



Universidad de Granada

**Modelización molecular
de nanotubos de carbono**

Tesis Doctoral

Presentada por

Francisco Javier Martín Martínez

Ingeniero Químico

para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
con mención de “Doctor Europeo”.

Facultad de Ciencias
Departamento de Química Orgánica
Grupo de Modelización y Diseño Molecular

Granada, 9 de Noviembre de 2010.

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Francisco Javier Martín Martínez
D.L.: GR 510-2013
ISBN: 978-84-9028-109-3

Los abajo firmantes, D. José Antonio Dobado Jiménez (Codirector y Tutor), y D. Santiago Melchor Ferrer (Codirector):

CERTIFICAN que la presente Tesis, titulada:

Modelización molecular de nanotubos de carbono.

ha sido realizada por D. Francisco Javier Martín Martínez en el Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada y autorizan su presentación para defensa pública y optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas con mención de “Doctor Europeo”.

Fdo. _____

José Antonio Dobado Jiménez

Fdo. _____

Santiago Melchor Ferrer

Granada a 9 de Noviembre de 2010

a quién siempre ha estado,
a quién estuvo a punto de irse pero se quedó
y a quiénes me faltan.

AGRADECIMIENTOS

Hay agradecimientos oficiales y agradecimientos personales. En lo oficial, gracias a los organismos que han financiado este trabajo, *Consejería de Innovación Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía* (ref. FQM-840) y *Ministerio de Educación* (CTQ2007-65112). Y al *Centro de Supercomputación de la Universidad de Granada* por los recursos computacionales.

En lo personal, es el momento de agradecer a todos los que, directa o indirectamente, me han ayudado durante estos años, contribuyendo en una medida u otra a que esta Tesis salga adelante. Estamos hechos de emociones, y con esa emoción los escribo.

Hace unos meses leí un libro sobre Teoría del Caos que comenzaba narrando cómo un hombre al que le tocó la lotería de Navidad con un número terminado en 48 declaró: “*soñé con el número 7 durante 7 días y como 7 veces 7 son 48...*”.

Es curioso como pequeñas decisiones espontáneas y a veces aparentemente “erróneas” pueden condicionar nuestra vida.

No sólo existen infinidad de variables que no podemos controlar, sino que el mundo que nos rodea es impredecible por naturaleza, y las decisiones que tomamos, a veces movidos por mera intuición, a veces a ciegas, nos llevan por caminos que jamás podríamos imaginar. Así fue como, con la misma capacidad predictiva que nuestro amigo, aunque sin un fundamento matemático tan contundente, entramos mi amigo Ian y yo, hace ya unos seis años, en el despacho de quien entonces era mi profesora y ahora es mi amiga. Por aquel entonces estábamos a algo más de la mitad de la carrera de Ingeniero Químico y teníamos poca idea de qué era la investigación, pero intuíamos que nos iba a gustar. Mi idea sobre lo que hacer un Doctorado significaba podría resumirse en que “*7 veces 7 son 48*”, pero el resultado fue, como para nuestro amigo “matemático”, el mejor que uno podría esperar. Aquel día Pilar nos dijo: “*os voy a presentar a alguien que es muy buena gente*”. Y así empezó todo. Así es como comenzó el camino que me llevó desde la rama más aplicada de la Química a la más Teórica, una nueva carrera, un nuevo reto y un gran esfuerzo. No fue fácil, pues al igual que los cálculos que son objeto de esta

tesis, el aprendizaje de la Química Computacional fue “*ab initio*”. Y así, han pasado cinco años de dedicación que terminan aquí. Cinco años que dejan muchos recuerdos, mucho sudor y alguna lágrima. Recuerdos, sudor y lágrimas, que tiñen cada una de las páginas que componen este trabajo. En los resultados de esta Tesis están reflejados los buenos y los malos momentos, propios y ajenos a la investigación, pero que la condicionan, justificando los capítulos más brillantes, pero también los momentos de mayor mediocridad. La imaginación, como tantas cosas, también es un estado de ánimo y la investigación está hecha de imaginación. Era imposible un trabajo perfecto, aunque yo lo quisiese. No podemos decidir los resultados que obtenemos, o las piedras que encontramos en el camino, pero sí podemos poner todo el esfuerzo que permite cada momento. Este es el resultado, y no sería posible sin la ayuda de todos los que han estado a mi lado.

Ahora que está acabado, mi primer agradecimiento es para Pilar, pues con ella empezó todo. Para ella, un agradecimiento infinito por su cariño y devoción. Y toda mi admiración por su coraje, su capacidad de lucha y su fuerza vital. Me ha enseñado mucho más que Química Orgánica. Ahora inicia una nueva etapa, más que merecida. Y se va dejando las aulas huérfanas y aquí a grandes amigos, los suyos.

Y yo me quedo con la “*buena gente*” que me presentó. La familia del Grupo de Modelización y Diseño Molecular.

En el grupo. Gracias a Lola, por su ayuda en todos los trámites y por estar ahí siempre que la necesitamos, te vamos a echar de menos. A Paco, que nos ha hecho evolucionar como grupo, mi agradecimiento no es tanto por lo que se refleja en esta Tesis sino por lo que aún está por venir. A Ángel, pues su trabajo y sus consejos me ayudaron en los inicios, antes de que emigrase a hacer grandes fotos por Italia. Al Root, pues sólo él ve Matrix y tiene todas las respuestas, sin su ayuda muchos cálculos estarían todavía en error y muchos programas esperando ser compilados, siempre está cuando lo necesitas. Jose diría “*a Isaac no se lo cuentes que se agobia*”, pero ahora que está más relajado es el momento de empezar a calcular de nuevo, camino de Hamburgo.

A Santiago y a Jose. A Santiago, por ser el alma de este trabajo, por su genialidad, su imaginación y su lógica. Siempre por delante. También por su comprensión y por tantas largas discusiones. El tiempo terminará por poner a todo el mundo en su sitio y premiará la constancia y la brillantez. A Jose... Podría agradecerle muchas cosas, su aprecio, su consideración, su buen humor, la oportunidad de estar en un grupo donde todos valemos lo mismo, su ayuda constante o sus buenos consejos. Por supuesto, podría agradecerle su capacidad de trabajo sin límites (como dice Gonzalo, "*las moléculas son infinitas y él piensa calcularlas todas*", empezando por los nanotubos). Y también sus mil y una ideas, y que me haga partícipe de todas (aunque esto a veces pueda ser un problema...). Que cuente conmigo para revolucionar la ciencia una mañana con "la idea" y para volver a revolucionarla de nuevo a la mañana siguiente con "ahora sí". Sin embargo, a pesar de que podría agradecerle todo eso, voy a aprovechar para darle las gracias por algo infinitamente más valioso, por ser mi amigo, con todo lo que eso implica.

En el grupo solemos decir: "*No se si revolucionaremos la ciencia, pero ¿y lo bien que lo pasamos?*". Principalmente, y por encima de todo, por "*haberlo pasado tan bien*", mi agradecimiento a todos ellos. Me alegro de haber puesto los pies en este camino, aún no sabiendo dónde me iban a llevar.

También me alegro de haber hecho caso a Jose cuando me dijo, "*tú vete a Hamburgo y luego ya veremos.*" Y a Hamburgo me fui.

Ich bedanke mich herzlich bei Hauke und Beate dafür, dass sie mich in ihre Arbeit einbezogen haben. Herzlichen Dank auch an Michaela, Yuxue, Annette und Tim, weil ich mich durch sie in Hamburg wie zu Hause gefühlt hab.

Ich bedanke mich bei Christian, da er mir die Gelegenheit gegeben hat, an einer fachlich und menschliche herausragenden Arbeitsgruppe, teilzunehmen, da er an mich geglaubt und mir geholfen hat- danke für so manche Currywurst und für die stets gute Laune. Niemals war einer Deutscher so spanisch!.

Herzlichen Dank an Bea und Neus für die hilfreichen Ratschläge. Ich danke Marcus für Sankt Pauli, und vor allem danke ich Jannika für ihre Hilfe und Freundschaft. Ich hoffe, wir sehen uns bald wieder!

(Gracias a Ana Luz, por la traducción...)

Gracias a todos mis Amigos Ingenieros por el mundo. A Ian, por esas largas conversaciones sobre la Tesis y otras muchas cosas, y por aprender juntos los límites insospechados a los que puede llegar una conversación sobre mecánica cuántica. A Isaac, por la admiración mutua, por ese brillo que demuestra cuando hablamos de todo esto y que hace que merezca la pena contarlo. Por ser un referente y por hacerme ver la importancia de lo que hago. A Nachete, por estar siempre ahí cuando uno lo necesita, y por saber lo que ha hecho Alonso. A Bea por su paciencia, ayuda y comprensión. A Manolo Yeste por su interés y su ánimo. A Sole, que me apoyó en los comienzos y sigue acordándose en la distancia. A "Toñi" por su comprensión y ayuda al margen de la Tesis. A Maria Dolores, que siempre tiene una sonrisa, que se preocupa, y que además tiene un segundo para mandar un correo y preguntar que tal va todo. Y a todos los demás que han compartido conmigo algún momento referente a la Tesis, y se han interesado por lo que hago. A Marcos, a Pedro, a Manolo y como no a Cueto y su sacacorchos.

A Rocío por mostrarnos el camino y ser un referente contra viento y marea, a pesar de "quien no debe ser nombrado". A Marta por su ayuda, sobretodo en estos últimos meses y a Elena por aguantarme en los cafés, y ¡para que no se enfaden!

A mis amigos Murcianos, Miguel y Cerón, por el limón y la amistad. Y a los madrileños, a Pablo por Lavapiés y a Jaime, por el sufrimiento entrenando. Sin todos ellos los cursos en Tarragona y el Master en Madrid, hubiesen sido mucho más duros.

A Penélope por sus consejos, su referencia y su interés.

A Ana, por su paciencia y su preocupación, y por las horas de charla y de Montaña.

A Eduardo, por su filosofía, su altruismo, su crítica y su admiración. Por hacer posible que la mecánica cuántica y las series de 400 a 1'12 puedan estar juntas en una misma conversación. Y por muchos consejos al margen de la Tesis pero que han repercutido en ella. Volveré a 3'30.

A Ramón, por ayudarme a entender cómo funcionan las cosas en esta pequeña escala. Por explicarme la física como si la viese desde fuera. Es un gusto hablar con alguien que parece entender este mundo.

A Armando por un sinfín de momentos, por la alegría que trasmite y por estar cuando lo necesitas. Al Albeno que se acuerda con cada “nano” que escucha y luego pregunta. A Germán, por las conversaciones trascendentales de verano. Al Tono por saber escuchar, sobre todo en las duras. Y a Lu y a Tati, porque siempre se interesan, se preocupan y se acuerdan de preguntar.

A Victor, por mucho. Por ser un ejemplo a seguir, por enseñarme cómo hay que dar la cara ante las dificultades, por los mejores veranos juntos, y por su ayuda y su ánimo en los momentos más duros de estos años. Nunca nadie nos pudo.

A Irene. Lo sabe. Por los etcéteras, por la imaginación y por hacer que la Tesis acabe más tarde, pero mejor. Nobody said it was easy.

A María... no cabe en estos agradecimientos. Por estar más perdidos que ayer pero menos que mañana y por el bus de las 5, que resume muchas cosas.

A mis amigos de siempre. A Marcotas, por preguntar de vez en cuando y tener curiosidad. A Manolo, por las barbacoas con morcilla y por los garbanzos de Mallorca, fuente de inspiración. A Josete por su interés, el Rock del bueno y su ánimo desde la distancia. A Sergio Chaves por alguna que otra noche de desconexión. Y en especial a Sergio Rojas, por su apoyo, su admiración y porque sin su ayuda incondicional y desinteresada, siempre que la he necesitado, no hubiese encontrado mucho del tiempo necesario para sacar esto adelante.

Por supuesto a mi familia, a todos. A todos mis tíos. A mi Tita Eva, que me pregunta y se interesa. A mi Tita Salo que siempre que escucha “nano” en la radio se acuerda de mí y dice que “eso es el futuro”. A mi Tito Zacarías, por haber salido adelante y enseñarme cómo hay que pelear. A mi Tito Pepe, por mostrar su admiración e interés por mi trabajo a pesar de la ausencia y la distancia.

Y a todos mis primos. A Cristina por su complicidad, su comprensión, su apoyo y por algún que otro desayuno. A la Ella, por su admiración. A Nahun que siempre se interesa y al Isra, por hacernos disfrutar e ilusionarnos, ayudando a desconectar. A Celso, por estar a mi lado en los momentos más duros, siempre. Eso también contribuye, y mucho, a que todo haya salido adelante. Y a la pequeña Sara, que me hace visitas periódicas durante el verano para ver si estoy trabajando, y además le va a hacer ilusión.

A mis hermanos, Helí y Abel. A Helí, por aportar arte a mi vida y poner música, y por enseñarme una creatividad que se refleja en la investigación. A Abel, porque a él todo esto tampoco le convence, pero intentamos explicarlo juntos, y por absolutamente todo, cualquier palabra de agradecimiento sería injusta.

Desde el corazón, a mi abuela, que inició conmigo este viaje, pero estaba muy cansada para terminarlo. Que no sabía muy bien de que iba ésto, pero que siempre pidió a Dios que “estos niños saquen algo”. Alguien debió de escucharle. Ahora es el momento de que “algo” salga, y su fuerza se refleja en mí.

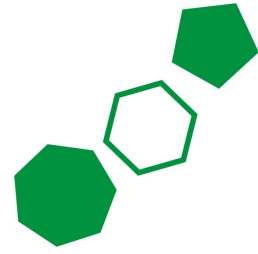
Desde el alma, a mi Tita Raquel, que se fue sin avisar y no pudo quedarse para verlo, pero que allí donde esté, sé que se sentirá infinitamente orgullosa de mí. Gracias por su devoción y su admiración por mí y por mi trabajo. Nunca llegó a entender como se hacía investigación sin usar ratones, pero siempre hizo el esfuerzo por entenderlo.

Y por último, a mi Padre que siempre está y a mi Madre, que estuvo a punto de irse pero consiguió quedarse. A ellos, por ellos y para ellos, por encima de todos, porque me lo han dado todo, porque creen infinitamente en mí y en lo que hago, toda palabra se quedaría corta. Gracias eternas.

A todos. Os llevo en el bolsillo del corazón.

*“A los buscadores de identidad debería advertírseles
que están dominados por los conceptos.”*

D. T. Suzuki. (El Zen y la cultura japonesa)



RESUMEN / SUMMARY

En la presente memoria se pretende, mediante métodos mecanocuánticos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), una correcta modelización de los nanotubos de carbono. Mediante estos métodos computacionales se contribuirá a ampliar los conocimientos básicos sobre aspectos tales como la caracterización estructural detallada de los nanotubos, su interacción con otros sistemas como las nanopartículas, y la construcción de uniones de múltiples nanotubos. Así, en primer lugar, se aborda el estudio de la estructura geométrica y electrónica de los nanotubos de carbono, con objeto de conocer cómo son los enlaces C-C a lo largo de la estructura y cómo se distribuyen, en consecuencia, los electrones. Se planteará la necesidad de modelos finitos que tengan en cuenta los efectos de borde presentes en los nanotubos. Por otro lado, se estudiará la presencia de defectos topológicos (pentágonos y heptágonos). En segundo lugar, se estudia la interacción entre nanotubos de carbono y nanopartículas metálicas, en particular de platino, con objeto de conocer los fundamentos físico-químicos que rigen dicha interacción. Finalmente, se contribuye al desarrollo de los algoritmos necesarios para la construcción de uniones de tres nanotubos, mediante el álgebra de cintas, y a su posterior implementación informática en el programa de construcción de uniones de nanotubos CoNTub v2.0. Además se ha contribuido a desarrollar el programa TubeAnalyzer, una herramienta gráfica de análisis geométrico de estructuras y visualización de resultados de NICS.

This work deals with an appropriate molecular modelling of carbon nanotubes by means of Density Functional Theory (DFT) methods. Within this theoretical framework it is expected to contribute to a better understanding of the detailed molecular structure of nanotubes, to describe the nanotube – nanoparticle attachment properly and to develop the actual algorithms for the construction of multitube connections. Thus, in a first step, to investigate the C-C bond nature along the structure and the consequent electronic distribution, the geometry and electronic structure of nanotubes has been studied in detail. It implies the need of finite models to include edge effects in the modelling. Furthermore, the presence of topological defects (pentagons and heptagons) in carbon nanotubes has been investigated as well. In a second step, the attachment and interaction between carbon nanotubes and metallic nanoparticles (Platinum), has been tackle, in order to ascertain the physics that underlies such interaction. Finally, the contribution to the development of the algorithms needed for 3-tube connections has been described. These algorithms have been developed using strip algebra and it has been implemented in CoNTub v2.0, software capable to construct different types of nanotube junctions. Additionally, it has been develop the TubeAnalyzer software, a tool to analyse graphically the geometry of nanotubes and to visualize NICS values.

ÍNDICE

Agradecimientos	VII
Resumen / Summary	XVII
1 Introducción	27
1.1 Generalidades.....	29
1.2 Nanotubos de carbono	35
1.2.1 El descubrimiento	35
1.2.2 Alótipos del Carbono.....	37
1.2.3 Estructura y geometría	39
1.3 Defectos y nanoelectrónica	45
1.3.1 Defectos topológicos	45
1.3.2 Propiedades electrónicas.....	52
1.4 Aromaticidad.....	57
1.5 Software de construcción de nanotubos.....	61
1.6 Síntesis y observación experimental	65
1.6.1 Síntesis por descarga de arco	65
1.6.2 Síntesis por ablación láser	66
1.6.3 Síntesis por deposición catalítica en fase de vapor (CCVD)	67
1.6.4 Observación experimental.....	68
1.6.5 Mecanismos de crecimiento	70
1.7 Nanotubos y nanopartículas.....	73
2 Objetivos	77
3 Metodología.....	81
3.1 Generalidades.....	83
3.2 Mecánica Cuántica: Métodos Ab initio	85
3.2.1 Principio de indeterminación.....	86
3.2.2 Ecuación de Schrödinger	87
3.2.3 Aproximación de Born – Oppenheimer.....	88
3.2.4 Aproximación de la función de onda multielectrónica	89
3.2.5 Principio variacional.....	90
3.2.6 Función de Onda antisimétrica, determinante de Slater.....	90
3.2.7 Método Hartree-Fock-Roothan.....	92
3.2.8 Funciones de base	93
3.2.9 Potenciales efectivos de core	96
3.3 Métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	99
3.4 Función de localización electrónica (ELF)	101
3.5 Potencial electrostático molecular.....	105
3.6 Parámetros de deformación geométrica.....	105
3.6.1 RBD y MBL	105
3.6.2 Análisis POAV y D_{120}	106
3.7 Descripción de la aromaticidad: parametrización.....	109
3.7.1 Métodos GIAO y NICS	109
3.8 Conectividad de superficies gráficas de género arbitrario	113
3.8.1 Infraestructuras.....	120
3.8.2 Álgebra de cintas.....	121
3.8.2.1 Suma de cintas	121
3.8.2.2 Giro	122
3.8.2.3 Nodos.....	124
4 Detalles computacionales.....	125

4.1	Generalidades.....	127
4.1.1	Optimización del proceso de cálculo	129
4.1.2	Elección del nivel de teoría.....	133
5	Resultados y discusión.....	135
5.1	Estructura del capítulo.....	137
5.2	Análisis geométrico de superficies gráficas.....	139
5.2.1	Motivación y antecedentes particulares.....	139
5.2.1.1	De modelos infinitos a modelos basados en fragmentos finitos....	141
5.2.1.2	Defectos en nanotubos de carbono.....	145
5.2.1.3	Necesidad de modelos en detalle	148
5.2.2	Aparición de motivos geométricos en nanotubos de carbono. 150	
	Artículo 1: Clar – Kekulé Structuring in Armchair Carbon Nanotubes. ...	159
5.2.3	Efectos de borde y ordenamiento electrónico en nanotubos de carbono	165
	Artículo 2 (Draft): Edge effects, electronic confinement, and geometry patterns on finite-length carbon nanotubes.....	181
5.2.4	Defectos topológicos en nanotubos de carbono.....	225
5.2.4.1	Acoplamiento entre efectos de borde y efectos de disclinación: Estabilidad energética de heterouniones finitas	225
	Artículo 3: Causes of energy destabilization in carbon nanotubes with topological defects.	231
5.3	Metal nanoparticles attached to carbon nanotubes.....	245
5.3.1	Platinum nanoparticles attached to carbon nanotubos	246
	Artículo 4: Reversible Attachment of Platinum Alloy Nanoparticles to Nonfunctionalized Carbon Nanotubes.....	253
5.4	Construcción de estructuras y análisis geométrico	263
5.4.1	TubeAnalyzer	265
5.4.2	CoNTub	268
	Artículo 5: CoNTub v2.0 - algorithms for constructing C ₃ -symmetric models of three-nanotube junctions.	271
6	Conclusiones /Conclusions	323
7	Anexos	329
7.1	Extended abstract.....	331
7.1.1	Introduction.....	331
7.1.1.1	Structure	332
7.1.1.2	Defects.....	333
7.1.1.3	Aromaticity.....	334
7.1.2	Objectives	335
7.1.3	Conclusions	337
	Hexagons for doodling.....	339



1 INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

¿Qué hace al nanómetro tan especial? ¿Por qué suscitan tanto interés los fenómenos que ocurren en sistemas de tamaño nanométrico? Nuestra percepción del mundo macroscópico en el que vivimos parece indicar que las propiedades de un material no dependen de su tamaño. Sin embargo, en el ámbito nanoscópico, las leyes de la Física y, en consecuencia, el comportamiento de la materia difiere sustancialmente del comportamiento macroscópico que estamos acostumbrados a ver.

La Física a esta pequeña escala es sustancialmente diferente a la Física clásica, que está muy influenciada por nuestra percepción del mundo que nos rodea. En este mundo diminuto, ya nada es continuo, y rigen las leyes de la Mecánica Cuántica. La energía no se intercambia de forma continua, sino en unidades discretas, en *cuantos*. La posición y la velocidad de una partícula dejan de ser magnitudes perfectamente definibles y medibles, y se vuelven indeterminables, lo que oscurece el concepto de trayectoria, esencial en la Mecánica Clásica. Hay que abandonar la búsqueda de leyes deterministas y predictivas, y hay que acoger la idea de usar magnitudes probabilísticas, con lo que el movimiento de una partícula queda regido por una función matemática que asigna, a cada punto del espacio y a cada instante, la probabilidad de que la partícula descrita se halle en una posición determinada.

Esta "nueva" Física, a pesar del profundo cambio conceptual que conlleva, ha abierto un amplio abanico de posibilidades para la ciencia a escala atómica y molecular, donde las leyes se "transforman" y permiten a la materia comportamientos y propiedades no permitidas para materiales clásicos, tales como la superconductividad, efecto túnel, emisión láser y tantos otros. El nanómetro es, por tanto, especial porque, por debajo de ese rango, los materiales empiezan a mostrar desviaciones significativas (y útiles) de sus propiedades macroscópicas, permitiendo el desarrollo de una nueva área de investigación, la llamada Nanotecnología (véase **Figura 1**).

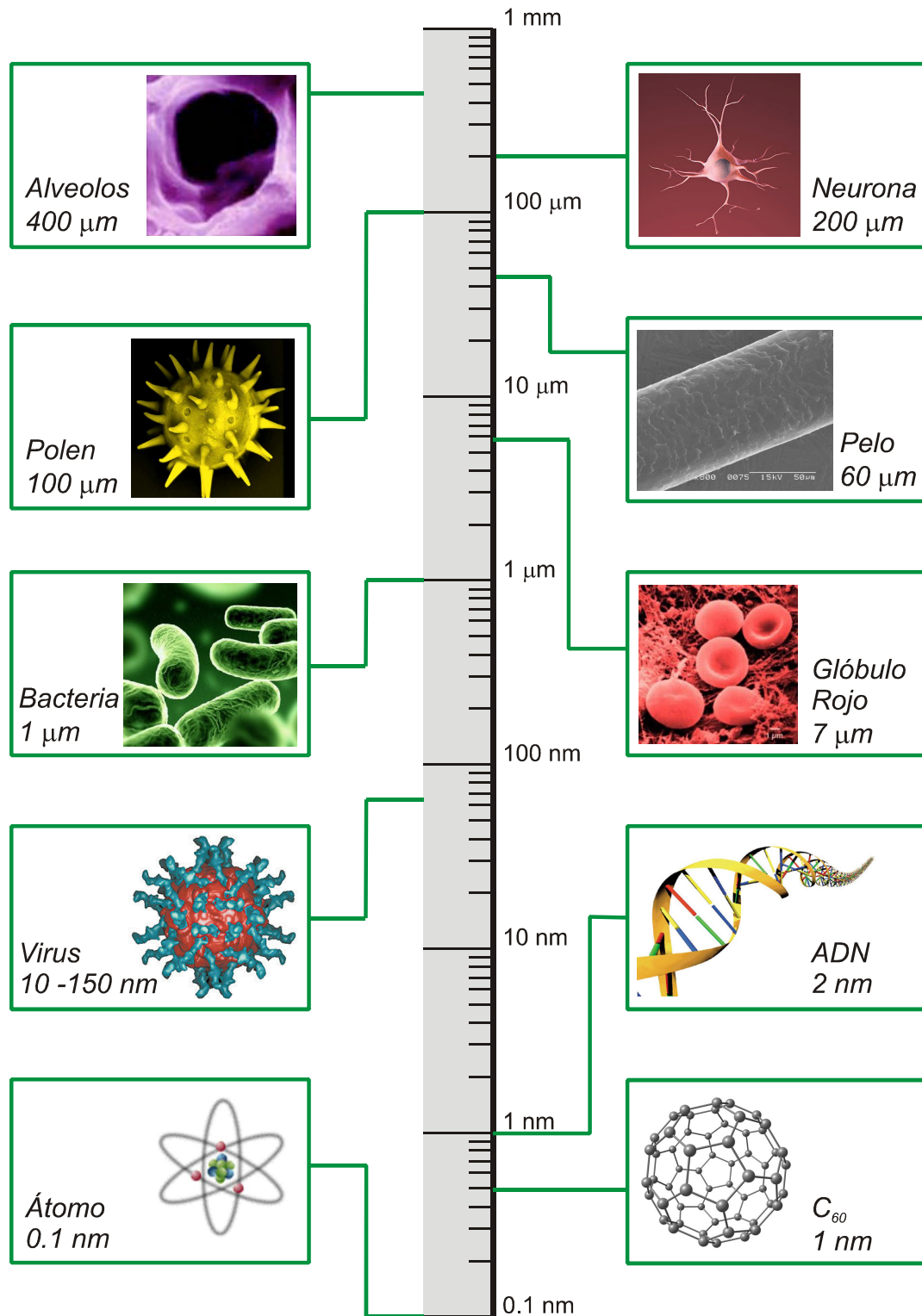


Figura 1: Escala logarítmica que muestra el tamaño del átomo y de los nanomateriales (como fullerenos) en comparación con componentes biológicos.

Son muchos los avances que han contribuido al desarrollo de la Nanotecnología, pero dos de ellos merecen una mención especial, en el marco de la materia tratada en esta Tesis: el desarrollo del microscopio de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscope*, STM).¹ y el descubrimiento de los fullerenos.² El microscopio de efecto túnel condujo, además, al desarrollo posterior del microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope*, AFM),³ con lo que se dotó a la microscopía de una mayor capacidad experimental, constituyendo una de las herramientas más potentes con la que contamos hoy en día para la observación (e incluso manipulación) de la materia a escala nanoscópica. Esto, entre otros factores, ha contribuido a hacer de la Nanotecnología una realidad.

Por lo que respecta al hallazgo de los fullerenos, éste fue un hito que continuó con el posterior descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991, uno de los materiales que más expectación ha generado en las últimas décadas, dado su interminable número de aplicaciones potenciales. Estos materiales basados en el carbono, solos o en combinación con otras nanoestructuras, como las nanopartículas inorgánicas (Cd, Se, Au, Ag, Pt), están contribuyendo al desarrollo de una Nanotecnología cuyos límites aún están siendo explorados.

En cualquier caso, las posibles aplicaciones de todas estas nano-arquitecturas dependen de nuestra capacidad de diseño y de cómo puedan combinarse entre sí las diferentes nanoestructuras, de manera que aparezcan nuevas propiedades, ya sea por alterar el confinamiento electrónico, modificar la relación superficie/volumen o cambiar las configuraciones electrónicas. Por esta razón, actualmente se está investigando la combinación sistemas nanoscópicos entre sí, como pueden ser nanotubos y nanopartículas, pues se espera que su combinación produzca una sinergia que resulte en aplicaciones fotoeléctricas y catalíticas aumentadas. Sin embargo, dado lo novedoso de este tipo de materiales compuestos, aún no se conocen muchos de los fundamentos que rigen la unión entre ellos.

En el caso de los nanotubos, casi 20 años después y apaciguada la explosión de júbilo, los nanotubos de carbono siguen teniendo aún más aplicaciones potenciales

¹ Binnig, G.; Rohrer, H. *IBM J. Res. Develop.* **1996**, *30*, 4.

² Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley R.E. *Nature* **1985**, *318*, 162.

³ Sugimoto, Y.; Pou, P.; Abe, M.; Jelinek, P.; Pérez, R.; Morita, S.; Custance, O. *Nature* **2007**, *446*, 64.

1. Introducción

que reales y, aunque se están produciendo muchos y fascinantes avances, aún queda mucho por conocer sobre sus propiedades y su naturaleza. Mientras avanzamos hacia una síntesis racional, una observación más exacta, y un diseño y manipulación más precisos, quedan aún aspectos en el conocimiento básico de estas diminutas estructuras de carbono.

Además, con respecto al conocimiento de estas características básicas, las técnicas experimentales de las que disponemos en la actualidad no nos permiten apreciar totalmente las características geométricas moleculares. Por ejemplo, la resolución actual de los métodos de observación experimental no permite apreciar diferencias en distancias de enlace del orden de centésimas de Ångström, diferencias que por otro lado, podrían tener implicaciones en propiedades tales como la reactividad o la estructura electrónica. Es ahí donde la Química Teórica juega un papel esencial, ya que los cálculos computacionales permiten "observar" o "medir", aquello que las técnicas experimentales no pueden alcanzar aún. La Modelización Molecular proporciona una mayor precisión a la hora de determinar magnitudes a escala molecular, ayudando al conocimiento de estos nanomateriales, complementando el conocimiento adquirido experimentalmente, y guiando el diseño de dispositivos a escala nanoscópica.

Respecto a las distancias existentes entre los átomos de sistemas gráficos, usualmente se asume que todos los enlaces C-C en un nanotubo, al igual que sucede en el grafito, son iguales entre sí y que, por tanto, existe una equivalencia completa (tanto geométrica como electrónica) de todas las posiciones atómicas a lo largo de estas estructuras. Pero, ¿son todos los enlaces realmente iguales? Ésta es una de las preguntas que dan pie al presente trabajo.

No existen datos experimentales precisos que permitan discutir la longitud o alternancia de enlace C-C. Desde el punto de vista estructural, suelen considerarse estructuras ideales de grafito, entendiendo por ideales aquellas con una distancia C-C aproximadamente constante a lo largo de toda la molécula.^{4,5,6,7,8}

⁴ Rochefort, A.; Salahub, D.R.; Avouris, P. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 641.

⁵ Sato, T.; Tanaka, M.; Yamabe, T. *Synth. Met.* **1999**, *103*, 525.

⁶ Yamabe, T.; Imade, M.; Tanaka, M.; Sato, T. *Synth. Met.* **2001**, *117*, 61.

⁷ Liu, L.; Jayanthi, C.S.; Guo, H.; Wu, S.Y. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 033414.

Los nanotubos son estructuras moleculares muy largas, pero sin embargo finitas, y consecuentemente presentan un borde. Igualmente, el grafito es considerado como una lámina infinita, pero no así el grafeno que tiene una gran proporción de bordes debido a su menor tamaño. ¿Influye ese borde en la estructura interna del nanotubo o en la de la lámina de grafeno? o por el contrario ¿Tiene un efecto limitado que desaparece a cierta distancia? de existir un efecto limitado, ¿Cuál es la distancia mínima que necesitamos para que un nanotubo pueda considerarse exento de efectos de borde en la zona central?, además, si finalmente es uniforme ¿Cómo tiene lugar esta posible evolución hacia la uniformidad?, y lo más importante ¿Qué influencia tienen estas características geométricas en su estructura electrónica y en su aromaticidad?.

El presente trabajo, pretende dar respuesta, mediante el uso de algunas de las técnicas computacionales de las que disponemos hoy día, a algunas de estas preguntas y contribuir así al conocimiento básico de la estructura geométrica en detalle de los nanotubos de carbono, así como las consecuencias que esta estructura puede tener en sus propiedades físicas y químicas, que son al fin y al cabo la clave para sus futuras aplicaciones. Queremos, por tanto, conocer si los nanotubos son geoméricamente uniformes o no y que implicaciones tiene ese hecho.

Además, el hecho que los bordes del nanotubo puedan jugar un papel importante en la determinación de su estructura y consecuentemente en algunas de sus propiedades, implica la necesidad de discernir entre nanotubos infinitos y nanotubos finitos a la hora de llevar a cabo su modelización. No obstante, en el estudio de los nanotubos finitos queda por precisar el papel que juegan los bordes en la estructura del tubo y por tanto en aquellas propiedades que están relacionadas con su estructura geométrica.

Por otro lado, un nanotubo conductor que ve limitada su longitud desarrolla una característica de ondas estacionarias en su estructura. Si limitamos la longitud de un sistema monodimensional, como hemos dicho que pueden considerarse los nanotubos, el resultado es una cuantización de los niveles de energía como si se

⁸ Cioslowski, J.; Rao, N.; Moncrieff, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8489.

1. Introducción

tratase de una partícula en una caja.⁹ En efecto, existen evidencias del confinamiento cuántico en nanotubos finitos^{10,11} y de la existencia de estados estacionarios. Las propiedades electrónicas de nanotubos finitos dependerán, por tanto, de su longitud.^{12,13,14}

⁹ Rubio, A.; Sánchez-Portal D.; Artacho E.; Ordejón P.; Soler J.M. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3520.

¹⁰ Tans, S.J.; Devoret, M.H.; Dai, H.; Thess, A.; Smalley, R.E.; Geerligs, L.J.; Dekker, C. *Nature* **1997**, *386*, 474.

¹¹ Bockrath, M.; Cobden, D.H.; McEuen, P.L.; Chopra, N.G.; Zettl, A.; Thess, A.; Smalley, R.E. *Science* **1997**, *275*, 1922.

¹² Venema, L.C.; Wildöer, J.W.G.; Temminck Tuinstra, H.J.L.; Dekker, C.; Rinzler A.G.; Smalley, R.E. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2629.

¹³ Rubio, A.; Apell, S.P.; Venema, L.C.; Dekker, C. *Eur. Phys J. B* **2000**, *17*, 301.

¹⁴ Venema, L.C.; Wildöer, J.W.G.; Tans, S.J.; Janssen, J.W.; Hinne, L.J.; Tuinstra, T.; Kouwenhoven, L.P.; Dekker, C. *Science* **1999**, *283*, 52.

1.2 NANOTUBOS DE CARBONO

1.2.1 El descubrimiento

Existen evidencias de la posible obtención de nanotubos de carbono anterior a 1991. Roger Bacon en 1960¹⁵ e incluso Hughes y Chambers en una patente de 1889¹⁶ podrían haberlos obtenido, si bien no fueron descritos. Ya en 1985, investigando los mecanismos de formación de cadenas de carbono en las capas exteriores de las estrellas, Kroto, Smalley y Curl observaron unos agregados estables de 60 átomos de carbono. Se trataba de una estructura de icosaedro, un polígono de 32 caras, 12 de las cuales eran pentágonos y 20 hexágonos (véase **Figura 2**).

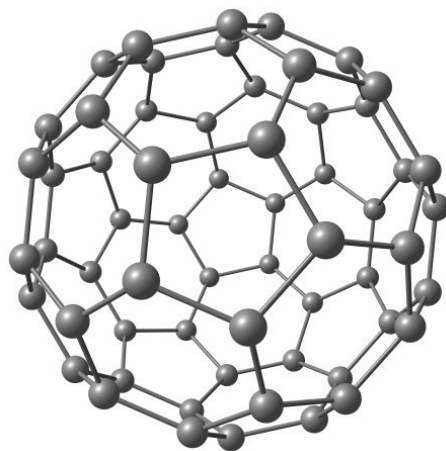


Figura 2: Estructura del C60 Buckminsterfullereno.

Asistimos así al descubrimiento casual de los fullerenos,² hecho que valió el premio Nobel de Química a sus descubridores en 1996.

La síntesis de los fullerenos estimuló un nuevo interés por la búsqueda de diferentes estructuras basadas en el carbono y fue punto de partida de una prolífera investigación, que sigue en auge en nuestros días. Así, a principios de los años 90 tiene lugar en los laboratorios de *NEC Corporation* en Tsukuba (Japón) el descubrimiento de uno de los materiales que más interés y perspectivas ha

¹⁵ Bacon R.; Bowman, J.C. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1957**, 2, 131.

¹⁶ Hughes T.V.; Chambers C.R. *US Patent* **1889**, 405480.

1. Introducción

suscitado en las últimas décadas, los nanotubos de carbono. Sumio Iijima,¹⁷ en 1991, mediante un método similar al usado para la síntesis de fullerenos, observó la formación de unas especies moleculares en forma de "aguja", se trataba de los nanotubos de carbono multicapa (véase **Figura 3**).

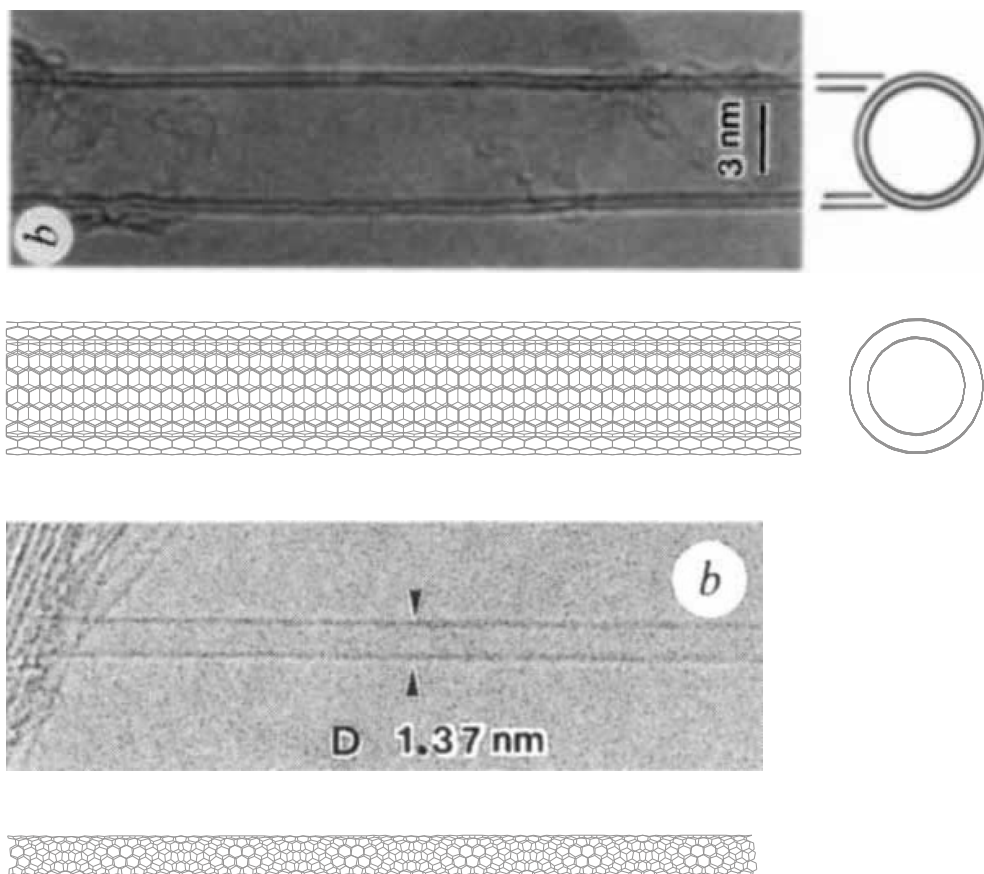


Figura 3: Nanotubos originales de Iijima y el modelo molecular construido con CoNTub.¹⁸

Posteriormente, en 1993, la adición de partículas de Fe y Co a uno de los electrodos, permitió la síntesis de los nanotubos monocapa¹⁹ (véase **Figura 3**), llevada a cabo simultáneamente por el propio Iijima en el NEC y Bethune para IBM.²⁰ En cualquier caso, la posible síntesis de nanotubos antes de 1991 no desmerece en absoluto el descubrimiento de Iijima, que fue el primero en apreciar la naturaleza y la relevancia de estas singulares estructuras.

¹⁷ Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.

¹⁸ Melchor, S.; Dobado, J.A. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, 44, 1639.

¹⁹ Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, 363, 603.

²⁰ Bethune, D.; Kiang, C.-H.; de Vries, M.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature* **1993**, 363, 605.

1.2.2 Alótropos del Carbono

El carbono puede combinarse con él mismo o con otros elementos mediante tres tipos de hibridaciones (véase **Figura 4**). Esta característica origina la existencia de una rica diversidad de formas estructurales y es la base de la Química Orgánica y la vida.

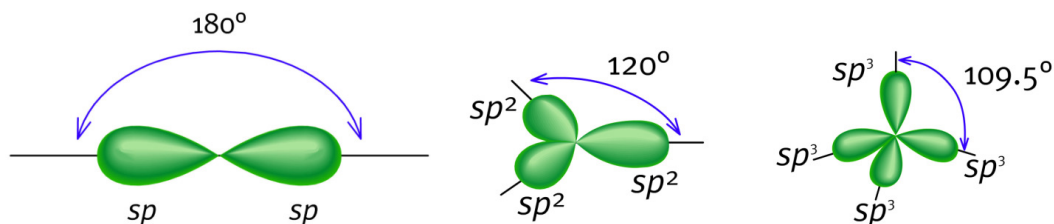


Figura 4: Hibridaciones del carbono con sus respectivos ángulos de valencia prototipo.

Por otro lado, la historia de la ciencia está marcada por la búsqueda de una lógica y un orden dentro del desorden aparente. Así, los nanotubos parecen haber venido para dar sentido ordenado a la familia de alótropos cristalinos del carbono.

Las únicas formas de carbono cristalino existentes en la naturaleza son el diamante y el grafito. El diamante es un cristal tridimensional, consecuencia del ordenamiento tetraédrico de los átomos de carbono. El grafito es bidimensional, si asumimos que los enlaces entre capas gráficas son relativamente débiles, es más, el grafeno, una única capa de grafito aislada, obtenido en 2004, y cuyos descubridores han sido recientemente galardonados con el Premio Nobel, es incluso mejor representante de esta bidimensionalidad.²¹ Los fullerenos, por su parte, al ser sistemas gráfiticos cerrados sobre sí mismos con forma esférica podemos considerarlos como cristales adimensionales, pues no existe un crecimiento cristalino en ninguna dirección del espacio.

