) sin deformar y deformado al 5%.	72
A-4. Celdas unitaria y primitiva para el tubo (7,0) deformado al 10% y al 15%.	73
A-5. Celdas unitaria y primitiva para el tubo (4,0) sin deformar.	74
B-1. Grafeno bidimensional dividido en sus celdas unitarias.	76
B-2. Zona primitiva de Brillouin del grafeno.	76
B-3. Estructura de bandas para el grafeno, con el método de ondas planas aumentadas, APW.	77
B-4. Estructura de bandas para el grafeno.	78
C-1. Energía potencial para la fisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (4,0).	80
C-2. Detalle del pozo de potencial externo para la fisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (4,0).	81

Lista de Tablas

1.1. Clasificación de los nanotubos de carbono	29
3.1. Transferencia electrónica de los estados s a los estados p	45
3.2. Prueba de transferabilidad del pseudopotencial para C, con la aproximación de centro relajado de todos los electrones (relaxed core)	45
3.3. Prueba de transferabilidad del pseudopotencial para C, con la aproximación de centro congelado de todos los electrones (frozen-core)	46
3.4. Prueba de transferabilidad del pseudopotencial para C, cálculos del pseudoátomo semilocal	46
3.5. Resumen comparativo de resultados.	60

Introducción

*Divina in nos beneficia ita magna sunt, ut ea viz
cujusque mens aut cogitatio capere possit.*

Ciceron

Este trabajo es un estudio de las propiedades electrónicas de un nanotubo de carbono de una pared, utilizando un método de simulación numérica. Busca comparar las propiedades de adsorción de hidrógeno de un nanotubo simple sin deformación y otro sujeto a un esfuerzo radial, tal que su sección transversal se deforma uniformemente, convirtiéndose en una elipse cuando antes era circular. El capítulo 1 es una revisión de los conceptos teóricos básicos que describen la estructura física de los nanotubos, y también de los modelos que serán utilizados en este trabajo, para describir su estructura electrónica. En el capítulo 2 se presenta un resumen del estado actual de la investigación dentro del tema que estudia esta tesis. En el capítulo 3 se describen los métodos con que se resolvió el problema y en el capítulo 4 se muestran las conclusiones y resultados del trabajo. En esta sección se definirá y se discutirá el problema que se quiere resolver. Antes de comenzar daremos una revisión del contexto en el que se encuentra el estudio de los nanotubos de carbono.

Durante mucho tiempo, y hasta finales del siglo XX, el grafito y el diamante eran los únicos alótropos conocidos del carbono, entendiéndose como **alotropía** la existencia en el mismo estado físico de varias formas del mismo elemento [11]. Mas todo cambió al final de la década de los 1980's, cuando Harold Kroto, de la Universidad de Sussex, y el equipo de James Heath de la Universidad de Rice, realizaron experimentos de haces moleculares, observando picos discretos correspondientes a la masa exacta de 60, 70 o un número mayor de átomos de carbono. Habían descubierto el C_{60} , una molécula esférica, supersimétrica, de gran dureza y estabilidad, que formaba parte de una nueva clasificación de alótropos de carbono llamada Fullerenos [8].

Era aún reciente todo aquello cuando en 1991, S. Iijima, de la Corporación NEC, utilizando un método de síntesis parecido al que se utilizaba en los fülle-

renos esféricos, descubriría una nueva forma de estructura finita de carbono [24], pero en esta ocasión era cilíndrica: los posteriormente llamados "nanotubos de carbono", debido a que su diámetro es del orden de nanómetros aunque su largo puede llegar a $1 \mu\text{m}$.

Hay dos principales tipos de nanotubos: (a) Los de una pared o simples (SWNT's por *single-walled nanotubes*), que se estudiarán en este trabajo. Un nanotubo de una pared puede visualizarse como un panal de abejas enrollado, y puede describirse como una hoja simple de grafeno envuelta en un cilindro. (b) Los de varias paredes, (MWNT's por *multiwalled nanotubes*) que son un arreglo de nanotubos simples concéntricos, como los anillos que se observan en el tronco de un árbol.

Al comenzar a estudiar a los nanotubos, muchos investigadores los consideraron ideales para diversas aplicaciones tecnológicas, a causa de las interesantes propiedades mecánicas y electrónicas que se predijeron teóricamente. Varios métodos fueron utilizados para calcular las propiedades de estado sólido de los nanotubos, tales como la densidad de estados electrónicos, la conductividad, estructura de bandas de energía y otros. En el estudio de la estructura electrónica se busca que el modelo calcule las funciones de onda del sistema de modo que la función de onda cumpla con la ecuación de Schrödinger y el teorema de Bloch. A partir del segundo requerimiento se pueden proponer diferentes formas de representar las funciones base: (a) Con el método de Enlace Fuerte (*tight-binding*), [42], en el que se escoje un funcional basado en el j -ésimo orbital atómico en la celda unitaria y (b) el método de ondas planas de primeros principios en el que la función de onda de la red se expresa como combinación lineal de ondas planas. Al usar ondas planas ortogonalizadas como funciones base, se llega al concepto de pseudopotencial y a la posibilidad de aplicar la Teoría de perturbaciones en la resolución del problema. Ambos métodos se aplicaron al estudio de los nanotubos poco después de su descubrimiento [6, 19, 41].

Las distintas deformaciones posibles de los nanotubos también han sido objeto de extensos estudios pues las propiedades electrónicas de estos sistemas se modifican considerablemente aplicando presión externa o esfuerzos en el rango de elasticidad. Estas propiedades, junto con las de conducción, hacen que los nanotubos sean considerados por muchos investigadores, como componentes ideales para circuitos eléctricos. La *adsorción*¹, de hidrógeno en un nanotu-

¹La adsorción se conoce también como *fisisorción* y se emplearán ambos términos indistintamente en este trabajo

bo, dependiendo de la manera en la que se presente, modifica las propiedades electrónicas y químicas del tubo, por lo que además del interés en el almacenamiento de hidrógeno (dentro del problema de las nuevas alternativas a los combustibles fósiles) se tiene interés en la aplicación de tales modificaciones.

Constantemente se proponen nuevas aplicaciones potenciales para los nanotubos, así como para sus variaciones deformantes, su capacidad de almacenamiento de hidrógeno y la aplicación de las modificaciones que el hidrógeno causa en las propiedades electrónicas de los tubos. Se habla no sólo de circuitos eléctricos sino también de dispositivos electroquímicos, compuestos conductores y de alta resistencia para realizar fibras, dispositivos de almacenamiento de energía, sensores, lámparas y pantallas basadas en el efecto de emisión de campo (*field emission effect*). Algunas de estas aplicaciones ya se fabrican y se comercializan mientras el interés académico e industrial continúa creciendo. Los estudios teóricos que se hagan serán la base de la Nanotecnología de años futuros.

Tanto la deformación radial como la adsorción de hidrógeno, modifican las propiedades electrónicas de un nanotubo de carbono. La quimisorción² de hidrógeno molecular en nanotubos de carbono ha sido estudiada extensamente. Mas en estos estudios destacan los resultados de Chan *et al.* Ellos estudiaron la posible quimisorción en un nanotubo de una pared *aislado* y en manojos de éstos. Encontraron mayor factibilidad de quimisorción en el segundo caso y concluyeron que en un nanotubo aislado la quimisorción es difícil de realizar. Sabiendo esto, esperamos fisisorción y resulta interesante observar las modificaciones en esta interacción debidas a una deformación del nanotubo. En dispositivos electrónicos variables se ha utilizado el concepto de deformación radial por zonas para controlar las propiedades de conducción del tubo dependiendo del tipo de dispositivo que se busque realizar. Un control parecido en la adsorción de hidrógeno, que cambia de igual modo las propiedades electrónicas del tubo, puede ser de utilidad en el diseño de tales dispositivos. La deformación del nanotubo en busca de mejorar la adsorción de hidrógeno, fue estudiada por Yildirim *et al* en el caso de hidrógeno atómico. En este estudio se busca mejorar los resultados de Chan con base en los estudios de Yildirim, deformando un sólo nanotubo para estudiar la adsorción de hidrógeno comparandola con los resultados anteriores.

²A la quimisorción se le conoce también como *absorción*. Note el lector la diferencia que se hace con el término anterior, adsorción, que es característica en el ambiente de los estudiosos químicos. En el capítulo 2 se define a ambos conceptos, en términos de los enlaces químicos formados.

Los nanotubos de carbono han sido extensamente estudiados como posibles almacenes de hidrógeno ya que tienen una proporción alta entre su área superficial y su volumen. Sin embargo, el propósito principal de este trabajo no está centrado en el almacenamiento de hidrógeno pues el camino de las investigaciones recientes hacia ese objetivo es diferente. Lo que se estudia en este trabajo es el comportamiento de la adsorción del hidrógeno molecular en el nanotubo, en condiciones de deformación radial. El estudio del efecto que tiene la deformación radial es un avance en el entendimiento de la naturaleza de la absorción. Por último, la flexibilidad que otorga el hecho de que la deformación radial es un proceso reversible, tiene aplicaciones en el control de las propiedades tanto electrónicas como reactivas del sistema en estudio. De este modo el trabajo puede extenderse a la aplicación de componentes electrónicos como super condensadores y transistores variables.

CAPÍTULO 1

Marco Teórico

1.1. La Teoría del Funcional de la Densidad

1.1.1. El Formalismo HKS

En el problema de una molécula de n -electrones, la función de onda electrónica ψ depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de spin. El operador Hamiltoniano no relativista puramente electrónico para una molécula poliatómica, en unidades atómicas, es

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.1)$$

De forma más general, podemos escribir la expresión anterior como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i^n v_{ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

donde $v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ es el **potencial externo** que actúa sobre el electrón i .

La energía molecular puede escribirse en términos de integrales que implican sólo seis coordenadas espaciales ya que el operador Hamiltoniano tiene sólo términos espaciales de uno y dos electrones. Es así que la función de onda de una molécula polielectrónica tiene más información que la necesaria. La *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT) busca funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que sirvan para calcular la energía y otras propiedades del sistema. Está sustentada en dos teoremas de Hohenberg y Kohn [23].

Teorema de Hohenberg-Kohn. Para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, que está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = n \sum_{m_s} \int \cdots \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dx_2 \cdots dz_n \quad (1.3)$$

donde m_s indica que sumamos la probabilidad para todos los estados de espín posible de todos los electrones.

Según este teorema, la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 , así $E_0 = E_0[\rho_0]$. La DFT intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares a partir de ρ_0 . Si promediamos (1.1) para el estado fundamental, resulta $E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$, para el promedio de la energía cinética electrónica, las atracciones electrón-núcleo y las repulsiones electrón-electrón. Estos valores promedio son determinados por la función de onda electrónica del estado fundamental, y ésta se determina por $\rho_0(\mathbf{r})$. Así que también son funcionales de ρ_0 . A partir de $\bar{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i)$ y del siguiente resultado general para cualquier función $B(\mathbf{r}_i)$ del electrón i :

$$\int d\tau \psi^* \sum_{i=1}^n B(\mathbf{r}_i) \psi = \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) B(\mathbf{r})$$

obtenemos

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + F[\rho_0] \quad (1.4)$$

para un funcional desconocido $F[\rho_0]$.

Teorema variacional de Hohenberg-Kohn. Para toda densidad de prueba $\rho_{pr}(\mathbf{r})$ que satisface $\int \rho_{pr}(\mathbf{r}) = n$ y $\rho_{pr}(\mathbf{r}) \geq 0$ para todo \mathbf{r} , es válida la siguiente relación: $E_0 = E_v[\rho_0]$. En otras palabras, la densidad que minimiza el funcional de energía para un potencial externo dado, es la densidad del estado fundamental, i.e. la densidad que corresponde con la solución de la ecuación de Schrödinger.

1.1.2. Las Ecuaciones de Kohn-Sham

Los teoremas anteriores muestran que es posible calcular todas las cantidades físicas interesantes a partir de la densidad electrónica, pero no muestran la forma de hacerlo. Esto es así pues el funcional F en la ecuación (1.4), que incluye la interacción interelectrónica, es desconocido. El método de Kohn-Sham [29], es una forma *exacta* de calcular ρ_0 y obtener E_0 a partir de aquella.

Se considera ahora un sistema de referencia ficticio de n electrones no interactuantes que experimentan todos la misma función de energía potencial, $v_{ks}(\mathbf{r}_i)$. Por construcción, $v_{ks}(\mathbf{r}_i)$ es tal que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental para este sistema, $\rho_{ks}(\mathbf{r})$ sea igual a la densidad de probabilidad del estado fundamental exacta, $\rho_0(\mathbf{r})$, que es la que se busca. Para facilitar la notación, se puede escribir simplemente $\rho(\mathbf{r})$

El Hamiltoniano del sistema de referencia es

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + v_{ks}[\rho](\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (1.5)$$

Aquí \hat{h}_i^{KS} es el Hamiltoniano Kohn-Sham de un electrón.

Sean $|\varphi_i\rangle$ las funciones de onda de una partícula del gas de electrones independientes en el sistema de referencia ficticio. Su energía cinética es

$$T[\varphi] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi | \nabla^2 | \varphi \rangle \quad (1.6)$$

Si la densidad $\rho(\mathbf{r})$ fuera una distribución de carga clásica, su energía de interacción sería

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.7)$$

Esta E_H es la energía de Hartree del sistema. Además, la interacción con el potencial externo es:

$$E_{ext}[\rho] = \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

El funcional de energía de Kohn Sham para el sistema no interactuante es:

$$E_{ks}[\rho] = T[\varphi[\rho(\mathbf{r})]] + E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{ci}[\rho] \quad (1.9)$$

El funcional de *correlación e intercambio*, $E_{ci}[\rho]$, toma en cuenta el error introducido al substituir los otros términos en el funcional de energía del sistema interactuante. Por un lado es la corrección para el potencial visto por un electrón debido al principio de Pauli; si un electrón de espín dado se encuentra en la posición \mathbf{r} entonces ningún otro electrón del mismo espín puede estar en ese punto, debido a la antisimetría de las funciones de onda. Esto produce un agujero en la distribución electrónica, dando lugar a la energía de interacción. Por otro lado es una corrección que toma en cuenta el movimiento correlacionado de los electrones, esto es, la energía de correlación. El funcional $E_{ci}[\rho]$ se define formalmente como la diferencia entre la energía electrónica total (1.4) y la energía de Kohn Sham (1.9):

$$E_{ci}[\rho] = E[\rho] - E_{ks}[\rho] \quad (1.10)$$

El funcional E_{ci} es desconocido, pero si se aproxima con cierta expresión, puede calcularse la densidad del estado fundamental para un potencial externo dado, minimizando la energía total $E_{ks} + E_{ci}$. Se requiere entonces que las funciones de onda electrónicas sean ortonormales entre sí:¹

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \forall_{i,j}$$

Llegando con esta técnica a las ecuaciones de Kohn Sham:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ks}[\rho](\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

donde

$$v_{ks}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H[\rho](\mathbf{r}) + v_{ci}[\rho](\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

¹En realidad no es un requisito imprescindible. Si las funciones de onda no fueran ortonormales, el problema de valores propios incluiría una matriz de desplazamiento y seguiría siendo un problema definido. Sin embargo, la ortonormalidad simplifica el problema.

Los potenciales son las derivadas de los correspondientes funcionales de energía con respecto a la densidad:

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} E_H[\rho] = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.13)$$

Al calcular esta integral se puede proceder directamente o resolviendo la ecuación diferencial equivalente de Poisson:

$$\nabla^2 v_H(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

El potencial v_{ci} se escribe:

$$v_{ci}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} E_{ci}[\rho] \quad (1.15)$$

El potencial externo es la suma de potenciales nucleares centrados en las posiciones atómicas:

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} v_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \quad (1.16)$$

y aunque en algunas aplicaciones v_{α} es simplemente la atracción Coulombiana entre el núcleo y los electrones, en otros casos el potencial Coulombiano dificulta el cálculo.

1.1.3. La Aproximación Densidad Local (LDA)

En los últimos años han aparecido más de cien aproximaciones para el funcional de correlación e intercambio. El primero en ser propuesto fue la aproximación densidad local (LDA). Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía de forma muy lenta, entonces E_{ci} está dada por

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{ci}(\rho(\mathbf{r})) \quad (1.17)$$

De esta forma

$$v_{ci}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{ci}^{LDA}}{\delta\rho} = \varepsilon_{ci}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{ci}(\rho)}{\partial\rho} \quad (1.18)$$

donde $\epsilon_{ci}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por unidad de volumen para el gas de electrones homogéneo (jellium). La función $\epsilon_{ci}(\rho)$ depende localmente de la densidad en la posición \mathbf{r} ; existen diferentes parametrizaciones para ésta. Se ha calculado con métodos Monte Carlo por Ceperley y Alder [9] y existen varias parametrizaciones para esta función, como la PW92 [37] y la PZ81 [38].

1.1.4. El Funcional del Gradiente Corregido (GGA)

El funcional del gradiente corregido (GC) o aproximación del gradiente generalizado (GGA) busca mejorar la aproximación LDA (y también la aproximación densidad de espín local). En muchas ocasiones, el GGA puede mejorar la precisión de los cálculos DFT. En estos funcionales se asume que la energía de correlación e intercambio depende no sólo de la densidad, sino también de su derivada espacial:

$$E_{ci}[\rho, \nabla\rho] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{ci}[\rho, \nabla\rho] \rho(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

Así como con la LDA, existen varios funcionales GGA, de los que se han estudiado sus propiedades, como el PW86, el de Becke *et al.*, de 1988 (B88) y el PWx91, que son funcionales de intercambio y el P86, el Pw91 y el Bc95, funcionales de correlación.

1.2. Pseudopotenciales

En el método KS se utilizó la aproximación física fundamental de reemplazar la interacción entre electrones por un potencial que representa alguna interacción efectiva dividida en tres contribuciones: La energía de Hartree, la energía de correlación y la energía de intercambio. En la teoría de pseudopotenciales se utilizan dos aproximaciones fundamentales más:

1. La separación de los niveles de energía electrónica en *estados centrales* y *estados de banda de conducción o de valencia* y considerar a los estados centrales como localizados. Los estados de conducción de banda serán todos los estados más allá de las últimas capas de gas raro llenas, a menos que estos estados incluyan capas d llenas, que se considerarán como niveles centrales. Esta separación

se justifica con el hecho de que las capas interiores están fuertemente enlazadas y no son importantes en los enlaces químicos de los átomos, formando con el núcleo un centro casi inerte.