Estos tres compuestos son representantes de tres de las cuatro dimensionalidades del espacio, si incluimos la dimensionalidad cero. La clasificación parecía estar incompleta y los nanotubos vinieron a completarla, ya que su particular estructura geométrica hace que puedan ser considerados como cristales monodimensionales

²¹ Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. *Science* **2004**, *306*, 666.

1. Introducción

por tener una longitud muchísimo mayor que su diámetro, en una relación que esta en torno a 500:1 pero que puede ser de hasta 28000000:1.²² Así, con el descubrimiento de lijiima, fullerenos, nanotubos, grafito y diamante parecen dar una lógica perfecta a las formas cristalinas del carbono como representantes de las cero, una, dos y tres dimensiones del espacio, respectivamente.

Las características y propiedades de éstas cuatro formas cristalinas del carbono se resumen en la **Figura 5**.

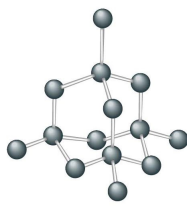
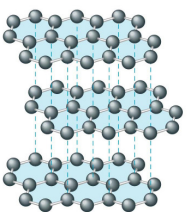
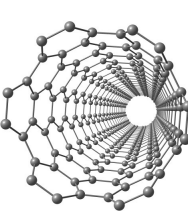
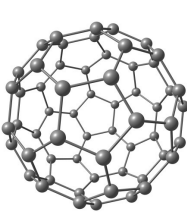
	Diamante	Grafito	Nanotubos	Fullerenos
Estructura				
Hibridación	sp^3	sp^2	sp^2	sp^2
Crystal	3D	2D	1D	0D
Distancia de enlace	1.54	1.42	1.42	1.42
Conducción eléctrica	Aislante	Conductor	Conductor Semiconductor	Conductor

Figura 5: Alótropos cristalinos del carbono.

Por otro lado, además de estas cuatro formas cristalinas que acabamos de describir, existen otras formas alotrópicas del carbono. Alótropos no cristalinos son el carbono amorfo y el carbono vítreo. El carbono amorfo es una estructura desordenada donde predomina la hibridación sp^2 con un 10% de sp^3 , mientras que el carbono vítreo se produce en el degradado pirolítico de polímeros, y es una estructura hexagonal similar al grafito pero sin apenas ordenamiento tridimensional. Una forma exótica del carbono es la nanoespuma,²³ y merecen una mención especial por su particular estructura. La nanoespuma está formada por la presencia de defectos geométricos

²² Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3137.

²³ Rode, A.V.; Gamaly, E.G.; Christy, A.G.; Fitz Gerald, J.G.; Hyde, S.T.; Ellian, R.G.; Luther-Davies, B.; Veinger, A.I.; Androulakis, J.; Giapintzakis, J. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 054407.

heptagonales a lo largo de la red hexagonal. Es decir, de igual manera que grafito y nanotubos presentan una geometría formada únicamente por hexágonos, y los fullerenos son consecuencia de la presencia sucesiva de pentágonos en la red hexagonal, la nanoespuma, en el lado opuesto de los fullerenos, presentan únicamente heptágonos. Este tipo de estructuras son de especial interés debido a la presencia de defectos, importantes en el diseño de dispositivos basados en nanotubos. La presencia de defectos y sus consecuencias en estructuras gráficas se discutirá posteriormente.

1.2.3 Estructura y geometría

Desde el punto de vista estructural, la geometría de los nanotubos de carbono puede entenderse como el resultado del enrollamiento de una lámina de grafito sobre si misma formando un cilindro (véase **Figura 6**). El resultado es una estructura tubular con un diámetro de varios nanómetros y una longitud que puede llegar a ser de incluso $28 \cdot 10^6$ veces su diámetro.²² Esto, unido a que presentan una periodicidad cristalina en una única dirección, hace que puedan considerarse, como ya hemos comentado, cristales monodimensionales.^{24,25}

El modo de enrollamiento, y por tanto, su geometría, viene definido por un vector que conecta las posiciones de los átomos de carbono por pares, haciendo dichas posiciones equivalentes una vez se ha llevado a cabo el enrollamiento. Este vector se llama vector quiral (Q), y se puede descomponer mediante combinación lineal de los vectores base de la malla hexagonal. Los coeficientes de esta combinación lineal son un par de números enteros, que se conocen como índices del nanotubo (i, j), que determinan completamente sus características geométricas, como el radio y la quiralidad, entendiéndose por quiralidad el ángulo (α_q) que forma el vector quiral con el primer vector de la base de la red cristalina hexagonal.

Sin embargo la longitud del nanotubo se expresa normalmente en su medida aproximada en nanómetros. Esta manera tiene el problema de carecer de exactitud, por lo que es necesaria una definición en base al número de átomos de carbono que componen la estructura. Cada uno de los tres tipos de nanotubos crece en longitud

²⁴ Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2204.

²⁵ Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 6234.

1. Introducción

de acuerdo a una serie de unidades mínimas (compuestas por un número determinado de átomos de carbono) que mantienen la simetría y la quiralidad del tubo. En la presente memoria se describe una propuesta de nomenclatura general para la longitud, que logre identificarla de manera inequívoca (Ver Resultados y Discusión).

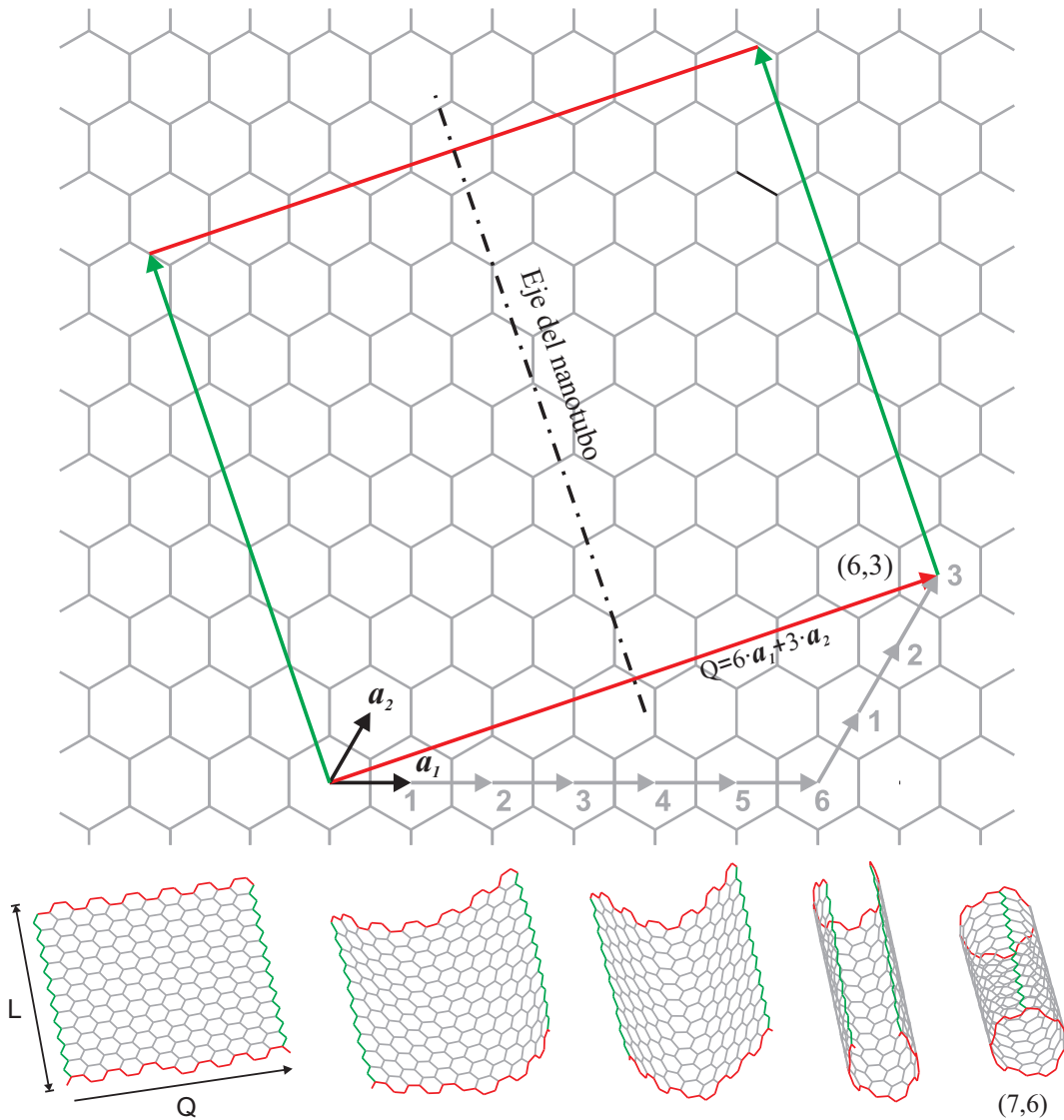


Figura 6: Enrollamiento teórico de una lámina de grafeno para formar un nanotubo. La parte superior de la figura muestra el vector quiral (\mathbf{Q}), en rojo, y los vectores unitarios de la red gráfica \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 que toman parte en la combinación lineal para formar un nanotubo $(6,3)$. Las líneas verdes indican por donde se harán coincidir los átomos de la hoja de grafeno para llevar a cabo el enrollamiento. En la parte inferior se representa, paso a paso, una recreación del enrollamiento de la lámina de grafeno para formar finalmente un nanotubo $(7,6)$.

La **Figura 6** ilustra de manera más clara el significado del vector quiral (**Q**) **en rojo**. Las líneas **verdes** son las que se hacen coincidir en el proceso de enrollamiento del nanotubo, por lo que los átomos de carbono que son atravesados por estas líneas se hacen equivalentes tras la formación del tubo.

En este ejemplo, en la parte superior de la Figura se representa la disposición esquemática de como construir el vector quiral para un nanotubo (6,3) como una combinación de los vectores unitarios de la malla gráfica. En la parte inferior de la Figura se representa el enrollamiento de un nanotubo (7,6).

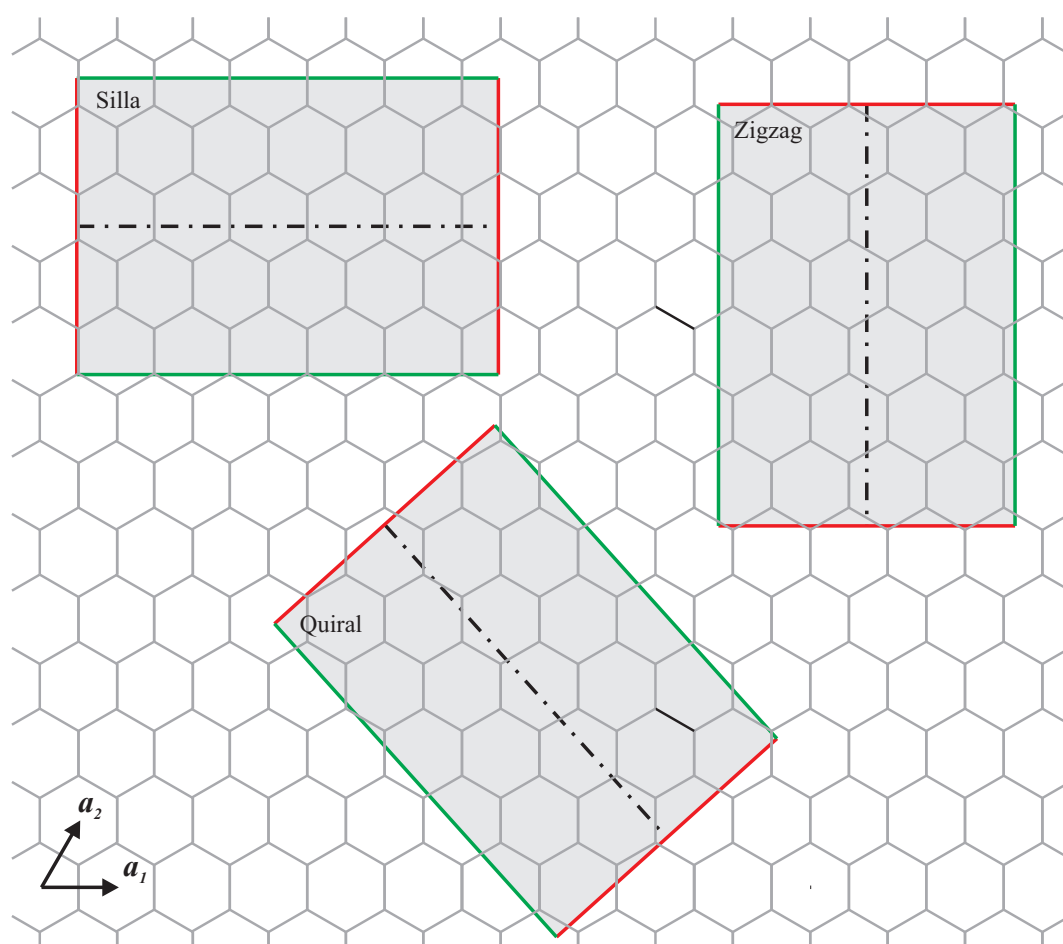


Figura 7: Diferentes orientaciones del rectángulo definido por el vector quiral dan como resultado los tres tipos de nanotubos posibles atendiendo a la quiralidad. Las líneas **rojas** representan el vector quiral y las líneas **verdes** indican por dónde se hará coincidir la hoja de grafeno para llevar a cabo el enrollamiento.

1. Introducción

Hay que resaltar que no existe un único modo de enrollar la malla hexagonal gráfica para formar un nanotubo, pues el rectángulo a enrollar se puede situar sobre la malla gráfica hexagonal de distintas maneras (véase **Figura 7**).

En función de la orientación del enrollamiento, es decir, de los índices del nanotubo (i,j) , éstos se pueden clasificar en tres familias. Los de tipo *zig-zag* son aquellos en los que uno de los índices es igual a cero $(i, 0)$, los *silla* aquellos que tienen los índices iguales (i,i) y los *quirales* el resto de los casos. La quiralidad de los nanotubos *zig-zag* es de 0° , la de los *silla* es de 30° , y la de los últimos se mueve en el rango 0° - 60° . Con respecto a los quirales, normalmente se nombran con el índice mayor en primer lugar, (i,j) con $i > j$, siendo estos nanotubos imágenes especulares (enantiómeros) de los nanotubos (j,i) , que tienen el ángulo entre 30 y 60° (de ahí que se les llame quirales). Mientras que estos nanotubos quirales presentan elementos de simetría helicoidal, los no quirales (*silla* y *zig-zag*) poseen un mayor grado de simetría, presentando planos de reflexión y ejes de giro de tipo C_n .

En la **Figura 7** se representa los distintos recortes posibles que nos llevan a obtener los distintos tipos de nanotubos.

Además, los nanotubos finitos pueden ser cerrados en los extremos, como se observa normalmente en las muestras experimentales, a través de una cúpula hemisférica o cónica, o estar abiertos. En esta segunda opción, las valencias que quedan libres suelen ser completadas con átomos de hidrógeno, por conveniencia en la modelización molecular, o incluso nitrógeno,²⁶ con el objeto de mantener la aromaticidad de una estructura gráfica. El resultado, se presenta en la **Figura 8**.

²⁶ Balaban A. *Match* **1996**, 33, 25.

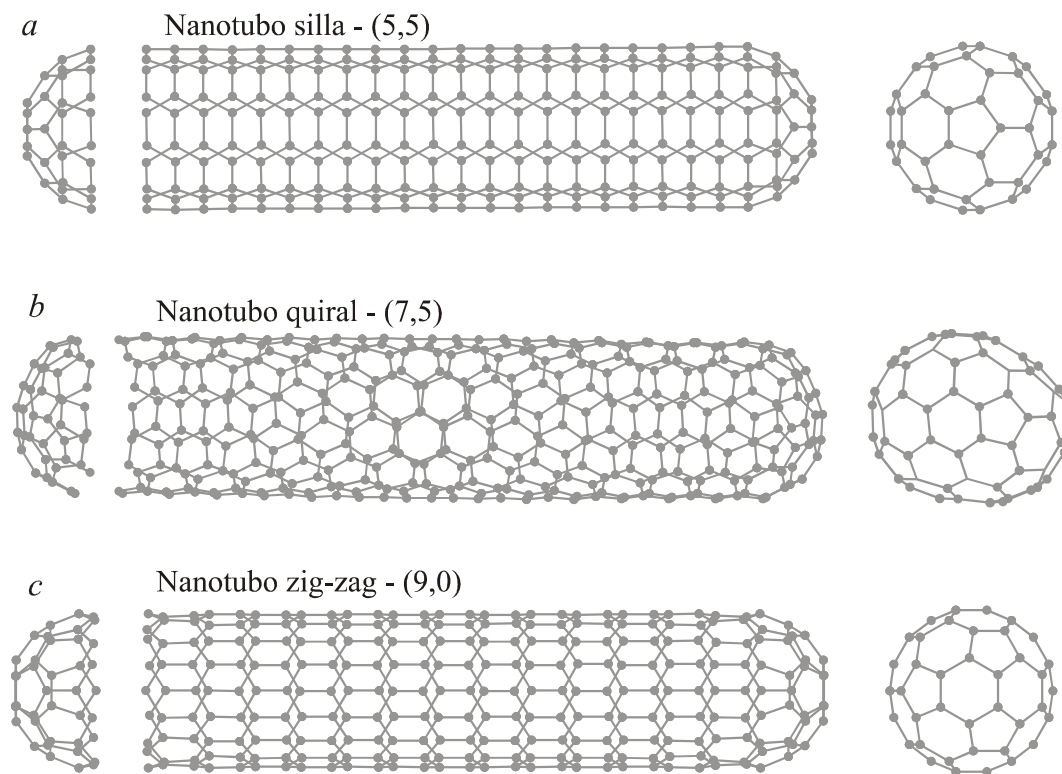


Figura 8: Distintos tipos de nanotubos y sus respectivos cierres hemifullerénicos.

En el caso de nanotubos finitos abiertos, aún cuando la circunferencia promedio definida por los anillos del borde es perpendicular al eje del tubo, puede ocurrir que el borde tenga forma irregular, y que todos los anillos no sean equivalentes. Además, se puede dar el caso de que el borde no sea perpendicular al eje del tubo, sino que aparezca "biselado". Debido a estas diversas situaciones, los bordes del nanotubo pueden tener aspecto diferente, algo que está directamente relacionado con la quiralidad del tubo. Como consecuencia, existirán anillos que quedarán en una posición más externa y otros con una localización más interna, aún siendo todos de borde. Estas diferencias topológicas en los anillos de borde, invita a clasificarlos atendiendo al número de enlaces externos que presentan, lo cual nos facilita una idea de la posición y entorno de cada anillo del borde.

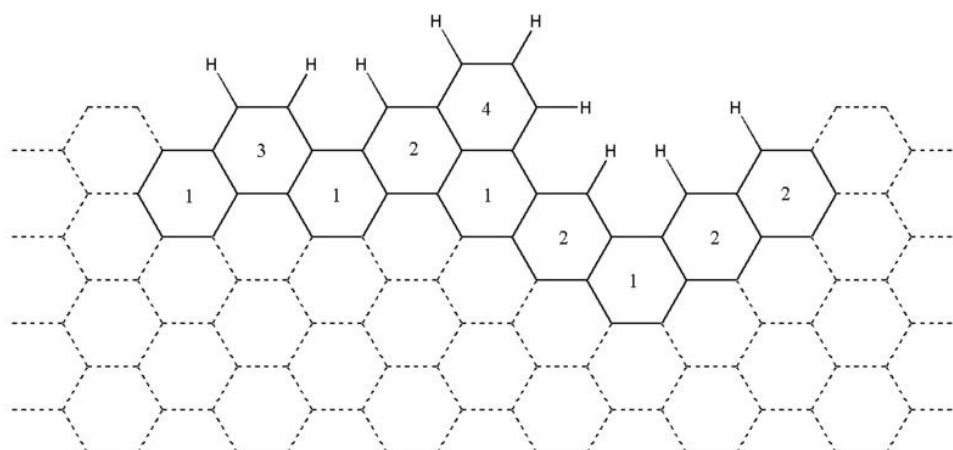


Figura 9: Tipos de anillos de borde, clasificados según un número n , que indica los $(n-1)$ hidrógenos a los que están conectados.

Para cada anillo del borde del nanotubo, tendremos n enlaces C-C externos, esto es, aquellos enlaces que no son compartidos con ningún otro anillo. Así, hablaremos de anillos de borde de orden n , para referirnos a aquellos que presentan n lados (enlaces) no adyacentes con hexágonos vecinales, y que, en caso de estar finalizados con átomos de hidrógeno, mostrarán $n-1$ hidrógenos para saturar la valencia del carbono (véase **Figura 9**).

Normalmente, cuando el borde es simétrico y perpendicular al eje del tubo, un nanotubo de tipo *zig-zag* presenta todos los anillos de orden 2. Un nanotubo de tipo *silla* alterna anillos de orden 1, con anillos de orden 3. En un nanotubo quiral, tenemos 3 tipos de anillos, de orden 1, 2 y 3. En alguna otra situación, con bordes especiales, podemos encontrar anillos de orden 4.

1.3 DEFECTOS Y NANO ELECTRÓNICA

1.3.1 Defectos topológicos

En la práctica, los nanotubos de carbono no son siempre tan perfectos desde un punto de vista geométrico como se pensó inicialmente. Así, tal y como se ha puesto de manifiesto en numerosas observaciones experimentales,^{27,28} los nanotubos de carbono presentan defectos²⁹ tales como vacancias, inclusiones, dopantes y defectos topológicos.^{30,31}

No obstante, antes de que se observaran los primeros nanotubos con defectos, varios autores propusieron posibles estructuras que podían construirse con nanotubos de carbono mediante la inclusión de pentágonos y heptágonos en la red hexagonal de los nanotubos. Los grupos de Chernozatonskii³² y Dunlap,^{33,34} fueron los primeros en proponer estas nuevas estructuras, que incluyen codos, toroides y tubos con formas helicoidales, e incluso los primeros esbozos de uniones de tres tubos.

Sin embargo, estas imperfecciones, ayudan a la "perfección" de estas estructuras gráficas, ya que los defectos sirven para la modificación controlada de las propiedades electrónicas, químicas y mecánicas de los nanotubos.

De especial interés para lo que se trata en la presente Tesis son los defectos topológicos, aquellos que implican la aparición de un anillo distinto de un hexágono en la estructura gráfica. Cuando un defecto topológico se origina en un nanotubo, no sólo tiene lugar una deformación, sino que ocurre toda una alteración estructural que normalmente acarrea un cambio en los índices del nanotubo, a partir de la zona defectuosa, lo que implica una variación que puede ser tanto en diámetro como en quiralidad, dependiendo de la orientación de los defectos.^{33,34} Esto puede

²⁷ Ebbesen, T.W.; Takada, T. *Carbon* **1995**, *33*, 973.

²⁸ Kosaka, M.; Ebbesen, T.W.; Hiura, H.; Tanigaki, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 47.

²⁹ Charlier, J.-C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1063.

³⁰ Iijima, S.; Ajayan, P.M.; Ichihashi, T. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3100.

³¹ Iijima, S.; Ichihashi, T.; Ando, Y. *Nature*, **1992**, *356*, 776.

³² Chernozatonskii, L.A. *Phys. Lett. A* **1992**, *170*, 37.

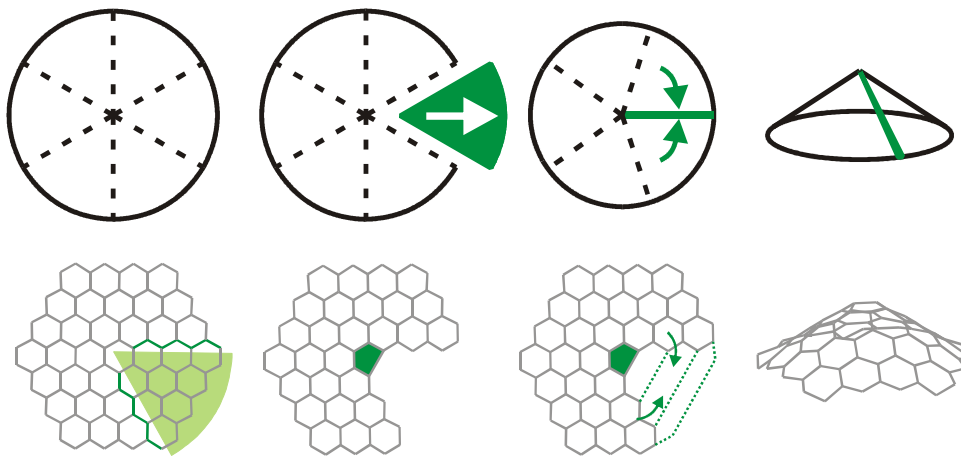
³³ Dunlap, B.I. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1933.

³⁴ Dunlap, B.I. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 5643.

1. Introducción

entenderse como la generación de un segundo nanotubo diferente, unido al primero por la región defectuosa. Es decir, la estructura final, vista como un todo, correspondería a dos nanotubos unidos por una región que contiene defectos topológicos, lo que se conoce como heterounión.³⁵

a. Superficies de curvatura positiva: Pentágonos



b. Superficies de curvatura negativa: Heptágonos

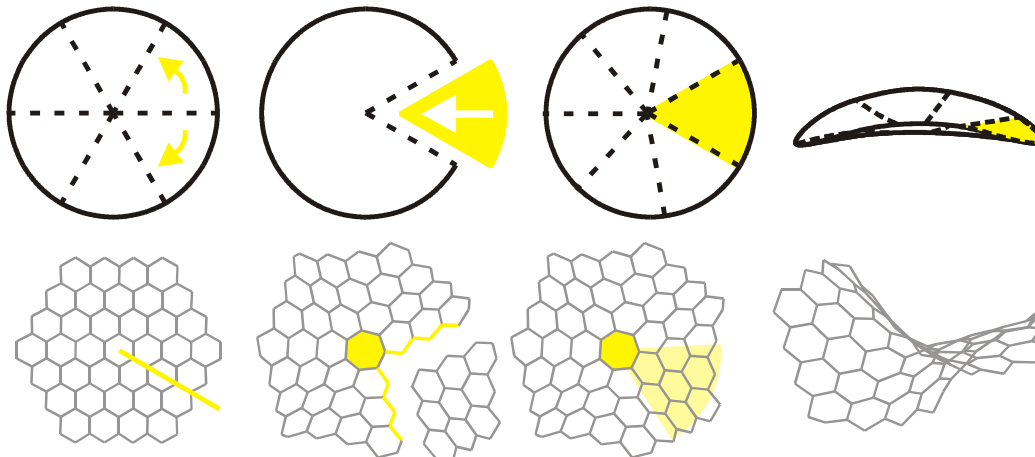


Figura 10: Curvaturas y defectos. En **verde** se señala la generación de una superficie de curvatura gaussiana positiva como consecuencia de la inclusión de un pentágono, que implica la eliminación de una porción de hexágonos en la estructura. En **amarillo** la generación de una superficie de curvatura gaussiana negativa como consecuencia de la aparición de un heptágono, que implica la inclusión de una porción adicional de hexágonos.

³⁵ Wei, D.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2815.

El gran interés de las heteouniones reside en su potencial aplicación como diodos.^{36,37} Lo que las hace útiles para el diseño de nanocircuitos.³⁸

Para aclarar las características de estos defectos, desde un punto de vista topológico, en una red gráfica hexagonal, pueden aparecer dos tipos de defectos topológicos: pentágonos y heptágonos. Cada uno de ellos induce disclinaciones de diferente tipo. Mientras que los pentágonos generan una superficie de curvatura gaussiana positiva, los heptágonos causan curvatura negativa (véase **Figura 10**).

Una superficie de curvatura negativa se caracteriza por tener distinta curvatura en dos direcciones perpendiculares en un punto de la superficie, mientras que en una superficie de curvatura positiva existe la misma curvatura en las dos direcciones perpendiculares. La importancia de estos defectos reside, por ejemplo, en que en ambos casos, se ha demostrado que la inserción del defecto en un plano gráfico altera las propiedades electrónicas de la estructura.³⁹

Debido a que los pentágonos inducen curvatura positiva, están presentes en estructuras cerradas como los fullerenos, para los que el teorema de Euler afirma que son necesarios 12 pentágonos para cerrar completamente la estructura esférica hexagonal. Además la llamada "*isolated pentagon rule*" (IPR), implica que las estructuras más estables desde un punto de vista energético son aquellas en las que éstos pentágonos no comparten ningún lado y están lo más separados posible.^{40,41}

En el caso de nanotubos, de acuerdo también al teorema de Euler, no puede presentarse un pentágono o un heptágono aislados sino que el número de pentágonos y heptágonos debe estar equilibrado, para poder mantener la estructura tubular. Dado que pentágonos y heptágonos originan dislocaciones opuestas de 60° , el efecto inducido por unos y otros se cancela, dando como resultado una dislocación aislada en el interior de una estructura cilíndrica. No obstante el tamaño de la dislocación introducida por el par heptágono-pentágono depende de la distancia y posición relativa entre ellos. Por ejemplo, la presencia de un pentágono y

³⁶ Chico, L.; Benedict, L.X.; Louie, S.G.; Cohen, M.L. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 2600.

³⁷ Collins, P.G.; Zettl, A.; Bando, H.; Thess, A.; Smalley, R.E. *Science* **1997**, *278*, 100.

³⁸ Xu, H. *Nature Materials* **2005**, *4*, 649.

³⁹ Tamura, R.; Tsukada, M. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 7697.

⁴⁰ Austin, S.J.; Fowler, P.W.; Manolopoulos, D.E.; Orlandi, G.; Zerbetto F. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8076.

⁴¹ Austin, S.J.; Fowler, P.W.; Orlandi, G.; Manolopoulos, D.E.; Zerbetto F. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 219.

1. Introducción

un heptágono unidos constituye un azuleno (defecto 5/7). Cuando un motivo de estas características se introduce en una superficie grafitica induce una dislocación. Esta dislocación, aplicada de manera paralela al eje del nanotubo, se traduce en a inserción de una fila de átomos en la estructura, lo que implica incrementar el primer índice del nanotubo en una unidad. Por esta razón consideramos al azuleno fuente de una dislocación de orden 1 (Véase **Figura 11**).

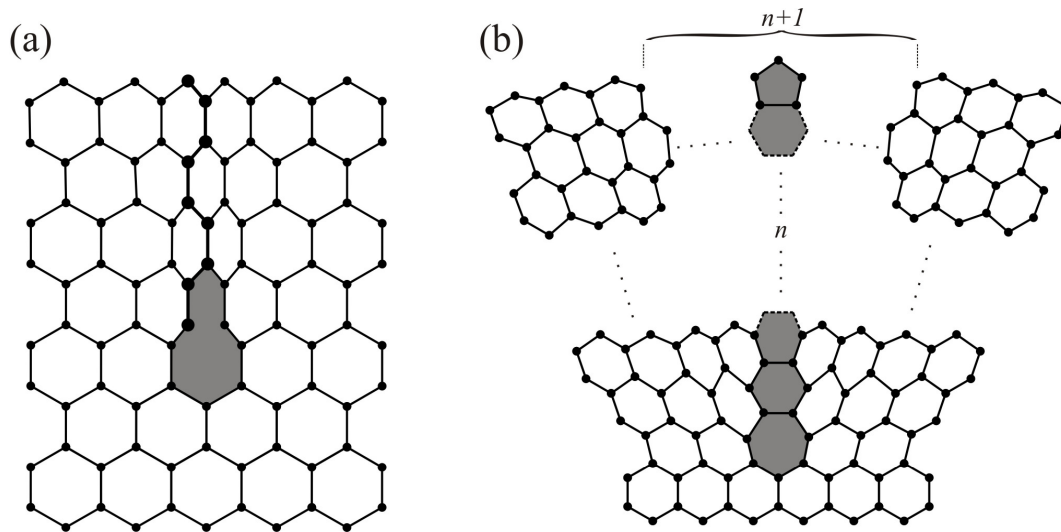


Figura 11: (a) Dislocación de primer orden, producida por un azuleno (sombreado). Los átomos insertados debido a esta dislocación se han resaltado en negrita. (b) Dislocación de orden n . Se introducen n filas de hexágonos en el nanotubo como consecuencia de $n-1$ hexágonos entre el pentágono y el heptágono (Defecto $5/(n-1)/7$).

Sin embargo, si separamos el pentágono y el heptágono con anillos hexagonales (defecto 5/6/7), introducimos filas adicionales de átomos, tantas más cuantos más hexágonos intercalemos entre el pentágono y el heptágono. Así, con n hexágonos intercalados entre el pentágono y el heptágono, tendremos una dislocación de orden $n+1$ y el índice del nanotubo irá incrementado en $n+1$ unidades (Véase **Figura 11**).

Con respecto a la geometría de la heterounión resultante, ésta depende de como se distribuyan los defectos. Si ambos (pentágono y heptágono) se encuentran en el mismo lado de la estructura tubular tiene lugar una unión con incremento de radio (Véase **Figura 12a**), en esta unión se mantienen la quiralidad (ambos nanotubos son tipo silla), si bien se produce un cambio sustancial en el radio del nanotubo.

Por otro lado, si ambos defectos se encuentran en lados opuestos del nanotubo, es decir el pentágono en la parte externa (superficie de curvatura positiva) y el heptágono en la interna (superficie de curvatura negativa), la región de la heterounión es menor y además se produce un cambio en la quiralidad. Se genera un caso particular en la que ambos nanotubos se unen formando un codo (Véase **Figura 12b**). Este tipo de conexión ha sido estudiada por gran variedad de autores, y recibe el nombre de codo de Dunlap.^{32,34,36,42}

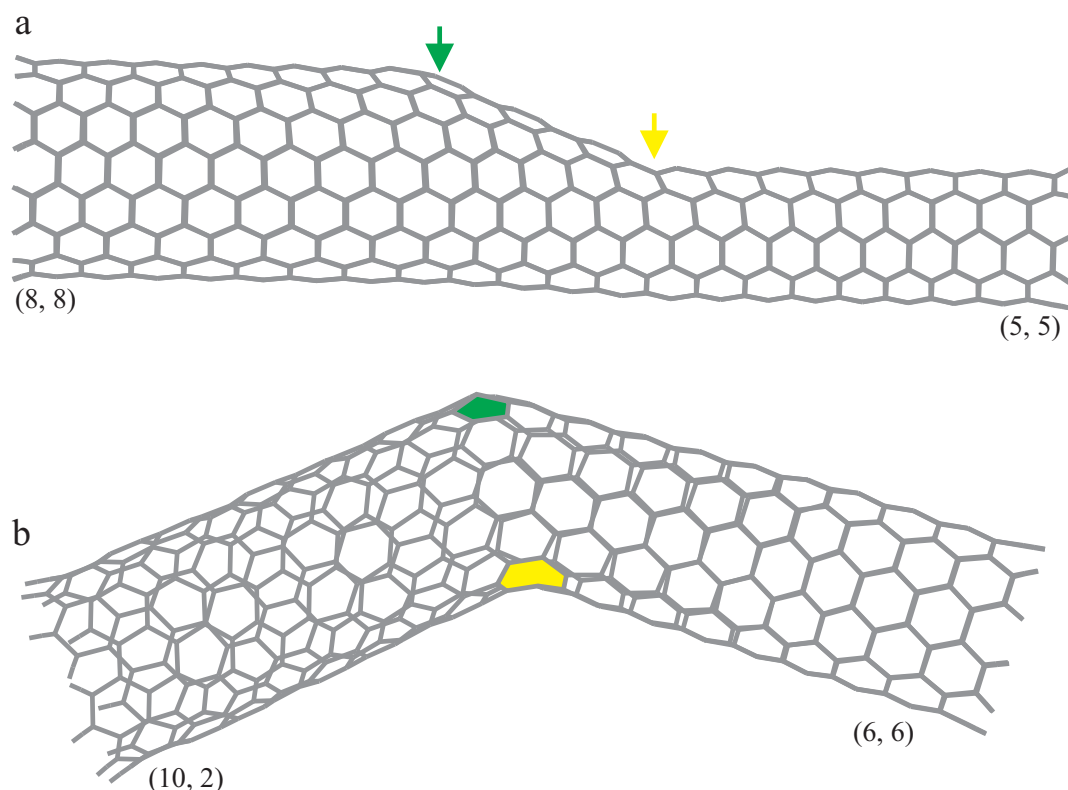


Figura 12: (a) Heterounión (5,5):(8,8), generada con CoNTub, con disminución del radio, manteniendo un nanotubo tipo *silla*, pentágono (verde) y heptágono (amarillo) se encuentran en el mismo lado de la estructura tubular, la zona de la heterounión es mayor. (b) Heterounión (6,6):(10,2), tipo Dunlap, generada con CoNTub, el pentágono (verde) se encuentra en la cara externa del codo mientras el heptágono (amarillo) lo hace en la cara interna.

Dentro de este tipo de defectos, merece una mención especial el conocido como *Stone-Wales* (SW), en honor a sus descubridores.⁴³ Desde el punto de vista teórico, un defecto SW se genera como consecuencia de rotar 90° un enlace C–C en una red hexagonal resultando en una pareja pentágono–heptágono (Véase **Figura 13**).

⁴² Fonseca, A.; Hernadi, K.; Nagy, J.B.; Lambin, Ph.; Lucas, A.A. *Carbon* **1995**, *33*, 1759.

⁴³ Stone, A.J.; Wales, D.J. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 501.

1. Introducción

Se piensa que alrededor del 2–5 % de los átomos de carbono presentes en nanotubos están implicados en lugares defectuosos de tipo SW.⁴⁴

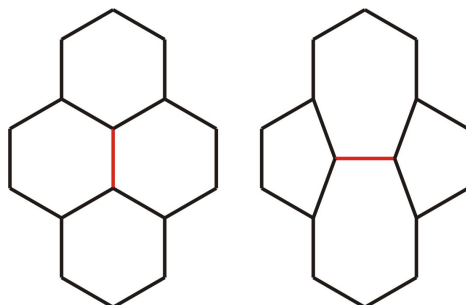


Figura 13: Generación de un defecto SW mediante la rotación 90° del enlace C-C en rojo, como consecuencia aparecen dos parejas pentágono-heptágono.

La presencia de defectos topológicos, y la generación de heterouniones, abre una puerta hacia el diseño de estructuras más complejas que puedan ser modelizadas a priori y sintetizadas después, o a la inversa. De hecho, la posibilidad de unir nanotubos entre sí ha sido también demostrada experimentalmente, para uniones de tres,⁴⁵ y hasta de cuatro nanotubos,⁴⁶ llegando incluso a sintetizarse hélices.⁴⁵ En la **Figura 14**, se muestran algunos ejemplos.

Con respecto al caso concreto de las uniones de tres nanotubos, fueron propuestas inicialmente como algo totalmente teórico o como un caso especial de Schwarzita,^{47,48} aunque después se refinarían las uniones propuestas, con configuraciones en forma de Y o en forma de T.^{49,50} Posteriormente se observaron estructuras muy complejas similares a uniones de tres tubos, procedentes de la destrucción violenta de nanotubos normales.⁵¹ Finalmente, mediante dos procedimientos totalmente diferentes, en 1999 los grupos de Xu⁵² y Biró⁵³ consiguieron las primeras síntesis de uniones de tres nanotubos.

⁴⁴ Monthieux, M. *Carbon* **2002**, *40*, 1809.

⁴⁵ Vallés, C. y cols. *Nanotechn.* **2006**, *17*, 4292

⁴⁶ Banhart, F. *Nanoletters* **2001**, *1*, 3289

⁴⁷ Mackay, A. L.; Terrones, H. *Nature* **1991**, *352*, 762.

⁴⁸ Lenosky, T.; Gonze, X.; Teter, M.; Elser, V. *Nature* **1992**, *355*, 333.

⁴⁹ Menon, M.; Srivastava, D. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 4453.

⁵⁰ Menon, M.; Richter, E.; Subbaswamy, K. R. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 4063.

⁵¹ Zhou, D.; Seraphin, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 286.

⁵² Li, J.; Papadopoulos, C.; Xu, J. *Nature* **1999**, *402*, 253.

⁵³ Nagy, P.; Ehlich, R.; Biró, L. P.; Gyulai, J. *Appl. Phys. A* **2000**, *70*, 481.

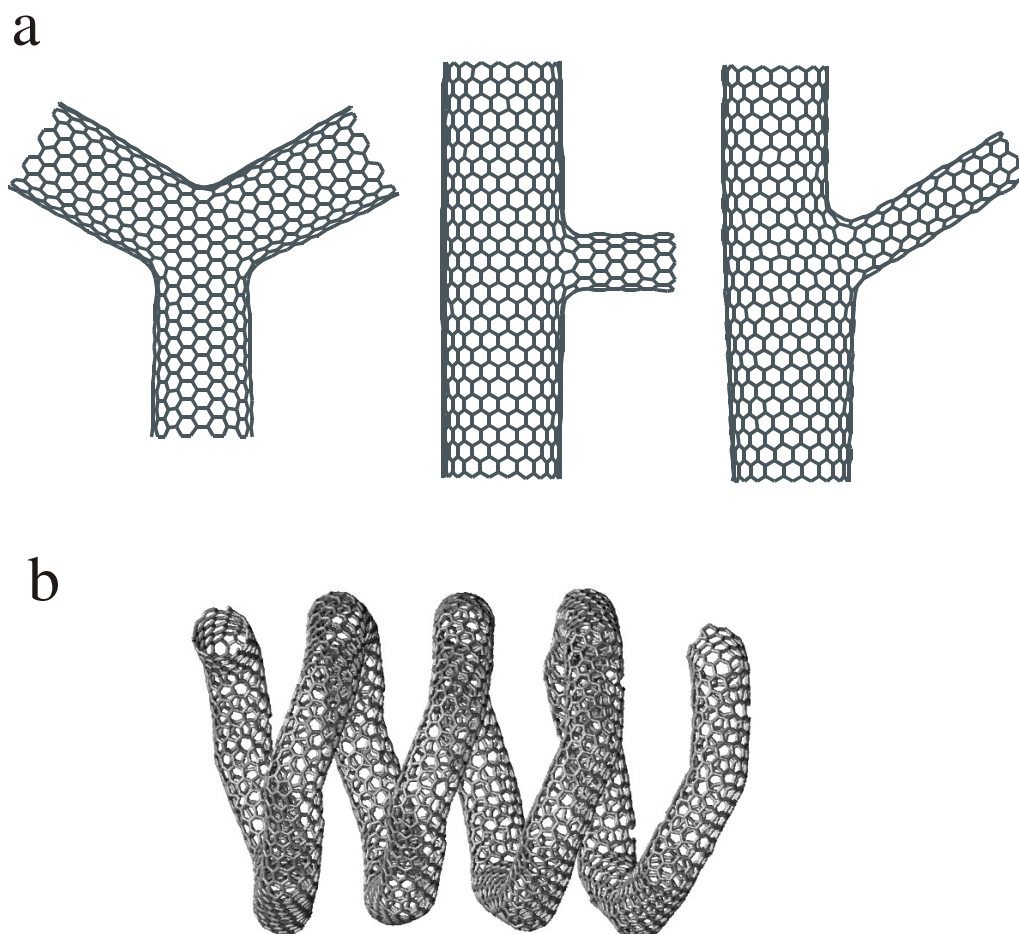


Figura 14: (a) Modelos de distintas uniones de 3 nanotubos posibles (b) Hélice construida por aplicación sucesiva de defectos topológicos pentágono-heptágono.