2. El uso de la teoría de perturbaciones en el cálculo de los estados de valencia.

1.2.1. El Formalismo del Pseudopotencial

Las ecuaciones de Kohn Sham pueden resolverse expandiendo los orbitales KS en un conjunto completo de funciones base conocidas. En este trabajo sólo se discutirá el conjunto base de ondas planas. Al considerar sistemas finitos se utiliza una celda unitaria muy grande para evitar la interacción con otras celdas; se necesita un gran número de ondas planas (convergencia lenta) pues la densidad electrónica se concentra en una pequeña fracción del volumen total de la supercelda. En el cálculo general de las funciones de onda, Herring [22] propuso ortogonalizar las ondas planas a las funciones del centro del átomo, y tomar la expansión inicial formal en términos de éstas *ondas planas ortogonalizadas* (OPW's) acelerando la convergencia del cálculo. Phillips y Kleinman [39] se basaron en este método al calcular las bandas de energía de semiconductores, notando que la ortogonalización tiene el efecto de un potencial repulsivo, identificado como un *pseudopotencial*, añadido al potencial cristalino verdadero.

El uso de un pseudopotencial que aproxima el potencial sentido por los electrones de valencia fue propuesto por Fermi en 1934. En 1935, Hellman sugirió un pseudopotencial para el electrón de valencia del átomo de potasio, y después de eso no se le dio mucha atención al tema hasta finales de los 1950's.

Considérese la ecuación de Schrödinger para muchos electrones en general. Al hacer la separación de niveles de energía, sean $|\psi_c\rangle$ las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger para los electrones interiores y $|\psi_v\rangle$ las de los electrones de valencia. Así

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad n = c, v \quad (1.20)$$

Se puede expresar a los orbitales de valencia como la suma de una función suave, $|\varphi_v\rangle$ llamada pseudo-función de onda, y una función oscilante que resulta de la

ortogonalización de los orbitales centrales y los de valencia,

$$|\psi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle \quad (1.21)$$

con

$$\alpha_{cv} = -\langle \psi_c | \varphi_v \rangle \quad (1.22)$$

Para la pseudo-función de onda, utilizando (1.22), la ecuación de Schrödinger es

$$\hat{H}|\varphi_v\rangle = E_v|\varphi_v\rangle + \sum_c (E_c - E_v)|\psi_c\rangle \langle \psi_c | \varphi_v \rangle \quad (1.23)$$

Las pseudo-funciones de onda satisfacen una ecuación tipo Schrödinger con un pseudo-Hamiltoniano dependiente de la energía

$$\hat{H}^{PK}(E) = \hat{H} - \sum_c (E_c - E_v)|\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (1.24)$$

Así, el potencial efectivo (pseudopotencial) que sienten los electrones de valencia es

$$\hat{\omega}^{PK}(E) = \hat{v} - \sum_c (E_c - E_v)|\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (1.25)$$

donde \hat{v} es el potencial real. Este pseudopotencial es no local y depende de la eigen-energía del estado electrónico que se busca.

A cierta distancia del centro iónico, $\hat{\omega}^{PK}$ converge a \hat{v} debido al decaimiento de los orbitales centrales. En la región cercana al centro, la ortogonalización de los orbitales de valencia con los fuertemente oscilantes orbitales centrales fuerza a los electrones de valencia a tener una energía cinética grande. Los electrones de valencia sienten un potencial efectivo resultado del apantallamiento del potencial nuclear por los electrones centrales, la repulsión de Pauli, y los efectos de correlación e intercambio entre los electrones de valencia y los centrales. Entonces, el segundo término de (1.25) es un potencial repulsivo, por lo que el pseudopotencial es mucho más débil que el potencial real en la vecindad del centro. Por eso las pseudo-funciones de onda serán suaves y no oscilarán en la región del centro.

El pseudopotencial (1.25) se escribe de forma más general [4, 13] así:

$$\hat{\omega} = \hat{v} + \sum_c |\psi_c\rangle \langle \xi_c| \quad (1.26)$$

donde ξ_c es algún conjunto de funciones. El pseudopotencial puede escribirse utilizando armónicos esféricos como

$$\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_l \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\mathbf{r}) \omega_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') Y_{lm}(\mathbf{r}') \quad (1.27)$$

Las más usuales para $\omega_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ son la forma separable de Kleinman y Bylander [28],

$$\omega_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v_l(\mathbf{r}) v_l(\mathbf{r}') \quad (1.28)$$

y la forma semilocal

$$\omega_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \omega_l(\mathbf{r}) f(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.29)$$

1.2.2. Pseudopotenciales Ab-Initio

Para que el pseudopotencial sea más realista se puede construir de modo que describa la densidad de carga de valencia con precisión y comenzar desde ahí, invirtiendo la ecuación de Schrödinger de átomo libre para una configuración electrónica dada y haciendo que las pseudo-funciones de onda coincidan con las verdaderas funciones de onda de valencia más allá de un radio de corte escogido, r_l y haciendo que tengan la misma norma. Si $R_l(\mathbf{r})$ es la parte radial de la función de onda con momento angular l , las condiciones anteriores se escriben

$$\begin{aligned} R_l^{PP}(r) &= R_{nl}^{AE}(r), & \text{si } r > r_l \\ \int_0^{r_l} dr |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 &= \int_0^{r_l} dr |R_l^{AE}(r)|^2 r^2, & \text{si } r < r_l \end{aligned} \quad (1.30)$$

Aquí, PP y AE denotan la pseudo-función de onda y la verdadera función de onda (de todos los electrones) y n es el nivel de valencia. Además las pseudo-funciones de onda así construidas no deben tener superficies nodales y las pseudo

eigen-energías deben coincidir con las verdaderas,

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_{nl}^{AE} \quad (1.31)$$

Los potenciales que se construyen de esta forma son semilocales y dependen de las energías de los niveles electrónicos de referencia. Son llamados pseudopotenciales conservadores de norma.

La ecuación radial de Schrödinger es una ecuación diferencial lineal de segundo orden. Entonces, las ecuaciones (1.30) y (1.31) indican que, dado el potencial apantallado de todos los electrones y una energía ε (no necesariamente un eigenvalor), la solución de la ecuación está definida unívocamente por el valor de la función de onda radial $R(r)$ y su derivada $R'(r)$ en un punto dado r_0 . De modo que la función de onda está determinada unívocamente por su *derivada logarítmica*

$$\left. \frac{d}{dr} \ln [R_l(r, \varepsilon)] \right|_{r=r_0} = \frac{1}{R_l(r, \varepsilon)} \left. \frac{dR_l(r, \varepsilon)}{dr} \right|_{r=r_0} \quad (1.32)$$

Si más allá del radio de corte r_l los potenciales reales y los pseudopotenciales son idénticos, entonces las funciones de onda reales y las pseudo-funciones de onda son proporcionales en ese rango de manera que se cumple

$$\frac{1}{R_l^{PP}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{PP}(r, \varepsilon)}{dr} = \frac{1}{R_{nl}^{AE}(r, \varepsilon)} \frac{dR_{nl}^{AE}(r, \varepsilon)}{dr} \quad (1.33)$$

Transferabilidad. Para que un pseudopotencial sea útil, es necesario que sea *transferible*, i.e., debe describir con precisión el comportamiento de los electrones de valencia en diferentes ambientes químicos. Si el pseudopotencial es transferible, la ec. (1.33) debe cumplirse no sólo para la energía ε_l sino para un rango mayor de energías en las que se ajuste el pseudopotencial. La comparación de las derivadas logarítmicas de las funciones de onda reales con las de las pseudo-funciones de onda es una primera prueba para la transferabilidad del pseudopotencial apantallado, pero no es suficiente. La prueba se completa analizando la transferabilidad del pseudopotencial en otras configuraciones atómicas y hasta en configuraciones ionizadas.

1.2.3. Pseudopotencial Hamann

Al proponerse en 1979 la parametrización Hamann para las pseudo-funciones de onda, [20, 5] se utilizó un pseudopotencial $\bar{\omega}_l(r)$, dado por

$$\bar{\omega}_l(r) + v_H[\rho^{PP}](r) + v_{ci}[\rho^{PP}](r) = v_{ks}^{AE}[\rho^{AE}](r) \left[1 - f\left(\frac{r}{r_l}\right) \right] + c_l f\left(\frac{r}{r_l}\right) \quad (1.34)$$

donde $f(x) = e^{-x^\lambda}$ y $\lambda = 3,5$ o $\lambda = 4,0$. Las ecuaciones KS se resuelven con este pseudopotencial ajustando las constantes c_l para que sea un potencial ab initio.

1.2.4. Pseudopotencial Troullier-Martins

Un método más simple que el anterior para construir las pseudo-funciones de onda fue propuesto por Troullier y Martins [44, 45], aunque introduce condiciones adicionales para tomar en cuenta la suavidad deseada del pseudopotencial. Logra pseudopotenciales más suaves para los estados de valencia $2p$ de los elementos de la primera fila y para los estados de valencia d de los metales de transición.

Las pseudo-funciones de onda se definen como una generalización del pseudopotencial de Kerker [26],

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r), & \text{si } r > r_l \\ r^l e^{p(r)}, & \text{si } r < r_l \end{cases} \quad (1.35)$$

En el potencial TM, el polinomio $p(r)$ es de grado seis en r^2 . Los coeficientes de $p(r)$ se ajustan imponiendo la conservación de norma, la continuidad de las pseudo-funciones de onda y sus primeras cuatro derivadas en $r = r_l$, y que el pseudopotencial apantallado tenga curvatura cero en el origen. Esta última condición es la causa de la mejorada suavidad de los pseudopotenciales Troullier-Martins.

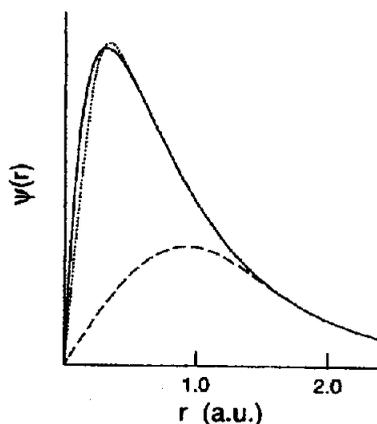


Figura 1-1: Función de onda radial para los estados $2p$ del Oxígeno (línea sólida), y las correspondientes pseudo-funciones de onda generadas utilizando el método Hamman (línea punteada) y el método de Vanderbilt (línea segmentada). (Vanderbilt, 1990)

1.2.5. Pseudopotenciales Ultrasuaves

En algunas ocasiones, la conservación de norma se deja de lado, como propuso Vanderbilt [47], para aumentar la suavidad del pseudopotencial, con la única condición de que las pseudo-funciones de onda coincidan con las funciones de onda reales en el radio de corte. Esto logra una convergencia más rápida del cálculo. Las propiedades de estos pseudopotenciales completamente no locales permiten que el radio de corte se incremente sin afectar a la transferabilidad incluso en casos como los orbitales $2p$ y d . En la Fig. 1-1 se presenta la función de onda radial para los estados $2p$ de Oxígeno. La curva sólida es la función de onda real. La pseudo-función de onda tipo Hamman se presenta en línea punteada y se acerca al valor real en todo el rango mostrado. La línea inferior, segmentada, es la pseudo-función de onda tipo Vanderbilt. Para valores menores al radio de corte, esta pseudo-función no coincide con la función real, pero converge rápidamente a ésta para valores mayores al radio de corte.

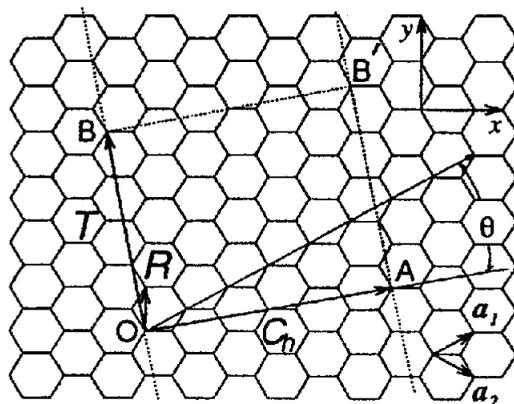


Figura 1-2: La red desenrollada de un nanotubo. Cuando se conectan los puntos O y A , y B y B' , puede construirse un nanotubo (Saito, 1998).

1.3. La Estructura de un Nanotubo de Carbono de una Pared

Un nanotubo de carbono de una pared (SWCN) puede describirse como una hoja de grafeno enrollada en forma cilíndrica, con una estructura similar a la de los fullerenos y con un extremo tapado con una semimolécula de fullereno. Debido a la periodicidad, cada átomo está enlazado a tres átomos vecinos, por el proceso de hibridación de enlaces sp^2 , presente también en el grafito, en el que un orbital s y dos orbitales p se combinan para formar tres orbitales híbridos sp^2 a 120° entre sí en el mismo plano. Estos son los enlaces covalentes σ . El cuarto enlace se presenta como un “doble” enlace entre átomos de carbono; el llamado enlace π es un enlace débil que está fuera del plano del grafeno y contribuye a la interacción entre capas en los nanotubos de pared múltiple (MWCN) y entre diferentes SWCN en un manojó de éstos.

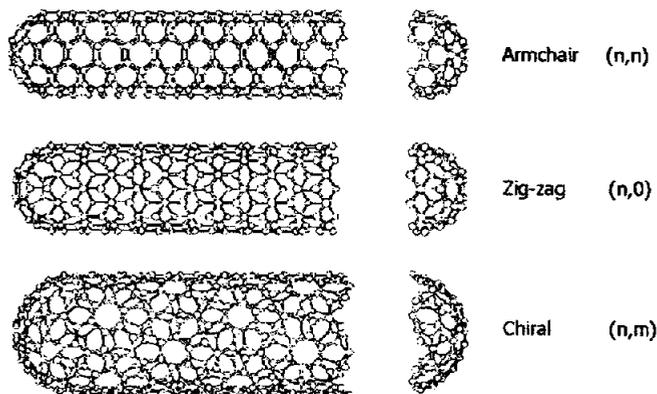


Figura 1-3: Ejemplos de nanotubos tipo zigzag, quiral y de butaca (armchair).

El diámetro de la sección transversal de un SWCN va usualmente de los 0.7 a los 10 nanómetros y como la relación entre el largo y el diámetro puede ser del orden de 10^4 o 10^5 , se le considera unidimensional. Por la forma de su sección transversal, los nanotubos de carbono pueden ser:

- De butaca (armchair).
- Zig-zag.
- Quiral.

Por argumentos de simetría, se clasifican como sigue:

Aquiral (Simórfico): Su imagen *en el espejo* tiene una estructura idéntica, como los de butaca y los zig-zag.

Quiral (No simórfico): Simetría espiral. La imagen en el espejo no se puede superponer a la original.

1.3.1. Vector Quiral, C_h

La estructura de un nanotubo de carbono de una pared está dada por el vector quiral, (\overline{OA} en la Fig. 1-2), que corresponde a la sección perpendicular al eje del nanotubo (esta sección también es llamada ecuador del nanotubo). En la Fig. 1-2 se muestra la red desenrollada del nanotubo; en esta, \overline{OB} es la dirección del eje del nanotubo, y \overline{OA} es el ecuador. Los vectores \overline{OA} y \overline{OB} definen el vector quiral, C_h , y el vector translacional T de un nanotubo de carbono, respectivamente. En términos de los vectores unitarios de espacio real a_1 y a_2 de la red hexagonal,

se expresa el vector quiral como

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m), \quad (n, m \text{ enteros}, 0 \leq |m| \leq n) \quad (1.36)$$

El vector quiral mostrado en la Fig. 1-2 es (4, 2). La tabla 1.1 muestra que un nanotubo de butaca (armchair) corresponde al caso $n = m$, y uno zigzag corresponde al caso $m = 0$. Todos los demás casos de C_h corresponden a los nanotubos quirales.

El ángulo quiral θ (En la Fig. 1-2) es el ángulo entre los vectores C_h y a_1 , y debido a la simetría hexagonal de la red, sus valores se encuentran entre $0^\circ < |\theta| < 30^\circ$. El ángulo quiral denota el ángulo de inclinación de los hexágonos respecto a la dirección del eje del nanotubo, especificando la simetría espiral. El ángulo quiral se define

$$\cos \theta = \frac{C_h \cdot a_1}{|C_h||a_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.37)$$

Al extender el estudio de las propiedades electrónicas del grafeno al caso de los nanotubos, se ha visto que las propiedades electrónicas de un nanotubo dependen de su simetría [41], definida por los índices n y m . Para un nanotubo (n, m) , si $2n + m = 3d$ (con d entero), entonces el nanotubo es metálico, de otra forma es semiconductor. Así, los nanotubos de butaca son metálicos.

Tabla 1.1: Clasificación de los nanotubos de carbono (Saito, 1998).

Tipo	θ	C_h
butaca (armchair)	30°	(n, n)
zigzag	0°	$(n, 0)$
quiral	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n, m)

1.3.2. Vector Translacional, \mathbf{T}

El vector de translación, \mathbf{T} define la longitud de la celda del nanotubo en dirección de su eje. Es, por tanto, paralelo al eje del nanotubo y normal al vector quirál C_h en la red desenrollada de la Fig. 1-2. Puede expresarse del mismo modo que el quirál, en términos de los vectores base \mathbf{a}_i ,

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (t_1, t_2 \text{ enteros}) \quad (1.38)$$

Este vector corresponde al primer punto de red de la hoja de grafeno bidimensional a través del cuál pasa el vector \overline{OB} . Además, t_1 y t_2 no tienen divisores comunes además de la unidad. Por las definiciones y la ortogonalidad de C_h y \mathbf{T} , además de las relaciones entre los vectores base, \mathbf{a}_i , se cumplen las siguientes relaciones:

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (1.39)$$

donde d_R es el máximo común divisor de $(2m+n)$ y $(2n+m)$. Si d es el máximo común divisor de n y m , entonces

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{si } n-m \text{ no es múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{si } n-m \text{ es múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (1.40)$$

1.3.3. Vector de simetría, \mathbf{R}

El vector \mathbf{R} genera todas las celdas unitarias del grafeno contenidas en la celda unitaria del nanotubo, multiplicándolo por i veces, donde i es un entero ($i = 1 \dots N$). Se puede expresar en términos de sus proyecciones sobre los vectores ortogonales \mathbf{C}_h y \mathbf{T} de la celda unitaria del nanotubo. Así el vector de simetría \mathbf{R} se define como el vector sitial que tiene la menor componente en la dirección de \mathbf{C}_h , y se expresa en términos de los vectores base \mathbf{a}_i como:

$$\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 \equiv (p, q), \quad (p, q \text{ enteros}) \quad (1.41)$$

donde p y q tampoco tienen divisores comunes excepto por la unidad.

1.3.4. Celdas Unitarias y Zonas de Brillouin

Los vectores \mathbf{a}_i definen el área de la celda unitaria con dos átomos en el grafito bidimensional.² La zona de Brillouin es un hexágono en el que se utilizan los puntos de alta simetría Γ , \mathbf{K} y \mathbf{M} para obtener la estructura de bandas del grafito 2D. Para un nanotubo de carbono unidimensional, la celda unitaria en el espacio real está dada por el rectángulo generado por los vectores \mathbf{C}_h y \mathbf{T} , que en la Fig. 1-2 es $OAB'B$. Cuando el área de la celda unitaria del nanotubo, $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$ se divide por el área de un hexágono, $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$, obtenemos el número de hexágonos por celda unitaria, N , en términos de n y m :

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R} \quad (1.42)$$

donde L es la longitud de la circunferencia del nanotubo y d_R está dado por (1.40). Como la celda unitaria del grafeno contiene dos átomos, en cada celda unitaria del nanotubo de carbono hay $2N$ átomos de carbono. Por otro lado, en la red recíproca pueden obtenerse expresiones para los vectores \mathbf{K}_2 , a lo largo del eje del nanotubo, y \mathbf{K}_1 en la dirección de la circunferencia, tomando en cuenta que $\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ donde \mathbf{R}_i y \mathbf{K}_j son los vectores de la red en el espacio real y

²El grafito bidimensional corresponde a una hoja aislada de *grafeno* y en este trabajo se utilizarán indistintamente las dos denominaciones

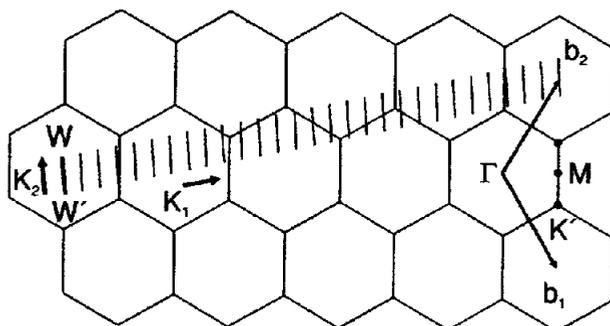


Figura 1-4: La zona de Brillouin de un nanotubo de carbono está representada por el segmento de línea WW'' , que es paralelo a \mathbf{K}_2 . La figura corresponde a $\mathbf{C}_h = (4, 2)$, $\mathbf{T} = (4, -5)$, $N = 28$, $\mathbf{K}_1 = (5\mathbf{b}_1 + 4\mathbf{b}_2)/28$, $\mathbf{K}_2 = (4\mathbf{b}_1 - 2\mathbf{b}_2)/28$ (Saito, 1998).

el recíproco. Utilizando las ecuaciones (1.38) y (1.40) además de las relaciones

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 &= 2\pi, & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 &= 0, \\ \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 &= 0, & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 &= 2\pi \end{aligned}$$

obtenemos

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) \quad (1.43)$$

donde \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 son los vectores de la red recíproca del grafito bidimensional. Como el nanotubo es una estructura unidimensional, solamente \mathbf{K}_2 es el único vector de la red recíproca. La primera zona de Brillouin para este material unidimensional, el nanotubo, es un segmento lineal paralelo a \mathbf{K}_2 con longitud $2\pi/\mathbf{T}$, como se muestra en la Fig. B-2.

1.3.5. Estructura electrónica

La estructura de bandas electrónicas de un nanotubo de carbono de una pared puede obtenerse simplemente de la del grafito bidimensional. El análisis basado en el doblamiento de bandas del grafito bidimensional muestra que los nanotubos (n, n) de butaca (armchair) son siempre metálicos con las bandas π^* de conducción y π de valencia cruzando el nivel de Fermi. Los nanotubos zigzag $(n, 0)$ son generalmente semiconductores pero son metales cuando n es un múltiplo entero de 3. Para tubos con radios pequeños, los efectos de curvatura son importantes y el modelo de desdoblamiento de bandas simple debe mejorarse. Utilizando el modelo de enlace fuerte para el orbital π , Yorikawa y Muramatsu propusieron una expresión empírica para la variación de la brecha de banda generalizando trabajos anteriores

$$E_g = V_{pp\pi} \frac{d_0}{R} \left[1 + (-1)^p \gamma \cos(3\theta) \frac{d_0}{R} \right] \quad (1.44)$$

que depende del ángulo quiral θ y de un índice p definido a partir de $k = n - 2m = 3q + p$. Además γ es una constante y d_0 es la longitud de enlace del grafeno.

CAPÍTULO 2

Nanotubos de Carbono e hidrogenización

2.1. Efectos de curvatura y deformación radial en los nanotubos

Los nanotubos de carbono son muy flexibles y pueden deformarse bastante, sin romperse, en ciertas direcciones. Se ha observado experimentalmente que son suaves en la dirección radial [40]. Cuando el radio R es muy grande, la sección transversal del nanotubo se deforma de modo que sea más estable [16]. El comportamiento metálico o semiconductor en los nanotubos de carbono depende de su diámetro y quiralidad. Depende por tanto, de su curvatura, sobre la que Blase *et al* estudiaron el efecto que tiene en la hibridización de los estados σ^* y π^* . Este efecto es importante al determinar la metalización de nanotubos de radio pequeño [6].

La variación de la brecha de banda no se comporta como $1/R$ sino que también depende de la quiralidad. Además, la combinación del estado singulete π^* con el estado de singulete σ^* debido a la curvatura, y su desplazamiento hacia la banda de valencia conforme aumenta la curvatura, no se han tomado en cuenta en la Ec. (1.44). Este comportamiento de los estados de singulete π^* es muy importante para la deformación radial del nanotubo. Se han realizado varios estudios que muestran los notables cambios de las propiedades electrónicas de

los SWNT's como resultado de estas deformaciones [17, 27, 36, 48], haciendo una buena predicción de los resultados experimentales posteriores [33]. Según muestran cálculos siguiendo la aproximación de enlace estrecho (*tight binding*), un SWNT puede experimentar una transición de comportamiento aislante a metálico bajo un esfuerzo no axial o torsional. Cálculos empíricos tipo Hückel predicen que la conductancia de un SWNT tipo butaca puede afectarse con deformaciones circunferenciales y que el comportamiento de la brecha de banda puede devenir en un SWNT metálico bajo torsión. Gülseren *et al* han efectuado análisis sistemáticos sobre los efectos de la deformación radial en las propiedades eléctricas de SWNT's utilizando cálculos de primeros principios de energía total y estructura electrónica. En su estudio la deformación del nanotubo transforma su sección radial de circular a elíptica, con ejes mayor y menor a y b , aplicando un esfuerzo compresivo no axial σ_{yy} , centrándose en varios nanotubos de butaca y zigzag.

Nanotubos tipo zigzag, $(n, 0)$. En estos trabajos, como en los de Park *et al* se muestra que en los tubos tipo zigzag, $(n, 0)$, la brecha se reduce al aplicar el esfuerzo radial, pasando de un estado semiconductor al metálico. En esta situación, el estado singulete π^* en la banda de conducción se desplaza hacia energías bajas más rápido que los demás estados conforme aumenta el esfuerzo, debido al aumento de la curvatura que conlleva. Como el estado de singulete π^* se encuentra debajo de los estados doblemente degenerados π^* , la brecha de banda se cierra monotónicamente conforme aumenta la deformación. El nanotubo $(9, 0)$ es, sin embargo, un caso excepcional pues su estado singulete se encuentra por encima de los estados doblemente degenerados π^* .

Nanotubos tipo butaca, (n, n) . En los nanotubos tipo butaca la situación es distinta. Por ejemplo, para el $(6, 6)$, el comportamiento metálico no cambia aún para la deformación radial significativa [17], mientras que Delaney *et al* [14] reportan que para el $(10, 10)$ las bandas π^* de pseudoconducción y π de valencia abren una brecha de $\sim 0,1$ eV solamente para ciertas direcciones de la zona de Brillouin perpendiculares al eje del tubo debido a las interacciones tubo-tubo en un manojito de éstos. La apertura de la brecha en un tubo (n, n) se debe a la rotura de la simetría de espejo y la deformación radial puede romper esta

simetría dependiendo de la dirección radial de la deformación.

2.2. Hidrogenización de nanotubos de carbono

Acercas de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno que tienen los nanotubos de carbono, se han escrito diversos estudios, cuyos resultados en algunas ocasiones entran en conflicto, dependiendo del enfoque que se utilice. Se ha propuesto que el hidrógeno puede ser absorbido por los nanotubos de carbono en dos formas, fisisorción y quimisorción. La fisisorción del hidrógeno sucede cuando los nanotubos de carbono atrapan a las moléculas de hidrógeno dentro de la estructura cilíndrica o en los intersticios entre nanotubos. La quimisorción ocurre cuando hay disociación del hidrógeno y una reacción con el carbono.

Utilizando la DFT, varios estudios se han realizado sobre la quimisorción de hidrógeno atómico con nanotubos de carbono de una pared, SWNT's. Gülseren *et al* encontraron que la energía de enlace depende bastante de la curvatura del nanotubo. Se ha encontrado que la absorción atómica es posible y relativamente sencilla. Yildirim *et al* [50] realizaron estudios sobre la quimisorción de hidrógeno en SWNT's con cálculos de primeros principios utilizando ondas planas y la aproximación del pseudopotencial. Encontraron entre otras cosas, que las energías de enlace para tubos zigzag siempre son menores que las de tubos tipo butaca con radios iguales, por unos 30 meV/átomo. La estructura electrónica, y por tanto la densidad de estados electrónicos de los nanotubos, cambia como resultado de la absorción de hidrógeno atómico, según los trabajos de Gülseren *et al*. Esto es así porque se considera una absorción muy densa de hidrógenos atómicos. El comportamiento de las estructuras electrónicas y geométricas depende también del patrón de hidrogenización, que aquellos llaman decoración. En sus trabajos estudian varios tipos de SWNT's zigzag $(n, 0)$ con $n = 7, \dots, 12$ y tipo butaca $(6,6)$ y $(10,10)$. Consideran dos tipos de hidrogenización, la cobertura total y la parcial. Para cada una realizan estudios sobre distintos isómeros o formas de decoración. En la cobertura total estudian la exohidrogenización y la endo-exohidrogenización. En la cobertura parcial estudian el patrón uniforme, el tipo cadena y el alternado [18]. Las relaciones entre la deformación radial elíptica de los SWNT's y la absorción de hidrógeno atómico fueron objeto de varios estudios del equipo de Yildirim y Gülseren publicados en una recopilación

en 2003. Ya que la distorsión elíptica cambia la uniformidad en la distribución de carga del nanotubo, esto lleva a cambios en la reactividad química y en la interacción del tubo con átomos y moléculas distintas.

Tecnológicamente, el proceso de fisisorción del hidrógeno molecular es más interesante. Tada *et al* [44] examinaron la absorción disociativa de una molécula de hidrógeno en diversos SWNT's considerando para los efectos de correlación e intercambio, la aproximación de gradiente generalizado y obteniendo una interacción repulsiva entre la molécula y la pared del nanotubo, en desacuerdo con los experimentos en poros de grafito, nanofibras y manojos de nanotubos. Esto hace recordar las críticas de Nardelli al uso del GGA en cálculos sobre sistemas con bajas energías de enlace, como en el caso de H_2 , pues resulta en interacciones repulsivas. Acerca de esto, en el estudio de hidrógeno molecular con secciones planares grafiticas, Okamoto y Miyamoto [35], confirmaron que la LDA predice la fisisorción de la molécula mientras que la GGA concluye una interacción repulsiva. Arellano *et al* estudiaron la interacción de hidrógeno molecular con la aproximación densidad local (LDA) tanto en grafito [1] como en nanotubos [2], encontrando que la quimisorción disociativa de la molécula de hidrógeno no es favorable pues para disociar la molécula en la superficie del nanotubo debe superarse una barrera de 2 eV. La situación mejora a bajas temperaturas y altas presiones o si la molécula de hidrógeno tiene alta energía cinética. Chan *et al* [10] propusieron un mecanismo para la quimisorción disociativa de moléculas de hidrógeno en SWNT's en la fase sólida (manejo) bajo presión externa, argumentando que es un proceso reversible al liberar la presión externa. En esta fase, el H_2 es empujado hacia las regiones intesticiales entre dos nanotubos vecinos. Chan *et al* primero estudiaron la interacción entre una molécula con un solo nanotubo SNWT, como sucede en la fase gaseosa, encontrando que era difícil la quimisorción en esas condiciones.

Por último, varios estudios de absorción de hidrógeno se han realizado en nanotubos de carbono contaminados con impurezas metálicas. Por ejemplo, las partículas de titanio que se originan por la degradación de la sonda durante un tratamiento de sonicación de muestras de SWNT's, incrementa la cantidad de hidrógeno absorbido en un 1.47% cuando la cobertura de titanio es de 59.6%. Guay *et al* estudiaron la dependencia de la absorción de hidrógeno en nanoestructuras de carbono con la porosidad de las mismas. Concluyeron

que las nanoestructuras puras de carbono no pueden alcanzar una absorción de hidrógeno de 6.0 % wt ¹. Recientemente, en un estudio de primeros principios, el equipo de T. Yildirim y S. Ciraci demostró que un átomo de titanio encajado en un SWNT, puede enlazarse hasta a cuatro moléculas de hidrógeno, alcanzando hasta 8 wt % de absorción de hidrógeno cuando el recubrimiento de titanio es grande. La primera absorción es disociativa mientras que las restantes son moleculares, alargando el enlace H-H [49].

¹La capacidad gravimétrica, medida en % wt indica la cantidad de peso de hidrógeno con respecto al total del sistema que lo contiene, es un criterio con el que el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) se ha impuesto metas para los siguientes años: 4.5 % wt para 2005, 6.0 % wt para 2010 y 9.0 % wt para 2015. Fuente: <http://www.eere.energy.gov/hydrogeandfuelcells/>.

CAPÍTULO 3

Método

Para estudiar los efectos de la curvatura en la absorción de hidrógeno molecular para un nanotubo de carbono aislado, se ha escogido el tubo (7,0) y posteriormente la forma en que interactúa con una molécula de hidrógeno conforme el nanotubo se somete a un esfuerzo que lo deforma radialmente y cambia su curvatura. La manera de deformar al nanotubo se explica en una sección posterior.

3.1. Elección del Pseudopotencial

En el cálculo de energías de interacción, sólo los electrones de los átomos de hidrógeno y los electrones externos de los átomos de carbono, ($2s^22p^2$) se consideran explícitamente. El estado central ($1s^2$) del carbono es reemplazado por un pseudopotencial. En este trabajo se ha seleccionado el pseudopotencial semi-local conservador de norma de Troullier y Martins, en la forma separable de Kleinman-Bylander [28], restringiendo la no localidad hasta $l = 2$. Para el funcional de correlación e intercambio entre los estados centrales y los de valencia se escogió la aproximación LDA con la parametrización de Perdew y Wang (PW92) [37]. El código FHI98PP [15], genera el pseudopotencial. Los radios de corte son $r_{cs} = r_{cp} = r_{cd} = 1,498$ bohr. Para el hidrógeno se consideró también un pseudopotencial tipo Troullier-Martins con la misma parametrización del funcional de correlación e intercambio.

3.1.1. Evaluación del Pseudopotencial de Carbono

La Fig. 3-1 muestra las pseudo-funciones de onda en comparación con las funciones de onda reales. Para este potencial, la función de onda del estado $3d$ no es acotada. La Fig. 3-2 muestra el pseudopotencial apantallado tipo Troullier-Martins generado para el carbono. La Fig. 3-3 muestra el pseudopotencial iónico para el C. El pseudopotencial iónico se obtiene removiendo los efectos de apantallamiento de los electrones de valencia; puede utilizarse para estudiar el apantallamiento electrónico en diferentes ambientes. Para el hidrógeno se consideró también un pseudopotencial tipo Troullier-Martins.

En la figura 3-4 se muestran las derivadas logarítmicas del pseudopotencial calculadas utilizando la forma separable de Kleinman y Bylander (ver sección 1.2.2). Además de las derivadas logarítmicas, la prueba de *Gonze* indica que no existen "estados fantasma" en el rango de energías mostrado. Los estados fantasma son estados que no tienen ningún significado físico. El reporte del código detalla:¹

```

...
--- analisis de potenciales kb: ondas s ---

* no hay fantasmas (ekb > 0, eloc0 < eref < eloc1)

                coseno kb          0.3512
                energia kb          85.0868 eV      ekb
estado base del potencial local      -41.3611 eV      eloc0
                primer estado excitado      -1.4012 eV      eloc1
                energia de referencia      -13.6395 eV      eref
...

```

La prueba espectral indica que el primer estado excitado para el pseudopotencial separable está situado a $\approx -0,0620$ eV mientras que para la forma semilocal está situado a $\approx -0,0628$ eV:

¹Se muestra la traducción al español del contenido original en idioma inglés.