Anteriormente a la síntesis de uniones de tres nanotubos, el grupo de Biró ya había desarrollado un método de síntesis de nanotubos a temperaturas relativamente bajas, del orden de 700K, partiendo de fullerenos y metales de transición finamente pulverizados. Entre los nanotubos sintetizados apareció una unión de tres. Hay que resaltar que mientras que los nanotubos obtenidos por Xu son multicapa, los de Biró son monocapa.

Las posibilidades para la nanoelectrónica se centran en el diseño y realización práctica de uniones de dos o más nanotubos a través de disclinaciones. Hasta la fecha, aún no existe un control sobre la posición o forma de los defectos, algo necesario para poder seleccionar las propiedades del dispositivo.

1.3.2 Propiedades electrónicas

Una de las propiedades más llamativas de los nanotubos de carbono es su comportamiento metálico, análogo al cobre, o semiconductor, como el silicio, dependiendo de su estructura. Los primeros cálculos teóricos bajo condiciones periódicas de contorno pusieron de manifiesto que los nanotubos presentan un comportamiento metálico o semiconductor en función de su quiralidad y diámetro.^{54,55}

Concretamente, son metálicos aquellos nanotubos cuyos índices difieren en un múltiplo de tres ($i - j = 3n$), y presentando un comportamiento semiconductor en el resto de los casos (véase **Figura 15**). Esto se conoce como la *regla de Hamada*.⁵⁵

Esta particularidad los hace versátiles en el diseño de circuitos electrónicos de tamaño nanoscópico, es decir, conductores, diodos y transistores.

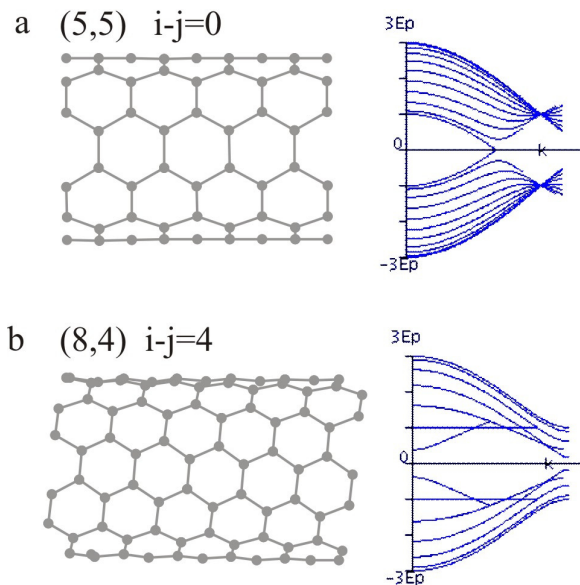


Figura 15: Representación de dos nanotubos (5,5) metálico y (8,4) semiconductor, junto a sus correspondientes diagramas de bandas.

La aplicación de los nanotubos de carbono en el diseño de componentes electrónicos de tamaño nanoscópico, es un tema recurrente desde su descubrimiento. Motivados por la continua miniaturización de los dispositivos

⁵⁴ Mintmire, J.W.; Dunlap, B.I.; White, C.T. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 631.

⁵⁵ Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1579.

electrónicos, se han buscado todo tipo de sistemas que hagan uso de la electrónica molecular, o electrónica capaz de funcionar con un solo electrón a la vez. Entre estos sistemas se encuentran los nanotubos monocapa debido a su versatilidad para ser metálicos o semiconductores.

Debido a su alta densidad de portadores de carga y movilidad, los nanotubos metálicos son un material ideal para realizar conexiones eléctricas. Esta es la aplicación más simple, aunque no obvia ya que aún debemos perfeccionar las técnicas para conectar nanotubos entre sí o con dispositivos de mayor tamaño. Por ahora se conectan a través de contactos metálicos mediante AFM o algunas otras técnicas experimentales.⁵⁶ Para medir la conductividad de un nanotubo aislado basta con crear dos contactos eléctricos, y medir su resistividad. Al no haber apenas disipación por colisiones, los valores de conductividad para nanotubos de carbono son elevados, comparables con los cables de cobre de las mismas dimensiones.

Con respecto a los diodos, en experimentos realizados en 1999 por los grupos de Dekker⁵⁷ y Smalley,³⁷ se demostró que la conductividad eléctrica que circula a través de algunas uniones de dos nanotubos (heterounión), depende de modo asimétrico del voltaje aplicado en sus extremos, al igual que ocurre en un diodo. Aunque no se pudo comprobar visualmente la existencia de defectos, las mediciones de la intensidad a través del nanotubo mostraron que en un punto determinado se producía una asimetría en la corriente. Posteriormente, se visualizó el defecto topológico y se midió la asimetría de la intensidad, demostrando que son los defectos los que producen estas alteraciones.

La asimetría encontrada en una curva característica Intensidad - Voltaje (I/V) es tan fuerte que se asemeja a la curva de un diodo convencional, pudiéndose distinguir el diodo en tres estados; no conductivo, régimen de conducción y régimen de conducción en inverso (a partir del llamado potencial de ruptura). De este modo, una gráfica característica de I/V se puede resumir en 4 parámetros, que son: el voltaje de conducción (V_c), el voltaje de ruptura (V_r), y las resistencias de la zona de conducción y ruptura (R_c y R_r , respectivamente) (Véase **Figura 16**).

⁵⁶ Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Hiura, H.; Bennett, J. W.; Ghaemi, H. F.; Thio, T. *Nature* **1996**, 382, 54.

⁵⁷ Yao, Z.; Postma, H.W.C.; Balents, L.; Dekker, C. *Nature* **1999**, 402, 273.

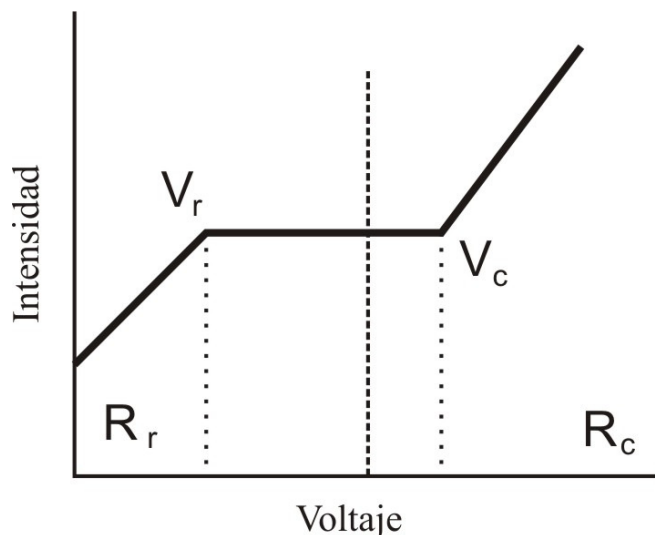


Figura 16: Modelo de gráfica I/V a la que se aproximan las gráficas obtenidas para heterouniones de nanotubos.

El método, para llevar a cabo estas mediciones, consiste en depositar los nanotubos en un material aislante (SiO_2) y a través de técnicas convencionales de litografía, crear dos a más tiras de un metal conductor, generalmente oro, que entra en contacto con las diferentes partes del nanotubo. Estas técnicas tienen la ventaja de poder realizar una observación directa del nanotubo mediante HRTEM.

Desde los experimentos de Dekker y Smalley, se ha continuado el avance en el diseño de estos dispositivos y recientemente, se ha desarrollado en el grupo de Avouris, en los laboratorios de IBM, el primer diodo LED basado en un solo nanotubo de carbono (Véase **Figura 17**).⁵⁸

Con respecto al tercero de los dispositivos, en los transistores de efecto campo (Field Effect Transistor, FET) convencionales, el flujo electrónico entre dos terminales (colector y emisor) está modulado por el potencial al que se somete el tercero de los terminales (base), obstaculizando mediante el campo eléctrico creado en la puerta. El problema reside en que, para tamaños pequeños, es difícil encontrar materiales con una constante dieléctrica suficientemente alta para ser aislantes a tamaño reducido y poder construir FET.

⁵⁸ Mueller, T.; Kinoshita, M.; Steiner, M.; Perebeinos, V.; Bol, A. A.; Farmer, D. B.; Avouris, P. *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 27.

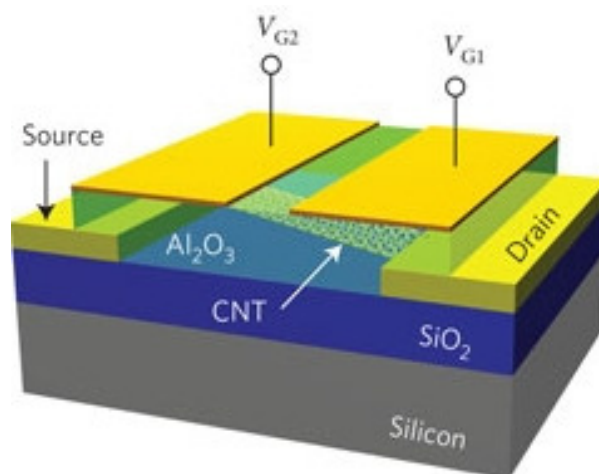


Figura 17: Representación esquemática del dispositivo LED basado en nanotubos, desarrollado por IBM.⁵⁸

Sin embargo, los nanotubos poseen una gran disipación térmica y resistencia al calor, y aunque no se comportan como un conductor convencional, lo hacen de un modo balístico, es decir, que un electrón que se desplaza por un nanotubo no sufre ningún tipo de colisión y su movimiento está gobernado sólo por el potencial externo aplicado, siendo mínima la disipación por efecto Joule. Por tanto, se puede construir un transistor con un nanotubo, en el que éste sustituye el trayecto que realizan los electrones, con lo que su movimiento se limita al nanotubo. La posibilidad y el diseño de este tipo de dispositivos se conoce desde 1998,⁵⁹ y en la actualidad es un procedimiento de rutina (Véase **Figura 18**).

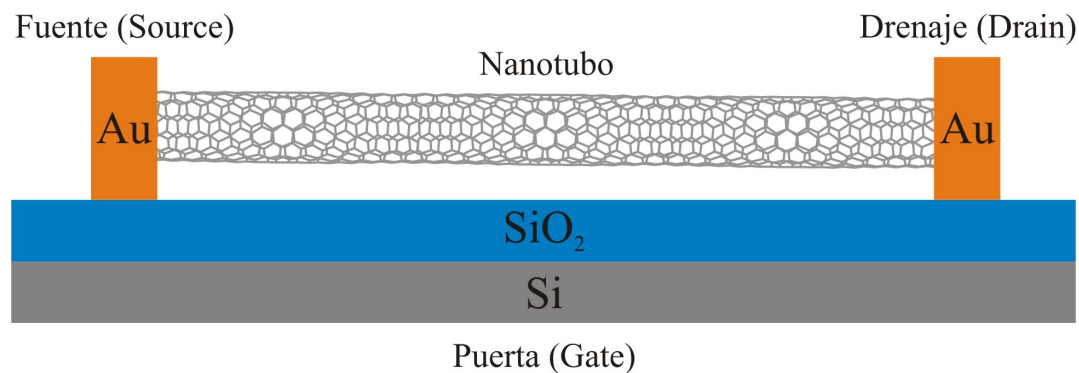


Figura 18: FET convencional usando un nanotubo de carbono.

⁵⁹ Tans, S. J.; Verschueuren, A. R. M.; Dekker, C. *Nature* **1998**, 393, 49.

1. Introducción

Por otro lado existe la posibilidad de transistores basados únicamente en nanotubos, si bien aún no se ha avanzado tanto en este particular.

En cualquier caso, tal y como ya se ha comentado, las uniones de tres tubos pueden actuar como transistores, ya demostrado experimentalmente (véase **Figura 19**).⁶⁰

Por tanto, tal y como acabamos de ver, con nanotubos sencillos, heterouniones y uniones de tres tubos, se podría disponer de conductores, diodos y transistores necesarios para el diseño de nanocircuitos.

Debido a estas prometedoras aplicaciones en nanocircuitos, controlar la longitud del tubo parece ser un factor importante para el diseño de diversas aplicaciones de escala nanométrica, ya que al limitar la longitud de un nanotubo conductor se desarrolla una característica de ondas estacionarias en su estructura. Se produce una cuantización de los niveles de energía como si se tratase de una partícula en una caja. Al tener lugar un confinamiento cuántico, con la consecuente existencia de estados estacionarios, las propiedades electrónicas de nanotubos finitos dependerán, como se ha dicho, de su longitud.

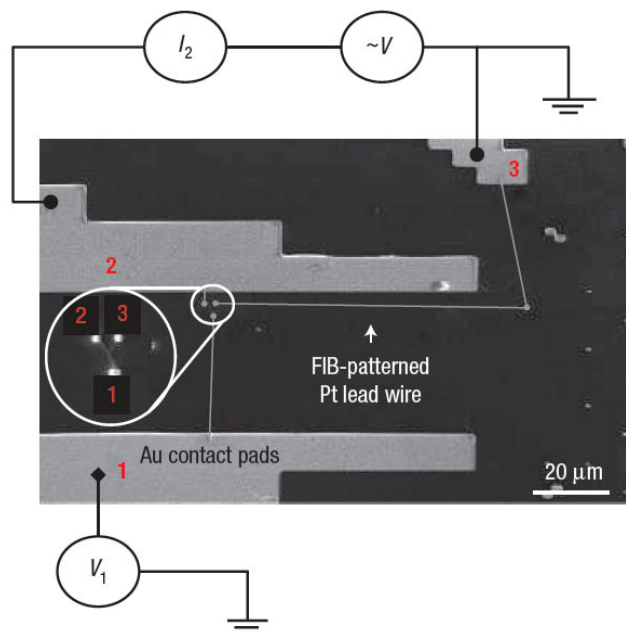


Figura 19: Imagen de microscopio electrónico de barrido, de un transistor construido con una unión de 3 nanotubos⁶⁰

⁶⁰ Bandaru, P. R.; Daraio, C.; JinI, S.; Rao, A. M. *Nature Mat.* **2005** 4, 663.

1.4 AROMATICIDAD

No cabe duda de que el término aromaticidad^{61,62,63,64,65} es uno de los más empleados en Química. Existen numerosos estudios sobre aromaticidad en hidrocarburos poliaromáticos,⁶⁶ heterociclos,^{67,68} nanotubos y fullerenos.^{69,70}

El benceno es el arquetipo de aromaticidad, y sistema de referencia para todos los estudios referentes a este singular fenómeno. En la teoría de enlace de Lewis, la aromaticidad se describe tradicionalmente como la conjugación de dos posibles secuencias alternadas de enlaces sencillos y dobles que resultan en un mismo enlace Carbono–Carbono para todo el anillo. Este enlace presenta propiedades electrónicas y geométricas intermedias entre un enlace sencillo y un enlace doble, y consecuentemente podemos interpretar el enlace C–C aromático como un promedio de enlace sencillo y doble.

Sin embargo, la aromaticidad es algo más que una mezcla resonante de dos tipos de enlace. Como resultado de la conjugación, aparecen efectos adicionales que aumentan la estabilidad energética (cuantificada con valores de *Aromatic Stabilization Energy*, ASE) y el acoplamiento magnético en áreas internas del anillo (acoplamiento cuantificable mediante NICS). Por tanto, el paso de dibujar una configuración de Kekulé en un anillo de benceno, con tres enlaces dobles, a dibujar un círculo en su interior, denotando un sexteto aromático (sexteto de Clar), tiene implicaciones energéticas y magnéticas. En general, la aromaticidad es un tipo de ordenamiento electrónico que estabiliza el sistema en su totalidad, debido a un desplazamiento electrónico de las regiones internucleares hacia la zona central del anillo. Por tanto, la presencia de un anillo de Clar, estabiliza el sistema y será por

⁶¹ Alonso, M.; Herradón, B. *An. Quim.* **2010**, *106*, 173.

⁶² Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Y. *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects*, John Wiley & Sons: New York. **1994**.

⁶³ Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.

⁶⁴ Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; Czarnocki, Z.; Hafelinger, G.; Katritzky, A. R. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1783.

⁶⁵ Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115.

⁶⁶ Randić, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449.

⁶⁷ Elguero, J.; Claramunt, R. M.; Summers, A. J. H. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, **1978**, *22*, 183.

⁶⁸ Alkorta, I.; Elguero, J. *Topics in Heterocyclic Chemistry*, **2009**, *19*, 155.

⁶⁹ Lu, X.; Chen, Z. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3643.

⁷⁰ Chen, Z.; King, B. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3613.

1. Introducción

tanto un factor clave en la configuración electrónica y geométrica de cualquier estructura capaz de presentar sextetos de Clar, como son los nanotubos.

Para sistemas con un solo anillo, la aromaticidad es un concepto bastante claro, sin embargo cuando tenemos dos o más anillos fusionados, tal y como ocurre en el naftaleno, la situación se complica. Por ejemplo, para el caso del naftaleno, es posible dibujar dos configuraciones distintas de Kekulé y dos configuraciones distintas de Clar. Sin embargo, no es posible dibujar dos sextetos aromáticos de Clar, aunque erróneamente se encuentre pintado de esta forma en algunos textos de Química, pues no disponemos de suficientes electrones π para dos sextetos (hay 10 electrones y dos sextetos implican 12). Además, el concepto de un enlace aromático compartido por dos anillos aromáticos vecinales, no terminaría de estar claro. Partiendo por tanto del naftaleno, si continuamos añadiendo más anillos hexagonales al sistema, incrementamos el tamaño del sistema a la vez que el número de configuraciones de Clar y Kekulé posibles.

Existen por tanto, dos formas principales de representar gráficamente los enlaces C-C en compuestos policíclicos aromáticos, según el modelo de Clar⁷¹ y según el modelo de Kekulé.

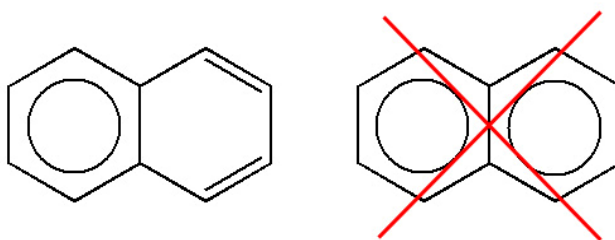


Figura 20: Representación correcta (un sexteto de Clar) e incorrecta (dos sextetos contiguos de Clar) del naftaleno.

Según el modelo de Clar, representamos el posicionamiento de los sextetos de electrones π correspondientes a cada anillo bencenoide mediante un círculo inscrito en el interior de un hexágono, expresando así su mayor carácter aromático. Sin embargo, el uso que se hace de esta notación gráfica no siempre es el adecuado. Conceptualmente, siempre que se dibuja el círculo, representamos un sexteto de

⁷¹ *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, Vols. 1 y 2, **1969**.

electrones π . De acuerdo con esta idea, los enlaces que parten de un anillo con sexteto de Clar deben ser necesariamente enlaces sencillos. Por tanto, representar al naftaleno con dos círculos inscritos implicaría la formación de dos sextetos (12 electrones π), y no 10 como realmente tiene. (Véase **Figura 20**)

Sin embargo, hay hidrocarburos policíclicos aromáticos que admiten más de una representación. En ese caso, según Clar, entre todas las posibles combinaciones de representaciones gráficas con círculos inscritos, hay que elegir aquella en la que, a igualdad en el número de anillos de Clar, el máximo número de anillos tenga forma quinoidal.

En la **Figura 21** se puede apreciar como, en la molécula de criseno representada (a), encontramos dos anillos quinoidales y en la representada a su derecha (b) solamente uno. A pesar de esta definición, la elección, como en el caso del naftaleno no es única, sino que existen dos posibilidades equivalentes por simetría.

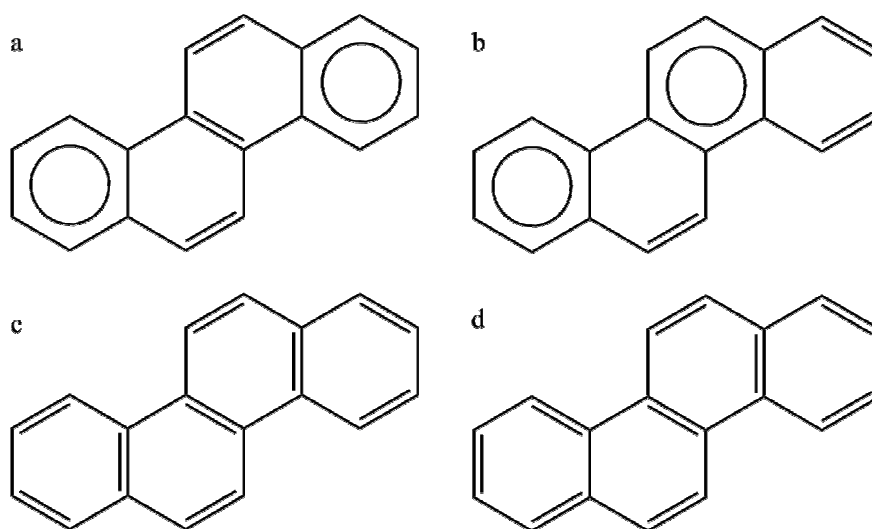


Figura 21: Ejemplos de representaciones de estructuras de Kekulé y Clar para la molécula de criseno. En la parte superior (a y b) se representa la molécula de acuerdo a la nomenclatura de Clar, y en la parte inferior (c y d) se representa la misma molécula pero de acuerdo a la nomenclatura de Kekulé. Las representaciones de la izquierda (a) y (c) son las más adecuadas: En el caso de Clar porque a igualdad de sextetos entre (a) y (b), la representación (a) muestra un mayor número de anillos quinoidales (2 anillos con dos enlaces dobles), frente a uno sólo de estas características en (b). En el caso de Kekulé la representación (c) muestra un mayor número de anillos con tres enlaces dobles (c). Véase ref. 66 para más detalle.

Para la representación de Kekulé, existe un problema similar, pero en este caso, las opciones suelen ser más numerosas. Se aconseja escoger aquella que permita al

1. Introducción

máximo número de anillos presentar una estructura de Kekulé, es decir, tres enlaces dobles alternados. En el caso de la **Figura 21**, nos quedamos con la representación de la izquierda (c), en la que los cuatro anillos presentan estructura kekuleana.

El modelo de Clar representa por tanto los enlaces σ sencillos, con líneas, y los sextetos aromáticos con círculos en el anillo correspondiente. A través del estudio de cientos de hidrocarburos aromáticos policíclicos, Clar demuestra que aquellos que poseen toda su estructura totalmente compuesta de sextetos, conocidos como “completamente bencenoides” (*fully benzenoids*), presentan una gran estabilidad química. Sin embargo aquellos que no son completamente bencenoides son tanto más reactivos cuanto mayor es el número de sextetos de Clar en su estructura, es decir cuanto más próximos se encuentran a la condición de estructuras completamente bencenoides.⁷¹

1.5 SOFTWARE DE CONSTRUCCIÓN DE NANOTUBOS

Dado el potencial de los nanotubos para el diseño de diodos y transistores y consecuentemente para el desarrollo de nanocircuitos, es necesario controlar la forma y estructura de los nanotubos así como el diseño de las uniones entre ellos, pues esa es una de las claves para una eventual construcción de circuitos basados en nanotubos.

A pesar de los grandes avances realizados en los últimos años, existen todavía aspectos de estas estructuras que no son controlados experimentalmente, por lo que una gran parte de la investigación se centra en el estudio de modelos teóricos. No obstante, toda modelización requiere de una etapa previa crucial, la construcción de un modelo sobre el cual realizar tanto la optimización geométrica como la determinación de propiedades termodinámicas, electrónicas, geométricas o químicas. Todo este proceso comienza con la disponibilidad de un modelo inicial aproximado.

Por eso, la construcción de geometrías de estructuras gráficas se presenta como una herramienta de gran utilidad. Prueba de ello es la existencia de diversos programas que facilitan la construcción, tales como TubeASP,⁷² TubeVBS,⁷³ TubeGen⁷⁴ para la generación de nanotubos, o CoNTub^{18,75} para la generación de nanotubos y heterouniones.

La poca variedad de programas que hay disponibles, se debe principalmente a la dificultad matemática en la construcción de estos modelos, algo que ya fue abordado en su día por nuestro grupo para heterouniones formadas por dos y tres nanotubos, tras lo que se implementó en CoNTub la construcción de uniones de dos nanotubos. Todas estas nuevas estructuras contienen necesariamente un número de anillos no hexagonales, defectos topológicos, que causan dos tipos de curvatura; Gaussiana positiva (pentágonos) o Gaussiana negativa (heptágonos), tal y como acabamos de comentar. El número y tipo de anillos presentes en la estructura viene determinado

⁷² <http://k.1asphost.com/tubeasp/tubeasp.asp>

⁷³ <http://k.1asphost.com/tubeasp/tubevbs.html>

⁷⁴ <http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html>

⁷⁵ <http://www.ugr.es/local/gmdm/contub.htm>

1. Introducción

topológicamente por la relación de Euler, y depende del número de tubos que son conectados. Fruto de estas investigaciones, CoNTub V1.0 resulta ser el único software que construye heterouniones de una forma generalizada y CoNTub v2.0, desarrollado en la presente Tesis, el único en construir uniones de tres nanotubos.

Una muestra de la ausencia de algoritmos de construcción generalizada de heterouniones gráficas se puede constatar en que otros programas de modelización de nanoestructuras han recurrido a CoNTub como algoritmo de construcción (NanotubeModeller⁷⁶ y Nanoengineer 1-A⁷⁷).

La construcción de estas estructuras es posible gracias al desarrollo del álgebra de cintas,⁷⁸ una serie de elementos y operaciones matemáticas que permiten automatizar la creación de los modelos de uniones de dos¹⁸ y tres⁷⁹ nanotubos, partiendo únicamente de los índices de los tubos conectados.

Cada vez son más los tipos de estructuras gráficas que se descubren experimentalmente o bien son propuestas a partir de cálculos teóricos. Un ejemplo de esta variedad puede verse en la **Figura 22**.⁸⁰

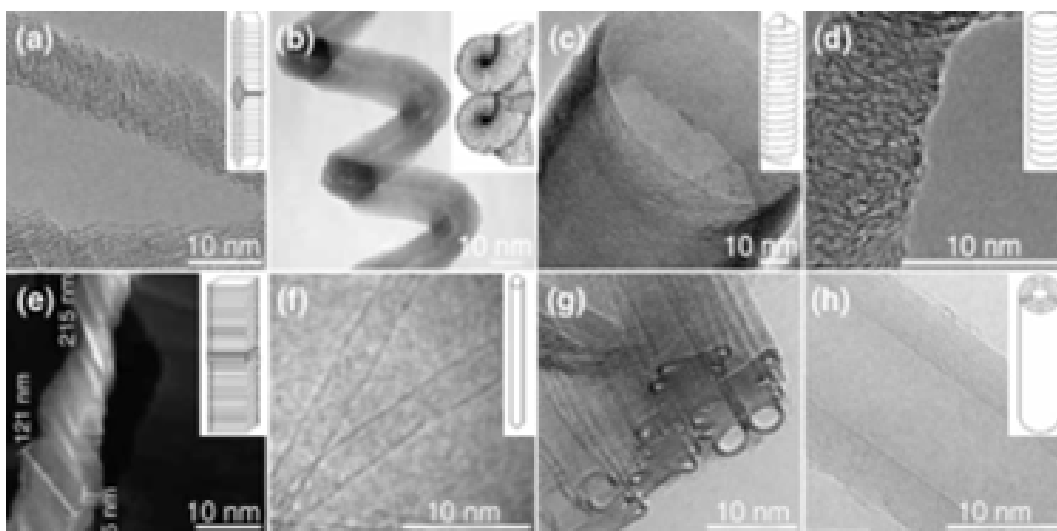


Figura 22: Variedad de estructuras, experimentales, basadas en nanotubos que motivan el desarrollo de herramientas que permitan la construcción virtual de modelos moleculares similares.

⁷⁶ <http://www.jcrystal.com/>

⁷⁷ <http://nanoengineer-1.com/>

⁷⁸ Melchor, S.; Khokhriakov, N.V.; Savinskii, S.S. *Mol. Eng.* **1999**, *8*, 315

⁷⁹ Melchor, S.; Martín-Martínez, F.J.; Dobado, J.A. *J. Chem. Inf. Model.* **2010**, *enviado*.

⁸⁰ Sanchez, V.C.; Pietruska, J.R.; Miselis, N.R.; Hurt, R.H.; Kane, A.B. *Nanomed. Nanobiotechnol.* **2009**, *1*, 511.

Por ello, es preciso encontrar los métodos matemáticos necesarios para producir de un modo conveniente el mayor número de geometrías como las descritas. Y aunque actualmente estas estructuras no se pueden obtener mediante ninguna herramienta, el álgebra de cintas puede aportar un método de construcción que facilitaría la investigación teórica en esta área. En esta Tesis se intenta contribuir a este desarrollo.

Por lo que respecta a los métodos de análisis de sistemas gráficos de aromaticidad extendida, a parte de la existencia de indicadores magnéticos (como por ejemplo NICS, entre los más citados)⁸¹ se han descrito otros parámetros geométricos que permiten su análisis de una forma numérica, como son el PDI⁸² o el FLU,⁸³ pero su aplicación en sistemas grandes no permite realizar una comparativa rápida de sus valores, puesto que no existen programas de análisis gráfico para estas estructuras. Por tanto, en esta Tesis hemos avanzado en el desarrollo de herramientas gráficas, disponiendo del programa TubeAnalyzer (véase **Figura 23**), que permiten una inspección rápida tanto de parámetros geométricos (RBD, MBL), como de aquellos asociados a la tensión geométrica (POAV y D_{120}) y otros asociados ligados con la aromaticidad como los NICS.⁸⁴

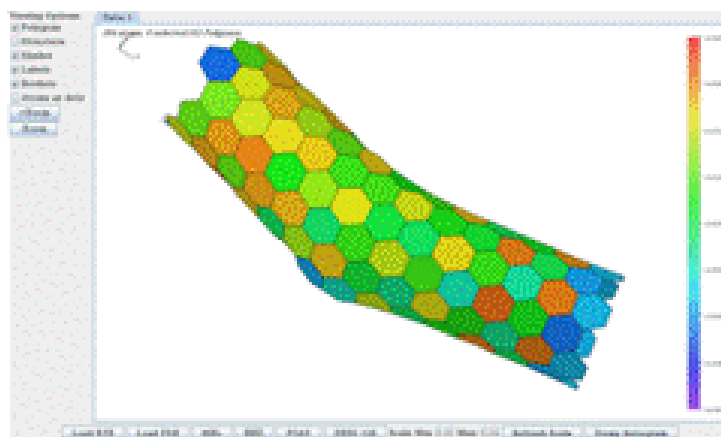


Figura 23: Captura de pantalla del programa TubeAnalyzer donde se muestra un análisis RBD para una heterounión de dos nanotubos.

⁸¹ Schleyer, P.vR.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N.J.R.vE. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.

⁸² Portella, G.; Poater, J.; Sola, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 785.

⁸³ Matito, E.; Duran, M.; Sola M.; *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014109.

⁸⁴ Véase metodología para las definiciones de RBD, MBL, POAV, D_{120} y NICS.

1.6 SÍNTESIS Y OBSERVACIÓN EXPERIMENTAL

1.6.1 Síntesis por descarga de arco

El método de descarga de arco (*arc-discharge*) es la técnica original empleada por Iijima para la síntesis de nanotubos de carbono en 1990.¹⁷

El dispositivo empleado puede verse en la **Figura 24**, y consiste en una cámara de vacío, con una toma de He y dos electrodos. Los electrodos son dos barras de grafito de alta pureza, el más grueso en el cátodo, de unos 9 mm de diámetro, que está separado del ánodo, de 6 mm de diámetro, por 1 mm. En esta cámara se alcanza una temperatura superior a 3000°C, necesario para la evaporación de los átomos de carbono y la formación de un plasma.

Para llevar a cabo el proceso se aplica un voltaje de 20-25 V entre los electrodos y una corriente de 50-120 A. La presión óptima para la producción de nanotubos es entorno a las 0.7 atm, en atmósfera de He. (Los fullerenos se producen de manera eficiente por debajo de 0.1 atm). Para la síntesis de nanotubos multicapa no es necesario catalizador. Los átomos de carbono evaporados en el ánodo, condensan como un depósito cilíndrico en el cátodo. En la zona central de este depósito es donde aparecen los nanotubos, si bien se producen otros productos secundarios como nanopartículas, hollín, fullerenos y carbono amorfo (véase **Figura 24c**). Como consecuencia del proceso de deposición el ánodo se consume (véase **Figura 24b**).

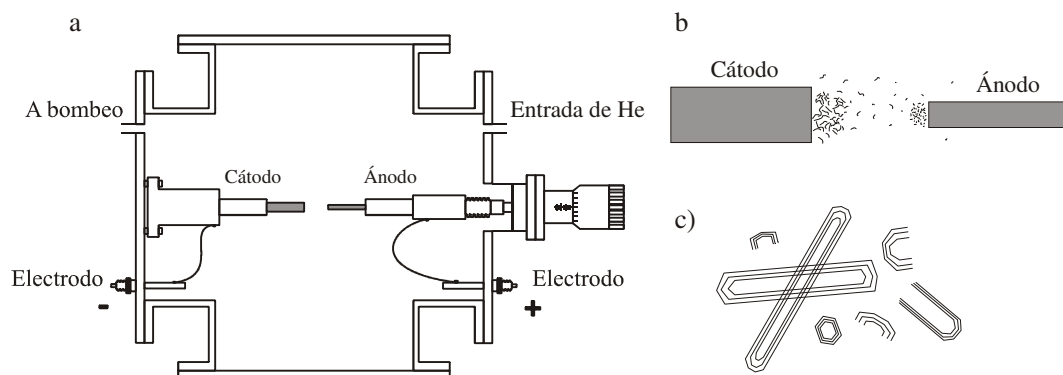


Figura 24: Ilustración esquemática de un aparato de descarga de arco para la síntesis de nanotubos y fullerenos.

1. Introducción

El tipo de producto de síntesis y el rendimiento viene determinado por la presión, la corriente y el tipo de gas empleado.⁸⁵

Para producir nanotubos multicapa de mayor pureza, se necesitan catalizadores como Co, Ni, Fe e Y. En ocasiones también se emplean mezclas de catalizadores Fe/Ni o Co/Ni.

La proporción nanotubos/nanopartículas está en el orden de 2:1, siendo necesaria su purificación tras la síntesis.

1.6.2 Síntesis por ablación láser

En la ablación láser se vaporiza un blanco de grafito en el interior de un horno a 1200°C mediante la radiación de un pulso láser Nd:YAG (*neodymium-doped yttrium aluminium garnet*).⁸⁶ Un flujo de Argón a 0.6 atm transporta en suspensión los nanotubos hacia el colector de Cu (refrigerado) del dispositivo (véase **Figura 25**).

Si se emplea un blanco de grafito puro se obtienen nanotubos multicapa⁸⁷ de la misma manera que en el proceso de descarga de arco. Sin embargo, si el blanco situado en el interior del horno, está dopado por pequeñas cantidades de Co y Ni (normalmente 0.5-1.0%), entonces se sintetizan nanotubos monocapa.

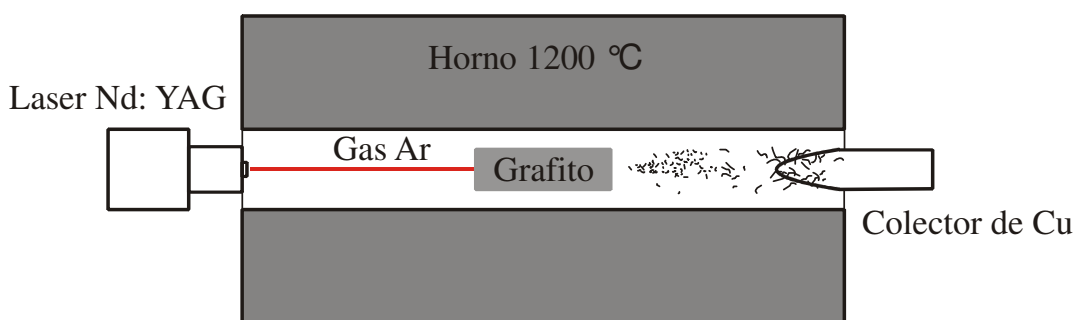


Figura 25: Ilustración esquemática de un aparato de ablación láser para la síntesis de nanotubos y fullerenos.

⁸⁵ Ebbesen, T.W.; Ajayan, P.M. *Nature* **1992**, 358, 220.

⁸⁶ Gou, T.; Nikolaev, P.; Thess, A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49.

⁸⁷ Gou, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A.G.; Tomanek, D.; Colbert, D.T.; Smalley, R.E. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10694.

Este método produce en torno a 1g por día de nanotubos monocapa, sin embargo el alto coste de los potentes emisores láser que se necesitan ha evitado su aplicación de manera más extendida.

1.6.3 Síntesis por deposición catalítica en fase de vapor (CCVD)

La deposición catalítica en fase de vapor, CCVD (*Catalytic Carbon Vapor Deposition*) por sus siglas en inglés, es la más extendida en la actualidad, ya que presenta diferentes ventajas potenciales sobre las dos técnicas anteriormente comentadas. Fue utilizada durante largo tiempo para la síntesis de nanofibras,⁸⁸ pero más adelante de desarrollo para la síntesis de nanotubos.⁸⁹

En particular, CCVD es más fácilmente escalable que las otras técnicas, y como consecuencia se han desarrollado gran número de procesos a gran escala para la síntesis de nanotubos mono y multicapa basados en esta técnica. Además, estas técnicas permiten la síntesis de nanotubos en condiciones menos extremas lo que permite un mayor control sobre el proceso de crecimiento. Así, es posible, usando métodos catalíticos, el crecimiento de nanotubos alineados sobre sustratos.⁹⁰

En esta técnica, diferentes hidrocarburos como benceno (C_6H_6), n-pentano (C_5H_{12}), acetileno (C_2H_2) o metano (CH_4), y también otros compuestos como el monóxido de carbono (CO) se descomponen sobre soportes de catalizadores metálicos (Fe, Co, Ni) a temperaturas entre 500 y 1200°C.

Una mención especial merece la CCVD en lecho fluidizado.⁹¹ Ésta es la síntesis de nanotubos a gran escala (véase **Figura 26**).

El dispositivo se basa fundamentalmente en un reactor cilíndrico, con una camisa calefactora y con un filtro en la mitad a través del cual el sustrato se fluidiza debido al flujo de gas ascendente.

⁸⁸ Baker, R.T.K.; Barber, M.A.; Harris, P.S.; Feates, F.S.; Waite, R.J. *J. Catal.* **1972**, *26*, 51.

⁸⁹ Yacamán, M.J.; Miki-Toshida, M.; Rendón, L.; Santiesteban, J.G. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 657.

⁹⁰ Zen, Z.F.; Huang, Z.P.; Xu, J.W.; Wang, J.H.; Bush, P.; Siegal, M.P.; Provencio, P.N. *Science* **1998**, *282*, 1105.

⁹¹ Liu, B.C.; Liang, Q.; Tang, S.H.; Gao, L.Z.; Zhang, B.L.; Qu, M.Z.; Yu, Z.L. *Chin. Chem. Lett.* **2000**, *11*, 1031.

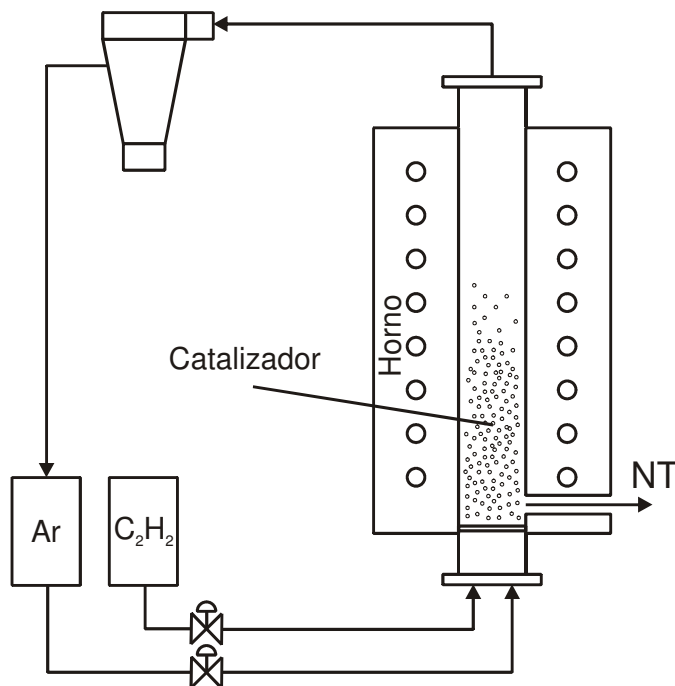


Figura 26: Ilustración esquemática de un aparato de CCVD para la síntesis de nanotubos y fullerenos.

1.6.4 Observación experimental

Dentro de las técnicas de microscopía disponibles actualmente, destacan los métodos de microscopía óptica, electrónica y de sonda de barrido. Los microscopios electrónicos se basan en el uso de electrones en lugar de fotones (luz visible) para obtener imágenes de objetos con un tamaño muy inferior. Así, permiten alcanzar un aumento muy superior a los microscopios ópticos convencionales, debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones de la luz visible. Dentro de los microscopios electrónicos, se encuentran principalmente el Microscopio Electrónico de Transmisión o *Transmission Electron Microscope* (TEM) y el Microscopio Electrónico de Barrido o *Scanning Electron Microscope* (SEM). Existe además un TEM de alta resolución, el HRTEM. La resolución del más potente de estos microscopios electrónicos, está en torno a los 0.08 nm (0.8 Å).⁹² Algunos más avanzados como el *One-Ångström Microscope* (OÅM) en el *National Center for Electron Microscopy* (NCEM) en California, del que se espera que pueda resolver distancias de hasta 0.5 Å, con lo que podrían llegar a apreciarse átomos individuales

⁹² Ziegler, A.; Kisielowski, C.; Ritchie, R.O. *Acta Materialia* **2002**, 50, 565.

y defectos cristalinos con claridad. Las técnicas SEM están lejos de estos valores y se sitúan en torno a los 0.4 nm.

Por otro lado, los microscopios de sonda de barrido (*Scanning Probe Microscope*) utilizan una sonda que recorre la superficie del objeto a estudiar. Dentro de los microscopios de sonda de barrido tenemos distintos tipos, aunque destacaremos dos: el STM y el AFM.

En STM es una de las herramientas más potentes para la obtención de imágenes a escala atómica. Tiene una resolución lateral de 0.1 nm (1 Å) y en profundidad de 0.01 nm (0.1 Å).⁹³ Con esta resolución se puede visualizar y manipular átomos individuales.

Con respecto al AFM, se trata probablemente de la herramienta más potente para manipular materiales a nivel atómico,³ siendo su resolución de un orden similar al STM.