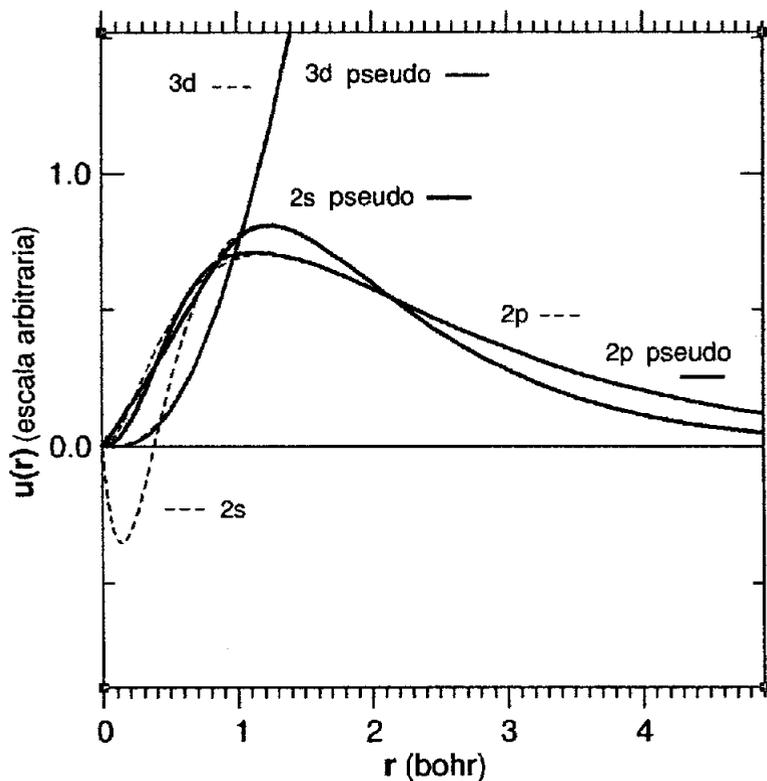


Figura 3-1: Pseudo-funciones de onda (en líneas gruesas) comparadas con las funciones de onda reales (en líneas segmentadas) de los estados s y d para el pseudopotencial tipo Troullier-Martins para C con $r_{cs} = r_{cp} = r_{cd} = 1,498$ bohr

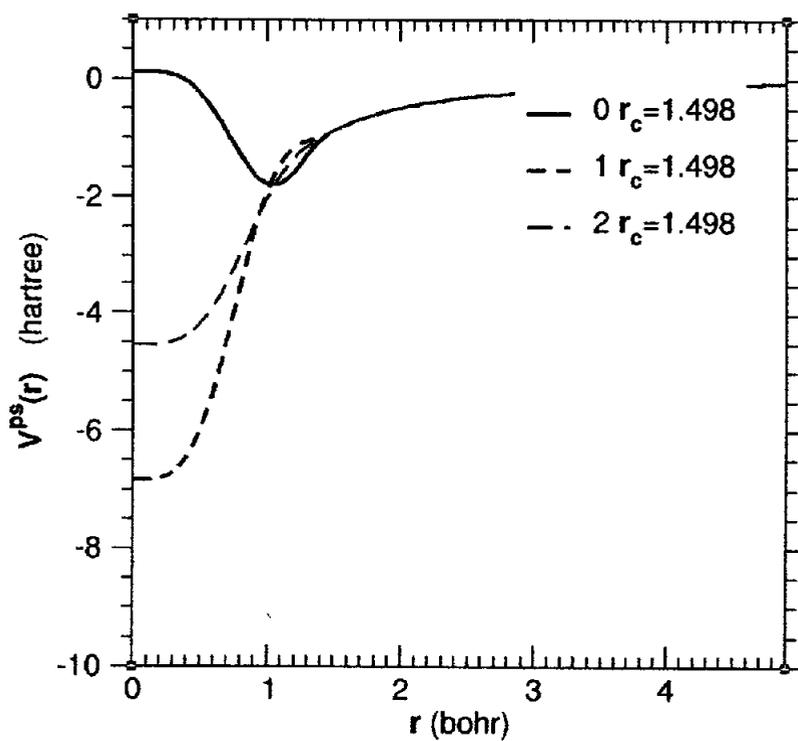


Figura 3-2: Pseudopotenciales apantallados ($l=0$, $l=1$ y $l=2$) tipo Troullier-Martins para C con $r_{cs} = r_{cp} = 1,498$ bohr

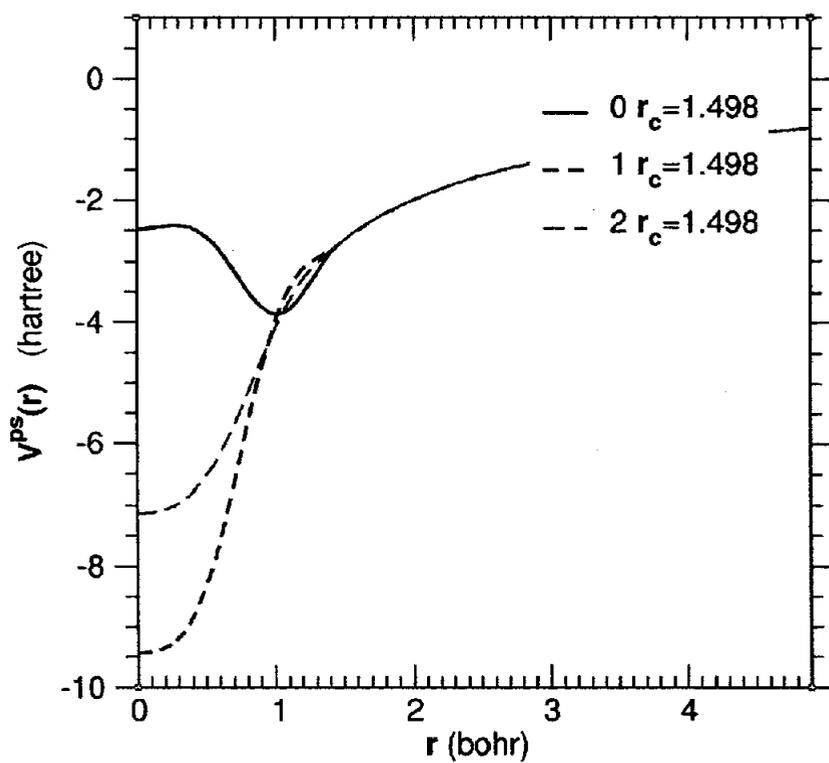


Figura 3-3: Pseudopotenciales iónicos ($l=0$, $l=1$ y $l=2$) tipo Troullier-Martins para C con $r_{cs} = r_{cp} = 1,498$ bohr

--- potenciales kb: espectro de estados enlazados (eV) ---

	l	e0	e1	e2
semilocal	0	-13.6395	-0.0628	0.0000
no local	0	-13.6395	-0.0620	0.0000

...

La última prueba de transferabilidad se realizó verificando que las energías de excitación (diferencias de energía total) y cambios en los eigenvalores para el pseudo-átomo correspondan con los del cálculo del átomo de todos los electrones. El código utiliza las aproximaciones de centro relajado y congelado. La configuración elegida para la prueba fue una transferencia electrónica de los estados *s* a los estados *p*, en pasos de 0.25 de electrón, como se muestra en la tabla 3.1. Los resultados de los cálculos de energía para cada aproximación se muestran en la Tabla 3.2, 3.3 y 3.4. En las gráficas de las Figs. 3-5, 3-6 y 3-7 se grafican comparativamente los resultados de dichas tablas. El que las curvas estén cercanas entre sí indica que el pseudopotencial es transferible, dentro de una desviación máxima de 0.38 meV para las energías de excitación, 10.8 meV para los cambios de energía del eigenvalor 1 y 10.5 meV para los cambios de energía del eigenvalor 2.

3.1.2. Prueba del pseudopotencial para C, en cálculos sobre grafito

Para probar la estabilidad del pseudopotencial se calculó la geometría de equilibrio del grafito puro utilizando el código FHI98MD [7] (Ver apéndice D). Minimizando la energía total con respecto a la distancia interatómica, se realizaron varios cálculos con distintos valores para la energía de corte. Para cada cálculo se obtiene una curva de energía en función de la longitud de enlace cuyo valor mínimo alcanza su valor de saturación en 2.72 bohr rápidamente a partir de los 45 Ry y hasta los 100 Ry, valor máximo utilizado para este cálculo. Optimizando el valor de la energía de corte a 41 Ry, el mínimo de la curva de energía se encuentra cerca de 2.68 bohr, el valor experimental. Esto se muestra en la Fig. 3-8. Para el resto de los cálculos se utilizará el mismo valor de la energía de corte, 41 Ry.

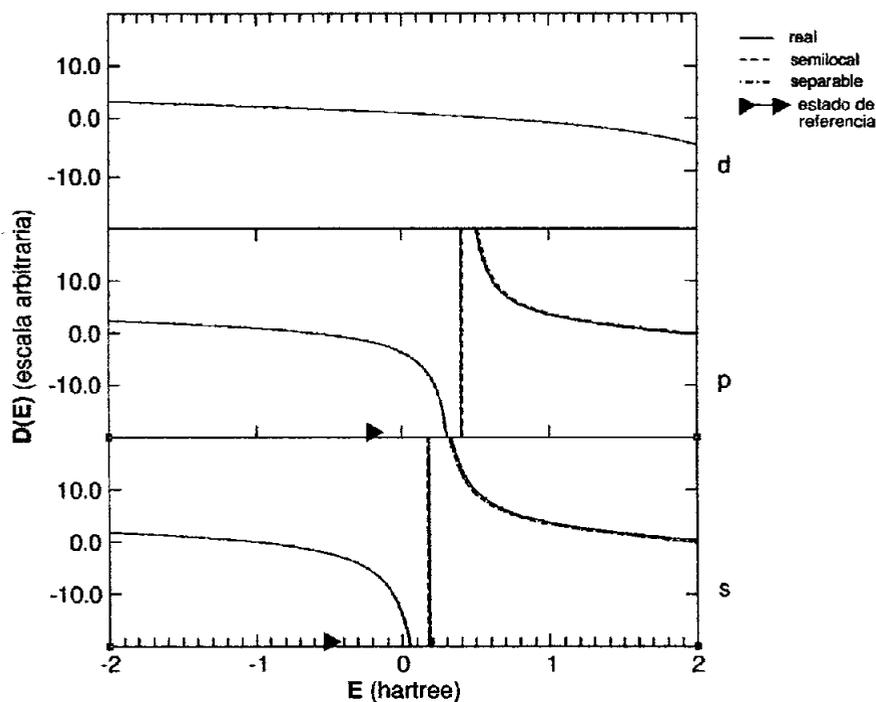


Figura 3-4: Derivadas logarítmicas (Ec. 1.32) del pseudopotencial de todos los electrones, semilocal y separable para las funciones de onda radiales s , p y d del C a un radio $r_0 = 1,9122$ bohr. No hay estados fantasma en la forma Kleinman-Bylander del pseudopotencial.

Tabla 3.1: Transferencia electrónica de los estados s a los estados p

Corrida	l	Ocupación
1	0	2.00
	1	2.00
2	0	1.75
	1	2.25
3	0	1.50
	1	2.50
4	0	1.25
	1	2.75
5	0	1.00
	1	3.00

Tabla 3.2: Prueba de transferabilidad del pseudopotencial para C, con la aproximación de centro relajado de todos los electrones (relaxed core).

Corrida	Energía total (Hartree)	Eigenvalor 1 (eV) $2s$	Eigenvalor 2 (eV) $2p$
1	-37.44060	-13.6394	-5.4159
2	-37.36501	-13.7544	-5.5219
3	-37.28933	-13.8659	-5.6245
4	-37.21358	-13.9740	-5.7239
5	-37.13774	-14.0791	-5.8204

Tabla 3.3: Prueba de transferabilidad del pseudopotencial para C, con la aproximación de centro congelado de todos los electrones (frozen-core).

Corrida	Energía total (Hartree)	Eigenvalor 1 (eV) 2s	Eigenvalor 2 (eV) 2p
1	-37.44060	-13.6394	-5.4159
2	-37.36500	-13.7547	-5.5219
3	-37.28933	-13.8664	-5.6245
4	-37.21357	-13.9748	-5.7240
5	-37.13772	-14.0801	-5.8205

Tabla 3.4: Prueba de transferabilidad del pseudopotencial para C, cálculos del pseudoátomo semilocal

Corrida	Energía total (Hartree)	Eigenvalor 1 (eV) 2s	Eigenvalor 2 (eV) 2p
1	-5.34762	-13.6395	-5.4159
2	-5.27205	-13.7531	-5.5253
3	-5.19644	-13.8624	-5.6307
4	-5.12080	-13.9678	-5.7326
5	-5.04512	-14.0694	-5.8310

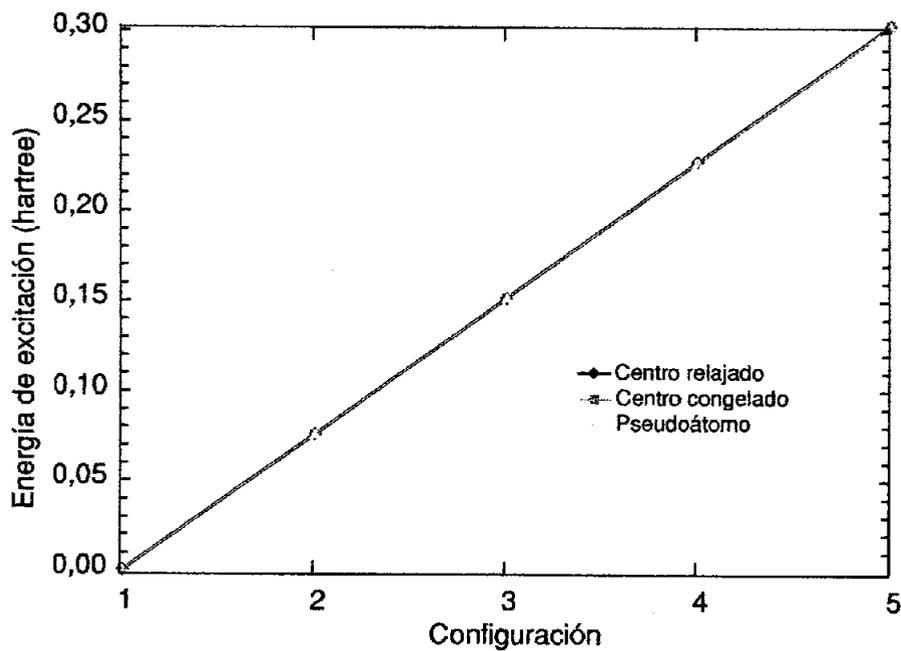


Figura 3-5: Primera prueba de transferabilidad. Se muestran las curvas de la energía de excitación (en Hartree) en función de la configuración para el átomo de todos los electrones en las aproximaciones de centro relajado y centro congelado, y para el pseudo-átomo.

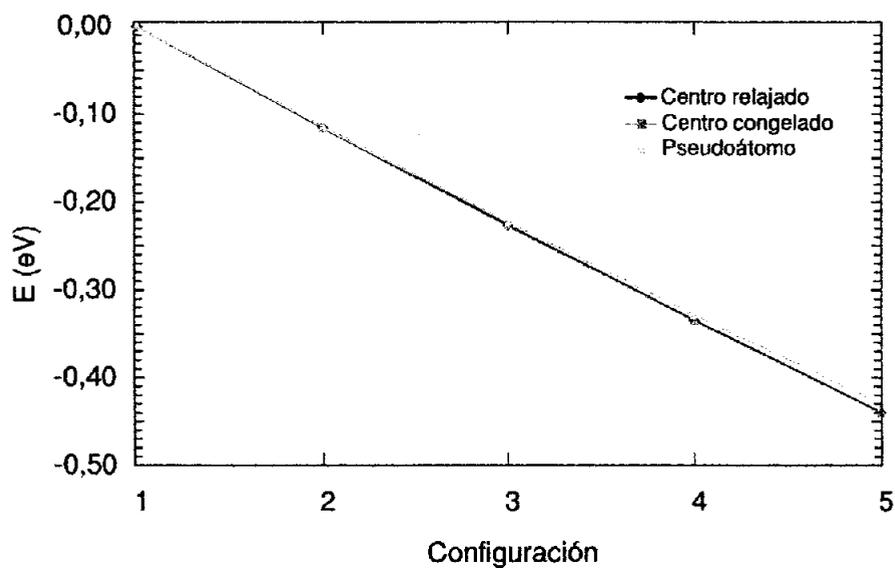


Figura 3-6: Segunda prueba de transferabilidad. Se muestran las curvas de la energía del primer eigenvalor (en eV) en función de la configuración para el átomo de todos los electrones en las aproximaciones de centro relajado y centro congelado, y para el pseudo-átomo.

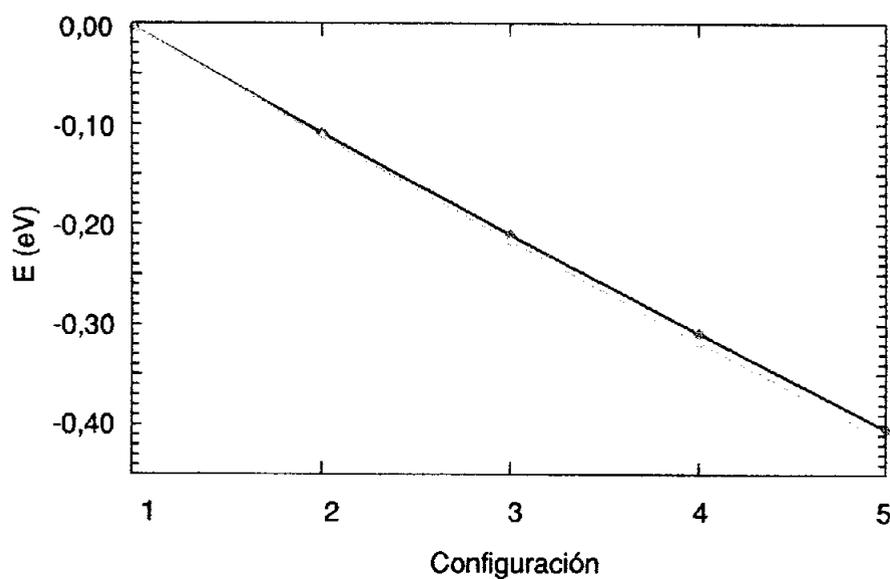


Figura 3-7: Tercera prueba de transferabilidad. Se muestran las curvas de la energía del segundo eigenvalor (en eV) en función de la configuración para el átomo de todos los electrones en las aproximaciones de centro relajado y centro congelado, y para el pseudo-átomo.

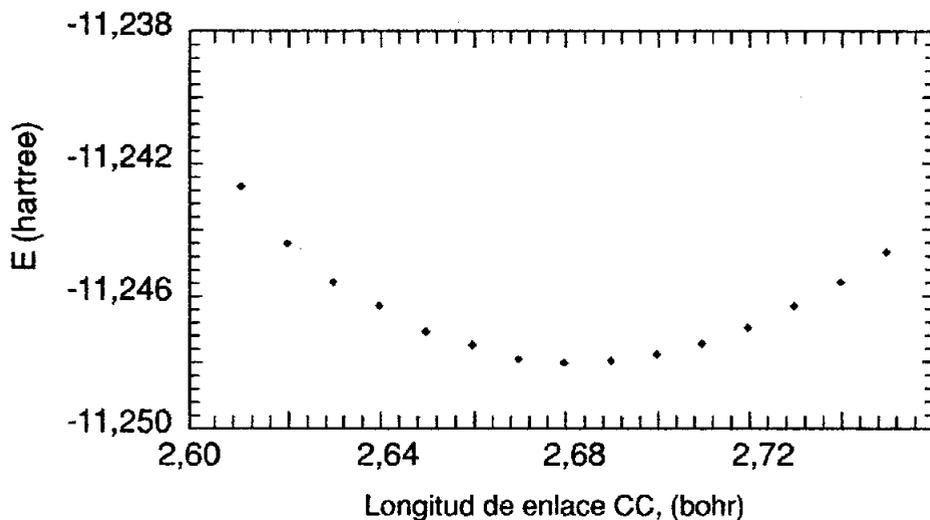


Figura 3-8: Energía total del grafito vs longitud de enlace C-C para el pseudopotencial tipo Troullier-Martins de C utilizando el funcional de correlación e intercambio Perdew-Wang 92.

3.2. Cálculos Estáticos

3.2.1. Consideraciones Generales

Los siguientes lineamientos se han aplicado a todos los cálculos de la energía potencial de interacción de la molécula de hidrógeno con el tubo (7,0), sus deformaciones, y el tubo (4,0): Todos los cálculos se han hecho a temperatura 0 K. Las coordenadas de los átomos de carbono dentro de la celda unitaria de los nanotubos (7,0) y (4,0), se calcularon con el programa de Takeya y Saito *et al* [41]. El apéndice A incluye información sobre los parámetros de la celda unitaria del sistema, que han sido los mismos para todos los cálculos, y que se muestran en la Fig. 3-9.