En lo que concierne al caso concreto de los nanotubos de carbono, existen numerosos trabajos de observación experimental que usan las distintas técnicas de microscopía anteriormente comentadas. Tal y como se ha visto, aunque existen herramientas muy potentes de observación, la resolución obtenida no es suficiente para apoyar o descartar las distintas distancias de enlace que nos ocupan en el presente trabajo.

Conseguir imágenes TEM de resolución atómica es extremadamente complicado. Las primeras imágenes de este tipo fueron obtenidas por Goldberg en 1999, en las cuales distinguen nanotubos *zig-zag* y *silla*.⁹⁴

En cuando a STM, obtener imágenes de resolución atómica también es complicado, e incluso cuando se han grabado las imágenes, obtener información estructural no es sencillo. De entre las observaciones precisas de la red hexagonal, cabe destacar los trabajos de Smalley y Lieber.^{95,96,97} En estos trabajos, se obtienen imágenes de

⁹³ Bai, C. *Scanning tunneling microscopy and its applications*, Springer Verlag: New York. **2000**.

⁹⁴ Goldberg, D.; Bando, Y.; Bourgeois, L.; Kurashima, K. *Carbon* **1999**, *37*, 1858.

⁹⁵ Wildoer, J.W.G.; Venema, L.C.; Rinzler, A.G.; Smalley, R.E.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *391*, 59.

⁹⁶ Odom, T.W.; Huang, J.; Kim, P.; Lieber, C.M. *Nature* **1998**, *391*, 62.

⁹⁷ Kim, P.; Odom, T. W.; Huang, J.; Lieber, C.M. *Carbon* **2000**, *38*, 1741.

1. Introducción

nanotubos de carbono con una resolución a nivel atómico que permite discernir la red hexagonal e incluso el diámetro y quiralidad de los nanotubos (véase **Figura 27**). Otros trabajos más recientes llegan también a identificar si se tratan de nanotubos de tipo *silla* o *zig-zag*,⁹⁸ pero la resolución no llega a evidenciar posibles diferencias en las distancias de enlace que componen un anillo, en ningún caso.

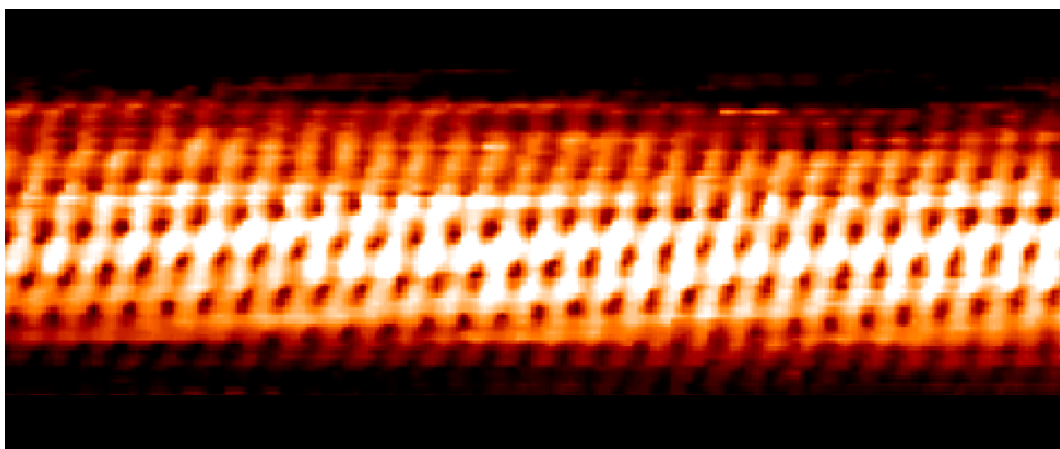


Figura 27: Imagen STM de resolución atómica, de un nanotubo quiral.⁹⁵

En lo que concierne a diámetros pequeños, los menores nanotubos que se han observado oscilan entre 0.7 y 0.3 nm.^{99,100,101,102,103,104} La mayoría de los nanotubos objeto de estudio en esta Tesis se encuentran en un orden de magnitud de 0.8 nm de diámetro, valor que entra dentro del rango experimental.

1.6.5 Mecanismos de crecimiento

El mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono es algo que aún no se comprende perfectamente, existiendo distintos modelos. Lo que si está claro es que parece ser diferente dependiendo de cuál es el método usado para su síntesis, ya que con los métodos de arco y láser no siempre es necesario la presencia de un catalizador en la síntesis de nanotubos multicapa, mientras que en el caso de

⁹⁸ Giusca, C.E.; Tison, Y.; Silva, S.R.P. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 035429.

⁹⁹ Ajayan, P.M.; Iijima, S. *Nature* **1992**, *358*, 23.

¹⁰⁰ Sun, L.F.; Xie, S.S.; Liu, W.; Zhou, W.Y.; Liu, Z.Q.; Tang, D.S.; Wang, G.; Qian, L.X. *Nature* **2000**, *403*, 384.

¹⁰¹ Qin, L.C.; Zhao, X.; Hirahara, K.; Miyamoto, Y.; Ando, Y.; Iijima, S. *Nature* **2000**, *408*, 50.

¹⁰² Wang, N.; Tang, Z.K.; Li, G.D.; Chen, J.S. *Nature* **2000**, *408*, 50.

¹⁰³ Zhang, X.; Ye J.; Yang, H.; Zhang, C.; Ming Ho, K.; Su, T.; Wang, N.; Tang, Z.; Xiao, X. *Surf. Rev. Lett.* **2007**, *14*, 687.

¹⁰⁴ Zhao, X.; Liu, Y.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Jones, R. O.; Ando, Y. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 125502.

nanotubos monocapa si se necesita el metal. Por otro lado para el método CCVD, las partículas metálicas son necesarias en todos los casos.

Algo general al crecimiento de los nanotubos de carbono es el hecho de que existe una influencia de la estructura del tubo en el crecimiento. Iijima, en su artículo de 1991 ya puso esto de manifiesto al afirmar que los nanotubos con una estructura helicoidal parecen estar favorecidos en el crecimiento debido a su periodicidad en el extremo del tubo. Los nanotubos *silla* y *zig-zag* no presentan esta estructura que crece fácilmente de forma periódica, sino que por el contrario necesitan de un nuevo proceso de nucleación y la adición de un anillo completo de átomos de carbono. Esta idea se abordará de nuevo al estudiar el crecimiento de los nanotubos y su estabilidad energética.

Como ejemplo de algunos de los modelos, comentaremos el propuesto inicialmente por Geohegan¹⁰⁵ y posteriormente por Kataura en 2001.¹⁰⁶

Se trata de un modelo de estado sólido para la síntesis de nanotubos por los métodos de descarga de arco y ablación láser. Estos modelos ponen de manifiesto que el crecimiento podría tener lugar a través de una transformación del carbono en fase sólida. Los estudios de Geohegan ponen de manifiesto que el crecimiento de los nanotubos no tiene lugar en las fases iniciales del proceso, cuando el carbono está en fase vapor, sino en fases posteriores cuando se han formado pequeños agregados y nanopartículas.



Figura 28: Ilustración del modelo de crecimiento para nanotubos monocapa propuesto por Kataura y cols.¹⁰⁶

¹⁰⁵ Geohegan, D.B.; Schittenhelm, H.; Fan, X.; Pennycook, S.J.; Puzos, A.A.; Guillorn, M.A.; Blom D.A.; Joy, D.C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3307.

¹⁰⁶ Sen, R.; Suzuki, S.; Kataura, H.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 383.

1. Introducción

La **Figura 28** presenta el modelo propuesto por Kataura¹⁰⁶. En una primera fase tiene lugar la formación de pequeños agregados mediante un proceso de nucleación (**Figura 28a**). En estos agregados se forman numerosas estructuras fullerénicas ricas en pentágonos. En esta fase, los átomos del metal están aún en la fase vapor. A medida que el sistema se enfría, los átomos metálicos condensan formando partículas supersaturadas en carbono, estas partículas se cubren con las estructuras fullerénicas de manera que los lados abiertos de éstas se encajan a las partículas carbono-metal (**Figura 28b**). Estos fragmentos actúan como precursores de los nanotubos (**Figura 28c**).

Para los nanotubos formados en CCVD los mecanismos propuestos son ligeramente diferentes. Por lo general todos proponen que el nanotubo crece desde el sustrato en el que se encuentra anclado, con la partícula metálica del catalizador liderando este crecimiento (*tip growth mechanism*),¹⁰⁷ **Figura 29a**, si bien existen algunos modelos que plantean la posibilidad de que la partícula metálica quede en el sustrato y a partir de ella crezca el nanotubo (*base growth mechanism*),^{108,109} **Figura 29b**. En ambos casos existe además la duda de si el carbono se difunde a través de la partícula metálica o lo hace de manera superficial.¹¹⁰

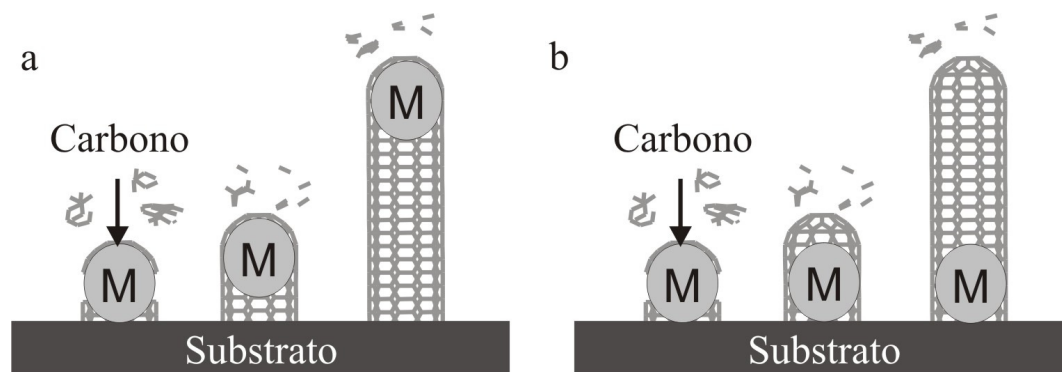


Figura 29: Ilustración del mecanismo basado en la difusión superficial de los átomos de carbono a través de la partícula de metal. Existen dos modelos: (a) *tip growth mechanism* y (b) *base growth mechanism*.

¹⁰⁷ Chhowalla, M.; Teo, K.B.K.; Ducati, C.; Rupesinghe, N.L.; Amaratunga, G.A.J.; Ferrari, A.C.; Roy, D.; Robertson, J.; Milne, W.I. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5308.

¹⁰⁸ Li, J.; Papadopoulos, C.; Xu, J.M.; Moskovits, M. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 367.

¹⁰⁹ Bower, C.; Zhou, O.; Zhu, W.; Werder, D.J.; Jin, S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2767.

¹¹⁰ Terrones, M. *Int. Mater. Rev.* **2004**, *49*, 325.

1.7 NANOTUBOS Y NANOPARTÍCULAS

Los avances llevados a cabo en los últimos años, han permitido un alto grado de control en la síntesis y el diseño de nanopartículas (NPs).^{111,112,113}

Mediante un método de síntesis química de inyección en caliente, se pueden preparar una gran variedad de materiales en forma de nanopartículas de alta calidad, incluyendo semiconductores, óxidos y metales con interesantes propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. En algunos de estos sistemas, la síntesis debe llevarse a cabo con una precisión casi atómica. En los últimos años se ha conseguido un alto grado de control durante la síntesis, con respecto a la forma y tamaño de las nanopartículas, especialmente en sistemas como CdSe y PbS. Este tipo de nanopartículas se comportan como semiconductores, lo que las hacen útiles para aplicaciones basadas en fluorescencia y fotoelectricidad. En comparación con los materiales macroscópicos, el confinamiento cuántico de los electrones y el apantallamiento que tiene lugar en las nanopartículas les confiere propiedades especiales. El control de su forma y su diámetro hace que podamos modificar sus propiedades ópticas, dado que el salto energético entre la banda de valencia y la de conducción está directamente influenciado por los parámetros geométricos. Por todo esto las nanopartículas semiconductoras son de interés especialmente para aplicaciones en dispositivos de energía solar^{114,115} y dispositivos LED.^{116,117}

Además, nanopartículas como las de platino y aleaciones se han estudiado con intensidad debido a su utilidad como catalizadores.¹¹⁸

Por otro lado, existe un gran interés en unir las nanopartículas a sistemas monodimensionales como los nanotubos para formar materiales compuestos. Por ejemplo, las partículas metálicas sirven como catalizadores para crear ramificaciones en los nanotubos, las nanopartículas magnéticas unidas a los

¹¹¹ Talapin, D. V. *et al. Nano Lett.* **2003**, *3*, 1677.

¹¹² Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700.

¹¹³ Qu, L.; Peng, X. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2049.

¹¹⁴ Gur, I.; Fromer, N. A.; Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25543.

¹¹⁵ Gur, I. *et al. Nano Lett.* **2007**, *7*, 409.

¹¹⁶ Caruge, J. M. *et al. Nature Photonics* **2008**, *2*, 247.

¹¹⁷ Anikeeva, P. O. *et al. Nano Lett.* **2007**, *7*, 2196.

¹¹⁸ Artukovic, E. *et al. Nano Lett.* **2005**, *5*, 757.

1. Introducción

nanotubos dan como resultado materiales magnéticos de alta anisotropía, mientras que las nanopartículas semiconductoras actúan como lugares de absorción para incrementar la fotoconductividad de los nanotubos.

En estudios previos, se ha conseguido crecer nanopartículas semiconductoras sobre nanotubos, mediante la generación de defectos en la estructura del nanotubo, llevando a cabo una funcionalización covalente.^{119,120}

Estos tratamientos agresivos consiguen oxidar la superficie del nanotubo, y además esta funcionalización tiene el inconveniente de que modifica el comportamiento óptico y electrónico de los nanotubos.¹²¹ Es más, incluso pueden acarrear un daño estructural a los nanotubos, lo que es una clara desventaja para posteriores aplicaciones. Hasta la fecha no existen muchos ejemplos en los que se consiga la preparación de materiales compuestos nanotubos-nanopartículas en los que la interacción se base en interacciones no tan agresivas como la covalente, por ejemplo, a través de interacciones de carácter electrostático.^{122,123}

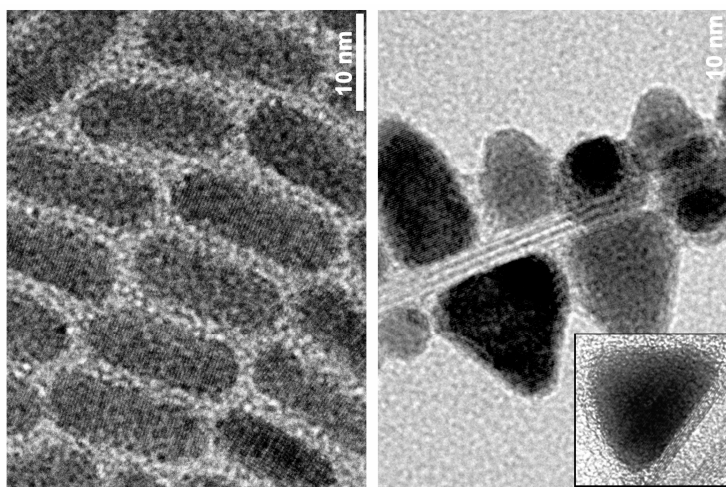


Figura 30: Nanopartículas de CdSe antes (izquierda) y después (derecha) de su unión a los nanotubos de carbono.¹²⁴

¹¹⁹ Banerjee, S.; Wong, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10342.

¹²⁰ Banerjee, S.; Wong, S. S. *Chem. Comm* **2004**, 1866.

¹²¹ Compton, R. G.; Banks, C. E.; Wildgoose, G. G. *Small* **2006**, *2*, 2.

¹²² Gorer, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9584.

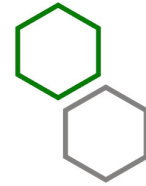
¹²³ Chaudhary, S.; Kim, J. H.; Singh, K. V.; Ozkan, M. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2415.

Sin embargo, todos estos métodos basados en interacciones no covalentes consiguen un bajo rendimiento en el recubrimiento de los nanotubos con nanopartículas. En este sentido, recientemente se consiguió un método para unir nanopartículas a nanotubos de manera no agresiva y con un alto grado de recubrimiento.¹²⁴ La interacción puede entenderse como un intercambio de ligandos dónde los nanotubos estabilizan las nanopartículas. Esta interacción no covalente (puesta de manifiesto mediante medidas con espectrometría Raman) supone un gran avance en cuanto a combinar las propiedades de las nanopartículas y de los nanotubos se supone (Véase **Figura 30**).

Por último, señalar que las razones y los fundamentos básicos que rigen la interacción entre las nanopartículas y los nanotubos, están aún por determinar, si bien se han propuesto algunos modelos en casos concretos como las nanopartículas de platino.¹²⁵

¹²⁴ Juarez, B. H.; Klinke, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3564.

¹²⁵ Ritz, B.; Heller, H. Myalitsin, A.; Kornowski, A.; Martin-Martinez, F. J.; Melchor, S.; Dobado, J. A.; Juarez, B. H.; Weller, H.; Klinke, C. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2438.



2 OBJETIVOS

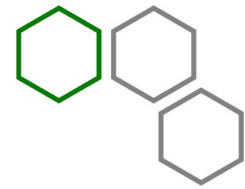
En este trabajo se pretende estudiar cómo llevar a cabo una adecuada modelización molecular de los nanotubos de carbono, y ampliar el conocimiento básico sobre ellos, a través de su caracterización estructural detallada, la descripción de cómo interactúan con otros sistemas, y la construcción de estructuras basadas en uniones de nanotubos. Respecto a la determinación precisa de la estructura de los nanotubos, se busca respuesta a cuestiones relacionadas con la presunta igualdad de todos los enlaces C–C que los forman, la influencia del borde en la estructura interna, o las consecuencias de las sutiles alteraciones geométricas encontradas, sobre la estructura electrónica, la aromaticidad, e indirectamente, en otras propiedades químicas.

Los objetivos del presente trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Encontrar un nivel de teoría óptimo que permita el estudio mediante métodos DFT, con recursos computacionales razonables, de estructuras de nanotubos de carbono de gran tamaño.
2. Analizar los efectos de borde, la condición de finitud, el ordenamiento electrónico y la existencia de defectos como factores determinantes en la generación de distancias de enlace C–C diferentes a lo largo de la estructura geométrica de los nanotubos de carbono.
3. Estudiar la relación entre estructura electrónica y geometría en nanotubos de carbono, mediante el estudio de la aromaticidad a través de parámetros teóricos como los NICS.
4. Determinar la estabilidad relativa de las distintas heterouniones posibles entre dos nanotubos en función del número de defectos, así como la relación existente entre la deformación geométrica y la estabilidad energética.
5. Analizar si los nanotubos con defectos muestran un comportamiento similar al descrito por la *Isolated Pentagon Rule* (IPR) para fullerenos.
6. Estudiar la interacción entre nanotubos y nanopartículas metálicas y determinar los orígenes físico-químicos que fundamentan esta interacción así como la naturaleza del enlace entre ambos sistemas.

2. Objetivos

7. Contribuir al desarrollo de los algoritmos necesarios para la construcción de uniones simétricas de 3 nanotubos y su posterior implementación en una herramienta informática que permita la construcción de este tipo de estructuras.



3 METODOLOGÍA

3.1 GENERALIDADES

Las escalas de tamaño y tiempo en el mundo que nos rodea, y en relación a nosotros, se mueven entre lo *muy grande* y lo *muy pequeño*. El tamaño de los objetos físicos oscila entre 10^{10} metros (planetas) y 10^{-15} metros (partículas), siendo el tamaño de las moléculas alrededor de 10^{-10} metros. La razón por la que comenzamos repasando las escalas con las que tenemos que tratar en el Universo, es el hecho fundamental de que la Física que aplicamos para describir lo grande y lo pequeño difiere según el caso. Así, para describir el comportamiento de los objetos macroscópicos hacemos uso de la Física Clásica mientras que para el estudio del mundo microscópico usamos la Física Cuántica.

La aplicación de la Mecánica Cuántica a los problemas de la Química constituye la Química Cuántica.¹²⁶ El estudio teórico de la Química haciendo uso de los métodos de la Mecánica Cuántica y de los recursos computacionales de los que disponemos en la actualidad es lo que podemos llamar Química Computacional.^{127, 128, 129}

Dentro de los métodos de la Química Computacional tenemos dos grandes grupos. Métodos de Mecánica Molecular, basados en las ecuaciones de la Física Clásica y métodos Mecanocuánticos, basados en la Mecánica Cuántica. La aplicación de uno u otro dependerá del sistema objeto de estudio.

Los métodos de la Química Computacional basados directamente en los principios de la Mecánica Cuántica se conocen como métodos "*ab initio*", es decir, "desde el principio". Este término se utiliza para referirnos a aquellos cálculos computacionales que derivan directamente de principios teóricos sin la inclusión de ningún dato experimental. Dentro de los métodos "*ab initio*", suele considerarse la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), que, si bien, no es "*ab initio*" en el sentido más estricto del término, puede considerarse como tal. Los métodos DFT se encuentran en la actualidad entre los más populares y versátiles tanto en Física como en

¹²⁶ Levine, Ira N. *Química Cuántica*, Ed. Prentice Hall, **2001**.

¹²⁷ Andrés, J.; Beltrán, J. *Química Teórica y Computacional*, Ciencias Experimentales 2, Univ. Jaume I, **2000**.

¹²⁸ Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, **1999**.

¹²⁹ *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, **1998**.

3. Metodología

Química para investigar la estructura electrónica, principalmente del estado fundamental.

En el presente trabajo se hace uso de estos métodos basados en la Mecánica Cuántica, principalmente los métodos DFT, para el estudio de los nanotubos de carbono. A continuación, en este capítulo, describiremos los fundamentos en los que se basan estos métodos.

3.2 MECÁNICA CUÁNTICA: MÉTODOS AB INITIO

Respecto a la Mecánica Cuántica, sirva como introducción la cita¹³⁰ del Premio Nobel de Física, y padre de la Electrodinámica Cuántica, Richard Feynman: "*Hubo una época en que los periódicos decían que sólo 12 hombres en el mundo entendían la teoría de la relatividad. No creo que esto ocurriera nunca. Es posible que en algún momento sólo hubiera un hombre que la entendiera, porque fue el primero en concebir la idea. Pero, una vez publicada, mucha gente entendió la teoría de la relatividad de una u otra forma, sin duda muchos más de una docena. En cambio, creo que puedo decir con toda tranquilidad que nadie entiende la mecánica cuántica.*"

Dicho esto. La teoría principal de la Física para explicar el mundo a escalas tan diminutas es la Mecánica Cuántica. El inconveniente que surge al estudiar la Mecánica Cuántica proviene de nuestro intento por tratar de comprenderla de acuerdo a los conceptos de la Física Clásica o mediante el uso de analogías. El problema surge de nuestro deseo incontrolado y baldío de querer verlo todo en términos totalmente familiares, lo cual nos lleva normalmente a ciertas paradojas e incluso a aparentes incoherencias. Tratar de entender la Mecánica Cuántica de esta manera es inútil, pues estamos tratando de describir algo totalmente distinto a cualquier cosa conocida en el mundo macroscópico que percibimos a través de los sentidos. El comportamiento de las cosas a pequeña escala es simplemente, distinto.

Un electrón no se comporta como un peso colgado de un muelle, y un átomo no es como una representación del sistema solar en miniatura. Cuando intentamos observar el comportamiento de los electrones, vemos que en algunos experimentos se comportan como ondas y que en otros se comportan como partículas. Decir que un electrón se comporta sólo como una onda, es incorrecto. Decir que lo hace únicamente como una partícula, también. El comportamiento dual del electrón, es un comportamiento puramente mecanocuántico, y es ciertamente difícil de entender con

¹³⁰ Richard P. Feynman. "El Carácter de la Ley Física" Tusquets. 2000.

nuestra mente construida al modo de la Física Clásica. Esta dualidad onda-corpúsculo es el primer concepto quedemos tratar de asumir, no así de aprehender.

El segundo problema presente al intentar describir el mundo de las partículas es la indeterminación, descrita en 1927 por Heisenberg en su conocido *Principio de indeterminación*. En Física Clásica, si conocemos con exactitud la posición y el momento lineal de un objeto en un instante dado, conociéndose además todas las fuerzas que actúan sobre él, su movimiento queda perfectamente definido para el futuro. Sin embargo, en Física Cuántica, como consecuencia de esta indeterminación, la conexión causal entre presente y futuro se pierde, y las leyes y predicciones de la Mecánica Cuántica resultan de naturaleza puramente probabilista.

Hecha esta breve introducción sobre como debemos afrontar el estudio de la Mecánica Cuántica, pasaremos a describir brevemente algunos de los fundamentos que nos interesan para los métodos que aplicamos en este trabajo.

3.2.1 Principio de indeterminación

Descubierto en 1927 por Werner Heisenberg, el *Principio de indeterminación* supone un cambio sustancial en la Física desarrollada hasta la fecha, y pone de manifiesto la limitación de nuestra capacidad para conocer el mundo que nos rodea.

Según Heisenberg, no existen leyes predictivas que contengan referencias a la posición y cantidad de movimiento simultáneas de una partícula, y esto, es tanto más cierto cuanto más pequeño es el tamaño de nuestro sistema. Por tanto, al no poderse conocer simultáneamente posición y cantidad de movimiento de una partícula, no se pueden hacer predicciones sobre su movimiento. Las partículas carecen por tanto de trayectoria, en el sentido de la Física Clásica. Todo lo que podemos saber es la probabilidad de encontrar a la partícula en una región determinada del espacio.

Hay que resaltar el hecho de que esta indeterminación no es consecuencia del error humano o del incompleto desarrollo de las técnicas de medida, se trata de algo más profundo, es algo intrínseco a la naturaleza. Como acabamos de comentar, según

Heisenberg, *no existen* leyes predictivas, y por tanto carece de sentido intentar buscarlas. La naturaleza es, a esa escala, impredecible en sí misma.

La expresión matemática del Principio de indeterminación puede simplificarse así:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1)$$

Según esta expresión, sea cual sea el tipo de experiencia que realicemos llegamos siempre a la conclusión de que existe un límite a nuestra capacidad de medida. Cuanto mayor sea la precisión con la que determinemos la posición, menor será la obtenida para el momento, y a la inversa.

3.2.2 Ecuación de Schrödinger

El postulado principal de la mecánica cuántica afirma que el estado de un sistema está definido por una función del tiempo y de las coordenadas de las partículas, llamada función de onda o función de estado, y que se representa por la letra griega Psi (Ψ). Esta función contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema.

Para un sistema de n partículas:

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, t) \quad (2)$$

Además, las propiedades de un sistema, que llamaremos observables, se pueden determinar según la expresión:

$$\hat{G} \cdot \Psi = \gamma \cdot \Psi \quad (3)$$

Donde \hat{G} es un operador, Ψ es la función de onda y γ es el autovalor asociado a dicho operador, es decir, su valor esperado. Esta ecuación es, por tanto, una ecuación de valores propios, es decir, una ecuación en la que al aplicar un operador sobre una función obtenemos la misma función pero multiplicada por una constante (valor propio). Cuando el observable estudiado es la energía del sistema, utilizamos el llamado operador Hamiltoniano, quedando:

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (4)$$

Que es la denominada ecuación de Schrödinger independiente del tiempo¹³¹. Según esta ecuación de valores propios, al aplicar el operador Hamiltoniano, \hat{H} , sobre la función de onda, Ψ , obtenemos la misma función de onda pero multiplicada por un número, que será el valor de la energía.

Para construir el Hamiltoniano, hay que considerar la energía cinética y potencial de electrones y núcleos. Por tanto, la expresión se transforma en:

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}) \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (5)$$

Donde \hat{T}_n representa el operador energía cinética de los núcleos, \hat{T}_e el de los electrones, \hat{V}_{nn} es el operador energía de interacción núcleo-núcleo, \hat{V}_{ee} representa el de la repulsión interelectrónica y \hat{V}_{ne} el de la interacción núcleo- electrón.

La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial. Para un átomo monoeléctrico tiene solución analítica y ha sido resuelta de forma analítica. Sin embargo, para átomos polieletrónicos y para moléculas, no es separable en ningún sistema de coordenadas, y no es posible esa resolución, debido a la aparición del término de energía potencial interelectrónico, \hat{V}_{ee} , pues para poder determinar su valor para un electrón es necesario saber previamente la posición de los demás electrones.

En sistemas polieletrónicos, se hacen necesarias una serie de aproximaciones que permitan su resolución iterativa. La historia de los métodos mecano-cuánticos es la historia de una aproximación.

3.2.3 Aproximación de Born – Oppenheimer

Esta aproximación considera a los núcleos fijos en el espacio en comparación con los electrones, debido a que la velocidad de los núcleos es unos tres órdenes de

¹³¹ Schrödinger, E. Ann. Physik. **1926**, 79, 361.

magnitud menor, originado por la diferencia de masa. Por lo tanto, las posiciones atómicas pueden dejar de considerarse variables y quedan como parámetros. Se asume que si un núcleo cambia de posición, los electrones se reajustan inmediatamente a esta nueva situación. De esta manera, la componente de la energía cinética nuclear del Hamiltoniano, \hat{T}_n , se anula, y la componente de la repulsión núcleo-núcleo permanece constante, $\hat{V}_{nn} = \text{cte}$. Esto simplifica el problema ya que permite construir una función de onda exclusivamente electrónica, con un Hamiltoniano exclusivamente electrónico. Sin embargo, la solución es sólo válida para una posición determinada de los núcleos.

3.2.4 Aproximación de la función de onda multielectrónica

Como hemos visto, el término interelectrónico del Hamiltoniano, \hat{V}_{ee} , es el más difícil de determinar, debido a que hay que conocer previamente la posición relativa de los electrones. Para resolver este inconveniente se expresa la función de onda (que ya es completamente electrónica debido a la aproximación de Born-Oppenheimer) en un producto de n funciones de onda monoeléctricas (dependientes de un sólo electrón). Esto se conoce como la aproximación orbital o productorio de Hartree.¹³²

$$\Psi_N(r_1 \dots r_n) = \prod_i^N \Psi(r_i) \quad (6)$$

Se introduce también el concepto de nube de carga para cada orbital atómico, entendiendo por orbital atómico aquel que representa a un electrón. Así, cada electrón se considera por separado e interactúa con la nube formada por el resto de electrones, nube que se considera distribuida en el espacio de acuerdo con la probabilidad de encontrar al electrón.

Con esta aproximación desglosamos el problema de n electrones, en n problemas de un electrón (que interactúa con la nube de carga formada por el resto de electrones). Obteniendo n expresiones del tipo:

¹³² Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 89.

$$\{h_i \cdot \phi_i = \varepsilon_i \cdot \phi_i\} \quad (7)$$

Expresiones que podemos resolver variacionalmente.

3.2.5 Principio variacional

El principio variacional establece que una función de onda aproximada tiene una energía mayor, o como mucho igual, que la energía exacta del sistema. La igualdad se da únicamente si la función de onda es la exacta.

De esta manera, siempre que al realizar el cálculo de la energía de un sistema obtengamos una energía menor, sabremos que estamos más cerca de la solución exacta, y será tanto mejor cuanto más baja sea la energía.

3.2.6 Función de Onda antisimétrica, determinante de Slater

Como consecuencia del principio de indeterminación, el concepto de trayectoria no tiene sentido en mecánica cuántica. Las partículas son indistinguibles y la densidad de probabilidad debe ser invariante ante el intercambio de dos de ellas. Esto es, en forma matemática:

$$|\Psi[x_1(1), x_2(2)]|^2 = |\Psi[x_1(2), x_2(1)]|^2 \quad (8)$$

Sin embargo, esta ecuación puede satisfacerse de dos formas:

$$\Psi[x_1(1), x_2(2)]^2 = \Psi[x_1(2), x_2(1)]^2 \quad (9)$$

es decir, simétrica respecto al intercambio de partículas, o:

$$\Psi[x_1(1), x_2(2)]^2 = -\Psi[x_1(2), x_2(1)]^2 \quad (10)$$

antisimétrica respecto al intercambio de partículas.

La simetría o antisimetría de la función de onda dependerá del tipo de partícula.

Existen dos tipos básicos de partículas elementales en la naturaleza. Aquellas que obedecen a una estadística de Fermi-Dirac, que reciben el nombre de fermiones y aquellas que obedecen a una estadística de Bose-Einstein y que reciben el nombre de bosones. Los fermiones son partículas de espín semientero, como el electrón, protón, neutrón y todos aquellos núcleos de número másico impar. Los bosones son partículas de número cuántico entero y son ejemplos el fotón y los núcleos de número másico par.

Todas las partículas de espín semientero se describen por funciones antisimétricas. Las que tienen espín entero por funciones simétricas.

Los electrones son fermiones (partículas con espín semientero) y, por lo tanto, según el principio de exclusión de Pauli, la función de onda de un sistema de electrones ha de ser antisimétrica con respecto al intercambio de los mismos. Sin embargo, en la aproximación orbital, la función de onda total no es antisimétrica. Para que lo fuese, una permutación de dos electrones debería de cambiar el signo de la función de onda. Para que esto suceda Slater¹³³ expresó la función de onda como un determinante, que para el caso de un sistema bielectrónico toma la forma siguiente:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(1)\alpha(1) & \phi(1)\beta(1) \\ \phi(2)\alpha(2) & \phi(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (11)$$

De esta manera, si se realiza una permutación del electrón 2 por el 1, el determinante cambia de signo, y, la función de onda es antisimétrica. Además, esta forma de expresar la función de onda (como determinante de Slater) se ajusta al *principio de exclusión de Pauli*, que establece que no puede haber dos fermiones con todos sus números cuánticos idénticos.

La resolución de la ecuación de Schrödinger con éste determinante es lo que se conoce como método Hartre-Fock (HF).

¹³³ Slater, J.C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4, *The self-consistent field for molecules and solids*, McGraw-Hill: New York, 1974.

3.2.7 Método Hartree-Fock-Roothan.

Utilizamos una función de onda arbitraria, construida como un determinante de Slater. Según el principio variacional, si se optimiza dicha función de onda para obtener la energía de un sistema, la energía calculada siempre será mayor que la energía real del sistema, y a medida que se vaya mejorando esta función de onda, la energía se irá aproximando al valor correcto. Es decir, cada uno de los valores de energía que obtengamos en cálculos sucesivos será tanto mejor cuanto menor sea dicho valor.

Cada uno de los orbitales de la función de onda prueba se expresa como suma de funciones de onda monoeléctricas multiplicadas por unos coeficientes,¹³⁴ es decir, una combinación lineal de estas, y variando los coeficientes se obtienen distintas funciones de prueba, intentando hallar una función de onda mejorada con energía mínima. De esta manera, pasamos de una ecuación con n electrones a n ecuaciones monoeléctricas del tipo:

$$\hat{F} \cdot \Psi_i(R_e) = \varepsilon_i \cdot \Psi_i(R_e) \quad (12)$$

Donde \hat{F} es el operador de Fock y ε_i es el autovalor energético del orbital. Estas funciones monoeléctricas están acopladas entre sí, ya que en el operador de Fock aparecen operadores de repulsión coulombiana $\hat{J}_j(r)$ y de intercambio $\hat{K}_j(r)$, que dependen a su vez del resto de los electrones.

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r - r_a} + \sum_j [\hat{J}_j(r) - \hat{K}_j(r)] \quad (13)$$

$$\hat{J}_j(r) = \int \frac{X_j^*(r) X_j(r)}{|r - r'|} dr' \quad (14)$$

$$\hat{K}_j(r) = \int \frac{X_j^*(r) X_i(r)}{|r - r'|} dr' \quad (15)$$

¹³⁴ Roothaan, C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* **1951** 23, 69.

El método HF posee una limitación importante: por muy exacta que sea la función de onda que introduzcamos en las ecuaciones HF, el valor calculado de la energía nunca podrá llegar a la solución real, al no tener en cuenta toda la correlación entre los electrones, a pesar de que una parte ya ha sido considerada al hacer antisimétrica la función de onda. Como consecuencia habrá una diferencia entre la energía HF calculada y la real. Esta diferencia se llama energía de correlación, y viene definida como:

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad (16)$$

3.2.8 Funciones de base

La probabilidad de encontrar a un electrón en una región determinada del espacio, es máxima en zonas cercanas al núcleo y va disminuyendo progresivamente a medida que nos alejamos de él. Esto se tiene en cuenta para hallar la función de onda en las ecuaciones HF y, tanto los orbitales moleculares como los atómicos, se obtienen como una combinación lineal de funciones base centradas en las posiciones de los núcleos. El conjunto de funciones base empleadas ha de ser lo más completo posible, de modo que con una combinación lineal adecuada se pueda reproducir de forma precisa cualquier función de onda. El problema es decidir qué funciones matemáticas (y cuántas) se pueden utilizar como conjunto base.

Inicialmente, se consideró la utilización de funciones hidrogenoides, o armónicos esféricos, que en coordenadas polares tienen la forma general:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (17)$$

siendo n , l y m los número cuánticos. Consta de una parte radial (R) y otra angular (Y).

Sin embargo, su utilización presenta grandes problemas a la hora de resolver numéricamente las integrales bielectrónicas, razón por la cual hay que recurrir a otro tipo de orbitales, que son los orbitales STO (*Slater type orbitals*) y los GTO (*Gaussian type orbitals*), los cuales únicamente difieren de los orbitales hidrogenoides en la función radial.

3. Metodología

Los orbitales STO tienen la forma:

$$\phi_{nlm_l}^{STO} = N_\xi r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^{m_l} \quad (18)$$

en el que γ es un parámetro variacional y N_γ la constante de normalización. Para los orbitales 1s, 2p y 3d, el orbital STO con $\gamma = 1$ coincide con el orbital hidrogenoide. Sin embargo, estos orbitales no son ortogonales entre si y presentan las mismas dificultades de integración antes referidas. Cálculos moleculares SCF precisos de moléculas de tamaño pequeño y mediano, podrían usar entre 20 y 400 funciones de base, produciendo de 20000 a 3×10^9 integrales de repulsión electrónica. La resolución computacional de integrales de 3 y 4 centros con funciones de base STO, consume mucho tiempo de cálculo.¹²⁶

Este último inconveniente se resuelve con la utilización de orbitales GTO, los cuales quedan definidos como:

$$\phi_{nlm_l}^{GTO} = N_\alpha r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^{m_l} \quad (19)$$

y cuya forma únicamente difiere de los orbitales STO en la función exponencial, lo que hace que se parezcan menos a los hidrogenoides; además siguen sin ser ortogonales. Un solo orbital gaussiano da una representación muy pobre de un orbital atómico, por lo que hay que recurrir a los denominados orbitales gaussianos contraídos, que son combinaciones lineales de funciones gaussianas primitivas, con distintos exponentes:

$$\phi^{CGTO} = \sum_{p=1}^L d_p g_p^{GTO} \quad (20)$$

Siendo d_p los denominados coeficientes de contracción. Se suelen utilizar de 1 a 7 primitivas que se optimizan variacionalmente a fin de que la función sea lo más similar posible al orbital correspondiente de Slater.

Una base mínima estará formada por el número mínimo de funciones necesarias para describir el estado fundamental de los átomos en una molécula. Por ejemplo, para la molécula de agua, la base mínima estaría constituida por un orbital 1s por

cada hidrógeno más los orbitales 1s, 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z del átomo de oxígeno; es decir, los orbitales moleculares quedarían expresados como combinación lineal de estas siete funciones atómicas. De forma más general es aquella que consta de un orbital STO para representar cada orbital atómico de capa interna y un STO para cada orbital atómico de capa de valencia. Así, por ejemplo, hablamos de una base mínima STO-3G, donde los orbitales STO que representan a los orbitales atómicos están contruidos con 3 funciones GTO.

Una mejora en las funciones base se obtiene con las llamadas bases *split-valence* (SV) o funciones de capa de valencia desdoblada.^{135,136} Una base de valencia desdoblada usa dos a más STO para cada orbital atómico de valencia y un solo STO para cada orbital atómico de capa interna, es decir, la capa de valencia se representa con doble- o triple-zeta según el caso mientras que para la capa interna se usa base mínima. Se distinguen por la notación K-LG, donde K y L son números enteros; K representa el número de funciones gaussianas contraídas para los orbitales de las capas internas, mientras que para la capa de valencia se usan funciones, siendo L el número de gaussianas que componen cada uno de estos conjuntos de orbitales. Por ejemplo, la base doble-z 3-21G indica que tiene una función gaussiana contraída, combinación lineal de tres funciones primitivas gaussianas, por cada orbital atómico de las capas internas; y dos funciones base, una contraída, combinación lineal de dos gaussianas primitivas, y una función gaussiana primitiva, para cada orbital de valencia.

Por ejemplo, tal y como se indica en la **Figura 31**, la base 6-31G (doble-z) usa 6 funciones gaussianas primitivas para los electrones internos y para los electrones de valencia una combinación de 2 conjuntos de funciones, una contraída de 3 primitivas y 1 gaussiana primitiva sin contraer.

¹³⁵ Blinkey, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 939.

¹³⁶ Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *104*, 2797.

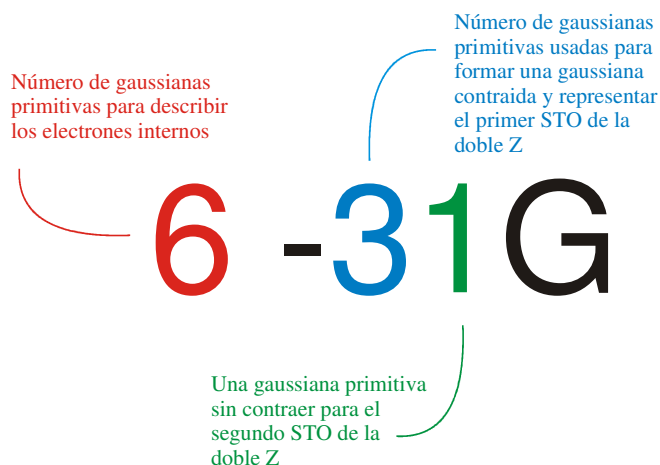


Figura 31: Notación utilizada en una base de uso corriente.

Aún se puede aumentar la calidad de los cálculos: para permitir el desplazamiento de la densidad de carga desde el núcleo hacia las regiones de enlace, añadiendo orbitales auxiliares con un número cuántico l mayor que el valor máximo de los orbitales de valencia en el estado fundamental del átomo; se denominan funciones de polarización. Así, la base 6-31G* indica que al conjunto base principal se añaden seis funciones gaussianas tipo d para cada átomo distinto del hidrógeno, del segundo o tercer periodo. Por ejemplo, una base, 6-31G** indicaría que también se añaden funciones tipo p para los átomos de hidrógeno.

Todavía hay otra mejora para aniones, donde la nube electrónica que lo rodea puede aparecer expandida o contraída, dependiendo de la carga. Para describir esto de una manera precisa, se añaden las llamadas funciones difusas, las cuales poseen exponentes generalmente mayores y corrigen la forma de la nube electrónica, permitiendo un mejor ajuste de la energía del sistema. El uso de estas funciones difusas se denota con el signo + si se quiere implementar solamente en átomos pesados, y ++ si además queremos añadirlas a los átomos de hidrógeno.