Así también, la configuración general del sistema para todos los cálculos es como sigue: Una molécula de hidrógeno se situó de forma que su centro de masa estuviera radialmente alineado al centro de un hexágono de átomos de carbono, con el eje molecular del H_2 paralelo a la superficie hexagonal y al eje del nanotubo. Como mostraron Arellano *et al* [1], la densidad electrónica de la superficie de grafeno tiene siluetas circulares de valor constante en el centro del hexágono de carbonos, así que en este trabajo se extiende este resultado al sistema que se estudia, considerando que el ángulo que forme el eje molecular con el eje z no afecta los resultados. Esto es así en tanto el dicho eje molecular permanezca paralelo a la superficie hexagonal. La distancia entre los dos átomos de H se ha mantenido fija a 1.48 bohr. La distancia D_a del centro de masa de la molécula de hidrógeno al eje del nanotubo se varía, acercando gradualmente la molécula al nanotubo, a partir de una distancia máxima de 16 bohr. El desplazamiento del H_2 se realiza en saltos enteros de longitud, salvo en las zonas de interés, en las que se refina el cálculo. El cálculo de la energía de interacción cuando $D_a = 16$ bohr, se considera el valor asintótico de la misma. Y es ese mismo valor asintótico, la energía de referencia utilizada para medir la profundidad de todos los pozos de potencial. La justificación de la anterior elección se encuentra en el apéndice A. La Fig. 3-10, ilustra de manera general la configuración del sistema.

3.2.2. Nanotubo (7,0)

En el primer cálculo, el nanotubo se encuentra sin deformación radial, con una longitud de enlace C-C promedio de 2.68 bohr y un radio de 5.17 bohr. En la Fig. 3-11 se muestra la gráfica de la energía de interacción. Se observan dos zonas de estabilidad, un pozo de la energía potencial en el eje del nanotubo, cuyo valor mínimo está situado a 1.24 eV por encima del valor asintótico; y un pozo externo de mayor profundidad para $D_a = 11.8$ bohr, a una distancia de $D_s = 6.63$ bohr de la pared del nanotubo. La profundidad del pozo externo es de 0.048 eV. Existe una barrera de potencial de 4 meV a 15 bohr del eje, antes de entrar a la zona del pozo. En la Fig. 3-12 se muestra una ampliación del pozo de potencial externo. La molécula es débilmente fisisorbida por fuera del nanotubo. En la siguiente etapa, la molécula de hidrógeno se acerca de igual manera al nanotubo zigzag (7,0) deformado elípticamente.

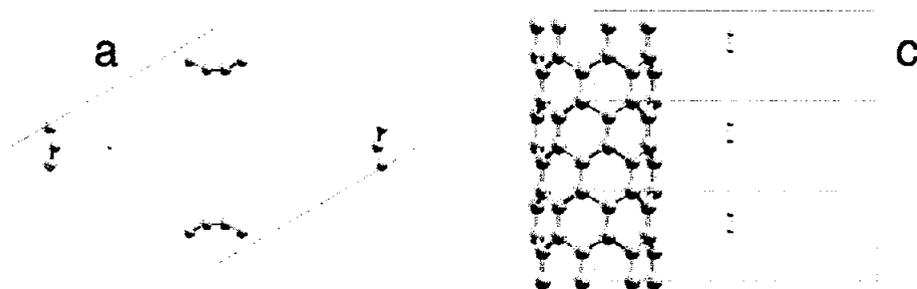


Figura 3-9: Vista superior y lateral de la celda unitaria del sistema. Se indica cuál es el parámetro a y el parámetro c , que corresponden al parámetro de celda y a la altura de la misma.

3.2.3. Deformación del nanotubo (7,0)

La deformación radial del nanotubo se realiza geoméricamente de modo que la sección circular transversal del nanotubo original se transforme en una sección elíptica con semiejes mayor a y menor b paralelos a los ejes x y y del sistema de coordenadas, respectivamente. Con el fin de cuantificar la deformación, se define la siguiente expresión para el parámetro de esfuerzo deformante ϵ_{yy} :

$$b = (1 - \epsilon_{yy})R_0$$

donde $R_0 = 5,17147$ bohr es el radio del tubo sin deformar y los subíndices yy indican que el esfuerzo actúa a lo largo de la dirección y , disminuyendo por lo tanto, solamente al semieje menor b . En este trabajo se estudiarán las deformaciones correspondientes a $\epsilon_{yy} = 0.05, 0.10$ y 0.15 . Para definir el valor de a que corresponda a cada valor de $b(\epsilon_{yy})$, se mantiene constante el área de la sección transversal elíptica, igualándolo al área de la sección transversal circular original:

$$A = \pi ab = \pi R_0^2$$

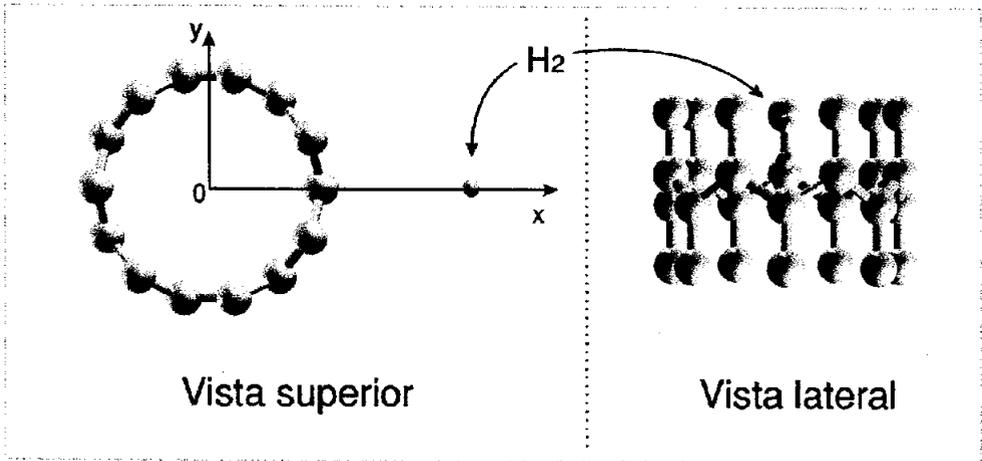


Figura 3-10: Configuración de la molécula H_2 acercándose al nanotubo (7,0) sin deformar, sobre el centro de un hexágono con su eje molecular paralelo al eje del nanotubo.

de manera que el eje mayor a varíe consecuentemente, en función de la variación de b . De esta forma, los resultados pueden expresarse en términos de un sólo parámetro, el valor de ϵ_{yy} . Los valores de ϵ_{yy} se han llevado más allá del valor para el cuál, según los trabajos de Gülseren y Kilic [17, 27], la brecha de banda del tubo (7,0) se anula, volviéndolo metálico. En la práctica, la deformación elíptica del nanotubo puede lograrse comprimiéndolo entre dos superficies planas. Tomando en cuenta ésto, en este trabajo la molécula de hidrógeno se acerca siempre a lo largo del eje mayor (el eje x) y siguiendo la misma configuración que en el nanotubo sin deformar: con el centro de masa alineado al centro de un hexágono y con el eje molecular paralelo al eje del nanotubo. En la Fig. 3-13 se muestran los distintos grados de deformación a los que fue sometido el tubo (7,0).

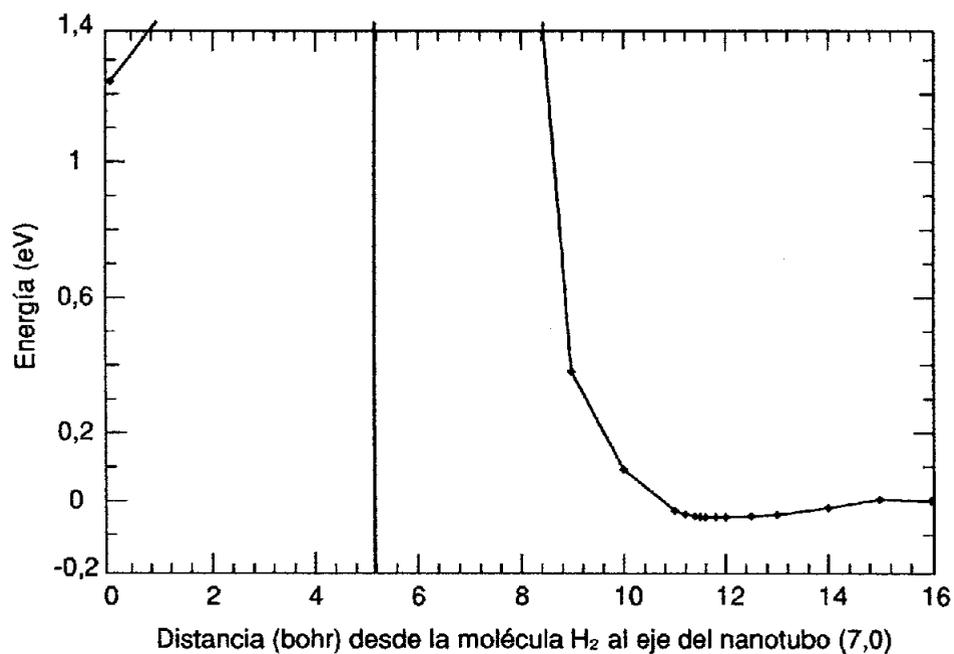


Figura 3-11: Energía potencial para la fisisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0). La línea vertical representa la pared del nanotubo.

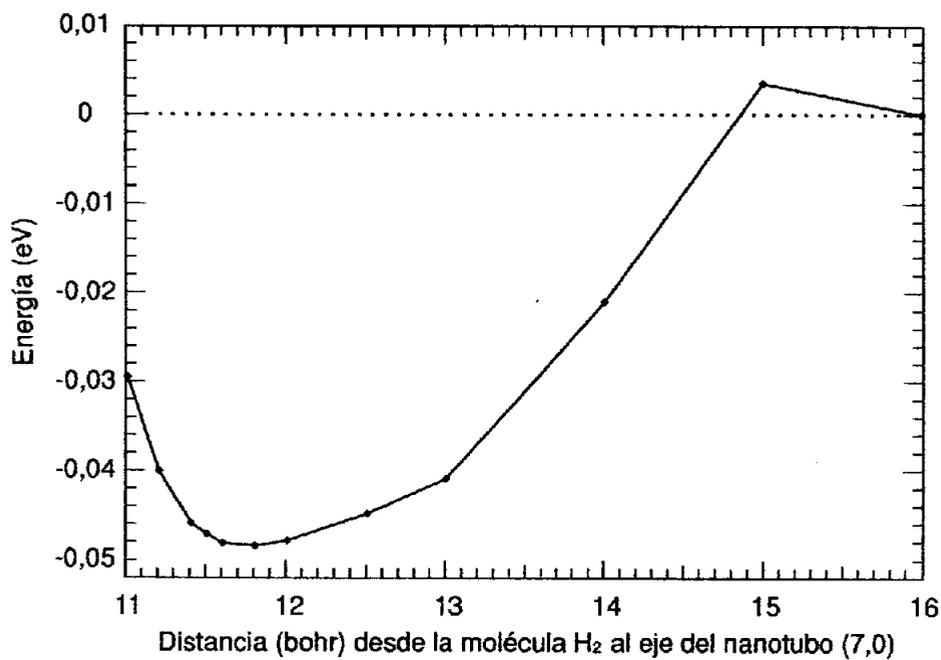


Figura 3-12: Detalle del pozo de potencial externo para la fisisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0).

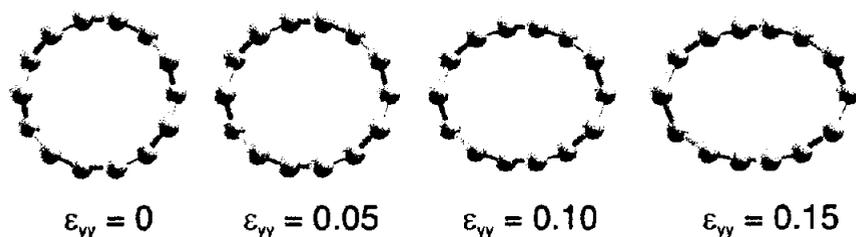
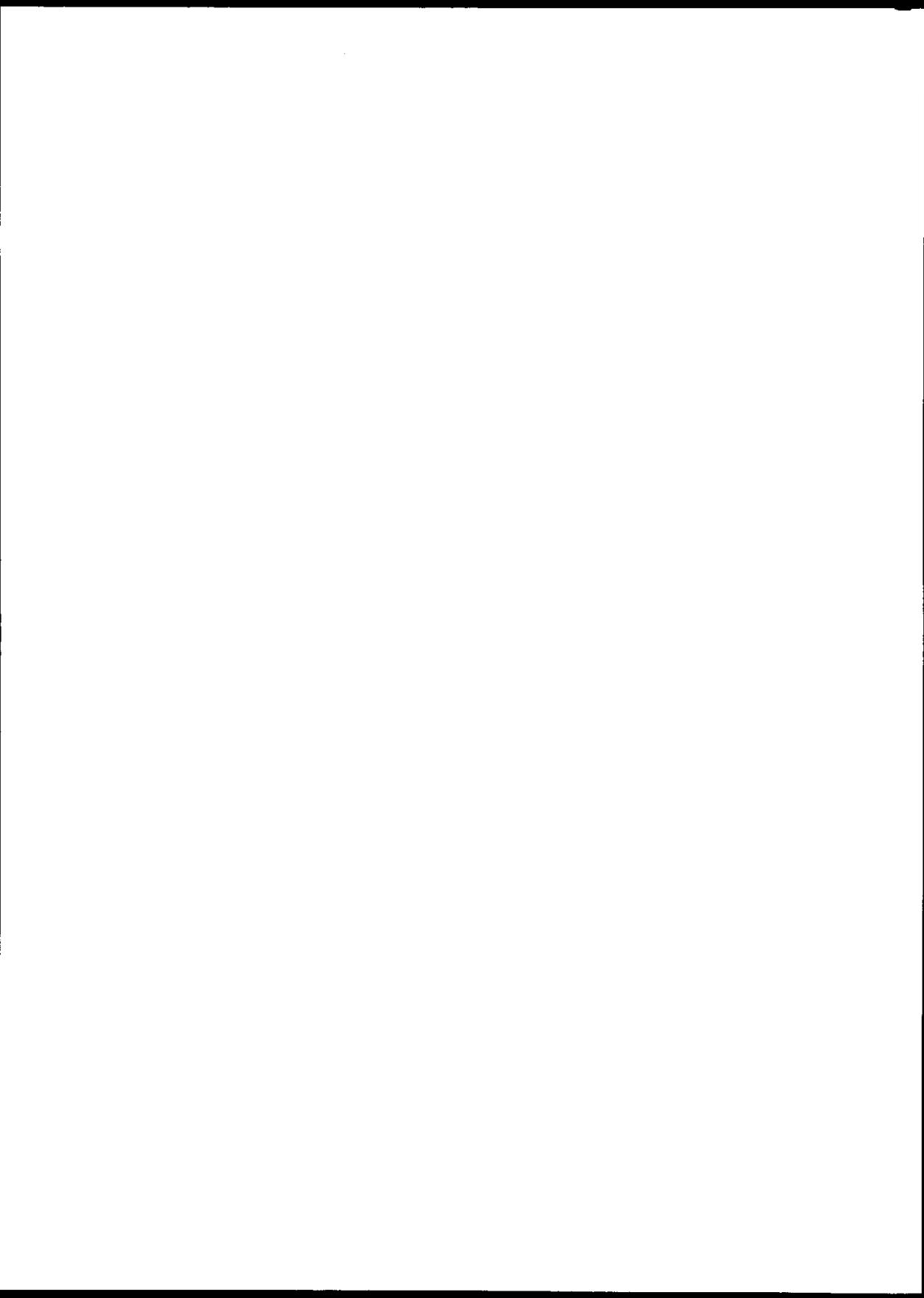


Figura 3-13: Areas transversales del tubo (7,0) al aplicar un esfuerzo deformante ϵ_{yy} . La primera figura corresponde al tubo sin deformación alguna. En todas las figuras, el área de la sección transversal se ha mantenido constante.

Deformación al 5 % La primera deformación corresponde a $\epsilon_{yy} = 0,05$, que con las condiciones arriba mencionadas, da lugar a una optimización geométrica elíptica. La sección transversal es una elipse con semieje menor de 4.91 bohr y semieje mayor de 5.44 bohr. La longitud de enlace C-C promedio resulta ser de 2.66 bohr. Se observa un comportamiento de la energía de interacción, parecido al del tubo sin deformar. En este caso, el pozo externo se sitúa a 13.5 bohr del eje del nanotubo (a 8.06 bohr de la pared del nanotubo), lo cuál era de esperarse dado que el segmento de pared más cercano a la molécula de hidrógeno (eje mayor de la elipse) se ha desplazado acercándose a la molécula respecto al caso anterior. La profundidad de este pozo es de 0.049 eV, un valor muy cercano al caso anterior. Aparece una barrera de potencial de 0.03 eV antes del pozo, que se mantiene por encima del valor asintótico de la energía de interacción. El pozo interno, otra zona de estabilidad situada a lo largo del eje del nanotubo, está a 0.4 eV por encima del valor asintótico,

Deformación al 10 % La segunda deformación, con $\epsilon_{yy} = 0,10$, geométricamente lleva a una sección transversal elíptica con semieje menor de 4.65 bohr y semieje mayor de 5.75 bohr. La longitud de enlace C-C promedio es de 2.68 bohr. El pozo de potencial externo se sitúa a 13.1 bohr del eje del nanotubo (a 7.35 bohr de la pared) y tiene una profundidad de 0.022 eV. Existe también



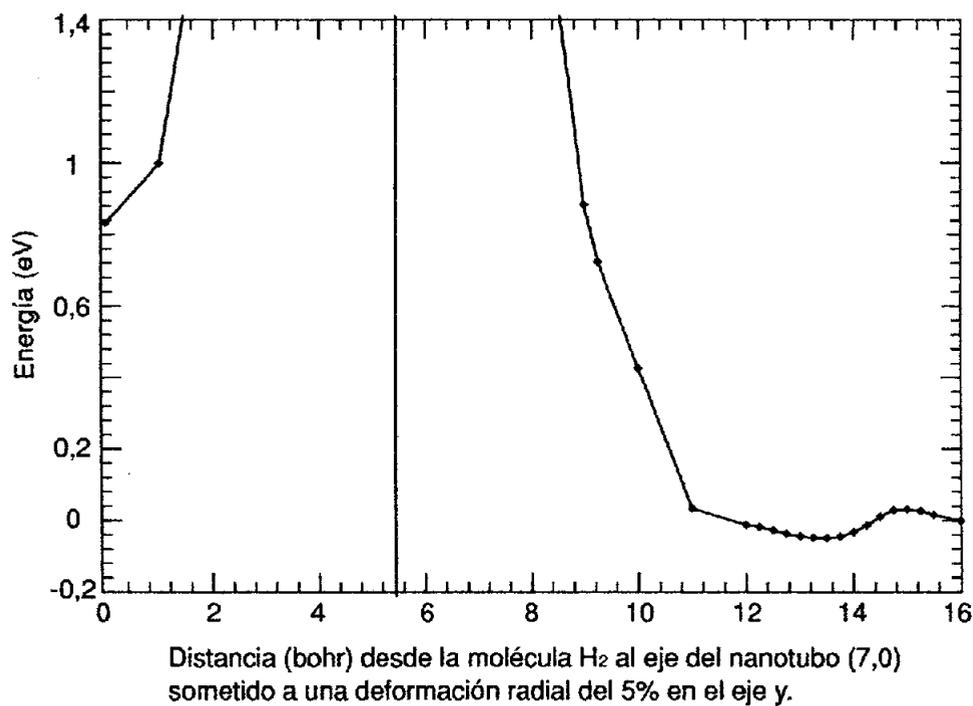


Figura 3-14: Energía potencial para la fisisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0). El nanotubo está deformado con el parámetro $\epsilon_{yy} = 0,05$. La línea vertical representa la pared del nanotubo.