3.2.9 Potenciales efectivos de core

Los Potenciales efectivos de core, *Effective Core Potentials* (ECP) pueden agruparse en dos familias: La familia de los Pseudopotenciales, que se basa en la aceptación de la transformación pseudos-orbital, y que tienen su origen en la

ecuación de Phillips-Kleinman.¹³⁷ La otra familia es la de los Potenciales Modelo, que no realiza ninguna transformación orbital y que se basa en la ecuación de Huzinaga-Cantu.¹³⁸ En la literatura, sin embargo, pueden encontrarse métodos de ambas familias llamados, simplemente, métodos ECP.

Hoy en día los métodos ECP se usan ampliamente en cálculos ab initio en moléculas y cristales. De hecho, en la inmensa mayoría de los cálculos ab initio en sistemas con algún elemento pesado o semipesado se utilizan los ECP. La principal razón de su uso está en el ahorro de cálculo asociado a tratar solamente los electrones de valencia, pero hay otras ventajas responsables de su éxito. Una de ellas, es la sencillez y eficacia con la que se incluyen los efectos relativistas más importantes en los cálculos moleculares con los ECP.

El uso de los ECP es una forma simple de reemplazar los electrones de las capas internas por un potencial efectivo, con lo que eliminamos el uso de las funciones de base necesarias para representar los electrones de capa interna, y sólo representamos correctamente, con un conjunto de funciones base, los electrones de las capas de valencia. Se trata de encontrar una función capaz de reproducir fielmente los efectos que los electrones internos generan sobre el resto de partículas del núcleo.

Los pseudopotenciales aparecen normalmente en la literatura como una parametrización de la siguiente expresión:

$$ECP(r) = \sum_{i=1}^M d_i \cdot r^{n_i} \cdot e^{-\zeta_i r^2} \quad (21)$$

Donde M es el número de términos de la expansión en serie de potencias, d_i es el coeficiente de cada uno de los términos, r es la distancia al núcleo, n_i es la potencia a la que elevamos r en el término i de la serie y ζ_i es el exponente del término i .

Como consecuencia del uso de los potenciales lo que tenemos es un cambio en el Hamiltoniano, tal y como se representa en las siguientes ecuaciones:

¹³⁷ Phillips, J.C.; Kleinman, L. *Phys. Rev.* **1959** *116*, 287.

¹³⁸ Huzinaga, S.; and Cantu, A.A. *J. Chem. Phys.* **1971** *55*, 5543.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{val} + v_{core} \right] \phi_l = \varepsilon_l \phi_l \quad (22)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \tilde{v}_{val} + v^{ECP} \right] \chi_l = \varepsilon_l \chi_l \quad (23)$$

3.3 MÉTODOS BASADOS EN LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

Debido a que el principal defecto de los métodos HF reside en la determinación exacta del término de la repulsión interelectrónica, varios autores propusieron la descripción del sistema sólo a través de la densidad electrónica, $\rho(r)$, eludiendo el uso de la función de onda y utilizando, para la determinación del término interelectrónico, funciones que dependen directamente de $\rho(r)$, llamadas funcionales de la densidad, con las que se intenta reducir esa carencia de los métodos HF. Los actuales métodos DFT, poseen parámetros ajustables para ceñirse mejor a los resultados experimentales, por lo que suelen ser clasificados como métodos semiempíricos. Se han mostrado muy útiles, debido a que incluyen gran parte del término de correlación electrónica y por su reducido coste computacional.

Esta teoría fue desarrollada por Hohenberg y Kohn,¹³⁹ los cuales demostraron que la energía de un sistema de N electrones puede representarse a través de un funcional de $\rho(r)$. Este funcional es independiente del potencial externo, que para los electrones de una molécula, corresponde al creado por los núcleos. El problema es que el funcional no es conocido y lo único que se puede hacer es buscar funcionales que se aproximen lo mejor posible. Como los métodos HF no implementan la energía de correlación, el autovalor de la ecuación de HF, E_{HF} , estará siempre por encima del valor real de la energía, la cual consta de los términos cinético, coulombiano nuclear y el de interacción electrón-núcleo.

$$E \leq E_{HF} = E_T + E_V + E_J \quad (24)$$

Lo que le falta a la expresión para igualarse a la energía real, es la energía de correlación que, por definición, no es posible obtenerla por los métodos HF. Los métodos DFT, en cambio, pueden implementar parte de esta energía que falta, y dependiendo del funcional que se utilice, es posible incluso que se sobrestime alguno de los términos que calculan los métodos HF. Se han propuesto una gran

¹³⁹ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B*, **1964**, *136*, 864.

3. Metodología

variedad de funcionales. Por ejemplo el funcional de Becke88 (**Ecuación 25**),¹⁴⁰ que, basado en una corrección del funcional de Dirac (**Ecuación 24**):

$$E_x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4 \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) \cdot dr \quad (25)$$

Queda de la siguiente forma:

$$E_x = -b \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) \frac{x_a^2}{1 + 6\beta \cdot x_a \sinh^{-1}(x_a)} dr \quad (26)$$

En este funcional se introducen parámetros que mejoran los resultados obtenidos. Uno de los funcionales más utilizados en los últimos años es el funcional híbrido de intercambio de Becke con el funcional de correlación de tres parámetros de Lee, Yang y Parr, más conocido como B3LYP,^{141,142} que tiene la forma:

$$-\alpha \int \left[\frac{\rho}{1 + d\rho^{\frac{-1}{3}}} - \frac{11b}{24} \cdot \rho^2 |\nabla\rho|^2 + b \left[\frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{8}{3}} + |\nabla\rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \frac{7\delta}{72} \right) \right] \alpha d\rho \right] dr \quad (27)$$

¹⁴⁰ Becke, A.D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.

¹⁴¹ Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.

¹⁴² Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

3.4 FUNCIÓN DE LOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA (ELF)

En las funciones que se utilizan para describir la localización electrónica se pueden emplear distintos conceptos. Por ejemplo el potencial de Hunter¹⁴³ es muy similar a la laplaciana de la densidad electrónica. Mientras que la función de localización de Luken y Culberson¹⁴⁴ se compara la movilidad de un hueco de Fermi en un sistema de capa cerrada con la respectiva movilidad de un gas de electrones homogéneo, que se toma como referencia. La diferencia entre el valor de ambas movilidades en un punto determinado indica la posibilidad de encontrar o no un par de electrones con espín antiparalelo. Sin embargo la función más empleada para este fin es la función de localización electrónica (*Electron Localization Function*, ELF) que fue introducida por Becke y Edgecombe.¹⁴⁵ Esta función se interpreta como una medida de la probabilidad de encontrar en un punto del espacio dos electrones con espín antiparalelo manteniendo idénticos los restantes números cuánticos, o lo que es lo mismo, estos electrones se encuentran apareados formando un enlace o un par no compartido. Dicha función está acotada por definición entre 0 y 1, tomando valores próximos a 1 cuando el apareamiento es máximo. La función está definida de la siguiente manera:

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(r)}{D_h(r)} \right)^2} \quad (28)$$

donde la definición de $D(r)$ es:

$$D(r) = \frac{1}{2} \nabla_r^2 \nabla_{r'}^2 \rho(r, r')_{r=r'} \quad (29)$$

¹⁴³ Hunter, G. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 29, 197.

¹⁴⁴ Luken, W. L.; Culberson, J. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1982**, 16, 265.

¹⁴⁵ Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, 98, 5397.

3. Metodología

y $\rho(r,r')$ es la densidad de probabilidad de encontrar electrones con el mismo espín en los puntos r y r' . Según la interpretación de Savin,^{146,147} $D(r)$ representa la densidad del exceso de energía cinética, como la diferencia entre la densidad de energía cinética del sistema y la del funcional de Weizsaecker.¹⁴⁸ $D_h(r)$ representa el exceso de energía cinética para un gas de electrones con densidad igual a la existente en el sistema para el punto marcado por r . Por su definición, la función ELF para un gas de electrones es de 0.5, y es una función que oscila entre los valores 0 y 1. Debido a que la función ELF posee un carácter escalar y acotado, presenta máximos locales, que son llamados atractores, acompañados de unas cuencas, que son zonas del espacio desde las cuales siguiendo el camino marcado por el gradiente se alcanza el mismo atractor.

La región finita del espacio limitada por una isosuperficie de $\rho(r)$ a un valor determinado, recibe el nombre de volumen de localización, dicha isosuperficie podrá contener uno o más atractores de la función. Si contiene solamente uno, se dice que la isosuperficie es irreducible. Pero si tiene más de un atractor, es reducible, y disminuyendo el valor de la isosuperficie, ésta se descompone en volúmenes de localización irreducibles.

La clasificación de las cuencas ELF, obedece al tipo de carga que contengan, es decir, si contienen un núcleo (los electrones de las capas internas) o si por el contrario contienen electrones de valencia. De esta manera se clasifican en cuencas nucleares o cuencas de valencia. A su vez, las cuencas de valencia se clasifican según su orden sináptico, que no es más que el número de cuencas nucleares con las que delimita la cuenca de valencia, así reciben el nombre de cuencas monosinápticas, disinápticas, etc. Se denotan con $V(X_1 \dots X_n)$ donde X_i son los símbolos químicos de los elementos con los que conecta la cuenca de valencia y n es el orden sináptico. Hay que mencionar que existe un convenio de colores a la hora de representar gráficamente las cuencas, que puede ser modificado si las circunstancias lo requieren. Como ejemplo, el formaldehído (Véase **Figura 32**)

¹⁴⁶ Savin, A.; Becke, A. D.; Flad, J.; Nesper, R.; Preuss, H.; Schnering, H. G. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991** *30*, 409.

¹⁴⁷ Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683.

¹⁴⁸ Dreizel, R. M.; Gross, E. K. U. *Density Functional Theory: An approach to the quantum many body*. Springer Verlag, Berlin, **1990**.

muestra un diagrama de ELF donde se aprecian las distintas cuencas. El magenta se emplea para los electrones internos, el rojo para las cuencas monosinápticas (electrones no compartidos), verde para las cuencas enlazantes (disinápticas), y por último las cuencas hidrogenadas que se representan con el color azul.

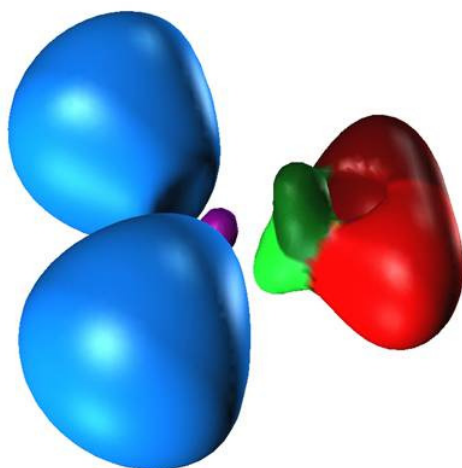


Figura 32: Representación de ELF para el formaldehído. El magenta se emplea para los electrones internos, el rojo para las cuencas monosinápticas (electrones no compartidos), verde para las cuencas enlazantes (disinápticas), y por último las cuencas hidrogenadas que se representan con el color azul.

Otra propiedad importante es la población de una cuenca, que se define como la integral de la densidad de carga en el volumen de la cuenca, esta integración nos da una información muy valiosa de los sistemas.

$$\bar{N}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr \quad (30)$$

Su varianza, representa la diferencia entre el valor esperado del número de parejas de electrones contenidas, en la cuenca y su equivalente clásico. De esta manera la varianza nos da una medida de la deslocalización del sistema, debida a su naturaleza cuántica.

$$\sigma^2(\Omega) = \left\langle \left(\bar{N}(\Omega) - \hat{N} \right)^2 \right\rangle = \iint \pi(r, r') dr dr' + \bar{N}(\Omega) + \bar{N}^2(\Omega) \quad (31)$$

3. Metodología

Además, se introduce el concepto de varianza relativa, la cual permite comparar la deslocalización entre cuencas con diferente población de esta manera puede representar un porcentaje.

$$\lambda(\Omega) = \frac{\sigma^2(\Omega)}{\bar{N}(\Omega)} \quad (32)$$

3.5 POTENCIAL ELECTROSTÁTICO MOLECULAR

El potencial electrostático molecular (*Molecular Electrostatic Potential*, MEP) en un punto $p(x,y,z)$ en las cercanías de una molécula, es la fuerza que experimenta una hipotética carga positiva situada en ese punto, como consecuencia de la nube de carga generada por los electrones y núcleos de la molécula. A pesar de que la distribución de carga de la molécula permanece inalterada como consecuencia de la carga hipotética que colocamos (no existe polarización), el potencial electrostático de la molécula es una buena referencia para estudiar la reactividad (nucleofilia, electrofilia). El potencial electrostático molecular se visualiza normalmente mediante unos mapas de isosuperficie alrededor de la molécula objeto de estudio (representados, por lo general sobre la superficie de densidad electrónica).

3.6 PARÁMETROS DE DEFORMACIÓN GEOMÉTRICA

3.6.1 RBD y MBL

El RBD (*Ring Bond Dispersion*) es el grado de variabilidad de la longitud de los enlaces que constituyen cada uno de los anillos. Se define como la desviación cuadrática media por anillo. Anillos contruidos con enlaces de distintas longitudes tendrán una gran dispersión y anillos con enlaces similares tendrán una baja dispersión. De esta manera, podemos identificar fácilmente si un anillo presenta enlaces uniformes, o si por el contrario presenta una alternancia de enlaces cortos y enlaces largos, lo que puede identificar la presencia de estructuras de tipo Kekulé o de tipo Clar. Su valor es 0 para anillos uniformes y sus valores normales en nanotubos están en el rango 0-0.002 nm. Su expresión matemática es:

$$RBD = \sqrt{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2} \quad (33)$$

Donde x_i se refiere a la longitud de cada enlace en el anillo.

El MBL (*Mean Bond Length*) es la longitud media de los enlaces que constituyen cada uno de los anillos de la red hexagonal del nanotubo, con lo que se cuantifica el

tamaño medio del anillo, y nos permite averiguar visualmente si el tamaño de los anillos varía en función de su posición en el nanotubo. Su definición viene dada por la siguiente ecuación:

$$MBL = \bar{x} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 x_i \quad (34)$$

3.6.2 Análisis POAV y D_{120}

Toda estructura molecular bajo estrés experimenta una tensión o una deformación, que se traduce en un desplazamiento con respecto a la estructura de equilibrio. En los nanotubos, la tensión resultante de la presencia de defectos, la curvatura, o cualquier otro factor, puede cuantificarse a través de distintos parámetros.

Para una lámina gráfica plana, la estructura de equilibrio se caracteriza por la planaridad de todos los átomos en la estructura y la proximidad a 120° de todos los ángulos de valencia. Así, en una lámina plana hexagonal todos los carbonos son sp^2 y por tanto están contenidos en el plano (no existe piramidalización) y todos los ángulos son de 120° . Sin embargo, cuando introducimos una disclinación negativa, eliminando un sector de 60° mediante la presencia de un pentágono, mantener la planaridad implica una gran tensión para la estructura y además algunos ángulos se alejan de 120° . Para aliviar esta situación, la estructura se curva adquiriendo una forma cónica, en la cuál los ángulos son más próximos a 120° pero donde muchos de los carbonos dejan de ser totalmente planos para adquirir una cierta piramidalización.

Para cuantificar este tipo de situaciones, Haddon^{149,150,151} introdujo el uso del análisis de la piramidalización en hidrocarburos con anillos fusionados como una medida de la deformación presente en cada uno de los átomos y su cambio de hibridación entre sp^3 y sp^2 . En general, habrá multitud de situaciones intermedias, caracterizadas por su mayor o menor grado de piramidalización. Haddon cuantifica esta propiedad con el ángulo POAV (*Pi Orbital Analysis Vector*). Para ello se define un vector $\bar{\pi}$, que es

¹⁴⁹ Haddon, R.C.; Scott, L.T. *Pure Appl. Chem.* **1986** 58, 137.

¹⁵⁰ Haddon, R.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986** 108, 2837.

¹⁵¹ Haddon, R.C. *Acc. Chem. Res.* **1988** 21, 243.

el vector que forma el mismo ángulo con todos los enlaces, siendo éste el ángulo POAV1 (véase **Figura 33**). Para una hibridación sp^2 el ángulo POAV1 es de 90° , y para sp^3 , 104.5° .

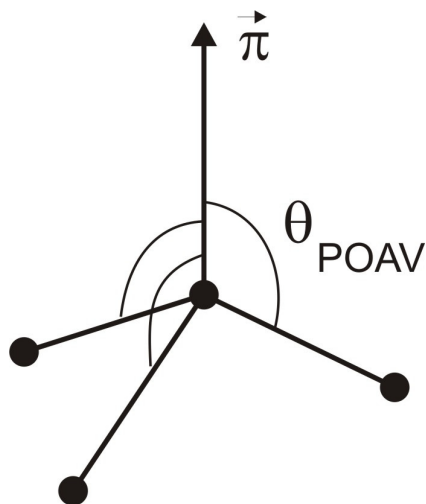


Figura 33: Vector Pi Orbital y ángulo POAV1

El análisis POAV proporciona una descripción adecuada de la deformación geométrica presente en hidrocarburos poliaromáticos conjugados y moléculas análogas, y esta utilidad ha despertado su interés para el estudio de fullerenos y nanotubos.^{152,153,154}

Sin embargo, el análisis POAV no basta para describir todos los tipos de deformaciones presentes. Tal y como acabamos de comentar existe una deformación en la que los ángulos de valencia se alejan del valor de 120° . Introducimos por eso un parámetro de deformación trigonal, D_{120} , que cuantifica la deformación referente a los ángulos de enlace.

¹⁵² Haddon, R.C. *Science* **1993** 261, 1545.

¹⁵³ Chen, Y.; Haddon, R.C.; Fang, S.; Rao, A.M.; Eklund, P.C.; Lee, W.H.; Dickey, E.C.; Grulke, E.A.; Pendergrass, J.C.; Chavan, A.; Haley, B.E.; Smalley, R.E. *J. Mater. Res.* **1998** 13, 2423.

¹⁵⁴ Srivastava, D.; Brenner, D.W.; Schall, J.D.; Ausman, K.D.; Yu, M.; Ruoff, R.S. *J. Phys. Chem. B* **1999** 103, 4330.

3.7 DESCRIPCIÓN DE LA AROMATICIDAD: PARAMETRIZACIÓN

El benceno es el arquetipo de aromaticidad, y sistema de referencia para todos los estudios referentes a este singular fenómeno. En la teoría de enlace de Lewis, la aromaticidad se describe tradicionalmente como la conjugación de dos posibles secuencias alternadas de enlaces sencillos y dobles que resultan en un mismo enlace C–C para todo el anillo. Este enlace presenta propiedades electrónicas y geométricas intermedias entre un enlace sencillo y un enlace doble, y consecuentemente podemos interpretar el enlace C–C aromático como un promedio de enlace sencillo y doble.

Sin embargo, la aromaticidad es algo más que una mezcla resonante de dos tipos de enlace. Como resultado de la conjugación, aparecen efectos adicionales que aumentan la estabilidad energética (cuantificada con valores de *Aromatic Stabilization Energy*, ASE) y el acoplamiento magnético en áreas internas del anillo (acoplamiento cuantificable mediante NICS). Por tanto, una configuración de Kekulé en un anillo de benceno, con tres enlaces dobles, a una estructura de Clar, con un círculo en su interior, denotando un sexteto aromático, tiene implicaciones energéticas y magnéticas.

Para sistemas con un solo anillo, la aromaticidad es un concepto bastante claro, sin embargo cuando tenemos dos o más anillos fusionados, tal y como ocurre en el naftaleno, la situación se complica.

A continuación describiremos algunos de los parámetros empleados o a los que hacemos referencia en esta Tesis.

3.7.1 Métodos GIAO y NICS

El tensor de apantallamiento de resonancia magnética nuclear es una de las muchas propiedades que pueden ser calculadas a partir de la función de onda. Con ello se pretende obtener el cambio de la frecuencia de resonancia de un núcleo con momento de espín distinto de cero, como los isótopos ^{13}C o ^1H . Ante un campo magnético externo, el estado fundamental de este tipo de núcleos se desdobra en

dos, pudiendo absorber una radiación de frecuencia $\gamma = \frac{E}{h}$ entre el estado fundamental y excitado, donde E es la separación energética producida por el campo externo. La frecuencia de resonancia nuclear depende de dos factores, el campo magnético externo, y el *apantallamiento electrónico*.

Debido a la nube electrónica que rodea al núcleo, el campo magnético ejercido en éste no es el mismo que el externo, pudiendo variar tanto su módulo como su dirección. Es por ello que se define el tensor de apantallamiento como aquel que permite obtener el campo magnético en función del externo.

$$\vec{B} = \hat{\sigma} \cdot \vec{B}_e \quad (35)$$

En presencia de un campo externo, el Hamiltoniano de un sistema monoeléctrica es

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} + \frac{e}{c} m \vec{A} \right]^2 + V \quad (36)$$

Donde \vec{A} es el potencia del campo magnético. Si tenemos en cuenta el campo magnético del núcleo

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} + \frac{e}{c} m (\vec{A} + \vec{A}_n) \right]^2 + V \quad (37)$$

donde \vec{A}_n es el potencial vector del campo magnético creado por el núcleo. Desarrollándolo y agrupándolo en términos de potencias de A y de An, podremos expresarlo del modo $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ donde \hat{H}_1 y \hat{H}_2 se pueden considerar elementos perturbativos,

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0 &= \frac{\vec{p}^2}{2m} \\
\hat{H}_{10} &= \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \\
\hat{H}_{20} &= \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \\
\hat{H}_{01} &= \frac{e}{mc} \vec{A}_n \cdot \vec{p} \\
\hat{H}_{11} &= \frac{e^2}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{A}_n \\
\hat{H}_{02} &= \frac{e^2}{2mc^2} A_n^2
\end{aligned} \tag{38}$$

Donde el término responsable de la absorción de la radiación es \hat{H}_{11} , al contener el término cruzado entre los campos magnéticos nuclear y externo. Esta separación energética es proporcional al apantallamiento, con una constante de proporcionalidad que sólo depende de constantes universales.

El método GIAO debe su nombre a las siglas de *Gauge-Independent Atomic Orbitals*.¹⁵⁵ Aunque posteriormente su significado se ha ido transformando en *Gauge Including Atomic Orbitals* debido al progresivo aumento de la eficiencia del cálculo.¹⁵⁶

A partir de un potencial vector \vec{A} se deriva un único campo magnético \vec{B} , a través de una simple operación:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \tag{39}$$

Pero la inversión no es única, por lo que el potencial vector siempre va a estar indeterminado. Esto sucede porque, como la función de onda, el vector potencial magnético no es un observable, sino un instrumento matemático útil para describir observable con significado físico. Cada modo de obtener una expresión del potencial

¹⁵⁵ London, F. *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397.

¹⁵⁶ Gauss, J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 614.

vector se llama contraste (Gauge en inglés). Uno de estos modos de obtener \vec{A} es el siguiente:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times (\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (40)$$

Donde r_0 es una posición arbitraria en el espacio, llamada origen de contraste. Al ser un parámetro arbitrario, no debe aparecer en la expresión de cualquier observable. Para el método GIAO se escoge un origen de contraste para cada orbital atómico, generalmente en el centro de cada átomo mientras que otros métodos como IGLO (*Individual Gauge for Localized Orbitals*) escogen un origen para cada orbital molecular. Esto produce que la convergencia del método GIAO sea más rápida que la de IGLO, aunque la calidad de los resultados es similar.¹⁵⁷

A pesar de que la resonancia magnética nuclear (NMR) es un método experimental aplicado a núcleos con momento angular nuclear distinto de cero. Schleyer introdujo el concepto de desplazamiento químico independiente del núcleo o NICS (*Nucleus Independent Chemical Shift*),⁸¹ de naturaleza puramente teórica, con objeto de cuantificar el apantallamiento electrónico que habría en una posición determinada del espacio, sin que tenga que existir átomo alguno en esta posición. El objeto de calcular esta propiedad es poder sondear la densidad electrónica, a través del apantallamiento generado por ésta, en regiones de posible interés químico. Además, dado que la aromaticidad se caracteriza por la presencia de dos nubes electrónicas deslocalizadas a ambos lados del anillo, los NICS pueden ser usados como indicador de la aromaticidad. Por tanto este tipo de metodología sirve para el estudio de aromaticidad¹⁵⁸ tanto en el estudio de hidrocarburos poliaromáticos,¹⁵⁹ heterociclos^{160,161,162} e incluso compuestos no cíclicos como los calcogenovinilaldehidos.¹⁶³

¹⁵⁷ Kutzelnigg, W.; Fleischer, U.; van Wullen, C. *Encyclopedia of NMR*. Wiley, Chichester, **1996**.

¹⁵⁸ Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.

¹⁵⁹ Aihara, J. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 34.

¹⁶⁰ Alkorta, I.; Elguero, J. *Struct. Chem.* **2003**, *14*, 377.

¹⁶¹ Alkorta, I.; Blanco, F.; Elguero, J. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2008**, *851*, 75.

¹⁶² Wu, J. I.; Phlhofer, F. G.; Schleyer, P. v. R.; Puchta, R.; Kiran, B.; Mauksch, M.; van Eikema Hommes, N. J.

R.; Alkorta, I.; Elguero, J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6789.

¹⁶³ Sanz, P.; Mo, O.; Yañez, M. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2005**, *730*, 217.

3.8 CONECTIVIDAD DE SUPERFICIES GRAFÍICAS DE GÉNERO ARBITRARIO

Como cualquier poliedro, las superficies gráficas como los nanotubos y similares pueden ser estudiados topológicamente a través del teorema de Euler que relaciona el número de vértices, aristas y caras en cada poliedro en función del género de su superficie.

Este teorema fue descubierto por Leonhard Euler en 1750, y demostrado por Legendre en 1794,¹⁶⁴ aunque a Descartes se le atribuye un descubrimiento similar, motivo por el que a veces se le conoce como teorema o relación Euler-Descartes.¹⁶⁵

$$v - a + c = 2(1 - g) \quad (41)$$

En su expresión aparece un número entero g , llamado *género* de la superficie poliédrica, que representa el número de agujeros existentes en una superficie continua y sin bordes, sobre la que se extiende el poliedro. Así, el género de una superficie equivalente a la esfera es 0, mientras que el de un toroide es 1 (Véase **Figura 34**).

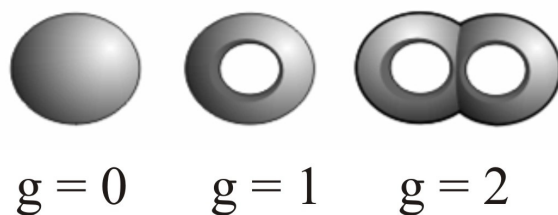


Figura 34: Género de distintas superficies acotadas.

El concepto de género es sólo válido cuando hablamos de superficies acotadas, por lo que el teorema de Euler no se puede aplicar directamente a superficies infinitas tales como tubos y planos. Sin embargo, para estas superficies el concepto de género puede ser extendido como veremos más adelante.

¹⁶⁴ Legendre, A. M. *Éléments de géométrie*. Paris, **1794**.

¹⁶⁵ Sommerville, D. M. Y. *An introduction to the geometry of N dimensions*, Dover. **1958**.

3. Metodología

Para describir la topología de un poliedro compuesto sólo por hexágonos, pentágonos y heptágonos, y dónde cada vértice conecta sólo tres aristas (la conectividad de una malla gráfica), estamos imponiendo las siguientes restricciones:

$$5n_5 + 6n_6 + 7n_7 = 2a \quad (42)$$

$$2a = 3v \quad (43)$$

y se puede llegar a la expresión más usada del teorema de Euler:

$$n_5 - n_7 = 12(1 - g) \quad (44)$$

Donde n_5 y n_7 designan el número de polígonos de 5 y 7 lados, respectivamente. De un modo general, dado que se pueden formar anillos de otro número de elementos, tendremos

$$\dots + 2n_4 + n_5 - n_7 + 2n_8 - \dots = 12(1 - g) \quad (45)$$

Observamos que no aparece n_6 , correspondiente al número de hexágonos en el Teorema de Euler, y esto se debe a que los hexágonos no contribuyen a la curvatura de la superficie. Los pentágonos y los heptágonos sí, y por lo tanto estarán íntimamente relacionados con la topología de la superficie. Además, su presencia produce una tensión local en el entorno de la red gráfica, que es energéticamente desfavorable, y esto hace que fullerenos y nanotubos tengan una tendencia natural a tener el menor número de defectos posible, aunque puede haber excepciones, como se discute en este trabajo. En el caso de los fullerenos simples como C_{60} , C_{70} o similares, tendremos 12 pentágonos en vez de otras posibles combinaciones como 13 pentágonos y un heptágono.

Como hemos comentado, hay que hacer notar que esta relación no rige estrictamente para superficies infinitas tales como planos o tubos infinitos. Como contrademostración, basta pensar en un plano infinito con un pentágono y otro con un heptágono. En el primer caso la suma, de acuerdo a la expresión más usada de Euler (la expresión basada en el número de pentágonos y heptágonos) da 1, mientras

que con el heptágono daría -1, lo que conduciría a pensar que son estructuras de género $13/12$ y $11/12$, respectivamente. Aparentemente un género (g) fraccional no tiene sentido, sin embargo, podemos encontrarle sentido si consideramos cómo se puede pasar de una superficie de género 1 a otra de género 0 en pasos fraccionales. Para ellos veamos como pasar de un plano a una esfera (en términos moleculares, el paso de un plano de grafito a un fullereno). Así un fullereno abarca 4π esteroradianes (srad), mientras que un plano de grafito abarca la mitad, 2π srad. Si en el plano introducimos progresivamente desde 1 a 12 pentágonos, iremos cerrando progresivamente la superficie, abarcando ángulos de $2\pi+n\pi/12$, y pasando por superficies de género fraccionario desde 1 hasta 0.

Las superficies que acabamos de describir son todas perfectamente convexas. Este tipo de curvatura, como comentamos en la introducción de esta Tesis, es una curvatura gaussiana positiva. La curvatura gaussiana se define como el producto de los signos de la mayor y menor curvatura de la superficie en un punto dado, definidas

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2} \quad \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y^2} \quad (46)$$

Donde x e y marcan los ejes de mayor y menor curvatura. En la **Figura 35** se ilustran los dos tipos de curvatura y se indican las direcciones de máxima y mínima curvatura. También existen superficies de curvatura cero, y el ejemplo más claro es una superficie cilíndrica (nanotubo), ya que una de las curvaturas se anula.

Ambos tipos de curvatura, tanto positiva como negativa, son generados en superficies gráficas por la presencia de pentágonos y heptágonos, respectivamente. La inserción de estos anillos no hexagonales pueden interpretarse como disclinaciones, concepto similar al de dislocación. Una dislocación es la inserción de una o más filas de átomos en un cristal, una disclinación es la inserción de un sector angular.

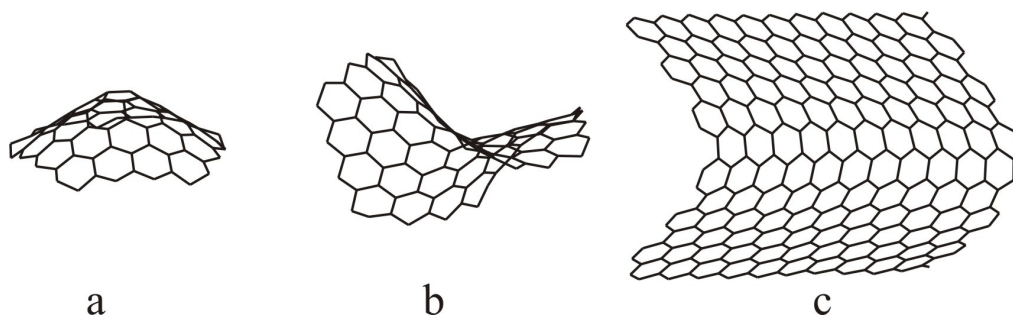


Figura 35: Superficies con diferente tipo de curvatura gaussiana: (a) positiva, (b) negativa, (c) nula.

Al igual que en un cristal genérico se pueden identificar las dislocaciones a través del vector de Burgers, para las disclinaciones se puede definir un parámetro similar. Si diseñamos un camino cerrado sobre sí mismo en un cristal perfecto y recorremos paso a paso ese mismo camino en un cristal que contiene algún tipo de defecto, el punto de origen y el final del recorrido no coinciden (Véase **Figura 36b** donde se señala la diferencia en verde). La diferencia entre ambos caminos es el vector de Burgers. Por tanto, si el vector de Burger es distinto de cero, eso significa que dentro de este contorno habrá una dislocación.

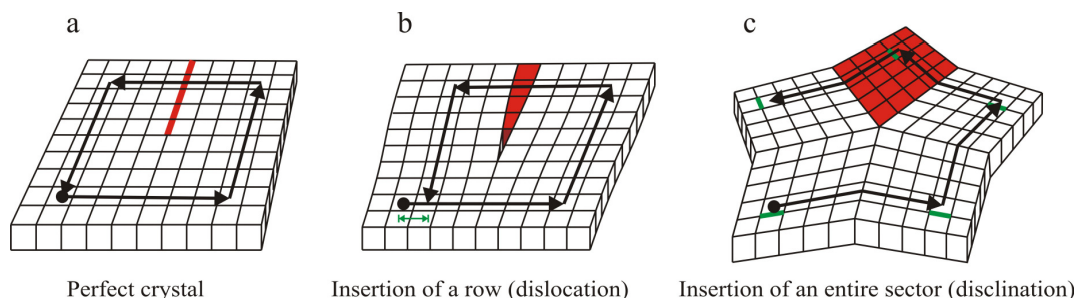


Figura 36: Representación genérica de tres planos cristalinos con (a) ningún defecto, (b) una dislocación, donde en **rojo** se señala la fila insertada en el cristal y en **verde** el vector de Burgers, (c) una disclinación, donde en **rojo** se señala el sector insertado y en **verde** el lado de la celda que marca la orientación.

Del mismo modo, una disclinación se puede intentar cuantificar a través del cambio de orientación de un vector que se desplaza a través de un recorrido cerrado. En la **Figura 36c** se observa cómo dando una vuelta completa a la disclinación, la celda cambia de orientación (nótese el lado de la celda en verde). La existencia de este tipo de giros en superficies curvadas (con disclinaciones), nos lleva a tener especial cuidado con la notación de la orientación de las celdas cristalinas con respecto a un origen cualquiera.

En general, dislocaciones y disclinaciones pueden coexistir en un mismo cristal, algo que debe ser tenido en cuenta cuando se describan este tipo de defectos. Esta coexistencia complica encontrar una notación sencilla para identificar la posición de cualquier celda cristalina respecto al origen. Esto es debido a que en función del camino escogido entre celda referida y origen, los pasos y orientaciones que hay que concatenar van a ser diferentes.

Para resolver este problema, en el caso de la red gráfica, deberemos señalar la posición de todos y cada uno de los defectos existentes en la red cristalina, dividiendo a su vez la red en fragmentos sin defectos. Para llevar a cabo esta notación, introducimos el concepto de *cinta*, que es el conjunto de anillos que hay entre dos defectos cualesquiera y que permite la determinación de la posición de un defecto respecto a otro (Véase **Figura 37**).

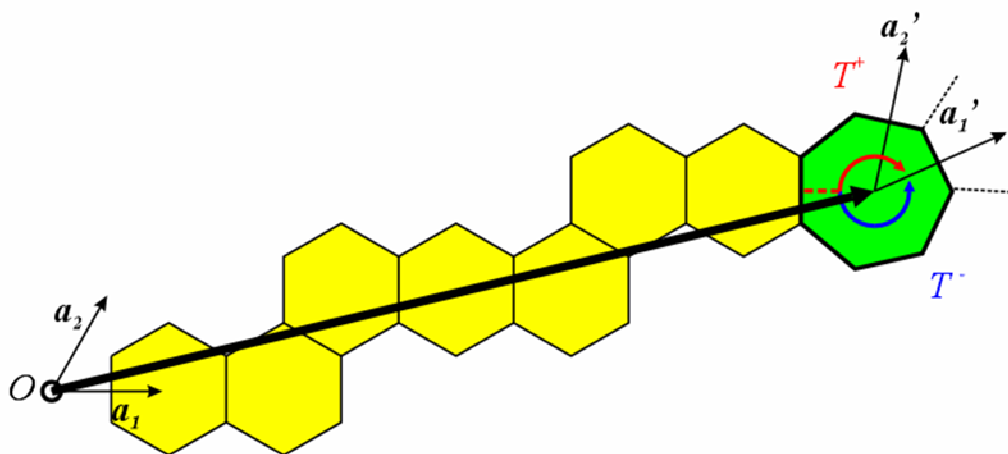


Figura 37: Definición de cinta (en amarillo, con el defecto en verde) a través de sus cuatro parámetros: dos índices de posición (i, j) y las dos orientaciones aparentes T^+ y T^- también llamadas giros.

En concreto, la posición de un defecto respecto a otro se identifica a través del vector que une ambos defectos (descompuesto en los vectores base de la red hexagonal). Sin embargo esta información no es suficiente porque para llevar a cabo el desplazamiento de un defecto a otro, existe un cambio de orientación, que además no es único (Recordemos que en un cristal con dislocaciones y disclinaciones, no se puede definir de un modo unívoco ni la posición ni la

3. Metodología

orientación). Si concatenamos dos cintas la orientación de la segunda respecto de la primera no es única, dependerá si seguimos un camino sobre el defecto que une ambas cintas o por debajo. En la **Figura 38** podemos ver como para una cinta concreta (en amarillo), definida con su propio sistema de vectores de referencia S , y una segunda cinta (que se conecte a partir del defecto, en rojo), también con su correspondiente conjunto de vectores de referencia S' , tendremos diferente orientación de esta segunda cinta respecto de la primera, dependiendo del camino seguido, por encima o por debajo del defecto (camino señalado en azul o en verde, respectivamente). Para el ejemplo de la figura vemos que siguiendo el camino verde, el vector a'_1 del conjunto S' presenta la misma orientación que el vector a_1 , siguiendo por continuidad la secuencia de hexágonos, sin embargo, esto no ocurre si seguimos el camino azul.

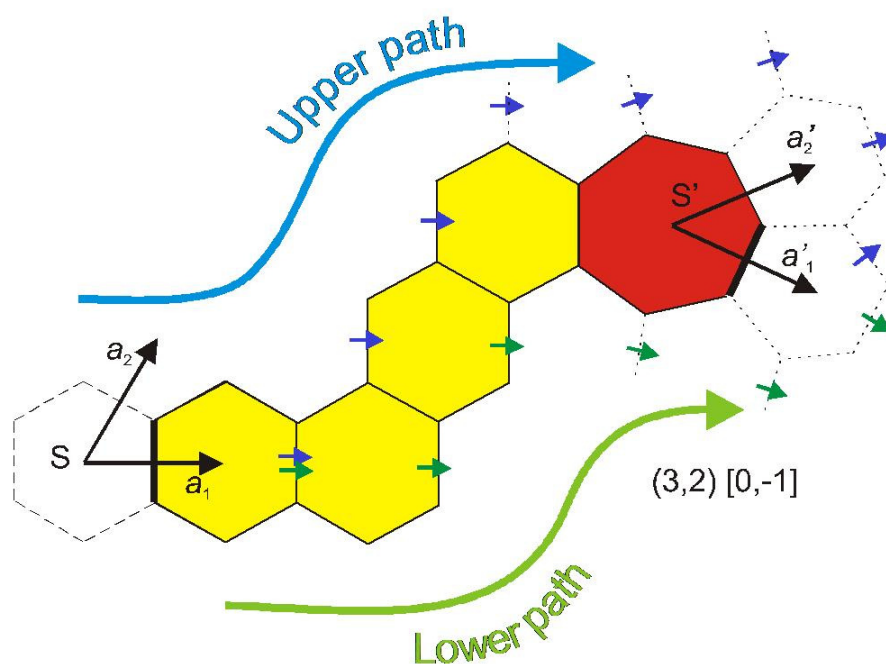


Figura 38: Dependencia de la orientación de una cinta respecto a su predecesora en función del camino recorrido entre una y otra.

Si no se distinguiera esta doble orientación, existirían situaciones en las que un defecto podría encontrarse en dos posiciones aparentemente distintas, pero que

realmente no lo son. Es evidente que estos problemas se deben a la deformación introducida por las disclinaciones. Para solventar este problema en la definición de cinta, aparte de la posición del defecto (i, j) es necesario notar las dos orientaciones aparentes (o giros) del conjunto de vectores del sistema de orientación final S' respecto al inicial S (T^+ y T^-), medidos en unidades de $\pi/3$.

Sin embargo, al llevar a cabo la determinación de las posiciones de los defectos en la unión de dos nanotubos, podemos encontrarnos con dos situaciones diferentes (véase **Figura 39**). En la **Figura 39** se ve cómo, en función de la disposición del par de cintas que da lugar a una heterounión concreta, se puede formar la heterounión a través de una sección cónica o no (**Figura 39** izquierda y derecha respectivamente). Está es la razón por la que clasificamos las heterouniones en dos grupos, aquellas de reducción de radio (presentan una sección cónica), y aquellas que preservan el radio (codos de Dunlap), tal y como se comentó en la introducción de esta memoria.

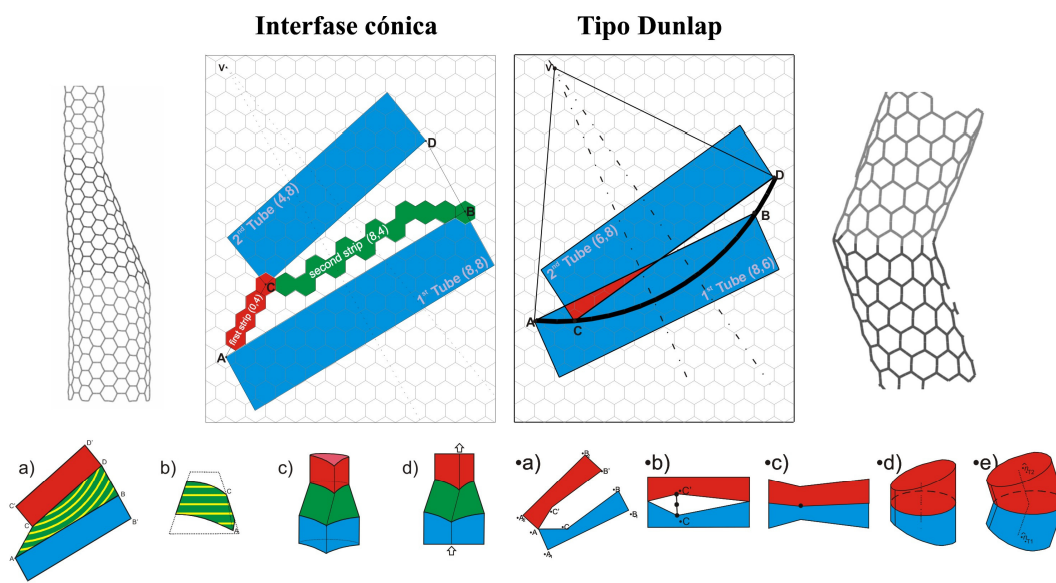


Figura 39: Representación gráfica de los dos tipos posibles de heterouniones. Con líneas AB y CD que sin cruzarse (izquierda), resultando en una sección de un cono que une ambos nanotubos. Con líneas AB y CD que se cruzan (derecha), no siendo necesaria dicha sección cónica y los dos fragmentos se pueden unir directamente. Esto último ocurre en el caso en que los radios de los dos nanotubos sean similares.