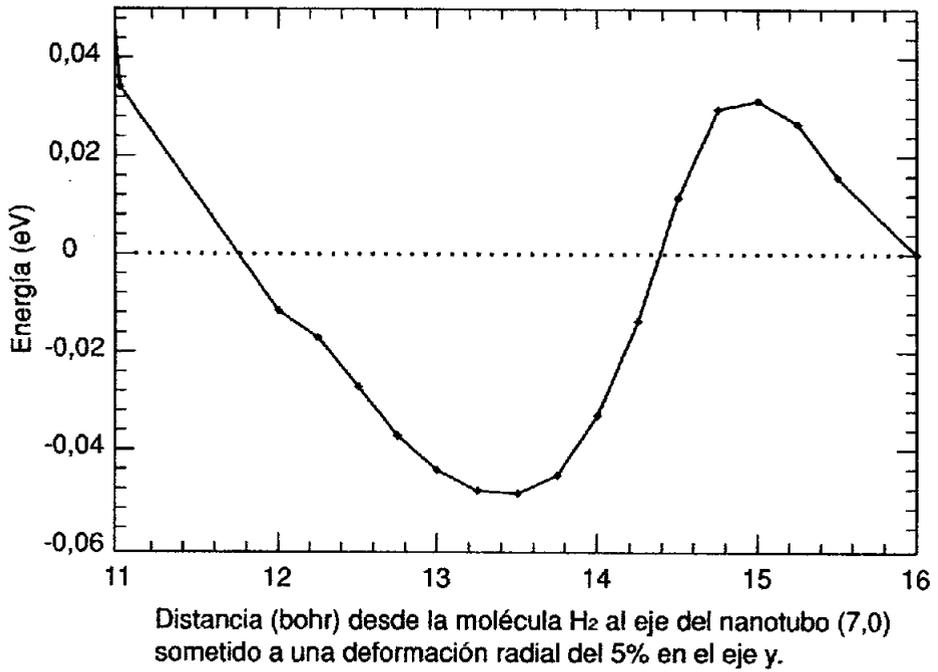


Figura 3-15: Detalle del pozo de potencial externo para la fisiorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0) deformado según $\epsilon_{yy} = 0,05$.

una pequeña barrera de potencial, de 0.003 eV que se encuentra por encima del valor asintótico de la energía de interacción.

Deformación al 15 % El caso de mayor deformación a estudiar en este trabajo, será la correspondiente a $\epsilon_{yy} = 0,15$, que geoméricamente da una sección transversal elíptica con semiejes menor y mayor de 4.40 bohr y 6.08 bohr respectivamente. La longitud de enlace C-C promedio es de 2.7 bohr. La Fig. 3-18 muestra la localización del pozo de potencial externo de la energía de interacción. Aunque el comportamiento general es el mismo, el pozo de potencial externo es de menor profundidad que el correspondiente al tubo sin deformar. La profundidad de este pozo es de 0.010 eV, y está situado a $D_a = 13.5$ bohr del eje del nanotubo. Un ligero comportamiento oscilatorio, señal de inestabilidad en la fisisorción, se presenta conforme la molécula se aleja del eje del nanotubo a partir del pozo externo del potencial, apareciendo incluso un segundo pozo de potencial, con una profundidad de 5 meV. Posteriormente la energía de interacción alcanza su nivel asintótico.

3.2.4. Comparación

Al comparar los cálculos estáticos de la energía de interacción entre el nanotubo (7,0) y la molécula de H_2 , observamos un ligero aumento en la profundidad del pozo de potencial externo cuando la deformación radial es pequeña, y una disminución drástica conforme sigue progresando la deformación. Al final, la profundidad del pozo es de un orden de magnitud menor al valor original. La Fig. 3-20 es una gráfica comparativa de las energías de interacción de todos los casos estudiados, en el rango del pozo externo de potencial.

Para acceder al pozo interno situado a lo largo del eje, la molécula debe superar la barrera de potencial de la pared del nanotubo. En este trabajo, la altura de esta barrera de potencial disminuye continuamente conforme aumenta la deformación radial. La energía del pozo interno está por encima del valor asintótico pero se acerca a este valor conforme se aumenta la deformación. La Tabla 3.5 resume los resultados obtenidos, incluyendo aquellos del tubo (4,0) que se incluyen en el apéndice C.

Tabla 3.5: Resumen comparativo de resultados.

La unidad de longitud es bohr y la unidad de energía es eV. D_a se refiere a la posición del pozo externo de potencial medida desde el eje del nanotubo y D_s a la medida a partir de la intersección de la pared del nanotubo con el eje x.

distancia H-H = 1.48					
	Tubo (7,0)				Tubo (4,0)
ϵ_{yy}	0	0.05	0.1	0.15	0
Distancia C-C promedio	2.68	2.66	2.68	2.70	2.68
Radio	5.17147	—	—	—	2.96
Semieje menor	—	4.91	4.65	4.40	—
Semieje mayor	—	5.44	5.75	6.08	—
D_a	11.8	13.5	13.1	13.5	10
ΔD_a	0	1.7	-0.4	0.4	—
D_s	6.63	8.06	7.35	7.42	7.04
ΔD_s	0	1.43	-0.71	0.07	—
Energía pozo externo	0.048	0.049	0.022	0.010	0.011
Energía pozo interno	1.24	0.83	0.4	0.36	5.63

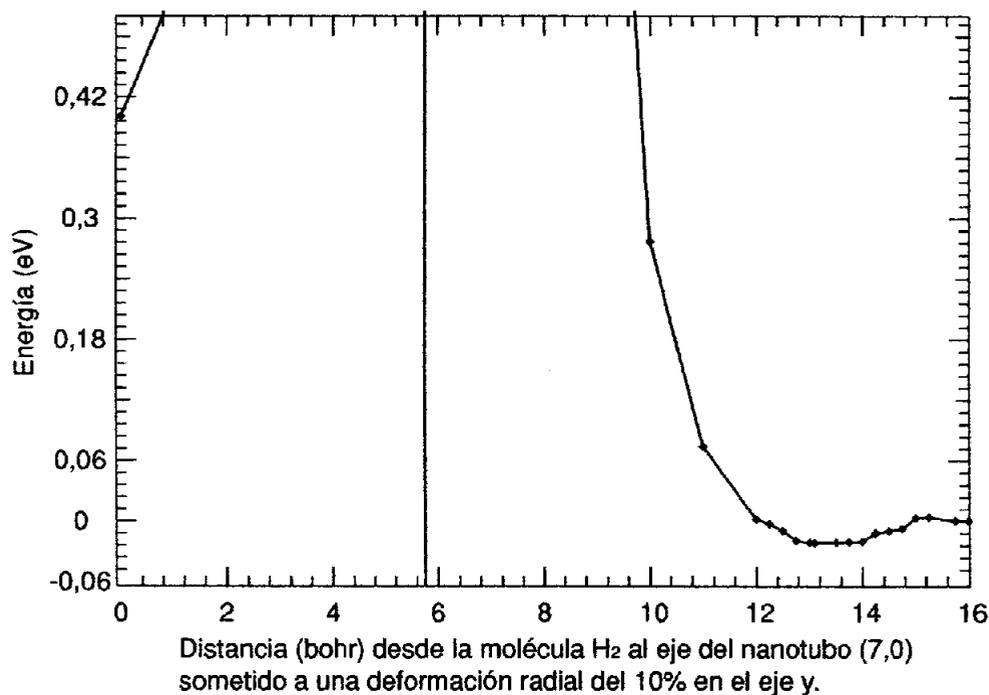


Figura 3-16: Energía potencial para la fisisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0). El nanotubo está deformado con el parámetro $\epsilon_{yy} = 0,10$. La línea vertical representa la pared del nanotubo.

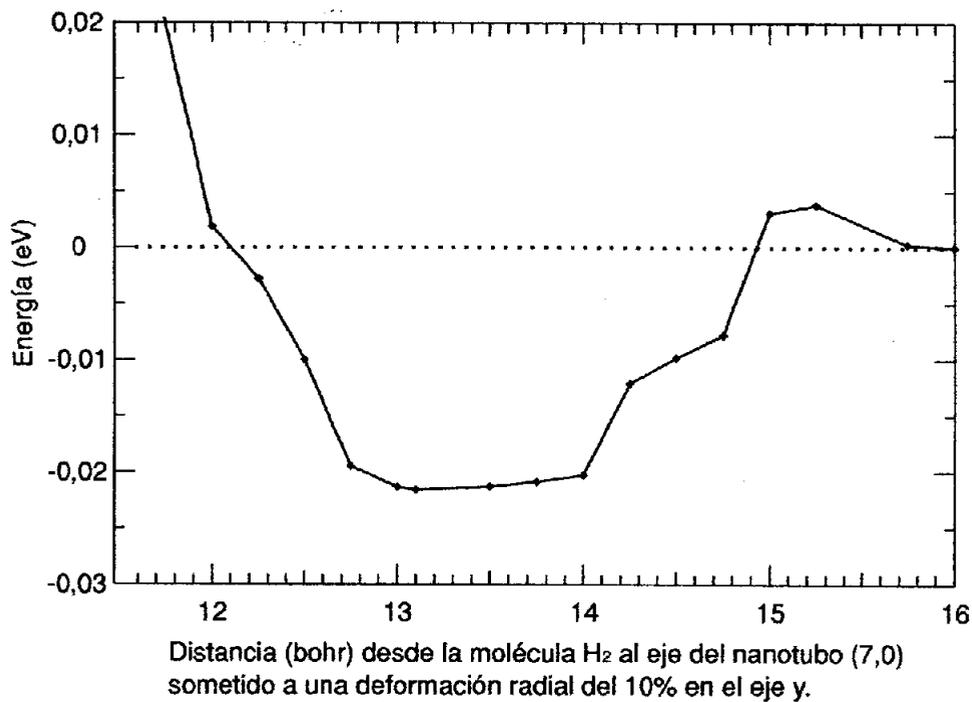


Figura 3-17: Detalle del pozo de potencial externo para la fisisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0) deformado según $\epsilon_{yy} = 0,10$.

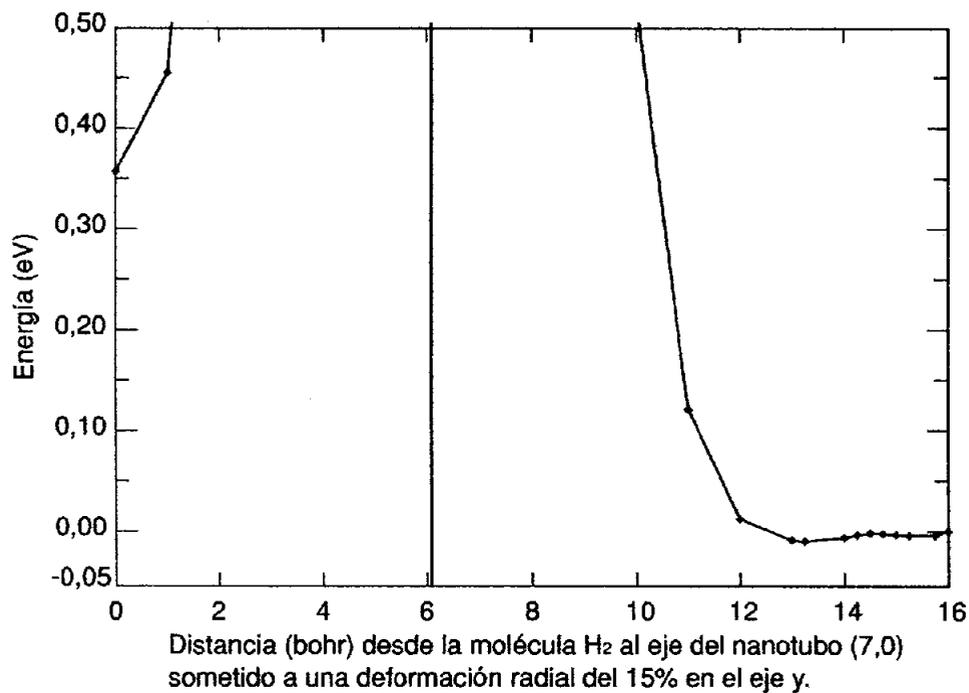


Figura 3-18: Energía potencial para la fisisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0). El nanotubo está deformado con el parámetro $\epsilon_{yy} = 0,15$. La línea vertical representa la pared del nanotubo.

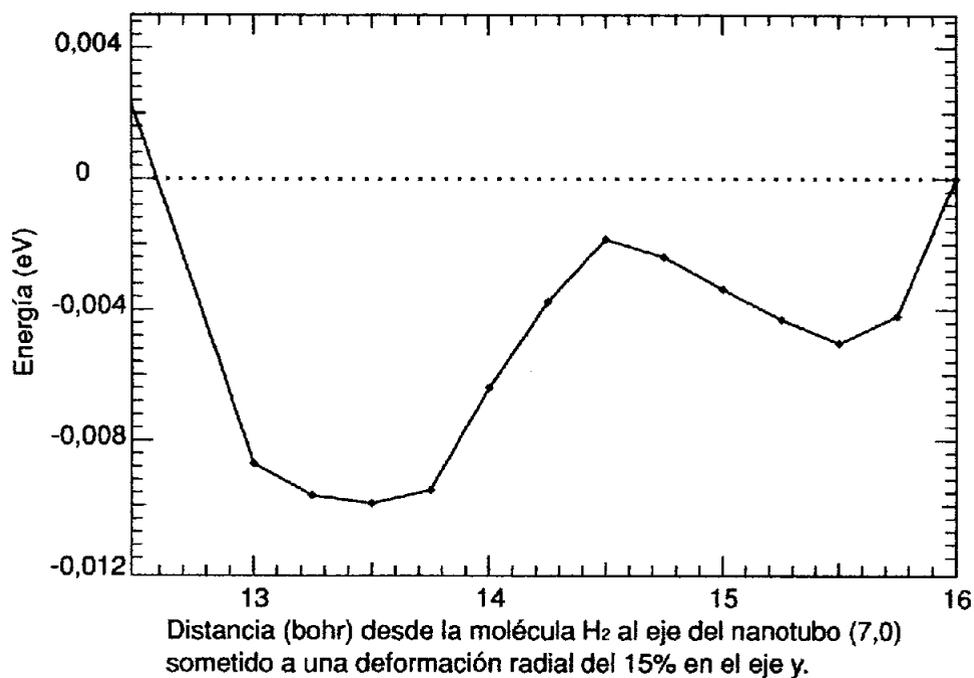


Figura 3-19: Detalle del pozo de potencial externo para la fisión de hidrógeno molecular en el nanotubo (7,0) deformado según $\epsilon_{yy} = 0,15$.

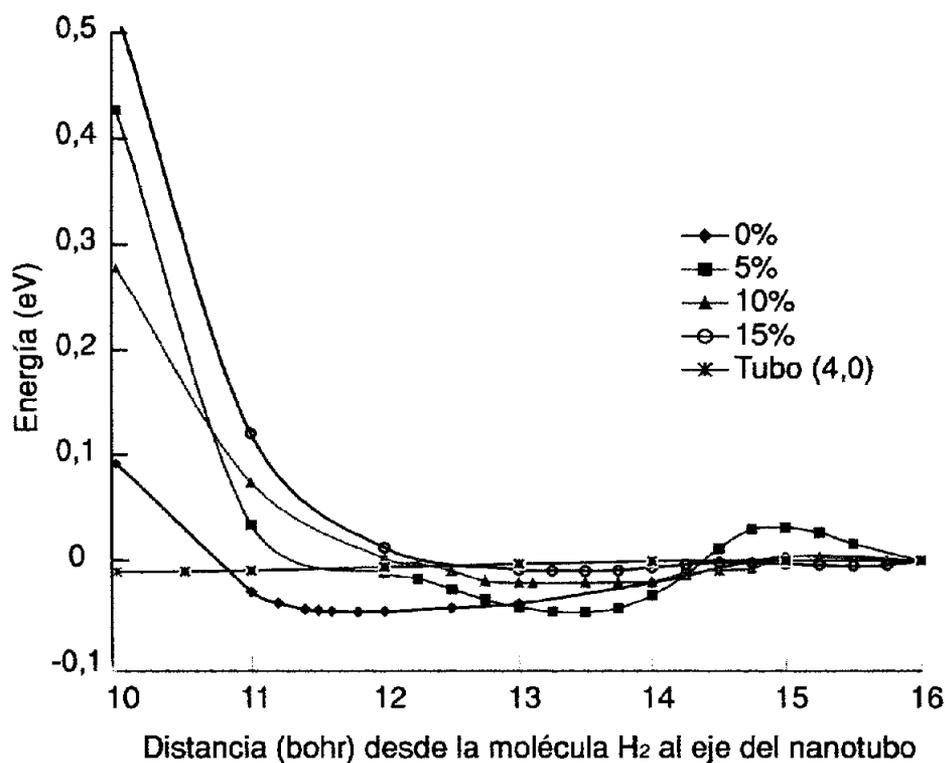


Figura 3-20: Energía potencial de interacción, en función de la deformación radial dada por el valor de ϵ_{yy} , para todos los casos estudiados en este trabajo: El nanotubo (7,0) con sus tres deformaciones, y el nanotubo (4,0).

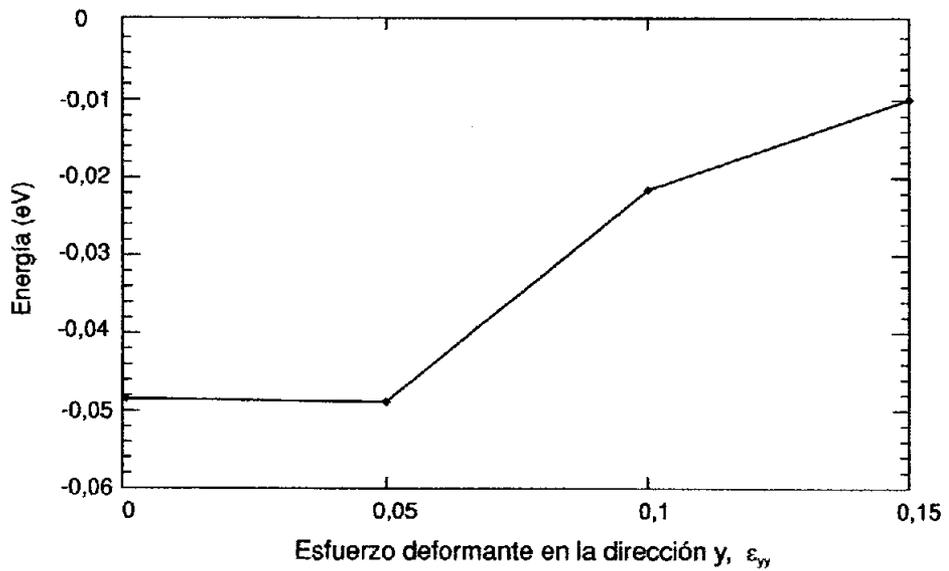


Figura 3-21: Profundidad del pozo externo de la energía potencial de interacción, en función de la deformación radial dada por el valor de ϵ_{yy} .