3.8.1 Infraestructuras

Para conseguir definir unívocamente una unión de dos o más tubos formados por hexágonos, hay que localizar todos los defectos dentro de una estructura que los englobe, a la que llamaremos *infraestructura*. Ésta deberá contener toda la información necesaria para construir el resto de la estructura a partir de de ella, solamente añadiendo hexágonos. La notación tradicional de un nanotubo sencillo define exactamente toda la geometría y conectividad con sólo un par de números (los índices del nanotubo), pero una unión de dos nanotubos no queda bien definida sólo con los índices, puesto que el modo de unirlos no es único, y la obtención de la conectividad no es inmediata. Hace falta algo más para determinar la posición de todos los defectos sobre la superficie, la posición relativa entre ellos, marcada sobre la infraestructura. La infraestructura estará, pues, constituida por una sucesión de polígonos concatenados, de modo que automáticamente se pueda construir la estructura final. Por ejemplo, para un nanotubo perfecto, la infraestructura puede ser un anillo formado por hexágonos, o para un nanotubo con defectos topológicos, un anillo conteniendo pentágonos y heptágonos, que dan lugar a la heterounión. De igual modo, para tres nanotubos unidos, serían tres tiras de polígonos concatenados, conteniendo todos los defectos, tal y como se presenta en la **Figura 40**, donde las infraestructuras correspondientes a cada unión están proyectadas en un plano.

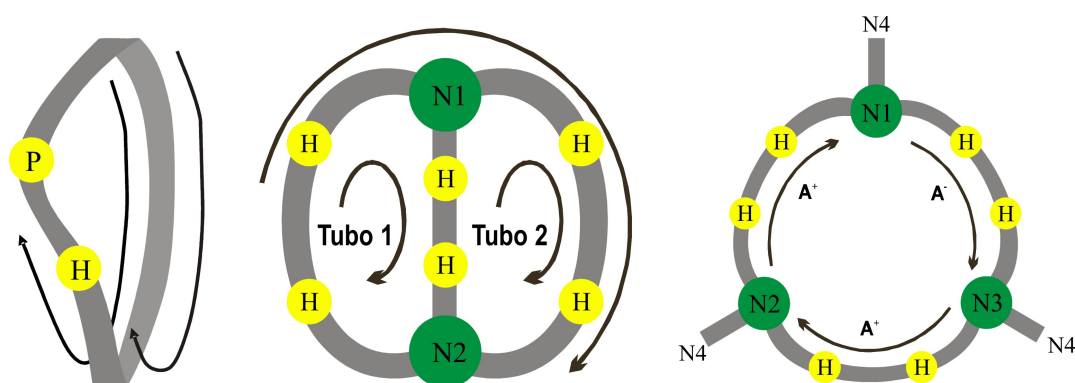


Figura 40: Infraestructuras de uniones de (a) dos nanotubos, (b) tres nanotubos y (c) cuatro nanotubos. Todas proyectadas en el plano. En **amarillo** se presentan los defectos, en **verde** los nodos y en **gris** las cintas.

Una vez construida la infraestructura que contiene los defectos, se genera el resto de la unión simplemente añadiendo hexágonos en los bordes de cada una de las cintas que forman la infraestructura. Cada borde generará una combinación de hexágonos diferente, pero siempre de modo que el encadenamiento sucesivo de bordes de cintas dé lugar a tubos.

3.8.2 Álgebra de cintas

Una vez que se han definido las cintas de polígonos, y cómo se combinan para crear la infraestructura, es necesario definir varias operaciones para poder utilizarlas convenientemente. Estamos interesados en conocer los índices de los nanotubos (formados sólo por hexágonos) que se generan junto a las cintas. Por ello, para cada cinta habrá que contar los hexágonos que se depositan en uno de los bordes de la cinta y los que se depositan en el otro.

3.8.2.1 Suma de cintas

Si queremos determinar los índices de un nanotubo situado inmediatamente por un lado (o por el opuesto) de un conjunto de cintas formando un círculo cerrado (infraestructura de una heterounión), debemos "sumar" las contribuciones de las cintas de algún modo. El principal problema surge al comprobar que los índices resultantes a uno y otro lado de la infraestructura son distintos, debido a las disclinaciones introducidas por los defectos, como hemos visto anteriormente. Debido a esto, los nanotubos que se conectan por cada lado de la infraestructura (en este caso la consecución de las dos cintas) serán distintos. Si se sigue un camino por encima del defecto mostrado en la **Figura 41** obtendremos la tira (8,2), mientras que si pasamos por debajo, los índices serán (3,6).

Para ver los índices resultantes, nos fijamos solamente en uno de los bordes. Si movemos paso a paso los vectores base desde el comienzo de la primera cinta hasta el final de la segunda, vemos su orientación cambia en función del camino escogido. Por ello la suma de los índices de ambas cintas puede dar resultados diferentes.

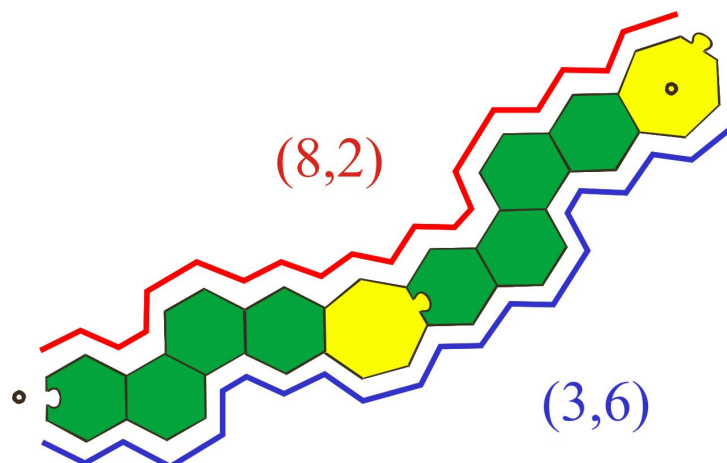


Figura 41: Ejemplo de cómo la suma de dos cintas produce dos resultados diferentes a uno u otro lado de las cintas concatenadas.

Para poder sumar dos cintas, habrá que hacer coincidir primero los vectores base de ambas: Es por eso que si la segunda cinta aparece girada respecto a la primera, habrá que rotarla (transformando sus índices), es decir, hay que calcular los índices respecto a otro conjunto de vectores base, girado. Esta operación *giro* se discute a continuación. En cualquier caso se puede generalizar la expresión para la suma de dos cintas como sigue:

$$(i_1, j_1) + O_T(i_2, j_2) \quad (47)$$

Donde T marca la orientación del conjunto de vectores base de la cinta 2 respecto de los de la cinta 1 (en unidades de $\pi/3$) y O_T es el operador de giro correspondiente. Recordemos que si entre ambas cintas hay un defecto topológico, el cambio de orientación T será diferente por uno u otro lado del defecto.

3.8.2.2 Giro

Como acabamos de comentar, en el caso frecuente de que las cintas que se vayan a sumar no tengan los orígenes con la misma orientación, es necesario convertir los índices de la segunda de las cintas al sistema de ejes de la primera. Esto se hace con un giro de los índices.

Sean dos conjuntos de base S y S', girado el segundo respecto del primero un ángulo de $\pi/3$ en el sentido de las agujas del reloj. Los índices de una cinta en

particular serán diferentes, dependiendo del conjunto base al que los estemos referenciando, y notaremos estos índices como (i_1, j_1) e (i'_2, j'_2) , respectivamente. A su vez los vectores base del sistema S' se expresarán en función del sistema S del siguiente modo:

$$\begin{aligned}\vec{a}'_1 &= \vec{a}_1 - \vec{a}_2 \\ \vec{a}'_2 &= \vec{a}_1\end{aligned}\quad (48)$$

de modo que el vector que une el origen y el fin de una tira cualquiera \vec{C} se puede expresar de dos modos, en función del conjunto de vectores base que usemos.

$$\begin{aligned}\vec{C} &= i'_1 \vec{a}'_1 + i'_2 \vec{a}'_2 = i'_1 (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + i'_2 \vec{a}_1 \\ \vec{C} &= i_1 \vec{a}_1 + i_2 \vec{a}_2\end{aligned}\quad (49)$$

e igualando término a término, se concluye que los índices expresados en el sistema de vectores base S son:

$$\begin{aligned}i_1 &= i'_1 + i'_2 \\ i_2 &= -i'_1\end{aligned}\quad (50)$$

este será el giro básico al que se notará como:

$$O_1(i'_2, j'_2) = (i_1, j_1) \quad (51)$$

Del mismo modo se puede calcular el giro contrario.

$$(i'_2, j'_2) + O_{-1}(i_1, j_1) \quad (52)$$

igualmente se puede generalizar el operador a un giro de $n \cdot \pi/3$, aplicándolo n veces,

$$O_n = O_1^n.$$

Las propiedades del operador giro, son sencillas de calcular:

1. Elemento neutro: $O_0 = 1$

2. Elemento inverso: $O_1^{-1} = O_{-1}$

3. Giro completo de $2\pi n$: $O_{m+6n} = O_m$

4. Giro de π : $O_3(i, j) = (-i, -j)$

3.8.2.3 Nodos

Finalmente hablaremos brevemente de otro tipo de elementos que intervienen en las infraestructuras complejas, como en las correspondientes a las uniones de tres o más nanotubos. Las denominamos nodos porque son elementos donde se unen tres o más cintas entre si. Se componen por un único anillo, al que se conectarán las cintas en alguno de los lados, y por lo tanto, entrarán en contacto con orientaciones diferentes. En la **Figura 43** se muestra el ejemplo más típico de nodo, aquel en el que los puntos de entrada de las tres cintas forman ángulos de 120° entre ellas.

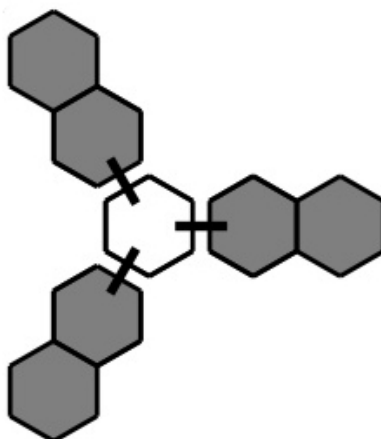
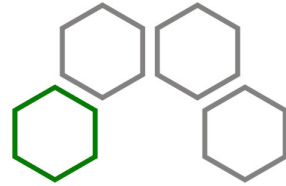


Figura 42: Diferentes orientaciones de entrada en un nodo, con posiciones 0, 2 y 4.

Dependiendo de las posiciones en las que entren las cintas, su influencia en la generación de los nanotubos adyacentes variará. Por ejemplo, para el cálculo de los índices de un nanotubo que se genere a través del nodo representado en la **Figura 42**, el nodo contribuye como una cinta de índices $(1,0)[1,1]$, es decir, hay que sumar un anillo y girar la cinta siguiente $\pi/3$.



4 DETALLES COMPUTACIONALES

4.1 GENERALIDADES

Para llevar a cabo las diferentes tareas necesarias para la consecución de los objetivos de la presente Tesis, se han utilizado diversos programas y herramientas informáticas, que se detallan a continuación.

Las coordenadas XYZ iniciales de todos los nanotubos estudiados en la presente memoria han sido generadas con el programa CoNTub v1.0.^{18,75}

Las optimizaciones y los cálculos de las energías de todos los sistemas se realizaron con los programas Gaussian03¹⁶⁶ y NWChem5.1.^{167, 168,169}

Estas optimizaciones geométricas se han llevado a cabo indistintamente sobre coordenadas cartesianas o matriz-z, según el caso, usando los criterios de optimización estándar de Gaussian03 y NWChem5.1. Cuando se encontraron problemas de convergencia se modificaron algunos parámetros como el *damping*.¹⁷⁰

¹⁶⁶ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, revision B.05; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT*, **2004**.

¹⁶⁷ High Performance Computational Chemistry Group, "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1" (2007), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.

¹⁶⁸ E. J. Bylaska, W. A. de Jong, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Apra, T. L. Windus, J. Hammond, P. Nichols, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, Q. Wu, T. Van Voorhis, A. A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendenning, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, and Z. Zhang, "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1" (2007), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.

¹⁶⁹ Kendall, R.A.; Apra, E.; Bernholdt, D.E.; Bylaska, E.J.; Dupuis, M.; Fann, G.I.; Harrison, R.J.; Ju, J.; Nichols, J.A.; Nieplocha, J.; Straatsma, T.P.; Windus, T.L.; Wong, A.T. *Comput. Phys. Commun.* **2000** *128*, 260.

¹⁷⁰ Con este parámetro se controla el porcentaje de la matriz de densidad del paso SCF previo que utilizamos en el paso actual, y aunque ralentiza el cálculo, evita fallos de convergencia. Concretamente se han tomado valores de 70%, cuando el valor por defecto es 0%.

4. Detalles computacionales

Los cálculos se han hecho con inclusión de la simetría, con objeto de reducir el número de átomos en la optimización, aunque en ocasiones se descartó la simetría para comprobar que los resultados fueran los mismos. Para algunas de las estructuras, se realizaron cálculos de frecuencias para caracterizar la naturaleza de mínimo en las superficies de energía potencial, no presentando ninguna frecuencia negativa.

Dentro de la teoría del funcional de la densidad se utilizó el funcional híbrido de tres parámetros B3LYP.^{141,142} Las funciones de base utilizadas fueron principalmente la base mínima STO-3G,¹⁷¹ y las bases doble-zeta 3-21G*¹⁷² y 6-31G*,¹⁷³ aunque en una etapa inicial se exploraron otras bases mínimas como las de *Huzinaga*,¹⁷⁴ MINI y MIDI, así como la STO-2G.¹⁷¹ Las funciones de base que no están incluidas en las librerías de Gaussian03 han sido obtenidas de la *Basis Set Exchange*.^{175,176,177}

Para el análisis de las geometrías, búsqueda de motivos geométricos y creación de las figuras e histogramas de enlace, se ha utilizado el programa TubeAnalyzer, cuyas características se detallan en la sección de Resultados y Discusión.

El programa TopMoD^{178,179} se han utilizado para el análisis ELF. Las graficas de ELF han sido elaboradas con el programa SciAn.¹⁸⁰

La programación de las diferentes herramientas de construcción, visualización y análisis fue llevada a cabo en lenguaje Java SDK 6.¹⁸¹

¹⁷¹ Hehre, W.J.; Stewart R.F.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.

¹⁷² Binkley, J.S.; Pople, J.A.; Hehre, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.

¹⁷³ Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.

¹⁷⁴ Huzinaga, S. (Ed.) Andzelm, J.; Klobukowski, M.; Radzio-Andzelm, E.; Sakai, Y.; Tatewaki, H. en "Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations": Elsevier, Amsterdam, **1984**.

¹⁷⁵ <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.

¹⁷⁶ Feller, D. *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 1571.

¹⁷⁷ Schuchardt, K.L., Didier, B.T., Elsethagen, T., Sun, L., Gurumoorthi, V., Chase, J., Li, J., Windus, T.L. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045.

¹⁷⁸ TopMoD Noury, S.; Kokridis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. París. **1999**.

¹⁷⁹ <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/silvi/topmod.html>.

¹⁸⁰ Pepcke, E.; Lyons, J. SciAn 1.2; SCRI, Florida State University, Tallahassee, FL, **1996**.

¹⁸¹ <http://www.oracle.com/us/technologies/java/index.html>.

4.1.1 Optimización del proceso de cálculo

En general, por motivos que se comentan más adelante, se ha escogido el nivel de teoría B3LYP/STO-3G como suficiente para discutir las geometrías de las estructuras objeto de la presente Tesis. Sin embargo, cuando el tamaño del sistema y el tiempo de cálculo lo permitían, se llevaron a cabo optimizaciones a nivel B3LYP/6-31G*. Con objeto de determinar la mejor manera de llegar a geometrías B3LYP/6-31G* en nanotubos de carbono, se realizó un estudio comparativo de distintos métodos y bases.

La optimización geométrica de una molécula es uno de los procesos más costosos computacionalmente, si se aborda con métodos mecanocuánticos. Una estrategia habitual para reducir el tiempo de cálculo consiste en hacer la optimización geométrica a partir de una geometría optimizada a un nivel de teoría inferior, de esa manera se facilita el proceso a los algoritmos de optimización del programa empleado. Para estructuras con más de 200 átomos, es fundamental hallar el procedimiento más eficiente para la obtención de la geometría, ya que el tiempo de cálculo necesario es considerable. Por tanto, con objeto de evaluar cuál es la mejor estrategia en la optimización, se realizó un estudio metodológico sobre el nanotubo (5,5) con 90 átomos. Con esto, se pretende evaluar la importancia de la geometría inicial en el tiempo total de cálculo de la optimización. Es decir, si es suficiente con partir de la geometría inicial que genera CoNTub o es preferible llevar a cabo un cálculo preliminar a nivel HF o B3LYP con una base mínima antes de abordar los cálculos finales con un conjunto de funciones base mayor.

Los métodos considerados son HF y B3LYP. Como bases mínimas iniciales estudiaremos las bases mínimas de *Huzinaga*, MINI y MIDI, así como las bases STO-2G y STO-3G. Como nivel intermedio consideraremos la base 3-21G* y una base con pseudopotenciales como la base de *Stuttgart*. El nivel final objetivo (el más costoso para estos sistemas) elegido es el B3LYP/6-31G*.

Partiendo de las geometrías generadas con CoNTub, las posibles rutas para optimización final se dividieron en 3 grupos, en función del número de etapas abordadas:

4. Detalles computacionales

- Cálculo directo
- Estrategia en dos pasos
- Estrategia en 3 pasos

En la **Figura 43** se presentan los resultados de modo lineal, donde el avance del proceso va de izquierda a derecha. Los tiempos indicados son los resultantes de cálculos llevados a cabo en las mismas condiciones computacionales, con el mismo tipo y número de procesadores y con el mismo uso de memoria.

C01					5,88					5,88
C02		0,73	HF/MINI					4,42		5,15
C03		1,21	HF/MIDI					5,78		6,99
C04		0,83	B3LYP/MINI					7,05		7,88
C05		2,06	B3LYP/MIDI					2,93		4,99
C06		0,73	HF/MINI	0,71	HF/3-21G			3,04		4,48
C07		1,21	HF/MIDI	0,34				3,04		4,59
C08		0,73	HF/MINI		0,87				2,45	4,05
C09		1,21	HF/MIDI		0,89		B3LYP/3-21G		4,61	6,71
C10		0,83	B3LYP/MINI		1,19				1,56	3,58
C11		2,06	B3LYP/MIDI		0,48				2,38	4,92
C12		0,08	HF/STO-2G					2,89		2,97
C13		0,18	HF/STO-3G					4,08		4,26
C14			0,48		HF/3-21G			3,04		3,52
C15			1,61		HF/Stutt			4,41		6,02
C16	CoNTub	0,24	B3LYP/STO-2G					4,03		4,27
C17		0,31	B3LYP/STO-3G					2,58		2,89
C18				0,9			B3LYP/3-21G		2,48	3,38
C19				1,84			B3LYP/Stutt		2,85	4,69
C20		0,08	HF/STO-2G	0,43	HF/3-21G			3,04		3,55
C21		0,18	HF/STO-3G	0,31				3,29		3,78
C22		0,24	B3LYP/STO-2G		0,74				2,91	3,89
C23		0,31	B3LYP/STO-3G		0,6				2,43	3,34
C24		0,08	HF/STO-2G		0,57				2,04	2,69
C25		0,18	HF/STO-3G		0,8		B3LYP/3-21G		2,53	3,51
C26			0,48		HF/3-21G	1,07			2,47	4,02
C27			1,61		HF/Stutt	1,13			2,41	5,15
C28		0,08	HF/STO-2G		1,89				4,41	6,38
C29		0,18	HF/STO-3G		2,14				4,35	6,67
C30			0,48		HF/3-21G	1,42			4,34	6,24
C31			1,61		HF/Stutt	0,31			2,93	4,85

Figura 43: Representación esquemática y comparativa de Tiempo de CPU / Procesador para las distintas estrategias de optimización consideradas.

La **Figura 44** muestra gráficamente el tiempo de cálculo por procesador para los 31 caminos considerados. Los colores nos dan una idea del porcentaje que suponen cada uno de los pasos en el tiempo total.

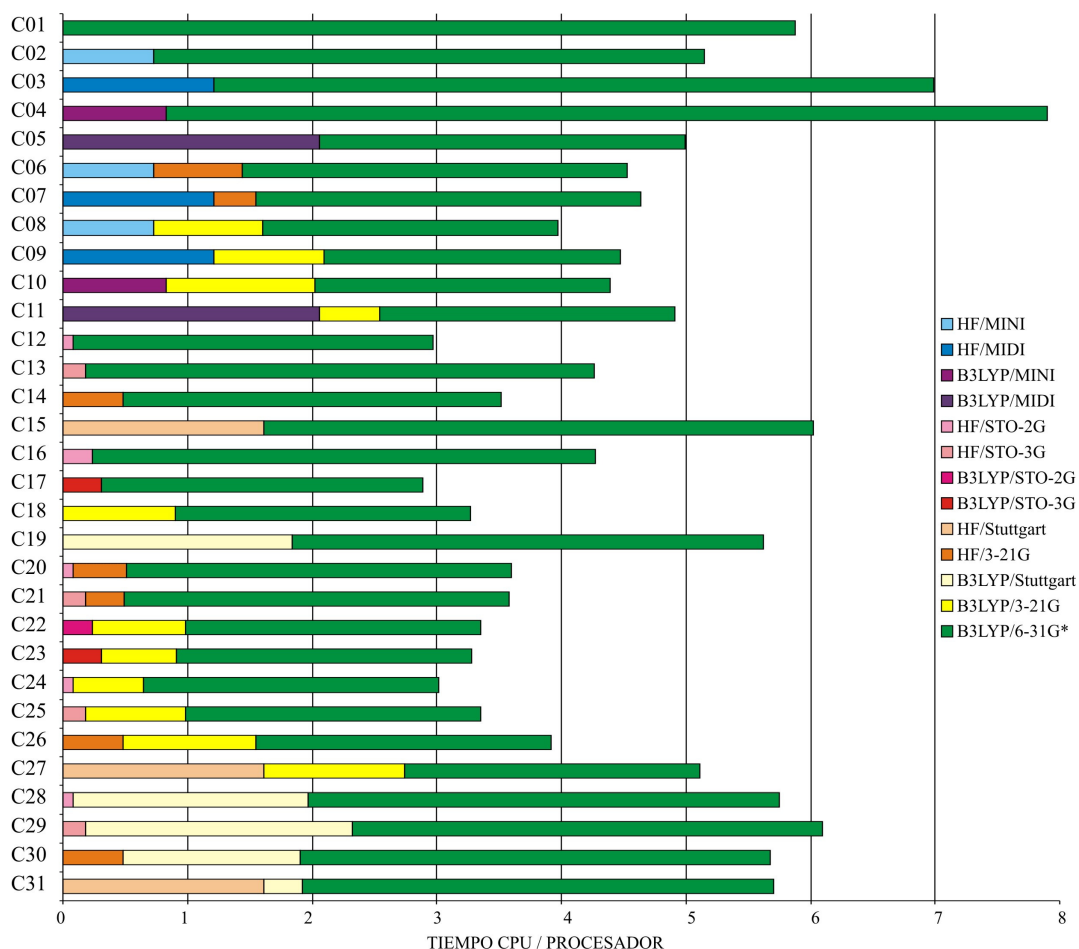


Figura 44: Gráfico comparativo de Tiempo de CPU / Procesador para los 31 caminos de cálculo considerados y visualización del porcentaje que supone cada uno de los pasos en el total. El camino C17 en dos pasos sería el más rápido si nuestro objetivo es un nivel de teoría B3LYP/6-31G*.

Tal y como se ve en la **Figura 44**, el paso directo desde CoNTub a B3LYP/6-31G* (Camino C01) no es lo más rápido, ya que el tiempo de CPU en la convergencia es de los más elevados en comparación con el resto de pasos B3LYP/6-31G*, indicando que el recorrido geométrico de la optimización es mucho mayor. De modo general, se observa que los cálculos con pseudopotenciales no aportan una mejora significativa en los tiempos de cálculo, algo esperable ya que no estamos trabajando con átomos pesados y no hay mucho ahorro en el número de electrones del núcleo considerado.

Los cálculos con bases mínimas de Huzinaga (MINI y MIDI) no proporcionan ventaja alguna, es más, en algunos casos es contraproducente, ya que el cálculo posterior se alarga, como p.ej. en el procedimiento C04, con lo que son métodos que

4. Detalles computacionales

descartamos directamente. Esto contrasta con el uso de las bases STO-2G y STO-3G, que, realizándose en un tiempo pequeño, sin embargo ofrecen unas geometrías bastante depuradas que reducen la optimización posterior. En el gráfico de la **Figura 45** se observa la misma tendencia tanto en cálculos B3LYP como en HF respecto al uso de las bases menores, tal y como se aprecia si comparamos las series C16-C17-C04-C05 (B3LYP) y C12-C13-C02-C03 (HF). En ambas series, el tiempo de cálculo sigue una tendencia creciente en el sentido STO-2G, STO-3G, MINI, MIDI. Esta misma tendencia ocurre también con ambos métodos al usar las bases 3-21G y la de *Stuttgart* con Pseudopotenciales (camino C18, C19, C14, C15). Esto pone de manifiesto que, en nuestro caso, la bondad de la base mínima utilizada es independiente del método de cálculo considerado, colocando al frente a las bases STO-2G y STO-3G.

Hay que resaltar también que en el paso de B3LYP/3-21G a B3LYP/6-31G* se emplean tiempos de CPU ligeramente diferentes según los distintos caminos, tal y como se puede apreciar en la **Figura 44**. Teóricamente, estos tiempos deberían ser iguales, ya que todas las geometrías de partida deberían ser la misma (resultado de una optimización B3LYP/3-21G). Sin embargo, son geometrías que proceden de un histórico de optimización distinto, y por tanto, las pequeñas diferencias en el tiempo pueden deberse a diferencias geométricas mínimas que cumplen ambas con los criterios de convergencia pero son suficientes para resultar en algún paso geométrico más en la optimización y alterando, por tanto, el tiempo de cálculo ligeramente. Este es un factor casi aleatorio de difícil control que puede tener resultados sorprendentes en algunas situaciones. Debido al tamaño de los nanotubos usados, unos ciclos de diferencia en la convergencia pueden suponer del orden de hasta 2 o 3 horas más por procesador, al tratarse de sistemas con un gran número de átomos.

El gráfico pone de manifiesto que los pasos iniciales tienen gran importancia a la hora de escoger un procedimiento u otro. HF/STO-2G es el método que da mejores resultados como paso inicial. Sin embargo, considerando la duración global del procedimiento escogido, existen tres que podemos considerar los más rápidos (C12, C17 y C24). Entre los tres se eligió la opción:

CoNTub - B3LYP/STO-3G - B3LYP/6-31G*, para aquellas ocasiones en las que necesitamos geometrías B3LYP/6-31G*. Las razones son dos:

En primer lugar, se trata de una opción en dos pasos, frente a CoNTub -> B3LYP/STO-2G -> B3LYP/3-21G -> B3LYP/6-31G* que implica tres pasos.

En segundo lugar, todos los cálculos son B3LYP, por lo que el primer paso a B3LYP/STO-3G ya nos permite sacar conclusiones respecto a los motivos geométricos, y es además la base estándar que hemos tomado en todos los cálculos, frente al camino CoNTub -> HF/STO-2G -> B3LYP/6-31G*, que además no incluye la correlación electrónica hasta el final.

4.1.2 Elección del nivel de teoría

Debido al tamaño de las estructuras a considerar es necesario encontrar un nivel de teoría que nos permita abordar el estudio en un tiempo razonable, pero que su vez ofrezca unos resultados lo suficientemente fiables.

Hemos comparado distintas funciones base: STO-3G, 3-21G* y 6-31G*, todas para B3LYP. Los resultados indican que las diferencias son significativas pero, a su vez, sistemáticas y proporcionales, por lo que los parámetros estadísticos que empleamos para evaluar los motivos geométricos presentes en nanotubos (RBD y MBL) pueden ser observados con STO-3G.

En la **Figura 45** se pueden observar las representaciones de RBD y el histograma obtenidas con el TubeAnalyzer para los distintos niveles de cálculo en el nanotubo (6,6) de 1.9 nm de longitud. Se ha representado también el cálculo a Mecánica Molecular, que pone de manifiesto el histograma que presenta un nanotubo considerado uniforme. Puede verse como 3-21G* y 6-31G* dan resultados muy parecidos, mientras que el histograma a STO-3G es algo diferente. Sin embargo, si miramos la representación de RBD, los motivos que aparecen son muy similares en todos los casos por lo que, siendo STO-3G una base más asequible desde el punto de vista computacional, la consideramos apropiada para la identificación de motivos.

4. Detalles computacionales

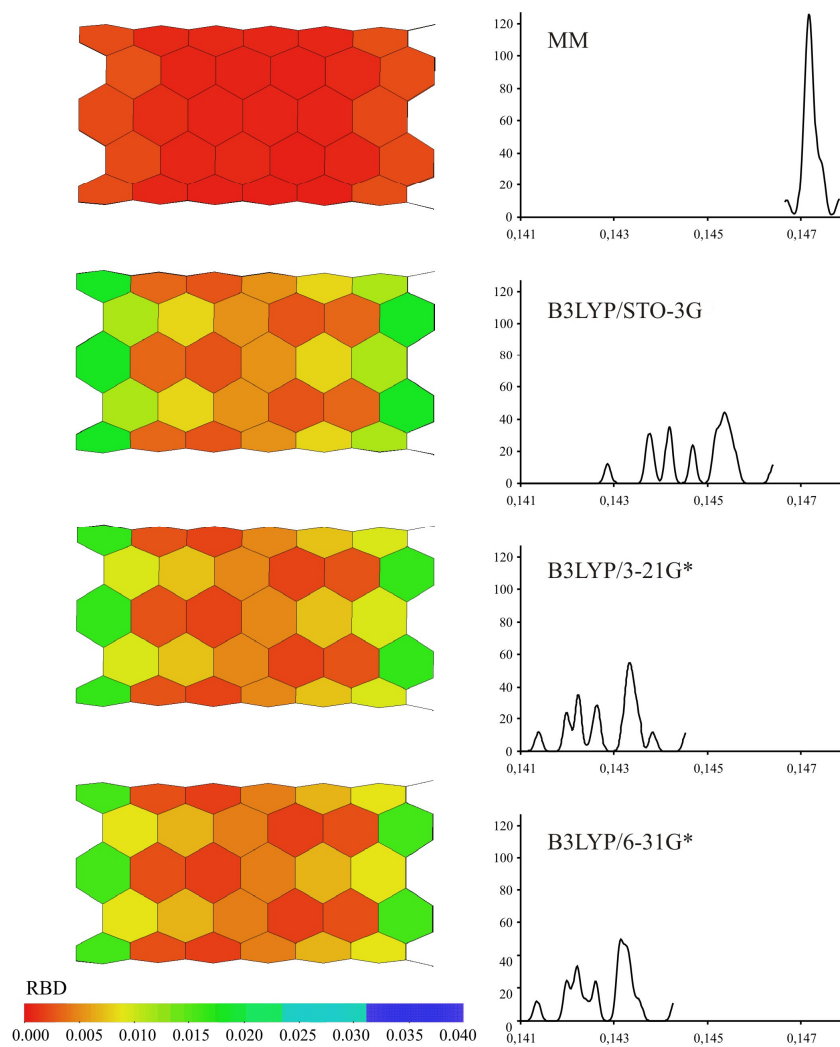
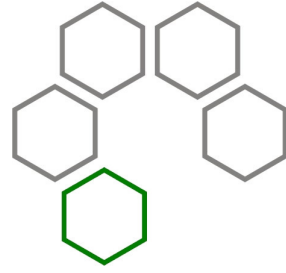


Figura 45: Representación del RBD (izquierda) e histograma (derecha) obtenidos con TubeAnalyzer, para un nanotubo (6,6) de 7 unidades calculado a distintos niveles de teoría.



5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ESTRUCTURA DEL CAPÍTULO

Como ya se ha adelantado, en este trabajo se pretende abordar una correcta modelización de los nanotubos de carbono, y ampliar los conocimientos en aspectos tales como su caracterización estructural detallada, cómo interactúan con otros sistemas, o la construcción de uniones basadas en nanotubos. Por ello, este capítulo de *Resultados y Discusión* se compone principalmente de tres secciones, dedicadas al análisis de la geometría de superficies gráficas y su acoplamiento con la estructura electrónica, al estudio de la interacción de los nanotubos con otros materiales, y a la construcción matemática de nanoestructuras basadas en nanotubos.

Debido a la diferente naturaleza de los contenidos a los que se dedica cada sección, se ha estimado oportuno iniciar cada sección con una compilación de los antecedentes específicos para cada área, que sitúen en el contexto adecuado las investigaciones llevadas a cabo, facilite la interpretación de los resultados descritos y ponga de manifiesto la motivación de los estudios realizados. Cada sección prosigue con una breve descripción del proceso de investigación y de los resultados más significativos, apoyándose en los artículos publicados como consecuencia de estas investigaciones, para un mayor detalle.

Las secciones que componen este capítulo son las siguientes:

- Análisis geométrico de superficies gráficas.
- Adhesión de nanopartículas metálicas a nanotubos de carbono (en inglés).
- Construcción de nanoestructuras complejas y análisis geométrico.

La primera sección (Análisis geométrico de superficies gráficas) aborda el estudio detallado de la estructura geométrica y electrónica de los nanotubos de carbono, con objeto de conocer cómo son los enlaces C-C a lo largo de la estructura y cómo se distribuyen, en consecuencia, los electrones. Esto es fundamental a la hora de establecer modelos precisos para el estudio teórico de nanoestructuras basadas en nanotubos. Además, se estudia la importancia de factores como la quiralidad, la

longitud y el grosor sobre la distribución geométrica y electrónica de estos sistemas, así como sus implicaciones en ciertas propiedades tales como su capacidad de funcionalización, su aromaticidad o su reactividad. Por otro lado, en esta sección se estudiará la presencia de defectos topológicos (pentágonos y heptágonos), no sólo como posibles fuentes de deformación geométrica global en la estructura sino también como el origen de irregularidades en las distancias de enlace y de desestabilización energética.

En la segunda sección (Adhesión de nanopartículas metálicas a nanotubos de carbono), se aborda la interacción entre nanotubos de carbono y nanopartículas, en concreto de platino. Como se comentará posteriormente, la combinación de las propiedades de las nanopartículas con las de los nanotubos, abre la puerta a numerosas aplicaciones. Así, conocer los fundamentos físico-químicos que rigen esta unión es crucial para poder predecir el comportamiento de estos sistemas compuestos. Este segundo punto se ha redactado en inglés, ya que corresponde a la investigación llevada a cabo durante una estancia de tres meses en la Universidad de Hamburgo, siendo esto un requisito para la obtención de la mención de “Doctor Europeo”.

La tercera sección (Construcción de nanoestructuras complejas y análisis geométrico) se dedica a la construcción de uniones complejas de nanotubos de carbono. Como veremos previamente en la sección dedicada al estudio geométrico y energético de defectos (Sección 5.2.4), la mayoría de las heterouniones con un solo par de defectos (pentágono–heptágono) están favorecidas energéticamente. Esto plantea la necesidad de elaborar modelos de uniones de dos o más nanotubos con el menor número de defectos posible. La construcción de uniones de dos nanotubos con un solo par de defectos pentágono–heptágono ya fue resuelta de forma unívoca con anterioridad para cualquier par de nanotubos mediante el desarrollo del álgebra de cintas, algo que fue posteriormente automatizado mediante su implementación en el programa CoNTub v1.0. Así, CoNTub v1.0, facilita la construcción de nanotubos sencillos y heterouniones, cualquiera que sean sus índices, siempre con el menor número de defectos posible, un par pentágono-heptágono, en todos los casos.

En esta tercera sección, se describe el trabajo realizado durante esta Tesis, como contribución al desarrollo de los algoritmos necesarios para la construcción de uniones de tres nanotubos. Esta ampliación se basa también en el álgebra de cintas, y se ha implementado en CoNTub v2.0. Así, esta nueva versión de CoNTub, CoNTub 2.0, es capaz de generar nanotubos sencillos, heterouniones y uniones de tres nanotubos, es decir, un compendio de suficientes elementos para el diseño teórico de nanocircuitos basados exclusivamente en nanotubos de carbono. Como complemento a esta sección, y para facilitar un correcto análisis de los resultados obtenidos en la sección dedicada al análisis geométrico detallado (Sección 5.2), se ha desarrollado el programa TubeAnalyzer, una herramienta gráfica de análisis geométrico de estructuras y visualización de resultados de NICS.

5.2 ANÁLISIS GEOMÉTRICO DE SUPERFICIES GRAFÍTICAS

5.2.1 Motivación y antecedentes particulares

Generalmente, los nanotubos de carbono suelen considerarse uniformes desde el punto de vista estructural, como si de estructuras ideales de grafito se tratase. En el grafito, todas las posiciones atómicas son equivalentes, lo que hace todas las distancias C–C idénticas. Por analogía, se asume que los nanotubos de carbono también poseen una única distancia de enlace a lo largo de su estructura.^{4,5,6,7,8,182} La ausencia de datos experimentales con una resolución suficiente, que permita apreciar las diferencias en la distancias de enlace C-C, ha contribuido a la permanencia de esta idea. Sin embargo, esto no impide su estudio teórico mediante la modelización molecular. La modelización molecular se presenta así como una alternativa válida, que permite discutir teóricamente efectos que no pueden ser apreciados, aún, con el experimento, y "observar" así en detalle las posibles diferencias en las distancias de enlace C–C a lo largo de la estructura de los nanotubos.

¹⁸² Kanamitsu, K.; Saito, S. *J. Phys. Soc. Jap.* **2002** *71*, 483.

5. Resultados y discusión

Efectivamente, dentro del marco teórico, existen estudios sobre nanotubos finitos de tipo *silla*, que apuntan hacia una no uniformidad de las distancias de enlace^{183,184,185} y la existencia de lo que llamaremos "motivos geométricos"¹⁸⁶ a lo largo de la estructura.

La importancia de tener en cuenta esta no uniformidad surge de la estrecha relación que puede existir entre el ordenamiento geométrico y electrónico, de manera que esto podría condicionar las propiedades físicas y químicas de estas moléculas. Esta relación entre estructura geométrica y electrónica se manifiesta en el hecho de que existe una correlación entre los motivos geométricos, y los valores de algunos parámetros de medida de la aromaticidad como los NICS,^{187,188} y aunque existen algunos trabajos que ponen de manifiesto esta relación^{189,190,191} son necesarios más estudios que aborden este problema en profundidad, y en nanotubos lo suficientemente largos (dentro de las posibilidades computacionales), que permitan elucubrar sobre qué ocurre en nanotubos próximos a los reales.

Además, las razones por las que existen estas diferencias en las distancias de enlace en los cálculos que realizamos sobre fragmentos finitos de nanotubos parecen no estar aún claras. El hecho de que los cálculos realizados sobre modelos infinitos, con el uso de condiciones periódicas de contorno (*Periodic Boundary Conditions*, PBC), no hayan mostrado resultados similares apunta a que la condición de finitud de los nanotubos sea el principal factor en la existencia de los motivos geométricos. Este hecho apunta a su vez a dos posibles causas, por un lado lo que conocemos como efectos de borde, es decir, son las características del borde quienes condicionan los motivos. Por otro lado, podría ser el confinamiento electrónico en una estructura finita, como si de una partícula en una caja de potencial se tratase, el responsable de que los electrones se ordenen de una

¹⁸³ Yumura, T.; Hirahara, K.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004** 386, 38.

¹⁸⁴ Yumura, T.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *J. Phys. Chem. B* **2004** 108, 11426.

¹⁸⁵ Yumura, T.; Nokazi, D.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005** 127, 11769.

¹⁸⁶ Matsuo, Y.; Tahara, K.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2003** 5, 3181.

¹⁸⁷ Schleyer, P. vR.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. vE. *J. Am. Chem. Soc.* **1996** 118, 6317.

¹⁸⁸ Moran, D.; Stahl, F.; Bettinger, H.F.; Schaefer H.F.; Schleyer, P. vR. *J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125, 6746.

¹⁸⁹ Kane, C.L.; Mele, E.J. *Phys. Rev. Lett.* **1997** 78, 1932.

¹⁹⁰ Kane, C.L.; Mele, E.J. *Phys. Rev. B* **1999** 59, r12759.

¹⁹¹ Ormsby, J.L.; King, B.T. *J. Org. Chem.* **2004** 69, 4287.

determinada manera y condicionen así la geometría. Este ordenamiento puede estudiarse de acuerdo a la Teoría de Sextetos Aromáticos de Clar, como veremos.

No obstante, hay que señalar, que estos resultados no descartan, en absoluto, el uso de cálculos PBC en la modelización de los nanotubos, si bien, sugieren un replanteamiento a la hora de escoger la celda unidad, de manera que no caigamos en una excesiva simplificación de su geometría, algo que ha sido ya sugerido por autores como Baldoni.¹⁹² No obstante, también es cierto, que este tipo de afirmaciones necesitan aún más investigaciones, sobretodo para corroborar si este tipo de modelos podrían tener influencia en características no moleculares como la estructura de bandas o el diagrama de densidad de estados, si bien el estudio de esto último no es objeto de la presente memoria.

5.2.1.1 De modelos infinitos a modelos basados en fragmentos finitos

Existe una evolución clara que va del uso de modelos periódicos y simplistas a otros más detallados y basados en fragmentos finitos. El uso de una u otra aproximación no es, ni mucho menos, excluyente y los resultados aportados por unos y otros modelos pueden, y deben, ser complementarios.

En primer lugar, comentaremos brevemente los estudios llevados a cabo con modelos infinitos mediante el uso de PBC.

Si los nanotubos se consideran infinitos, sus enlaces se distinguen únicamente por su orientación respecto al eje longitudinal del nanotubo. Esta diferenciación surge de la rotura de la simetría que se produce en una red hexagonal de grafito cuando es enrollada en un cilindro. En el caso de los nanotubos de mayor simetría, como son los de tipo *silla* y los *zig-zag*, esta situación nos lleva a distinguir únicamente dos tipos de enlaces C-C diferentes. Véase, como ejemplo, los trabajos de Guanyu *et al.*¹⁹³ donde calculan las geometrías de nanotubos *silla* y *zig-zag* con métodos DFT usando PBC. Estos autores encontraron una diferenciación de enlaces a lo largo de la estructura, que presenta una cierta periodicidad, a medida que el diámetro del

¹⁹² Baldoni, M.; Sgamellotti, A.; Mercuri F. *Org. Lett.* **2007** *9*, 4267.

¹⁹³ Guanyu S.; Kürti J.; Kertesz M.; Baughman R.H. *J. Phys. Chem. B* **2003** *107*, 6924.

nanotubo crece. Ésto fue encontrado también por Saito y Kanamitsu, quienes mediante cálculos *tight-binding* muestran como se distribuyen estos dos enlaces C-C diferentes en los nanotubos infinitos. De acuerdo a sus resultados, los nanotubos *zig-zag* se caracterizan por cadenas de polietileno *trans* que rodean el nanotubo, conectadas a través de enlaces más cortos.^{182,194} Mientras que en el caso de los nanotubos *silla* encontramos que estas cadenas de polietileno *trans* se extienden a lo largo de la longitud del nanotubo unidas entre si por enlaces más largos. (Véase **Figura 46**)¹⁹⁵

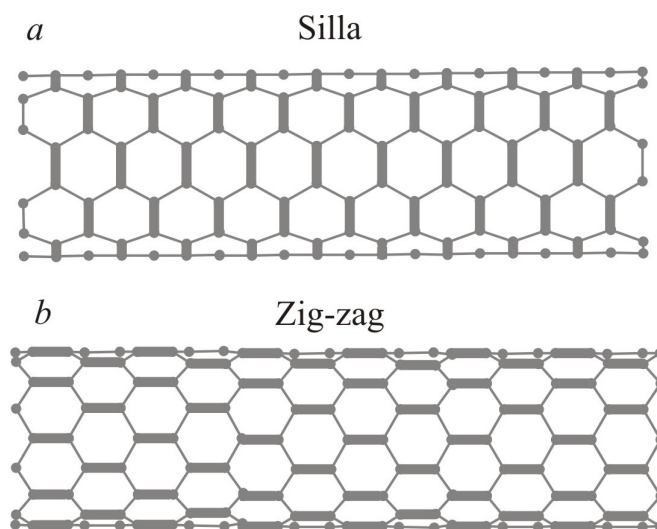


Figura 46: Esquemas de distribución de distancias de enlace, procedentes de cálculos PBC en nanotubos *silla* y *zig-zag*. Los nanotubos *zig-zag* se caracterizan por cadenas de polietileno *trans* que rodean el nanotubo conectadas a través de enlaces más cortos. En los nanotubos *silla* encontramos cadenas de polietileno *trans* que se extienden a lo largo de la longitud del tubo unidas entre si por enlaces más largos.

Sin embargo, a la rotura de la simetría que ocasiona el enrollamiento en un cilindro, debemos añadir un segundo factor que se obvia en los cálculos periódicos, y es la existencia de bordes asociada a la finitud de los nanotubos. Este hecho hace que las posiciones atómicas no sean equivalentes (por su proximidad o no al borde) y consecuentemente las distancias de enlace distintas.

Dentro de este marco, Galano da un paso más, desarrollando un estudio sistemático, mediante fragmentos finitos, sobre el comportamiento de esta

¹⁹⁴ Gülseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. *Phys. Rev. B* **2002** 65, 153405.

¹⁹⁵ Sánchez-Portal, D.; Artacho, E.; Soler, J. M.; Rubio, A.; Ordejón, P. *Phys. Rev. B* **1999** 59, 12678.

periodicidad.¹⁹⁶ Galano, calcula diferentes fragmentos de nanotubos silla de hasta 3 nm de longitud, analizando algunas de las propiedades moleculares del estado fundamental, como los potenciales de ionización, la afinidad electrónica, la dureza y la electronegatividad, y describiendo la periodicidad de estas propiedades con la longitud. Sin embargo, aunque emplea un modelo basado en fragmentos finitos, considera únicamente dos tipos diferentes de enlace, extrapolando por tanto consideraciones de modelos infinitos a modelos finitos. Esta extrapolación se hace sin tener en cuenta que la equivalencia de enlaces puede no ser trasladable a fragmentos finitos, dado que estamos condicionando el resultado y obviando el papel que los bordes juegan en la geometría. Aún cuando nuestro modelo no es periódico, esta sesgado por consideraciones provenientes de modelos periódicos.

Se llega así, por tanto, a la necesidad de modelos finitos, sin extrapolación alguna proveniente de condiciones periódicas. En este sentido, tal y como hemos comentado anteriormente de forma breve, numerosos estudios basados en este tipo de modelos finitos y usando cálculos *ab initio* y DFT, han puesto de manifiesto las diferencias existentes respecto a los modelos infinitos.^{183,184,185,186,197}

Como ejemplo, en la **Figura 47**, se representan los patrones obtenidos por Iijima en sus trabajos precedentes, en los que señala con distinto grosor y notación las distintas distancias de enlace observadas. Un resultado de este tipo, plantea numerosas preguntas sobre la correcta modelización de los nanotubos. Por otro lado, y desde el punto de vista técnico, puede apreciarse cómo, sin una herramienta de visualización apropiada, el análisis de los posibles patrones existentes se hace realmente difícil.

Es necesario resaltar aquí, que la trascendencia de sugerir una posible no uniformidad geométrica de los nanotubos reside en que estas diferencias geométricas tienen consecuencias electrónicas,^{4,198} de ahí la importancia de escoger un modelo que represente correctamente la estructura.

¹⁹⁶ Galano, A. *Chem. Phys.* **2006** 327, 159.

¹⁹⁷ Matsuo, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008** 81, 320.

¹⁹⁸ Hod, O.; Peralta, J.E.; Scuseria, G.E. *arXiv:physics/0609091v1* [physics.chem-ph].

5. Resultados y discusión

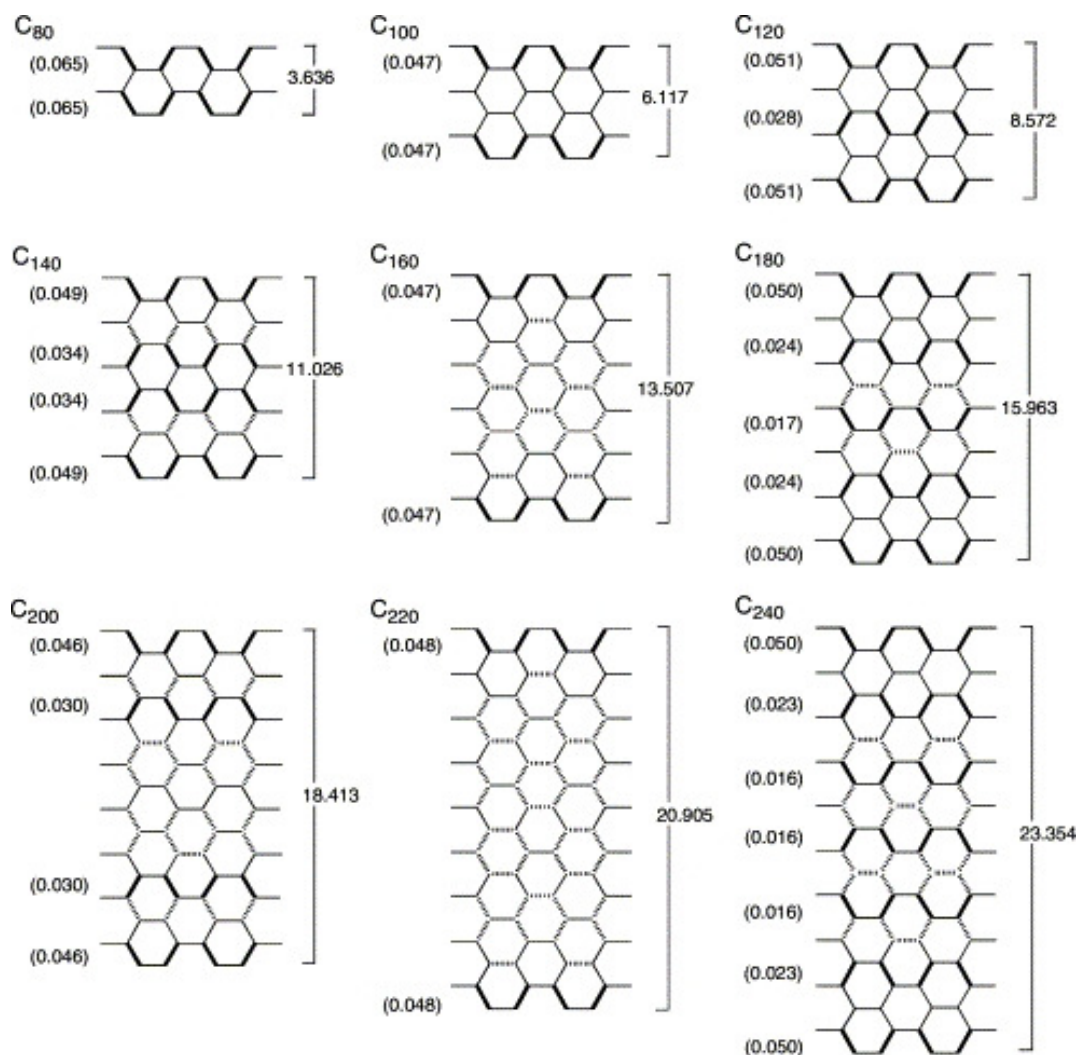


Figura 47: Patrones de alternancia de enlace en nanotubos finitos tipo *silla*. Las líneas en negra representan longitudes de enlace < 1.42 Å, las punteadas en el rango $1.42-1.43$ Å, y las finas > 1.43 Å.¹⁸³

Además, aunque algunas de estas diferencias entre modelos finitos e infinitos disminuyen de manera progresiva a medida que crece la longitud del nanotubo,¹⁹⁸ otras, como las geométricas, no se ha demostrado que se atenúen de manera similar. No obstante, parece razonable asumir que una vez que el nanotubo es lo suficientemente largo, los modelos finitos y los infinitos deberían converger, aunque, como decimos, es totalmente desconocido a qué longitudes de nanotubo ocurrirá esto, si ocurre.

En cualquier caso, centrándonos ya en modelos finitos, los estudios llevados a cabo por Iijima *et al.*^{183,184,185} ponen claramente de manifiesto la presencia de patrones de

alternancia de enlace en nanotubos de tipo *silla*, que parecen variar a media que incrementamos la longitud del nanotubo.

En el mismo sentido, Nakamura *et al.*¹⁸⁶ también observaron estos patrones, su periodicidad y su dependencia con la longitud. Esto llevó a estos autores a clasificar los fragmentos de nanotubos *silla* en estructuras de Clar, Kekulé e "incompletas de Clar". Según Nakamura, considerar cada enlace en la estructura sin extrapolación alguna procedente de sistemas infinitos es necesario para conocer la estructura geométrica interna de los nanotubos de carbono.

Una aproximación algo diferente pero en el mismo sentido, fue propuesta por Ormsby y King,¹⁹¹ usando la Teoría de Sextetos Aromáticos de Clar. Estos autores correlacionan la estructura geométrica de ciertos nanotubos con sus propiedades magnéticas y con su comportamiento metálico o semiconductor. El modelo de sextetos de Clar, es de utilidad para representar el enlace y generar categorías estructurales que se corresponden con las clasificaciones electrónicas de nanotubos metálicos y semiconductores. Sin embargo, no parece existir un estudio generalizado y sistematizado aplicable a todos y cada uno de los tipos de nanotubos.

Dentro de la teoría de los Sextetos de Clar, y en línea con las ideas propuestas por Nakamura, un interesante estudio ha sido llevado a cabo recientemente por Baldoni *et al.*,¹⁹² caracterizando las propiedades electrónicas de nanotubos finitos y láminas de grafeno.¹⁹⁹ Baldoni analiza la convergencia hacia la uniformidad de las energías HOMO y LUMO, así como el salto energético HOMO-LUMO. Como conclusión sugieren un modelo de nanotubos basado en sistemas finitos, cuya longitud se escogería de acuerdo a la Teoría de Sextetos Aromáticos de Clar. Lo que ellos llaman FLCC (*Finite-length models of CNTs based on Clar sextet theory*).

5.2.1.2 Defectos en nanotubos de carbono

En el punto anterior, acabamos de repasar los antecedentes referentes a los efectos de borde en nanotubos finitos y el ordenamiento electrónico. Sin embargo, los efectos de borde o el confinamiento en una estructura finita, parecen no ser los

¹⁹⁹ Baldoni, M.; Sgamellotti, A.; Mercuri F. *Chem. Phys. Lett.* **2008** 464, 202

5. Resultados y discusión

únicos elementos generadores de motivos geométricos en nanotubos. Así, los defectos topológicos (pentágonos y heptágonos) podrían contribuir también a la existencia de distintas distancias de enlace a lo largo del nanotubo, además de ser los causantes de deformaciones geométricas a mayor escala (ej. codos de Dunlap) y de la consecuente desestabilización energética de la estructura.

En general, en referencia a los defectos en los nanotubos de carbono, debemos recalcar que los nanotubos no son tan perfectos como se pensó en un principio, tal y como evidencian numerosas observaciones experimentales,^{27,28} y que por el contrario presenta distintos tipos de defectos en su estructura. Dentro de estos distintos tipos de defectos presentes, nosotros nos centraremos en los defectos topológicos.^{30,31}

Recordando lo que introdujimos tanto en la introducción de esta memoria como al hablar del álgebra de cintas, cuando un defecto topológico aparece en un nanotubo, crea una alteración estructural que generalmente tiene como consecuencia la aparición de un nuevo nanotubo con índices diferentes, que surge de la región donde están los defectos. La introducción de defectos implica, por tanto, no sólo cambios de diámetro sino también de quiralidad,^{33,34} dependiendo de la orientación y distribución de estos defectos.

Como consecuencia, una estructura formada por un único par de defectos puede interpretarse como dos nanotubos diferentes unidos por la región defectuosa, esto es lo que se conoce como heterounión.³⁵ Como ya se ha comentado, la peculiaridad de este tipo de estructuras reside en su posible aplicación como diodos, es decir, dispositivos electrónicos en los que la corriente circula en un sentido pero no en el contrario. Esta particularidad hace a las heterouniones de nanotubos potencialmente útiles para el diseño de circuitos a escala nanoscópica.³⁸

Desde el descubrimiento de los nanotubos, se han llevado a cabo numerosos trabajos sobre la presencia de defectos pentágono – heptágono (5/7).^{200,201,202}

²⁰⁰ Charlier, J.-C.; Ebbesen, T.W.; Lambin Ph. *Phys. Rev. B* **1996** 53, 11108.

²⁰¹ Garau, C.; Frontera A.; Quiñonero, D.; Costa, A.; Ballester, P.; Deyá, P.M. *Chem. Phys.* **2004** 303, 265.

²⁰² Fa, W.; Yang, X.; Chen, J.; Dong J. *Phys. Lett. A* **2004** 323, 122.

En uno de sus trabajos, Charlier *et al.*²⁰⁰ estudian la estructura y las propiedades electrónicas de 6 uniones diferentes de nanotubos, compuesta cada una de ellas por un nanotubo (12,0) unido respectivamente a (11,0), (10,0) y (9,0), usando uno, dos y tres pares de defectos 5/7. Sobre estas uniones estudian las consecuencias de las distintas distribuciones de defectos a lo largo del eje y alrededor de la circunferencia del nanotubo.

En todos los casos, encuentran que la situación más estable es aquella en la que los defectos se encuentran distribuidos de forma alineada con el eje del nanotubo. En su trabajo, ponen de manifiesto que la distancia media de enlace en pentágonos y heptágonos es ligeramente mayor que la presente en hexágonos. Además el pentágono tiene una forma plana dentro de la estructura cilíndrica, mientras que el heptágono tiene una configuración de bote.

En un estudio similar, Garau *et al.*²⁰¹ analizan las características energéticas de las posibles uniones entre nanotubos (8,0) y (6,0), mediante el uso de ecuaciones isodésmicas. Estos autores caracterizan las 4 posibles uniones entre estos dos nanotubos usando dos pares de defectos 5/7 o un solo par pentágono-hexágono-heptágono (5/6/7, aquel en el que un hexágono separa los dos anillos defectuosos). De nuevo, como en el trabajo de Charlier, la combinación 5/6/7 es la más estable.

Por tanto, ambos estudios ponen de manifiesto, que los defectos 5/6/7 dan como resultado una heterounión más estable, siempre que la otra opción para conseguir una unión similar, requiera más de un par 5/7. En el caso particular de estudiado por estos autores no es posible una unión con un solo par 5/7, de ahí recurrir al 5/6/7.

Por otro lado, dentro del estudio de los defectos en nanotubos, un caso especial de defecto topológico 5/7 es el conocido como *Stone-Wales* (SW), en honor a sus descubridores.⁴³

La estructura SW es una de las más abundantes en nanotubos de carbono, de hecho, se piensa que alrededor del 2–5 % de los átomos de carbono presentes en nanotubos están implicados en lugares defectuosos de tipo SW.⁴⁴

Desde el punto de vista teórico, como se comentó en la introducción de esta memoria, un defecto SW se genera como consecuencia de rotar 90° un enlace C–C en una red hexagonal resultando en una pareja pentágono–heptágono (Recordar **Figura 13**). El tipo de defecto SW generado se ha estudiado en numerosas ocasiones^{203,204,205,206,207,208} y se ha observado que altera la reactividad química local de la estructura.²⁰⁴

5.2.1.3 Necesidad de modelos en detalle

Por tanto, todo lo descrito hasta ahora conduce a dos ideas principales:

- Relación entre estructura geométrica y propiedades electrónicas.
- Importancia que la condición de finitud y la existencia de bordes, tiene en la geometría del tubo.

Surge por tanto, la necesidad de discernir entre nanotubos infinitos y nanotubos finitos a la hora de abordar la modelización de estas estructuras. Además, en el estudio de los nanotubos finitos queda por precisar el papel que juegan los bordes en la estructura del nanotubo, aquellas propiedades que están relacionadas con su estructura geométrica, y cómo es esta relación.

De acuerdo a los trabajos comentados hasta aquí, la uniformidad de enlace propuesta por los modelos infinitos de PBC, parece no ser aplicable para obtener una descripción detallada de la geometría de los nanotubos. Así, de acuerdo con las recomendaciones de los trabajos precedentes, y apoyados en nuestros propios resultados, son necesarios modelos finitos que consideren todos los enlaces que componen la estructura de manera individual, sin extrapolación de los modelos PBC desarrollados hasta la fecha.

Además, dado que aún no han sido explicadas las razones por las que estas características geométricas se dan fundamentalmente en nanotubos de tipo *silla*, ni

²⁰³ Zhou, L.G.; San-Qiang Shi *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1222.

²⁰⁴ Lu, X.; Chen, Z.; Schleyer, P.vR. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 20.

²⁰⁵ Pan, B.C.; Yang, W.S.; Yang, J. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 12652.

²⁰⁶ Ding, F. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 245409.

²⁰⁷ Zhou, T.; Yang, L.; Wu, J.; Duan, W.; Gu, B.L. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 193407.

²⁰⁸ Dinadayalane, T.C.; Leszczynski J. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 86.

la causa de la aparición de esta alternancia de enlace, ni la aparición de la periodicidad, es necesario seguir en la búsqueda de un modelo que describa la influencia que los distintos tipos de bordes, y la longitud del nanotubo, ejercen en la estructura geométrica de los nanotubos finitos y que además relacione estas características geométricas con sus propiedades electrónicas.

Dado que los trabajos reportados en la literatura se limitan únicamente al estudio de algunos tipos de nanotubos, concretamente, nanotubos tipo *silla* de índices (5,5) y (6,6) y *zig-zag* como el (9,0), con longitudes relativamente cortas, en este bloque llevaremos a cabo cálculos de fragmentos de nanotubos de hasta 10 nm de longitud (1020 átomos). Además, para analizar el efecto de la curvatura, calcularemos fragmentos de hasta 2 nm de diámetro. Adicionalmente, analizaremos el papel que juega la quiralidad en la existencia de motivos, caracterizando todo el rango de quiralidades posible.

Por otro lado, como hemos comentado, la existencia de defectos en nanotubos, lejos de ser una desventaja, abre una nueva puerta al diseño de nanocircuitos. Se hace, por tanto, necesaria una herramienta que permita la construcción de modelos basados en uniones de nanotubos, a través de la presencia de defectos, para facilitar la posterior modelización. Además, en lo que concierne a la no uniformidad geométrica de los nanotubos, los defectos podrían comportarse, al igual que los bordes, en elementos "generadores" de motivos, por lo que influirían en la estabilidad energética de la estructura.

Sin embargo, el análisis de los resultados obtenidos, sin una herramienta adecuada de visualización, dificulta sobremedida la extracción de conclusiones, tal y como se aprecia en las figuras presentes en los trabajos de lijima, antes comentados. Debido a ello, dentro del presente trabajo, también se ha contribuido al desarrollo de una herramienta informática de análisis gráfico de estructuras geométricas de nanotubos, tal y como se discutirá en el bloque 3 de esta sección.

Resumiendo, en esta búsqueda del origen de los patrones de alternancia de enlace aparecen tres factores principales como "generadores" de motivos:

- Efectos de borde.

- Defectos topológicos.
- Ordenamiento electrónico de acuerdo a estructuras de sextetos de Clar.

La influencia de estos factores, en detalle, es lo que abordaremos en la primera sección y en los artículos correspondientes.

Además en las siguientes secciones estudiaremos la interacción de los nanotubos con nanopartículas y por último propondremos una herramienta para construcción de uniones complejas.

5.2.2 Aparición de motivos geométricos en nanotubos de carbono

De acuerdo con los trabajos precedentes sobre nanotubos *silla*, que ponen de manifiesto la existencia de distintas distancias de enlace, cuyos patrones característicos se repiten de forma periódica a medida que crece la longitud del nanotubo, era necesario confirmar estos resultados en nanotubos de mayor longitud. Esta necesidad nos motivó para llevar a cabo los cálculos que se comentan brevemente a continuación y que originaron el **Artículo 1**.

El primer paso para llevar a cabo un estudio de este tipo era encontrar un nivel de teoría óptimo que permitiese reproducir los resultados anteriores y sacar conclusiones de los modelos a realizar, con los recursos computacionales de los que disponemos y en un tiempo razonable.

Así, los factores principales que consideramos en este estudio metodológico previo, fueron tres:

- El uso de pseudopotenciales.
- El número de funciones base.
- La inclusión de correlación electrónica.

El uso de pseudopotenciales estaría justificado si permitiese reducir notablemente el tiempo de cálculo y los resultados fuesen equiparables a los obtenidos sin

pseudopotenciales. Para considerar esta posibilidad, como base con pseudopotenciales, usamos la de *Stuttgart* RLC ECP para el carbono, en comparación con las funciones base STO-3G, 3-21G y 6-31G*, que ya se han comentado en la sección de metodología.

Como métodos “con” y “sin” correlación electrónica, comparamos B3LYP y HF, respectivamente, dado que B3LYP es una metodología ampliamente validada. Los cálculos MP2 fueron descartados por su alto coste computacional.

Tabla 1: Tiempo de cálculo necesario para la optimización geométrica de (6,6) de 6 unidades de longitud y el ajuste de la geometría obtenida con respecto a la misma geometría optimizada con B3LYP/6-31G*.

Nivel de Teoría	Tiempo (h/CPU)	Ajuste RMS
HF/STO-3G pse ^a	2,3	0,0561
HF/STO-3G	1,5	0,0540
HF/3-21G pse ^a	15,3	0,0456
HF/3-21G	16,1	0,0443
HF/6-31G* pse ^a	18,2	0,0273
HF/6-31G*	19,5	0,0221
B3LYP/STO-3G pse ^a	2,3	0,0381
B3LYP/STO-3G	1,5	0,0370
B3LYP/3-21G pse ^a	4,6	0,0126
B3LYP/3-21G	5,6	0,0122
B3LYP/6-31G* pse ^a	6,2	0,0003
B3LYP/6-31G*	6,9	-

a: *Stuttgart* RLC ECP para el carbono y la base correspondiente para el hidrógeno

En los resultados de la **Tabla 1**, puede apreciarse como el RMS Fit disminuye a medida que aumentamos el nivel de teoría, algo totalmente esperable. Por otro lado, los resultados B3LYP, tienen tiempos mucho menores, algo deseable, sobre todo al tratarse de moléculas de gran tamaño como los nanotubos.

La **Tabla 1** representa los distintos cálculos llevados a cabo y el ajuste de mínimos cuadrados (RMS Fit) respecto a la geometría B3LYP/6-31G*, que se tomó como valor de referencia al tratarse del nivel de teoría, de los empleados, más completo en todos los aspectos.

5. Resultados y discusión

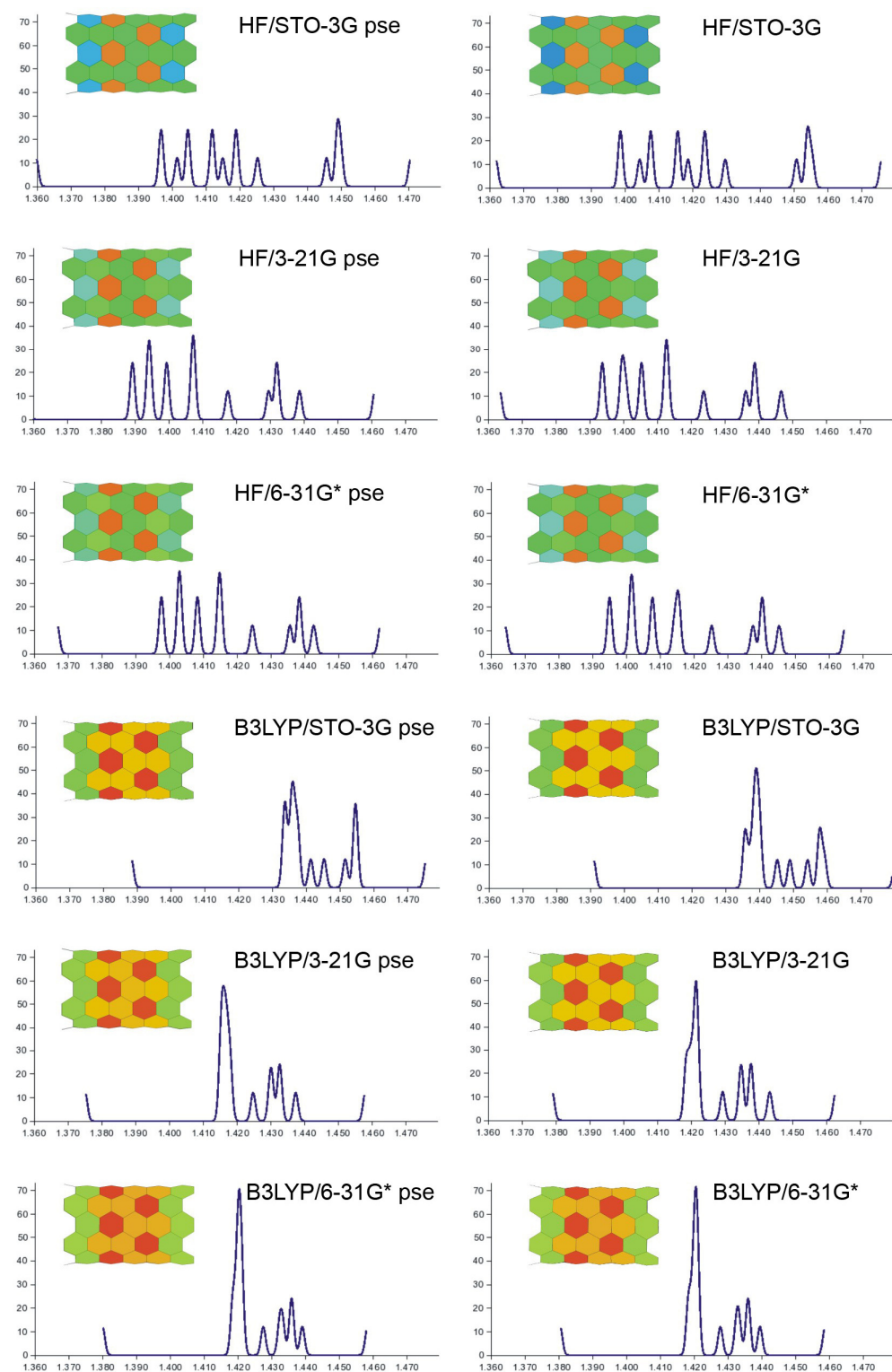


Figura 48: Representación del RDB y el histograma de distancias de enlace para distintos métodos de cálculo en un nanotubo (6,6) de 6 unidades de longitud, obtenido con el programa TubeAnalyzer.

No obstante dentro de los resultados DFT, se llevó a cabo un proceso de validación, con objeto de hallar un método cuyos resultados se aproximasen lo más posible a 6-31G*, pero con un coste computacional aceptable, es decir, evaluar si el uso de bases mínimas como STO-3G era suficiente. Para esto comparamos los resultados del análisis RBD y MBL obtenidos con el TubeAnalyzer para las distintas bases, calculados para un nanotubo (6,6) de 6 unidades de longitud (Véase **Figura 48**).

De la **Figura 48**, se extrajeron tres ideas principales, referentes al uso de correlación electrónica, pseudopotenciales y la utilidad de los bajos niveles de teoría. En primer lugar, la inclusión de la correlación electrónica en los cálculos es necesaria, ya que, tal y como puede apreciarse, existe una gran diferencia en los histogramas de distancias de enlace y en la representación gráfica del RDB, entre los resultados obtenidos para estructuras optimizadas con métodos HF y B3LYP. Además, no sólo presentan un histograma diferente, sino que el rango de distancias de enlace para los nanotubos optimizados con HF es [1,360 - 1,475] Å, mientras que para cálculos B3LYP es [1,380 - 1,460] Å, un intervalo mucho más reducido.

En segundo lugar, el uso de pseudopotenciales supone ligeras diferencias en los histogramas de enlace y, aunque estas diferencias no son suficientes para que se aprecie visualmente en el diagrama de colores, el hecho de que no mejoren considerablemente el tiempo de cálculo (Véase **Tabla 1**), nos llevó a descartar su uso, y considerar los átomos con una estructura electrónica completa. La poca aportación del uso de pseudopotenciales era algo esperable, ya que realmente, al no estar trabajando con átomos pesados, la cantidad de electrones internos que sustituimos con el pseudopotencial es realmente pequeña (2 electrones del carbono), y no supone ahorro computacional.

En tercer lugar, puede apreciarse también que, para analizar la presencia de motivos geométricos en los nanotubos, es suficiente con una base mínima como STO-3G, ya que los resultados presentan los mismos patrones de distancias de enlace (motivos geométricos similares) que con 6-31G*, tal y como puede apreciarse en la representación del RDB. No obstante, en aquellos casos en los que las dimensiones de las estructuras objeto de estudio lo permitan, haremos uso del nivel B3LYP/3-

5. Resultados y discusión

21G* ya que es incluso más parecido al 6-31G*, y los resultados de energías son más fiables.

Estos mismos resultados, obtenidos para el nanotubo (6,6) de 6 unidades, son extensibles a otras longitudes y a otras quiralidades. Para corroborarlo se llevó a cabo un procedimiento similar en nanotubos (6,6) de hasta 11 unidades (288 átomos) y las semejanzas entre STO-3G, 3-21G* y 6-31G* se mantuvieron. La misma situación se produjo en otros nanotubos como el (12,0) y el (7,5).

Por lo tanto, para el estudio de la geometría de fragmentos finitos de nanotubos, asumimos el método B3LYP/STO-3G como suficiente.

Así, una vez concretado el nivel B3LYP/STO-3G para el estudio, se llevó a cabo el estudio de los motivos geométricos en nanotubos de carbono y se estudió mediante las herramienta TubeAnalyzer el ordenamiento de las distancias de enlace, de acuerdo a estructuras de Kekulé o de Clar (Véase **Figura 49**).

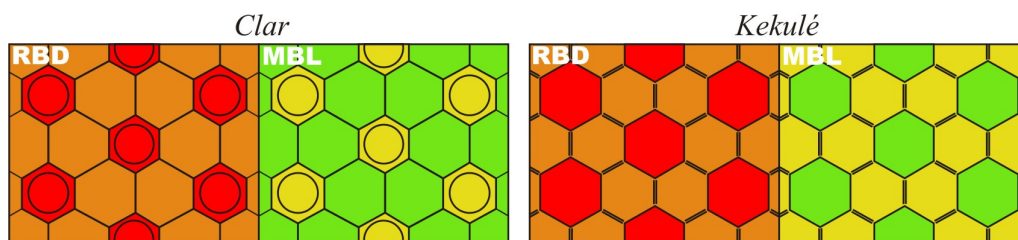


Figura 49: Diagramas ideales de RBD y MBL para estructuras de Clar y Kekulé en sistemas gráficos. Las proporciones en las distancias de enlace se han exagerado para facilitar el análisis. Las estructuras de Clar se caracterizan por anillo pequeños y uniformes unidos a través de enlaces largos. Las estructuras de Kekulé se caracterizan por Anillos grandes y uniformes unidos a través de enlaces cortos.

Para llevar a cabo este estudio, el primer paso lógico era analizar los nanotubos estudiados por Nakamura *et al.* en su trabajos precedentes. Tal y como se ha comentado en diversas ocasiones a lo largo de la presente memoria, los nanotubos *silla*, fueron clasificados por estos autores en estructuras de Kekulé, Clar e incompletas de Clar (Véase Ref 186). Sin embargo, la longitud hasta la cuál este ordenamiento persiste y las causas de esta no uniformidad geométrica y de la periodicidad, no quedaron claras.

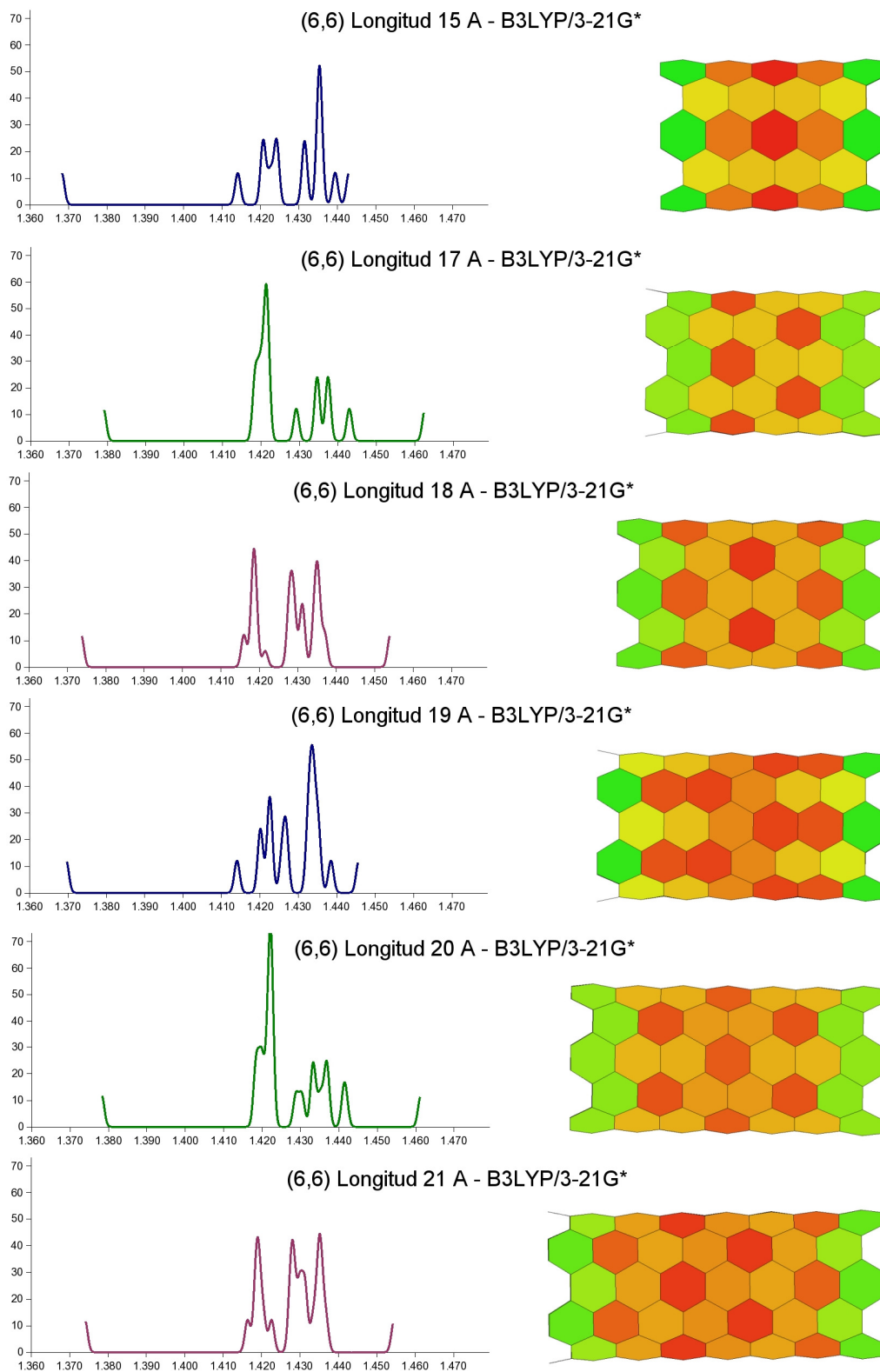


Figura 50: Histogramas de enlace y representación gráfica del RBD, obtenidos con el programa TubeAnalyzer, para la serie de Nakamura en un nanotubo (6,6) en orden creciente de longitud calculados a B3LYP/3-21G*.

En la **Figura 50** se representan las representaciones de RBD y los histogramas de distancias de enlace para las estructuras que podríamos llamar de Nakamura, por ajustarse a la periodicidad descrita por este autor y colaboradores. Puede apreciarse claramente los patrones geométricos a lo largo de la geometría, así como la periodicidad con la que los distintos patrones se van sucediendo. Para una mayor claridad, los histogramas se han representado con distinto color para poner de manifiesto esta periodicidad a medida que crece la longitud, diferenciándose los tres grupos ya descritos: incompleto de Clar (**azul**), Clar (**verde**) y Kekulé (**violeta**).

En todos los casos, la caracterización de estos motivos geométricos viene dada por la presencia de anillos uniformes (marcados por tonos rojos) separados entre si por anillos con una mayor alternancia (anaranjados). No obstante, para reconocer con mayor claridad los ordenamientos de Clar y Kekulé en nanotubos, es conveniente familiarizarse con lo descrito en la **Figura 49**.

Por otro lado, se llevaron a cabo cálculos similares en otros nanotubos *silla* como el (5,5) (el descrito en los trabajos iniciales de Iijima en la ref.183) y los resultados obtenidos fueron prácticamente los mismos (Véase **Figura 51**).

En cualquier caso, con objeto de responder a la principal pregunta que originó estos estudios, acerca de si estos efectos permanecían en nanotubos más largo que los estudiados por Nakamura, o si, por el contrario, existía una convergencia hacia la uniformidad, se procedió a la optimización de nanotubos de hasta 1020 átomos (41 unidades, 10 nm). Los resultados obtenidos, en contra de lo esperado, no ofrecieron nanotubos con una estructura acorde a lo previsto según los resultados previos de nanotubos más cortos, es decir, estructuras de Clar, Kekulé o “incompletas de Clar”. Por otro lado, tampoco se obtuvo una geometría uniforme, o tendente a la uniformidad, algo que hubiese sido coherente con la idea de que la uniformidad se alcanza a medida que los bordes se alejan de la zona central del nanotubo. Sin embargo, el resultado obtenido fue, por el contrario, la existencia de regiones bien definidas a lo largo del nanotubo, que se correspondían con ordenamientos de Clar y Kekulé alternados, tal y como se muestra en el **Artículo 1**, a continuación.

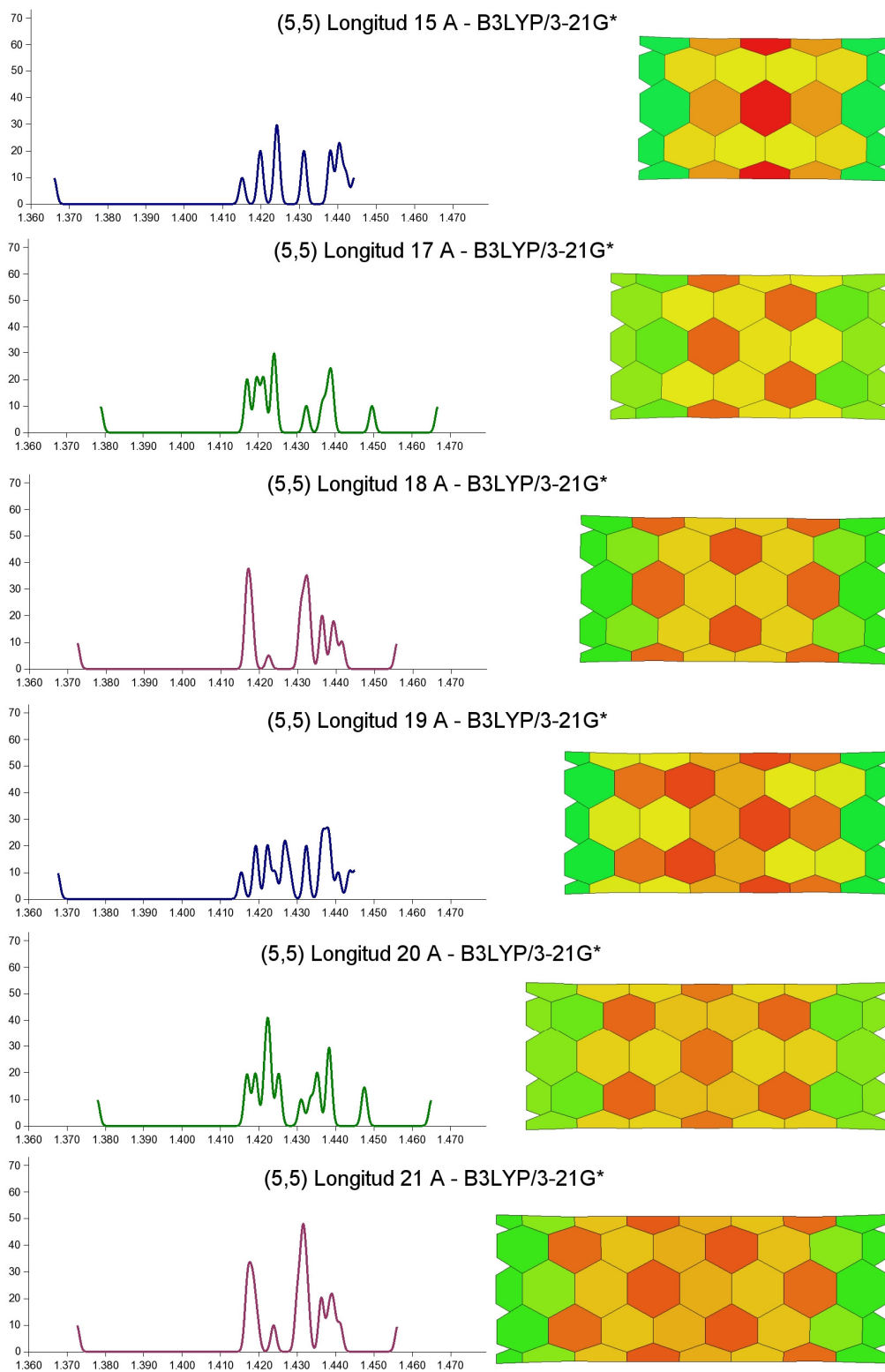


Figura 51: Histogramas de enlace y representación gráfica del RBD, obtenidos con el programa TubeAnalyzer, para la serie de Nakamura en un nanotubo (5,5) en orden creciente de longitud calculados a B3LYP/3-21G*.