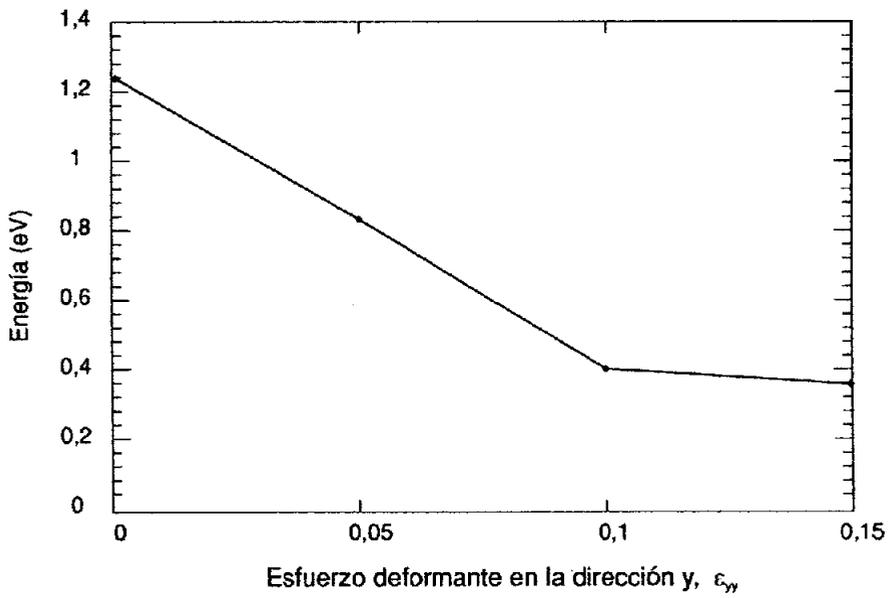


Figura 3-22: Energía del pozo interno de potencial, respecto al valor asintótico (eV), en función de la deformación radial dada por el valor de ϵ_{yy} .

CAPÍTULO 4

Conclusiones

Este trabajo aporta más conocimientos sobre el comportamiento de la fisisorción de hidrógeno molecular en nanotubos de carbono, cuando se presenta la deformación radial de éstos. Los cálculos estáticos de la interacción del hidrógeno molecular con el tubo (7,0) dan los siguientes resultados: Para este sistema existe fisisorción por fuera del nanotubo. Dentro del nanotubo también existe una zona estable cuyo valor mínimo se encuentra por encima del valor asintótico pero se acerca a éste conforme aumenta la deformación. La altura de la barrera de potencial situada en las cercanías de la pared del nanotubo, disminuye también conforme aumenta la deformación. La profundidad del pozo de potencial externo es ligeramente mayor conforme se aumenta la deformación radial, al 5%. Para todo fin práctico, se puede decir que la fisisorción no cambia en aquél grado de deformación. Más allá de ese valor, la fisisorción disminuye. Este resultado indica un control en la fisisorción de hidrógeno mediante la deformación radial mayor al 5%, para bajas temperaturas ($T \approx 0$).

APÉNDICE A

Parámetros de la Celda Unitaria

En este apéndice se amplia la información contenida en la subsección 3.2.1. Para todos los cálculos de energía de interacción, el nanotubo y la molécula de hidrógeno se encuentran en una celda unitaria con parámetro $a = 29$ bohr y con altura $c = 8,04$ bohr. Estos valores se han escogido cercanos a los utilizados por Arellano *et al* [1], para fines de comparación. En todos los casos, la distancia entre átomos de hidrógeno de diferentes moléculas, es al menos de 3.5 bohr, grande respecto a la distancia de enlace, 1.48 bohr. Se ha escogido la posición $D_a = 16$ bohr como el máximo valor de alejamiento entre el H_2 y el eje del nanotubo. Como indica la subsección 3.2.1, el desplazamiento de la molécula se realiza, en general, con saltos enteros de longitud. Por esto, la posición $D_a = 16$ bohr es el máximo alejamiento entero de longitud, respecto al eje del nanotubo, que sigue estando contenido dentro de la celda primitiva del sistema (celda Wigner-Seitz). Ahí, la molécula de hidrógeno está más cerca del nanotubo estudiado, que de otros nanotubos vecinos (cf. [3]). El alejar la molécula más allá de este valor (que significa adentrarla en las celdas primitivas de los nanotubos vecinos) contamina los cálculos de interacción pues la molécula estaría sujeta a mayores fuerzas de interacción con los tubos vecinos que con el tubo de interés. Las Figs. A-1 y A-2 muestran la periodicidad del sistema. Las Figuras A-3, A-4, y A-5, ejemplifican lo anterior para cada caso incluido en este trabajo. Como los parámetros de la celda unitaria han sido los mismos en todos los casos, es de esperarse que se pueda tomar la misma posición $D_a = 16$ bohr como punto en el que se calcula el valor asintótico de la energía potencial de interacción.

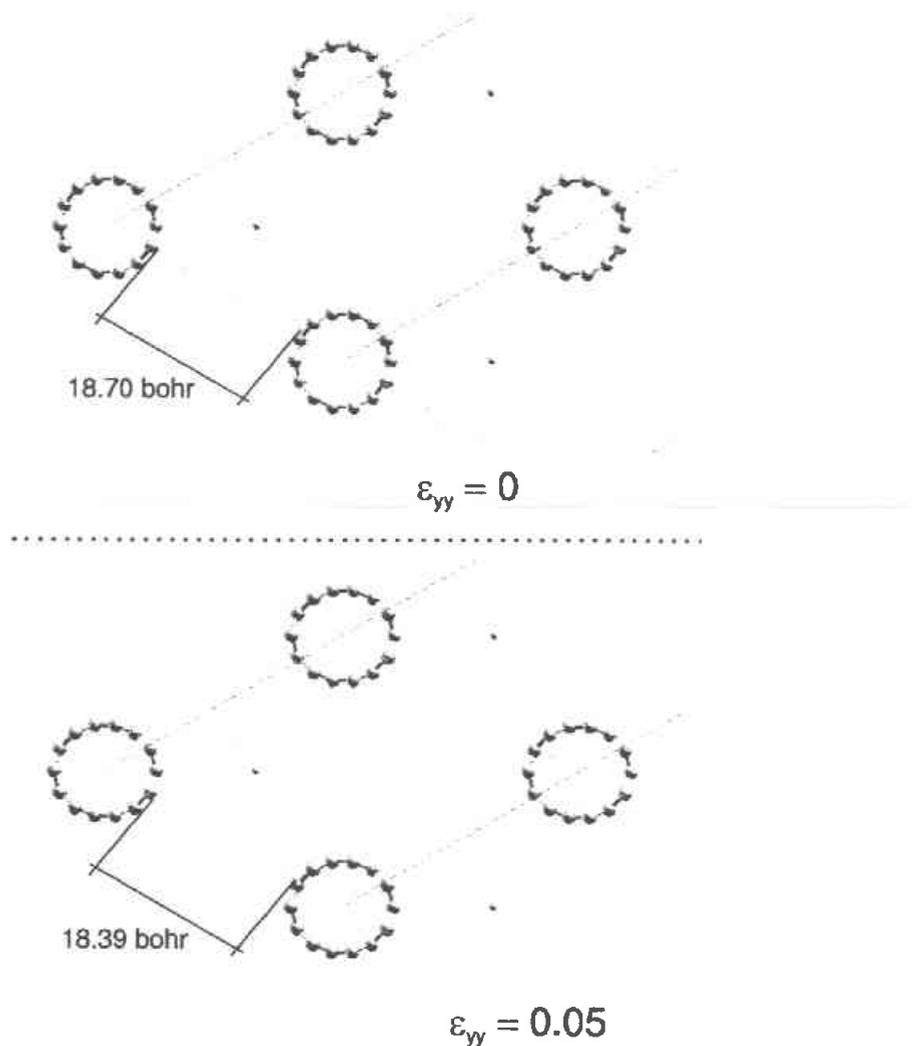


Figura A-1: Celda unitaria para el tubo (7,0) sin deformar y deformado al 5%. La molécula de H_2 está a 16 bohr del eje del nanotubo. Se muestra la periodicidad del sistema y la distancia entre átomos de tubos vecinos a lo largo del vector de red a .

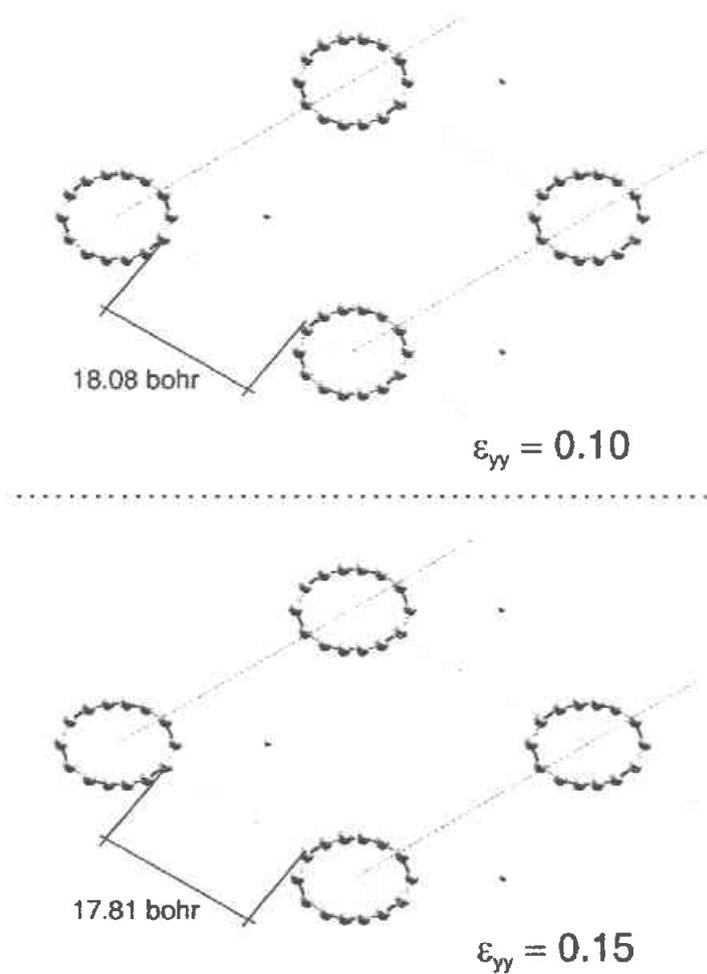


Figura A-2: Celda unitaria para el tubo (7,0) deformado al 10% y al 15%. La molécula de H_2 está a 16 bohr del eje del nanotubo. Se muestra la periodicidad del sistema y la distancia entre átomos de tubos vecinos a lo largo del vector de red a .

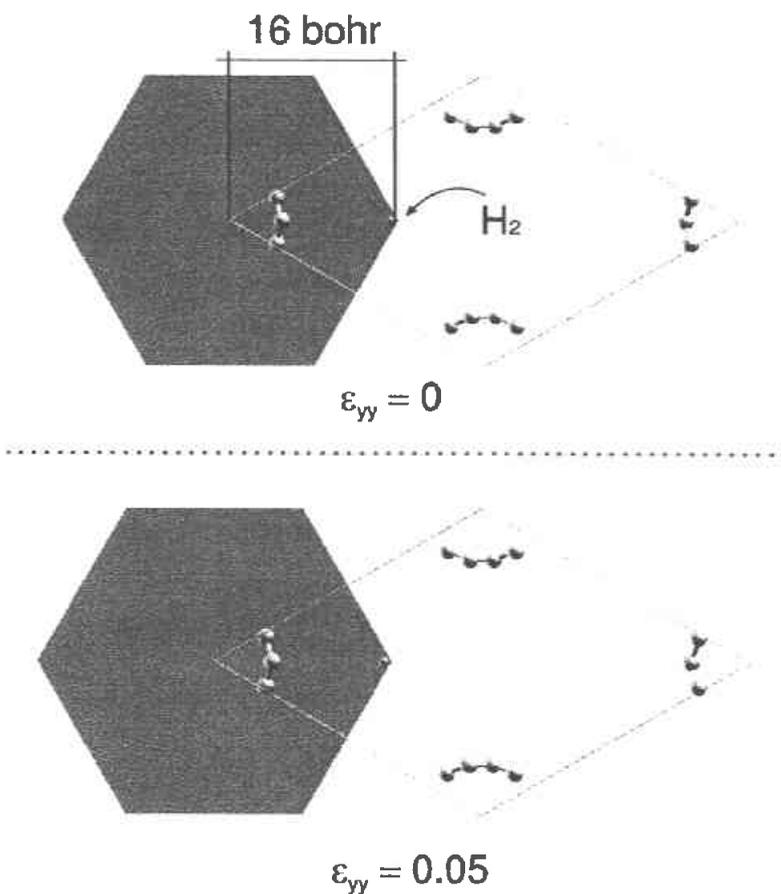


Figura A-3: Celda unitaria y primitiva (Wigner-Seitz) para el tubo (7,0) sin deformar y deformado al 5%. La molécula de H_2 se muestra a 16 bohr del eje del nanotubo en todos los casos.

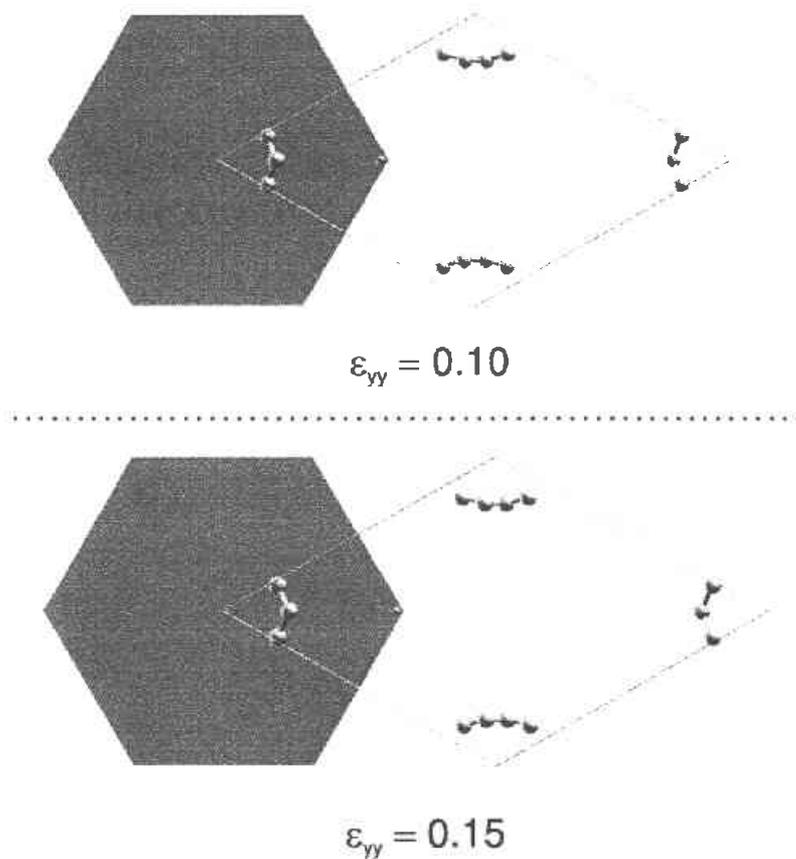


Figura A-4: Celda unitaria y primitiva (Wigner-Seitz) para el tubo (7,0) deformado al 10% y al 15%. La molécula de H_2 se muestra a 16 bohr del eje del nanotubo en todos los casos.

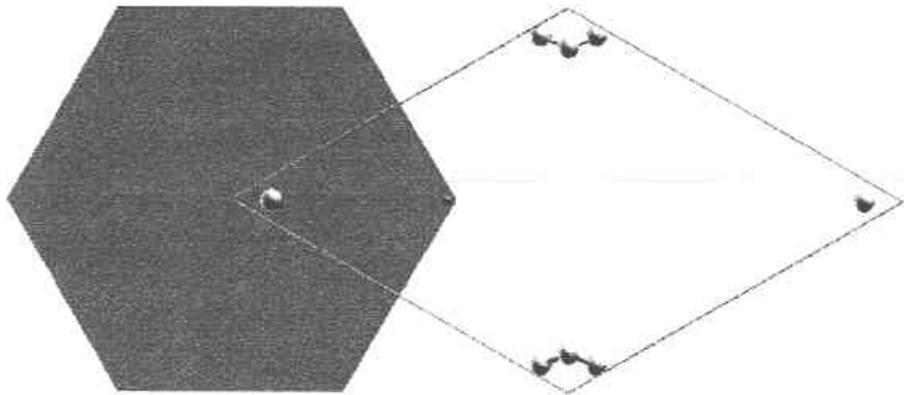


Figura A-5: Celda unitaria y primitiva (Wigner-Seitz) para el tubo (4,0) sin deformar. La molécula de H_2 se muestra a 16 bohr del eje del nanotubo.

APÉNDICE B

Estructura de Bandas del Grafeno

Para comprobar la fiabilidad del pseudopotencial del carbono que se utilizó en este trabajo, es oportuno realizar una prueba adicional, haciendo un cálculo sobre el grafito bidimensional. La prueba consiste en obtener la estructura de bandas del grafeno haciendo los cálculos estáticos a lo largo de una trayectoria formada por los puntos de alta simetría en el espacio k . Se ha escogido calcular la dispersión de energías a lo largo de las direcciones de alta simetría del triángulo ΓMK de la zona de Brillouin, como se muestra en la Fig. B-2. La Fig. B-1 muestra la configuración utilizada, tomando dos átomos de carbono por celda unitaria, con una longitud de enlace de 2.68 bohr. La Fig. B-3 muestra el resultado del estudio de De la Mora (2005), tomado como referencia. La Fig. B-4 muestra el resultado del cálculo realizado en este trabajo. Como se observa, por debajo de la energía de Fermi, escalada como el cero de la gráfica, la reproducción del resultado referencial es muy buena. El comportamiento de la brecha de banda muestra adecuadamente el carácter metálico del grafito, como se observa en las cercanías del punto K y en general por debajo de la energía de Fermi. En los niveles superiores a la energía de Fermi se tiene un comportamiento ligeramente diverso al de referencia.

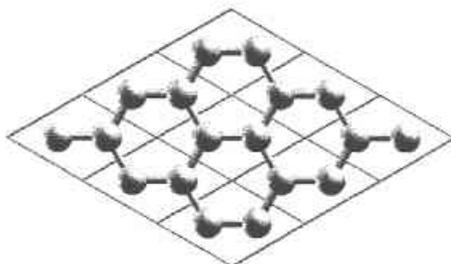


Figura B-1: Grafito bidimensional (grafeno) en el que se muestran las celda unitarias, con dos átomos de carbono en cada una.

Zona Primitiva de Brillouin

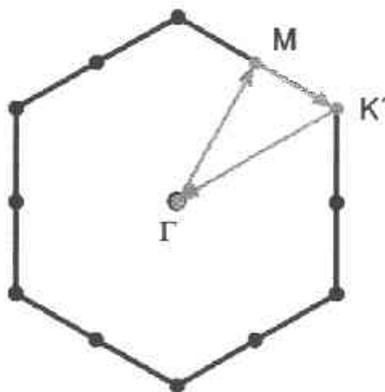


Figura B-2: Zona primitiva de Brillouin del grafito bidimensional. El triángulo resaltado muestra la trayectoria de alta simetría a lo largo de la cuál se ha calculado la estructura de bandas.

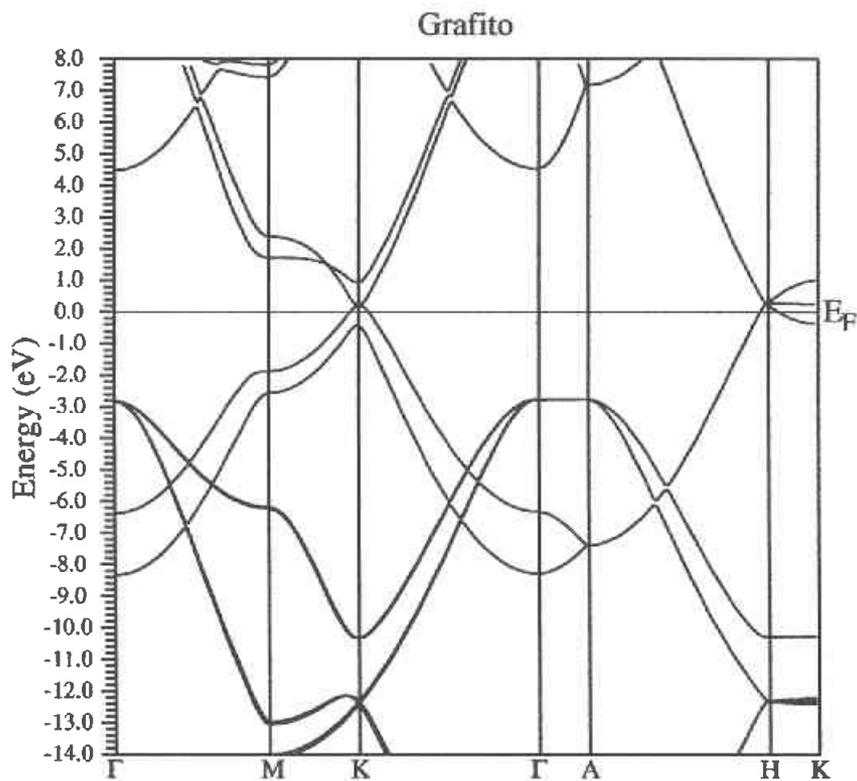


Figura B-3: Estructura de bandas del grfite bidimensional a lo largo de las direcciones de alta simetría del triángulo ΓMK . utilizando el método de ondas planas aumentadas, APW (Cortesía del Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy, 2005).

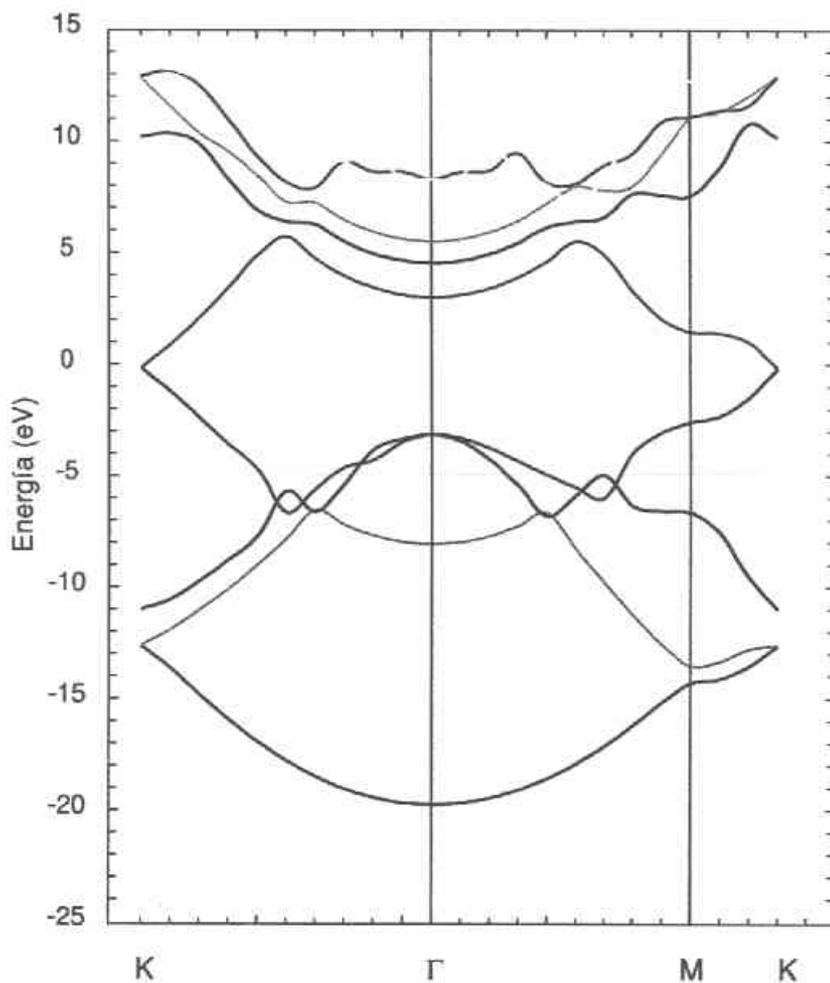


Figura B-4: Estructura de bandas del grafeno bidimensional a lo largo de las direcciones de alta simetría del triángulo ΓMK .

APÉNDICE C

Nanotubo (4,0)

El tubo (4,0) es realmente pequeño, considerando que los efectos de curvatura en la Ref. [6] se muestran ya desde el tubo (6,0). Aún así el estudio de la fisorción de hidrógeno molecular en un nanotubo de radio tan pequeño sirve como referencia para los casos de deformación vistos con anterioridad. El (4,0) tiene un radio de 2.96 bohr y al acercarle la molécula de hidrógeno bajo la misma configuración que en los casos anteriores, muestra el mismo comportamiento general como se observa en la Fig C-1. El pozo externo en la energía de interacción está situado a 10 bohr del eje del nanotubo (a 7.04 bohr de la pared externa) y tiene una profundidad de 0.01 eV. Este valor es mayor que en el caso de la deformación 15 % del tubo (7,0). La siguiente zona estable, en el eje del nanotubo, tiene un valor alto de la energía, a 5.63 eV del valor asintótico, más alejado que en los casos anteriores. Un detalle del pozo de potencial externo se muestra en la Fig. C-2.

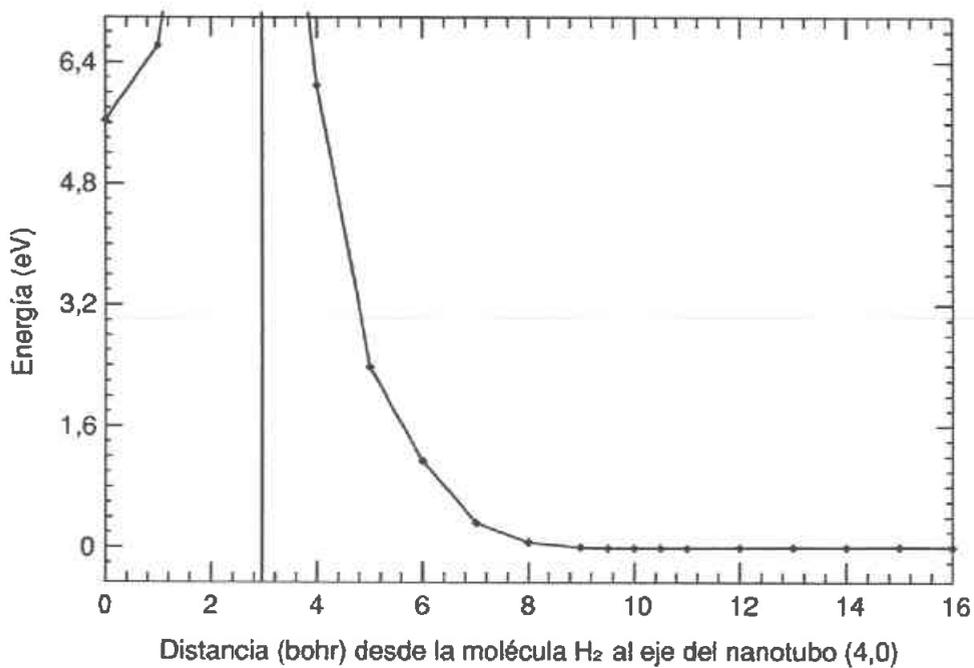


Figura C-1: Energía potencial para la fisisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (4,0). La línea vertical representa la pared del nanotubo.

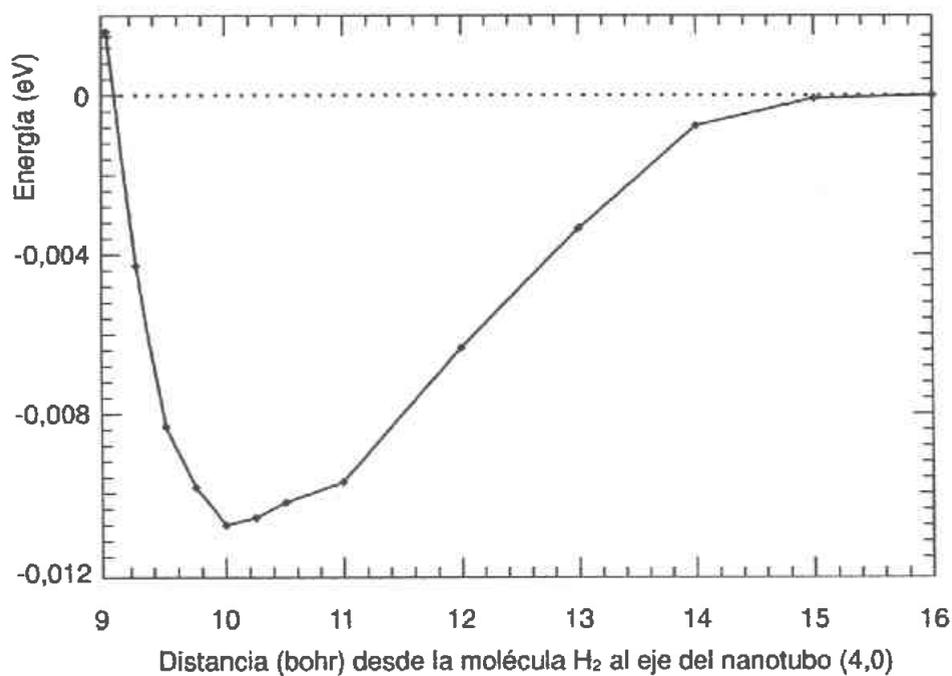


Figura C-2: Detalle del pozo de potencial externo para la fisorción de hidrógeno molecular en el nanotubo (4,0).

APÉNDICE D

Sobre los códigos principales

En este trabajo se han utilizado varios códigos, que se han mencionado sucintamente a lo largo del mismo. En este apéndice se amplía la información sobre los tres códigos principales empleados, todos escritos en el lenguaje de programación FORTRAN:

D.0.5. Código generador de coordenadas

Genera las coordenadas (x_i, y_i, z_i) ($i = 1 \dots 2N$) en la celda unitaria para un tubo de carbono (n, m) . Hace uso de lo visto en la sección 1.3, en particular de los vectores que definen a la celda unitaria y de la ecuación 1.42 (cf. [41]).

D.0.6. Código fhi98PP

Este código hace uso de lo visto en la sección 1.2.1. La primera parte del programa genera pseudopotenciales tipo Hamann o Troullier-Martins basado en un cálculo escalar-relativista de todos los electrones del átomo libre. La segunda parte sirve para evaluar la transferabilidad de los pseudopotenciales, examinando las propiedades de dispersión, energías de excitación y dureza química del pseudoátomo libre. Al transcribir los pseudopotenciales en la forma separable de Kleinman y Bylander, se verifica la ausencia de estados sin sentido físico, inspeccionando el espectro de estados enlazados y mediante el análisis de Gonze et al. La convergencia de las pseudofunciones de onda en el espacio de los

momentos también se monitorea para estimar un corte de base adecuado en los cálculos de ondas planas (cf. [15]).

D.0.7. Código fhi98md

Este código se complementa con el anterior ya que utiliza los pseudopotenciales generados por aquél para reemplazar los efectos de los electrones centrales y realizar cálculos de energía total, estructura electrónica y dinámica molecular de sistemas poliatómicos. En un primer paso la ecuación de Kohn-Sham (ver la sección 1.1.2) se resuelve auto-consistentemente para obtener el estado base electrónico y las fuerzas en los núcleos. Hecho esto, tales fuerzas se utilizan para integrar las ecuaciones de movimiento para el siguiente paso temporal. Los cálculos de la energía total y el operador Kohn-Sham en un conjunto base de ondas planas, se hacen con el método del espacio de momentos. Para resolver la ecuación Kohn-Sham, el paquete emplea los esquemas iterativos de Williams y Soler y de Payne et al. Se utiliza la aproximación de centro congelado. Las ecuaciones de movimiento de los núcleos se integran utilizando esquemas estándar como el algoritmo de Verlet (cf. [7]).

Bibliografía

- [1] J. S. Arellano, L. M. Molina, A. Rubio, and J. A. Alonso. Density functional study of adsorption of molecular hydrogen. *Journal of Chem. Phys.*, 112:8114, 2000.
- [2] J. S. Arellano, L. M. Molina, A. Rubio, M. J. López, and J. A. Alonso. Interaction of molecular and atomic hydrogen with (5,5) and (6,6) single-wall carbon nanotubes. *Journal of Chem. Phys.*, 117:2281, 2002.
- [3] N. W. Ashcroft, I. Mermin, and N. David. *Solid state physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [4] B. J. Austin, V. Heine, and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 127:276, 1962.
- [5] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, 26:4199, 1982.
- [6] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, and S. G. Louie. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1878, 1994.
- [7] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, and M. Sheffler. *Comput. Phys. Commun.*, 107:187, 1997.
- [8] R. F. Carl and R. E. Smalley. Fullerenes. *Scientific American*, page 32, October 1991.
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.

- [10] S. P. Chan, G. Chen, X. G. Gong, and Z. F. Liu. Chemisorption of hydrogen molecules on carbon nanotubes under high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 87:205502, 2001.
- [11] G. R. Choppin and B. Jaffe. *Química*. Publicaciones Cultural, 1970.
- [12] S. Ciraci, S. Dag, T. Yilidrim, O. Gülseren, and R. T. Senger. Functionalized carbon nanotubes and device applications. *J. Phys.:Condens. Matter*, 16:R901, 2004.
- [13] M. H. Cohen and V. Heine. *Phys. Rev.*, 122:1821, 1961.
- [14] P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen. *Nature (London)*, 391:466, 1998.
- [15] M. Fuchs and M. Scheffler. *Comput. Phys. Commun.*, 119:67, 1999.
- [16] G. Gao, T. Cagin, and W. A. Goddard III. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 9:184, 1998.
- [17] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, and C. Kilic. Reversible band-gap engineering in carbon nanotubes by radial deformation. *Phys. Rev. B*, 65:155410, 2002.
- [18] O. Gülseren, T. Yildirim, and C. S. *Phys. Rev. B*, 66:121401, 2002.
- [19] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1579, 1992.
- [20] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494, 1979.
- [21] W. A. Harrison. *Pseudopotentials in the Theory of Metals*. W. A. Benjamin, Inc., 1966.
- [22] C. Herring. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev.*, 57:1169, 1940.

- [23] P. Hohenberg and W. W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [24] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56, 1991.
- [25] W. Jones and N. March. *Theoretical Solid State Physics*. Dover Publications Inc., 1973.
- [26] G. P. Kerker. *J. Phys. C*, 13:L189, 1980.
- [27] C. Kilic, S. Ciraci, O. Gülseren, and T. Yildirim. Variable and reversible quantum structures on a single carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, 62:16345, 2000.
- [28] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425, 1982.
- [29] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [30] A. Kokalj. *J. Mol. Graphics Modelling*, 17:176, 1999. Código de visualización xcrysden, disponible en <http://www.xcrysden.org/>.
- [31] I. Levine. *Química Cuántica*. Pearson Educación, 2001.
- [32] C. Liu and C. Hui-Ming. Carbon nanotubes for clean energy applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38:R231, 2005.
- [33] E. D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J. Y. Park, M. Brink, and P. L. McEuen. Tuning carbon nanotube band gaps with strain. *Phys. Rev. Lett.*, 90:156401, 2003.
- [34] F. Nogueira and A. Castro. *A Primer in Density Functional Theory*, chapter 6: A Tutorial on Density Functional Theory. Springer-Verlag, 2003.
- [35] Y. Omamoto and Y. Miyamoto. Ab initio investigation of physisorption of molecular hydrogen on planar and curved graphenes. *J. Phys. Chem. B.*, 105:3470, 2001.

- [36] C.-J. Park, Y.-H. Kim, and K. J. Chang. Band-gap modification by radial deformation in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 60:10656, 1999.
- [37] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.
- [38] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [39] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287, 1959.
- [40] R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorents, S. Subramoney, and B. Chab. *Nature*, 364:514, 1993.
- [41] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [42] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94:1498, 1954.
- [43] A. P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Oxford Science Publications, 1993.
- [44] K. Tada, S. Furuya, and K. Watanabe. *Phys. Rev. B*, 63:155405, 2001.
- [45] N. Troullier and J. L. Martins. *Solid State Commun.*, 74:613, 1990.
- [46] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993, 1991.
- [47] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892, 1990.
- [48] L. Yang and J. Han. Electronic structure of deformed carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:154, 2000.
- [49] T. Yildirim and S. Ciraci. Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium. *Phys. Rev. Lett*, 94:175501, 2005.

- [50] T. Yildirim, O. Gülseren, and C. S. *Phys. Rev. B*, 64:075404, 2001.