Este resultado ponía en cuestión la modelización de nanotubos mediante cálculos periódicos con celda unidad que consideran únicamente una o dos distancias de enlace diferentes. Además, surgieron numerosas preguntas sobre el origen de esta estructura de Clar-Kekulé. Por un lado cabe preguntarse si se trata de una consecuencia de los bordes, o algo intrínseco a la naturaleza del nanotubo y que perdura en nanotubos aún más largos. Estas y otras preguntas abiertas por este primer trabajo, originaron los estudios más detallados que se discuten en el siguiente apartado y en el **Artículo 2**.

Artículo 1: Clar – Kekulé Structuring in Armchair Carbon Nanotubes.

Martín-Martínez, F. J.; Melchor, S.; Dobado, J. A.

Organic Letters **2008**, *10*, 1991.

Es algo comúnmente aceptado el considerar a los nanotubos como estructuras geoméricamente uniformes, por analogía con el grafito. Esto es lo que se hace al llevar a cabo cálculos de condiciones periódicas de contorno (PBC), que consideran a los nanotubos como sistemas periódicos con una única distancia de enlace, o a lo sumo dos distancias diferentes, debido esto último a la simetría del nanotubo. Los cálculos periódicos proporcionan una gran información, sin embargo tras diversos estudios teóricos basados en fragmentos finitos de nanotubos, y no en sistemas periódicos, se puso de manifiesto la posibilidad de que los enlaces del nanotubo fuesen distintos a lo largo de la estructura, y además que estas distintas distancias de enlace se agrupasen de forma sistemática de acuerdo a patrones de Kekulé o Clar. Este hecho es especialmente remarcable en nanotubos de tipo silla, y además el tipo de patrón que presentan varía a medida que aumentamos la longitud del nanotubo, de forma periódica. De hecho en los fragmentos más cortos se clasificaron los nanotubos en Kekulé, Clar e incompletos de Clar de acuerdo al tipo de patrón que presentaban sus distancias de enlace a lo largo de la estructura. Tomando como base estos estudios, calculamos fragmentos mayores, de hasta 10 nm de longitud, y observamos que la periodicidad de Kekulé, Clar e incompletos de Clar, parece desaparecer, pero no hacia una estructura uniforme, como la empleada en cálculos periódicos, sino hacia una estructura que alterna zonas de Clar con zonas de Kekulé. Esto podría hacer replantearnos el tipo de celda unidad a emplear en cálculos periódicos, pues quizá se debería tener en cuenta los patrones de alternancia provenientes de cálculos en fragmentos finitos.

Clar–Kekulé Structuring in Armchair Carbon Nanotubes

2008
Vol. 10, No. 10
1991–1994

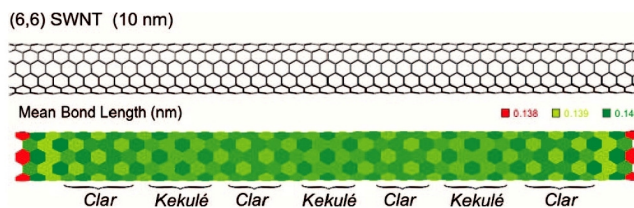
Francisco J. Martín-Martínez, Santiago Melchor, and José A. Dobado*

Grupo de Modelización y Diseño Molecular, Departamento de Química Orgánica,
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada, Spain

dobado@ugr.es

Received March 13, 2008

ABSTRACT



Geometrical patterns on armchair nanotubes and their dependence on length (up to 10 nm) have been studied using first-principles methods. The results indicate that finite nanotubes do not show a uniform bond structure. The previous structural classification of armchair nanotubes in Clar, Kekulé, and incomplete-Clar types becomes unified with lengthening, not in a bond-uniform structure, as PBC models report, but into an alternated sequence of Clar and Kekulé domains in all cases, with possible mechanical and electronic consequences.

Carbon nanotubes^{1–4} (CNTs), which present remarkable conductive and mechanical properties,^{5–7} are extremely long, with a diameter/length ratio of about 1:1.000. However, these are not infinite, but finite, and therefore, they always present a border. Due to their proportions, these are generally considered to be monodimensional crystals and are usually modeled accordingly by periodic boundary condition (PBC) calculations. These models have provided an enormous amount of information, offering an understanding of their main properties. Nevertheless, recent *ab initio* and DFT studies applied to CNT fragments have pointed out some dissimilarities between infinite and finite models.^{8–12} In this

paper, we describe the geometrical arrangement found in armchair nanotubes arising from their finiteness, and explore the extent to which the presence of CNT endings may affect the bonds of the overall molecular system.

If CNTs are considered infinite, their bonds can be only distinguished by their relative orientation with respect to the nanotube's longitudinal axis. This differentiation arises from a symmetry break in the graphite sheet after rolling it into a cylinder, which, for the higher symmetry armchair and zigzag CNTs, turns out to discriminate only two different bonds.¹³ Tight-binding calculations reveal how the two different C–C bond lengths are arranged in the armchair and zigzag infinite CNTs: zigzag CNTs are characterized by *trans*-polyethylene chains encircling the nanotube, connected through shorter C–C bonds,^{13,14} while in armchair CNTs the *trans*-polyethylene chains run along their tubular structure, bonded through longer bonds.¹⁵

In any case, the bond equivalence of infinite CNTs, strictly speaking, does not apply to finite fragments. However, it is

- (1) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
- (2) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *363*, 603.
- (3) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus G.; Eklund R. C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*; San Diego, **1996**.
- (4) Hamada, N.; Sawada, S.-i.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579.
- (5) Ebbesen, T. W. *Phys. Today* **1996**, *49*, 26.
- (6) Dekker, C. *Phys. Today* **1999**, *52*, 22.
- (7) Calvert, P. *Nature* **1999**, *399*, 210.
- (8) Matsuo, Y.; Tahara, K.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3181.
- (9) Matsuo, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 320.
- (10) Yumura, T.; Hirahara, K.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 38.
- (11) Yumura, T.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11426.

- (12) Yumura, T.; Nozaki, N.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11769.
- (13) Kanamitsu, K.; Saito, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2002**, *71*, 483.
- (14) Gülseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 153405.
- (15) Sánchez-Portal, D.; Artacho, E.; Soler, J. M.; Rubio, A.; Ordejón, P. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12678.

reasonable to assume that, once the CNT is long enough, finite and infinite models shall converge, although it is not known at which length this would happen.

As mentioned above, there are calculations on finite CNTs which report geometric^{8–12,17} and electronic^{18,19} features that are caused by the close presence of the border. Some of these differences diminish progressively as the CNT fragment increases its length,¹⁹ but other features, such as the geometric ones, have not yet been shown to attenuate in the same way. Intensive theoretical studies were made by Yumura et al.,^{9–12} pointing out geometric patterns characterized by different bond lengths along the CNT. These patterns are much more remarkable for armchair CNTs than for any other chirality, presumably because of the particular geometric characteristics of its border, and these appear to transmute after any slight length variation.^{8–12} Nakamura et al.⁸ also observed these length-dependent geometric periodicities, which led them to classify the armchair CNT fragments according to length as Clar, Kekulé, and incomplete-Clar²⁰ types. Other geometrical arrangements were proposed by King²¹ using Clar aromatic sextets.

According to Nakamura,⁸ considering each bond in the structure with no extrapolation from infinite-length CNTs is necessary. Therefore, we should wonder about whether the bonds in CNTs retain the geometric, mechanical, and electronic properties predicted for infinite models, and thus, we are using first-principles theoretical methods to study CNTs. However, an analysis of the geometrical results without the adequate interpreting tools is a difficult task. For a thorough investigation of bond distortions, we have developed a geometrical analysis tool for graphite structures.²² This involves two ring-averaged parameters, the ring bond dispersion (RBD) and the mean bond length (MBL) (see the Supporting Information for its definition) and are color coded in Figures 1–3. Figure 1 illustrates the two prototypical Clar and Kekulé bond arrangements,²³ together with the color convention employed in this work. Although both present uniform rings (red in RBD plot), the Clar rings have a reduced average bond length and consequently they are surrounded by bigger rings (yellow rings surrounded by green ones in MBL plot). On the other hand, in Kekulé bond alternation, uniform rings are bigger because neighbor rings have three bonds with higher double-bond character (green rings surrounded by yellow ones). This difference is the main clue for guessing where the Clar and Kekulé domains are located in CNTs.

(16) Colors match the other figures in this letter, in order to facilitate the detection of Clar and Kekulé domains in CNT fragments.

(17) Galano, A. *Chem. Phys.* **2006**, *327*, 159.

(18) Rochefort, A.; Salahub, D. R.; Avouris, P. J. *Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 641.

(19) Hod, O.; Peralta, J. E.; Scuseria, G. E. arXiv:physics/0609091v1 [physics.chem-ph].

(20) This term refers to small CNT fragments in which a Clar arrangement is flanked by peripheral double bonds forming the border, see ref 8 for details.

(21) Ormsby, J. L.; King, B. T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4287.

(22) TubeAnalyzer, a program written by S. Melchor, *Grupo de Modelización y Diseño Molecular*, Dpto. de Química Orgánica, Universidad de Granada, Spain, **2007**.

(23) Randić, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449.

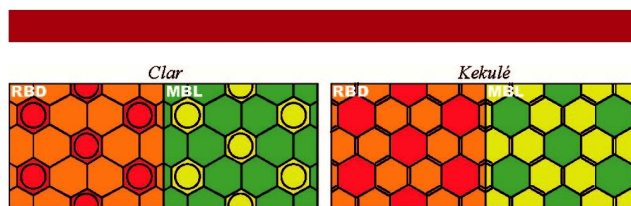


Figure 1. Illustration of prototypical Clar and Kekulé bond arrangements, where ring uniformity (top) and ring mean size (bottom) are color coded.¹⁶

To ascertain how and to what extent edge effects determine the CNT geometry, we have performed DFT calculations with NWChem 5.0 program^{24,25} on (6,6) armchair CNT fragments up to 10 nm long. B3LYP^{26,27} methodology was employed together with the STO-3G*, 3-21G*, and 6-31G* basis sets.²⁸ For clarity, we notate the length of (*i,i*) armchair nanotubes with the number *u* of slices composing the tube, each of them containing *2i* atoms. So, CNTs notated this way present the molecular formula $C_{2iu}H_{4i}$.

First, we considered a set of three (6,6) CNTs of about 5 nm long, each tube belonging to Clar, Kekulé, and incomplete-Clar types (**1**, $C_{468}H_{24}$; **2**, $C_{480}H_{24}$; **3**, $C_{492}H_{24}$) which are formed by 39, 40, and 41 units, respectively. In a second stage, an equivalent set of three CNTs of about 10 nm long was studied (**4**, $C_{972}H_{24}$; **5**, $C_{984}H_{24}$; **6**, $C_{996}H_{24}$) composed of 81, 82, and 83 units, respectively.²⁹

Finally, the local stability of **3** has been checked, and no imaginary frequencies were presented (see the Supporting Information).

Figure 2 displays the optimized geometries and bond histograms of **1**, **2**, and **3** CNTs which were, in principle, representative of Clar, Kekulé, and incomplete-Clar types. The RBD plot reveals that **2**, being a Kekulé CNT, is noticeably different from the other two (**1** and **3**). Red rings (uniform) appear for all CNT fragments, but only in CNT **2** are these distributed evenly along the whole structure, without any sign of decay toward tube uniformity around the central region. However, **1** and **3** show the red dots in

(24) Bylaska, E. J.; de Jong, W. A.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Valiev, M.; Wang, D. Aprà E. Windus, T. L. Hirata, S.; Hackler, M. T.; Zhao, Y.; Fan, P.-D.; Harrison, R. J.; Dupuis, M. Smith, D. M. A.; Nieplocha, J.; Tipparaju, V.; Krishnan, M. Auer, A. A.; Nooijen, M.; Brown, E. Cisneros, G.; Fann, G. I. Früchtl, H.; Garza, J.; Hirao, K.; Kendall, R.; Nichols, J. A.; Tsemekhman, K.; Wolinski, K.; Anchell, J. Bernholdt, D.; Borowski, P.; Clark, T.; Clerc, D.; Dachsel, H.; Deegan, M.; Dyall, K.; Elwood, D.; Glendening, E.; Gutowski, M.; Hess, A.; Jaffe, J.; Johnson, B.; Ju, J.; Kobayashi, R.; Kutteh, R.; Lin, Z.; Littlefield, R.; Long, X.; Meng, B.; Nakajima, T.; Niu, S.; Pollack, L.; Rosing, M.; Sandrone, G.; Stave, M.; Taylor, H.; Thomas, G.; van Lenthe, J.; Wong, A.; Zhang, Z. "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.0" (2006), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352–0999.

(25) Kendall, R. A.; Apra, E.; Bernholdt, D. E.; Bylaska, E. J.; Dupuis, M.; Fann, G. I.; Harrison, R. J.; Ju, J.; Nichols, J. A.; Nieplocha, J.; Straatsma, T. P.; Windus, T. L.; Wong, A. T. *Comput. Phys. Commun.* **2000**, *128*, 260.

(26) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

(27) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

(28) For obvious computational reasons, systems of approximately 1000 atoms were calculated at the B3LYP/STO-3G* level (see the Supporting Information).

(29) Some of these molecules needed around 6 months to be optimized in a 40 thread-capable cluster.

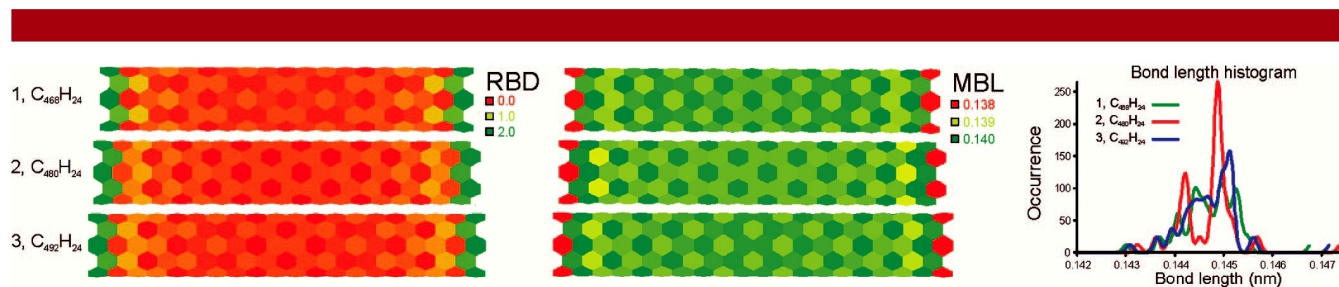


Figure 2. RBD (in 10^{-3} nm), MBL (in nm) and bond histogram representations, for (6,6) CNTs 1–3, calculated at the B3LYP/STO-3G* level.

more scattered positions and do not show the expected patterns described by Nakamura. A more detailed inspection of the RBD plot reveals that, for CNT **1**, uniform rings appear every four hexagons along the tube axis, while in **3** it seems that most red rings appear grouped only in the middle and near the ends of the CNT fragment. Nevertheless, in both cases, **1** and **3** seem to present an oscillation in the bonding pattern, with a continuous variation from Clar to Kekulé bonding schemes and vice versa. These arrangements, described for **1** and **3**, constitute neither an incomplete-Clar nor a Clar pattern, which could indicate the appearance of an additional trend dependent on nanotube length.

In the MBL plot (Figure 2), for Kekulé structure **2**, the uniform rings have greater size (dark green), which indicates the more single character of these bonds. At the same time, these rings are interconnected through shorter bonds with a higher double contribution, constituting a typical Kekulé arrangement. On the other hand, in the MBL plot, central part of **1** and **3** are somewhat complementary. In **1**, the uniform rings are encircled by smaller rings (depicted in light green), as opposed to the situation in **3**. Therefore, this central part of structure **1** is of the Kekulé type and in **3** is of the Clar type.

Bond histograms³⁰ reveal that the bonds are distributed in the 0.143–0.146 nm interval, but for **2**, there are two distinct bond lengths with high occurrence, at 0.144 and 0.146 nm. On the contrary, for **1** and **3**, the broad distribution caused by the gradation between Kekulé and Clar areas implies a great number of bonds with intermediate lengths, thus filling the center of the histogram.

The oscillating behavior presented in **1** and **3** could be expected for **3**, which would fit the incomplete-Clar description, but not for **1**, presumed to be a Clar one. Incomplete-Clar structures, as described by Nakamura, present a deficient distribution of Clar sextets, so this particular arrangement could be an expression of its incompleteness. However, Clar CNT **1** presents a severe degradation in comparison with a typical Clar area.

We have seen here that some of nanotube types defined by Nakamura have disappeared at 5 nm. The unexpected behavior of the tubes' inner part lead us to wonder if this trend is maintained at higher tube lengths. Considering the

computational resources available, we made calculations on 81, 82, and 83 unit CNTs (**4–6**) (Figure 3).

The most relevant fact in Figure 3 is that **5**, which was supposed to be a Kekulé type, like **2**, is not so any more, as happened before with structure **1**. Moreover, as in **1** and **3**, the Clar and Kekulé sections appeared for all **4–6** structures. Therefore, the Kekulé arrangement, although persisted at 5 nm, has not survived at 10 nm, and now all of them share the Clar–Kekulé oscillations. Consequently, neither Kekulé nor Clar arrangements by themselves seem able to cover extended areas in graphite structures, and domains of each pattern are alternated consecutively along the tubular structure in an oscillating fashion, with quite undefined frontiers between each type of domain.

The frontiers between Clar and Kekulé domains recall the Phason line concept, developed by Osawa et al. for fullerenes.³¹ They reported a trend for the stability of fullerenes which is related with the length of these phason lines and the number of nodes.³² According to that, structures with fewer nodes and longer phason lines are more stable and therefore the most frequent. Our results indicate that the number of Clar–Kekulé frontiers generally rises as the nanotube length grows, and hence, if these frontiers could be considered as phason lines, the existence of Clar–Kekulé oscillations would be the result of a particular CNT stabilization. In other words, a tubular structure would be most stable when the number of Clar–Kekulé frontiers is at a maximum because the added length of all the nodeless phason lines is also at a maximum.

Consequently, the number of Clar–Kekulé frontiers or phason lines can be used to characterize the tubular structures. This, applied to the studied CNTs **1–6**, results in the appearance of 4, 0, 2, 4, 6, and 8 frontier lines, respectively, which illustrates how difficult is to relate the number of domains with the CNT length. However, 10 nm structures share in common the alternation of consecutive Kekulé and Clar domains along the tube.

Given the necessity of a proper definition of Clar and Kekulé areas, we are currently developing a parameter to rationalize these oscillations. Such a parameter could allow

(30) Histograms represent the occurrence of different bond lengths acting as a fingerprint for each specific CNT.

(31) Yoshida, M.; Fujita, M.; Goto, H.; Osawa, E. *Electron J. Theor. Chem.* **1996**, *1*, 151.

(32) Nodes are formed by intersecting two or more phason lines. **3**

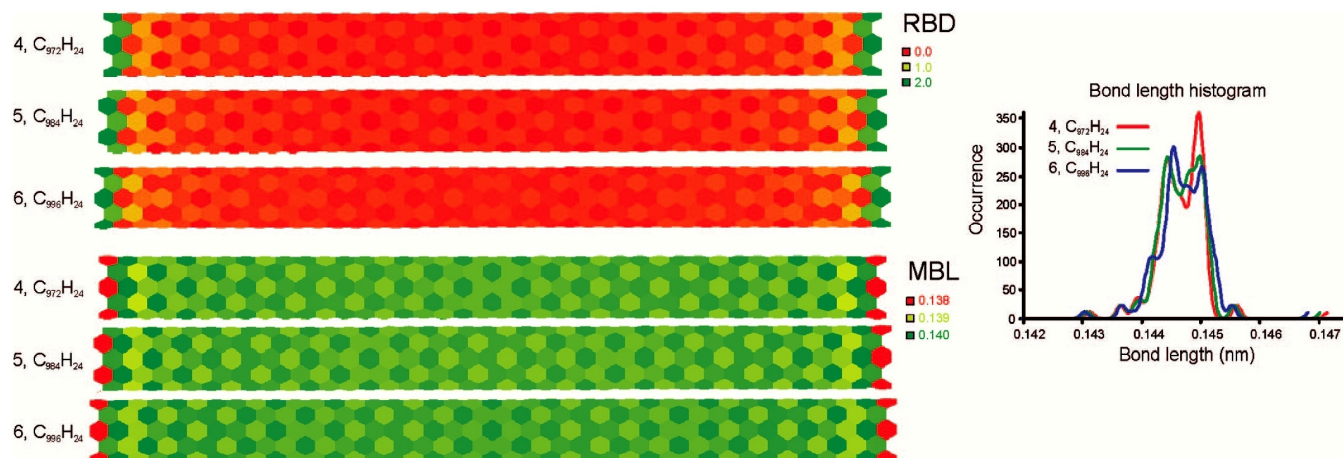


Figure 3. RBD, MBL, and bond histograms for structures 4–6, (6,6) CNTs calculated at the B3LYP/STO-3G* level.

the generation of accurate CNT geometries,³³ and will be available soon.

In summary, armchair CNT fragments are not geometrically uniform as might have been expected, partially because of their finite-structure nature, but also because of their intrinsic bond arrangement. For CNTs up to 10 nm in length, DFT calculations indicate the presence of alternating Clar and Kekulé domains (Clar–Kekulé oscillations) even far from the border. These results are independent of the chosen basis set and were found without symmetry restrictions that could mask eventual geometrical effects.

Furthermore, although smaller CNTs fulfill the Nakamura classification, this appears to be adequate only for relatively short CNT fragments. However, once the CNT is long enough, Clar–Kekulé oscillations appear recurrently in all cases, suggesting the persistence of this structuring for even longer CNTs. Although it is quite clear that the border causes geometrical disturbances, edge effects seem to be limited beyond a certain distance from the border. Thus, once this limit is surpassed, the nanotube geometry does not prove uniform, as indicated by the results from widely used PBC infinite models, but it appears in the described Clar–Kekulé bonding scheme. Moreover, these limited edge effects suggest that the cause of these moved-away-from-the-border oscillations cannot be found in the existence of the border, but in an inherent bond arrangement of these graphite structures.

If this is the case, several fundamental questions arise. Could these oscillations be present on infinite or macroscopic-size nanotubes? Given that this phenomenon has not been yet confirmed experimentally, further theoretical studies are required to back up or discard this hypothesis. For that

(33) Melchor, S.; Dobado, J. A. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 1639.

purpose, finite-sized models with detailed consideration of the whole structure, or infinite models with extended unit cells (comprising at least two joined Clar and Kekulé types) are necessary.

If Clar–Kekulé structuring receives further proof, this could have relevant consequences in the knowledge of CNTs. If bonds differ within a nanotube, both mechanical and electronic behavior are expected to change, as any external force applied on the CNT structure would result in a different response of the Kekulé and Clar domains. Also, the presence of Clar aromatic sextets on a fraction of the CNT would invariably affect both its electronic and chemical behavior.

Further analyses on this topic are currently underway, but from what is already available, the surprising structuring found here challenges the infinite models commonly employed on CNTs, which could nevertheless be enhanced by considering the effects discussed here. Given the relevance of CNTs in current research worldwide, the origin of Clar–Kekulé structuring deserves a conclusive explanation for a better understanding of the nature of CNTs.

Acknowledgment. This work has been financed by the CICE (FQM-840) and MEC (CTQ2007-65112). We are indebted to the Centro de Supercomputación de la Universidad de Granada (CeSUG) for the facilities in calculating the frequencies for **3**. Mr. David Nesbitt revised the English manuscript.

Supporting Information Available: Optimization details. Validity of the basis set used. TubeAnalyzer program details. Frequencies for compound **3**. PDB files of compounds **4–6**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OL800587S

5.2.3 Efectos de borde y ordenamiento electrónico en nanotubos de carbono

El estudio previo (Véase **Artículo 1**), en el que se analizan los motivos geométricos en nanotubos de tipo *silla*, se amplía ahora con objeto de caracterizar el origen de estos motivos. Se estudian los efectos de borde en la estructura del nanotubo así como el papel que la quiralidad, la longitud y el grosor juegan en la aparición de los motivos geométricos y en su periodicidad.

Previamente a los resultados reflejados en el **Artículo 2**, que se presenta a continuación, se llevaron a cabo una serie de estudios preliminares, que describimos a continuación.

Según estos estudios, la quiralidad es *a priori* el factor más determinante en la existencia de los motivos, ya que condiciona el tipo de borde específico de cada nanotubo. Se estudiaron, en primer lugar, nanotubos de un diámetro y longitud similares, y con el mismo número de átomos, para aislar en la medida de lo posible los efectos inducidos por la quiralidad, y poder comparar, además, la estabilidad energética de las distintas estructuras. Para que todos los nanotubos presentasen un diámetro aproximadamente constante escogimos aquellos cuyo vector quiral tenía aproximadamente la misma longitud (Véase **Figura 52**).

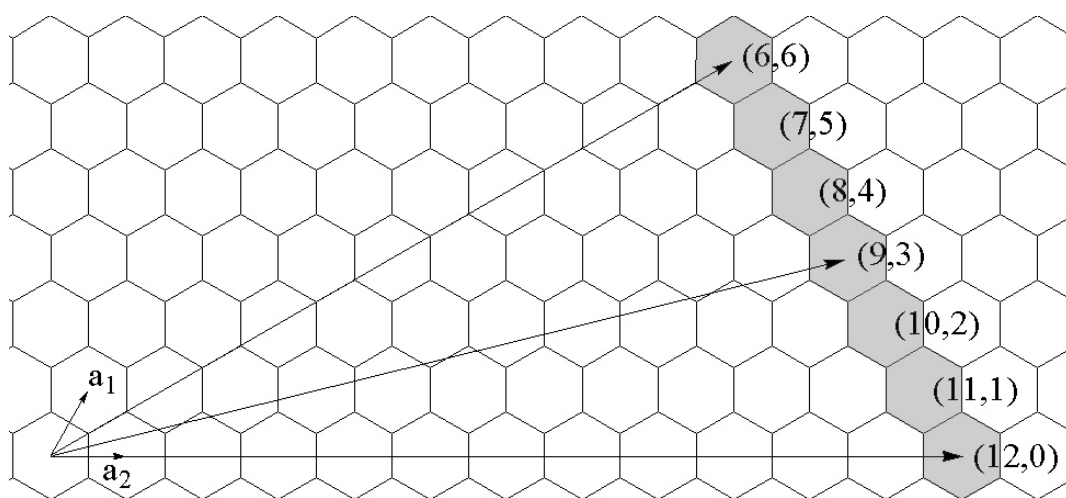


Figura 52: Vector quiral de la serie de nanotubos de diferente quiralidad objeto de estudio. Los índices suman 12 y Q tiene aproximadamente la misma longitud en todos los casos.

5. Resultados y discusión

Además, con objeto de que todas las estructuras presentaran la misma fórmula molecular, y poder comparar así las energías, esta familia de nanotubos posee la cualidad de que en todas las estructuras la suma de los índices es 12, con lo cual el número de hidrógenos necesarios para saturar los carbonos terminales de cada uno de los bordes es también 12 en todos los casos. Los resultados obtenidos de la optimización geométrica de todas estas estructuras se presentan en la **Figura 53**.

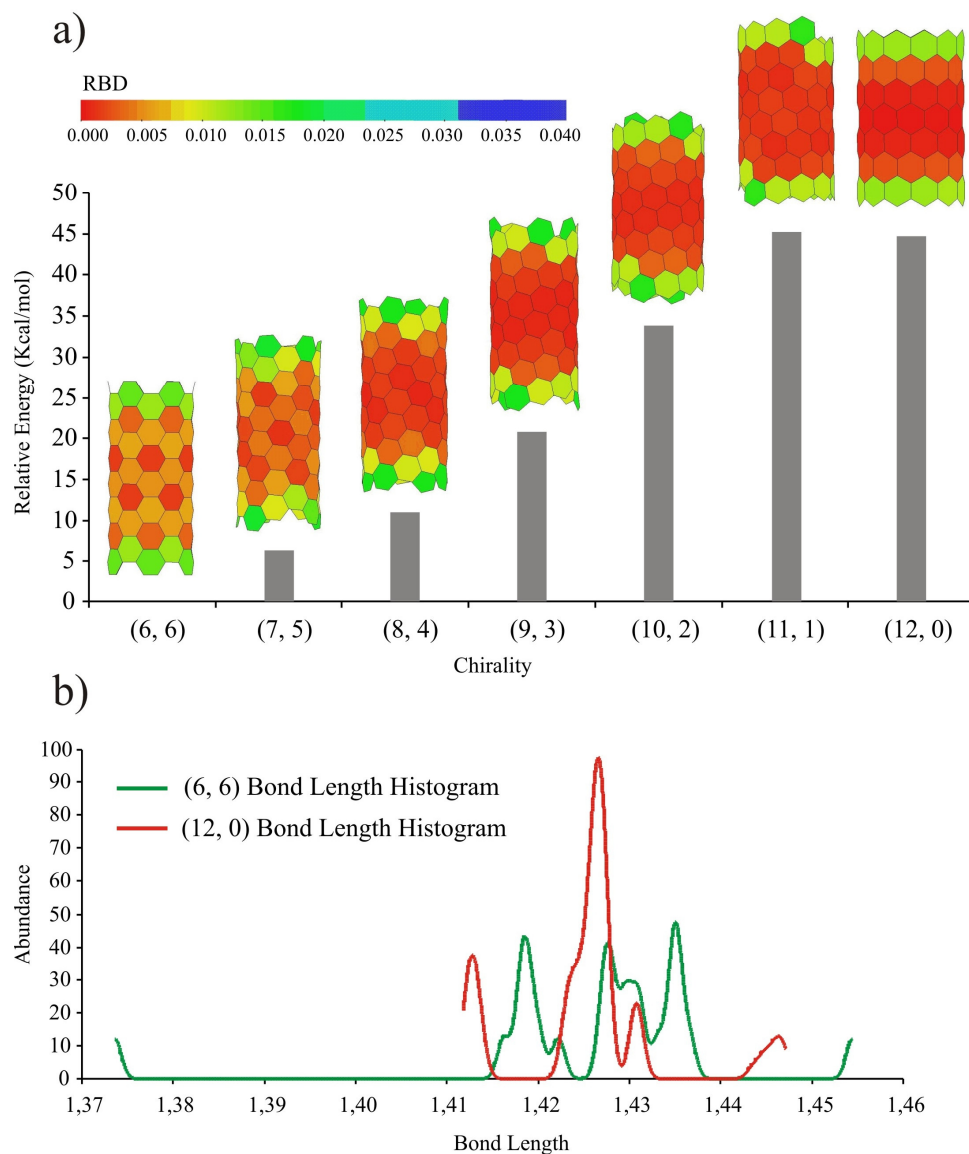


Figura 53: (a) Estabilidad energética de nanotubos con 8 unidades de longitud calculada con un nivel de teoría B3LYP/3-21G*. Se muestran además las representaciones de RBD de las distintas estructuras. (b) Histograma de enlace de los nanotubos (6,6) y (12,0) donde puede observarse la diferencia apreciable entre nanotubos *silla* y *zig-zag*.

Se puede observar claramente como, mientras que los nanotubos de tipo *silla* son los que presentan los motivos más claramente marcados, los *zig-zag* son prácticamente uniformes. Se confirmó así la idea de que son los nanotubos de tipo *silla* aquellos que en mayor medida presentan estructuras geométricas no uniformes. Serán por tanto este tipo de nanotubos aquellos en los que nos centraremos para el estudio de la influencia que otros factores, como la longitud o el diámetro, tienen en estos patrones presentes en las distancias de enlace.

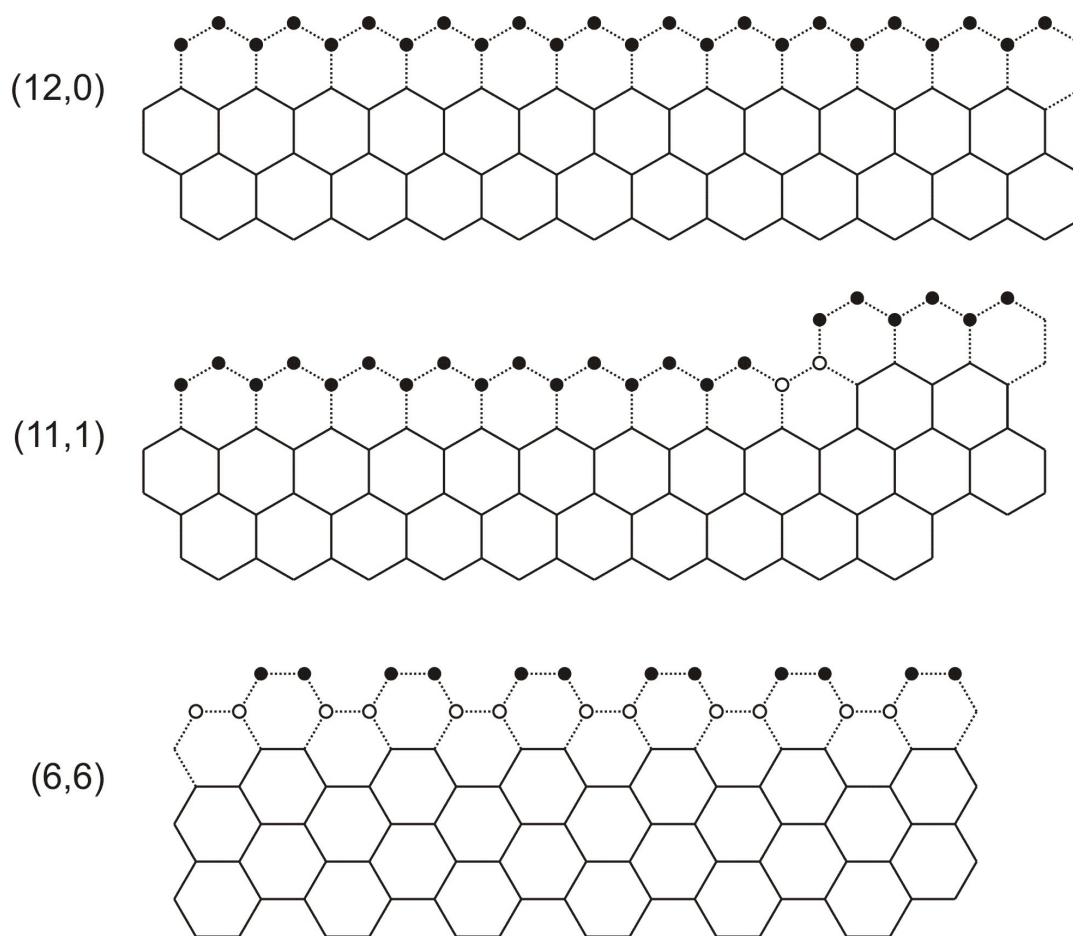


Figura 54: En esta figura se muestran cómo diferentes nanotubos presentan un crecimiento distinto en unidades mayores (Por claridad los nanotubos están abiertos en sus correspondientes laminas de grafeno, pudiendo visualizar el borde completo, horizontalmente). Los círculos no rellenos representan las unidades menores que suponen el crecimiento mínimo posible conservando la misma topología del borde. Nótese como el nanotubo (12,0) no presenta unidades menores, mientras el (11,1) y el (6,6) presentan unidades menores de 2 y 12 átomos respectivamente.

Con respecto al primer de estos dos factores, la longitud, previamente al estudio pormenorizado, se hacía necesaria la definición unívoca de esta característica

geométrica mediante un índice similar a los descritos para la quiralidad. Por esa razón, se propuso una notación para la longitud (en un nanotubo cuyo borde es perpendicular al eje del nanotubo) a través de dos números naturales, u y v . El primero, u , se define como el número de unidades enteras de átomos de carbono (unidades principales) que forman el nanotubo, donde una unidad principal es el número mínimo de átomos de carbono necesarios para cerrar un anillo. El otro índice, v , se define como la fracción de unidad principal que se añade al nanotubo para conseguir el menor crecimiento posible, conservando la geometría del borde con la misma perpendicularidad al eje y la simetría de la estructura (Véase **Figura 54**).

Una vez definida la Longitud, se pudo proceder al estudio sistemático de los nanotubos, con la seguridad de que siempre comparamos nanotubos de la misma longitud, cuando tienen los mismos índices u y v , y sabiendo que no olvidamos ninguna estructura al recorrer todas las geometrías aumentando los índices de longitud progresivamente.

Así, volviendo al estudio de la influencia de longitud en los motivos geométricos, se estudió la evolución de la geometría y energía entre la serie corta de nanotubos descrita por Nakamura y los nanotubos de estructura Clar-Kekulé descritos en el **Artículo 1**. Para ello, se optimizó la geometría de un total de 73 nanotubos (generados con CoNTub) entre 5 y 41 unidades, estructuras de entre 156 y 1020 átomos (Véase **Tabla 2**). Una vez optimizadas estas estructuras se analizó la geometría mediante diagramas de RBD y MBL (haciendo uso del programa TubeAnalyzer) con objeto de localizar los patrones de Clar y/o Kekulé. Además, se estudió el coste energético que supone el crecimiento en cada media unidad (añadir 12 átomos de carbono) para un nanotubo (6,6). El estudio de la energía de esta manera, permite conocer las implicaciones energéticas que tiene la formación de una estructura de Clar, Kekulé, incompleta de Clar, o en longitudes más largas de Clar-Kekulé.

Además, dado que tal y como se aprecia en la **Figura 53**, existen también motivos geométricos en el (7,5), decidimos estudiar también este nanotubo.

Por otro lado, dado que en el **Artículo 1** se obtuvo una estructura de Clar-Kekulé para nanotubos en torno a las 41 unidades, y teniendo en cuenta que los nanotubos más cortos presentan una estructura acorde a la clasificada por Nakamura, era evidente plantearse la pregunta acerca de cómo tenía lugar la transición hacia estructuras de Clar-Kekulé.

Analizando las representaciones de RBD y MBL de los tubos (6,6) y (7,5) en esta larga serie de longitudes, encontramos una gran variedad de motivos geométricos, especialmente para los tubos (6,6). En ellos, encontramos que existen zonas de Clar y zonas de Kekulé alternadas longitudinalmente, pero a diferencia de lo que descrito en el **Artículo 1**, existe una gran variedad en el número de oscilaciones Clar-Kekulé y la longitud de de cada una de estas regiones.

Esto nos llevó a clasificar cualquier geometría por el número de bandas de Clar y/o Kekulé existentes en la estructura, y por el tipo particular de ordenamiento electrónico (Clar o Kekulé) presente en la banda central. Con esta clasificación se intentó encontrar una posible correlación con los valores energéticos, tal y como se discute en detalle en el **Artículo 2**.

En cualquier caso, la existencia (de modo general) de estas oscilaciones, entre ordenamiento de Clar y de Kekulé, choca con la definición de las tres familias originales de Nakamura. ¿Quiere decir esto que la clasificación de Nakamura no es válida? No. Como veremos a continuación en el **Artículo 2**, cada una de las familias de Nakamura sigue manteniendo, propiedades comunes (entre ellas, energéticas), aunque la forma de su ordenación geométrica evoluciona.

Sin embargo, los nanotubos (7,5) no muestran oscilaciones tan claras como en los (6,6), sino que, aparentemente, existe una distribución de motivos compleja que no parece depender de la longitud, como veremos.

Como hemos comentado, para estudiar la estabilidad relativa de las estructuras, diseñamos un conjunto de reacciones químicas hipotéticas consistentes en la adición de un número de moléculas C-C a un nanotubo de una determinada longitud, para alcanzar el nanotubo inmediatamente más largo. Por ejemplo, para el caso del nanotubo (6,6) u10v0, éste se hace "reaccionar" con 6 parejas C-C para conseguir el

5. Resultados y discusión

(6,6) u10v6. Igualmente, para el tubo (7,5) con u5v3, la reacción se produciría añadiendo sólo una pareja C-C para conseguir el tubo (7,5) u5v4.

Tabla 2: Descripción sistemática de la estructura Clar-Kekulé de cada una de las geometrías de un nanotubo (6,6) a medida que incrementa su longitud. Se presentan cada una de las familias de Nakamura por separado, iC – incompleto de Clar, C – Clar y K – Kekulé. La notación para cada nanotubo se hace según el número de oscilaciones de Clar – Kekulé que presenta y el ordenamiento central. Ej. 3o-K, 3 oscilaciones y centro con estructura Kekulé.

	iC	C	K		iC	C	K
5 u 6 v	1o-C			24 u 0 v		3o-K	
6 u 0 v		1o-C		24 u 6 v			5o-C
6 u 6 v			1o-K	25 u 0 v	3o-C		
7 u 0 v	1o-C			25 u 6 v		3o-K	
7 u 6 v		1o-C		26 u 0 v			3o-K
8 u 0 v			1o-K	26 u 6 v	3o-C		
8 u 6 v	1o-C			27 u 0 v		3o-K	
9 u 0 v		3o-K		27 u 6 v			1o-K
9 u 6 v			1o-K	28 u 0 v	3o-C		
10 u 0 v	3o-C			28 u 6 v		5o-K	
10 u 6 v		3o-K		29 u 0 v			1o-K
11 u 0 v			1o-K	29 u 6 v	3o-C		
11 u 6 v	3o-C			30 u 0 v		5o-K	
12 u 0 v		3o-K		30 u 6 v			1o-K
12 u 6 v			1o-K	31 u 0 v	3o-C		
13 u 0 v	3o-C			31 u 6 v		5o-K	
13 u 6 v		3o-K		32 u 0 v			1o-K
14 u 0 v			1o-K	32 u 6 v	3o-C		
14 u 6 v	3o-C			33 u 0 v		3o-K	
15 u 0 v		3o-K		33 u 6 v			5o-C
15 u 6 v			1o-K	34 u 0 v	3o-C		
16 u 0 v	3o-C			34 u 6 v		5o-K	
16 u 6 v		3o-K		35 u 0 v			5o-C
17 u 0 v			1o-K	35 u 6 v	3o-C		
17 u 6 v	3o-C			36 u 0 v		5o-K	
18 u 0 v		3o-K		36 u 6 v			5o-C
18 u 6 v			1o-K	37 u 0 v	3o-C		
19 u 0 v	3o-C			37 u 6 v		5o-K	
19 u 6 v		3o-K		38 u 0 v			5o-C
20 u 0 v			1o-K	38 u 6 v	7o-K		
20 u 6 v	3o-C			39 u 0 v		5o-K	
21 u 0 v		3o-K		39 u 6 v			1o-K
21 u 6 v			1o-K	40 u 0 v	7o-K		
22 u 0 v	3o-C			40 u 6 v		5o-K	
22 u 6 v		3o-K		41 u 0 v			7o-C
23 u 0 v			5o-C	41 u 6 v	7o-K		
23 u 6 v	3o-C						

El sentido de esta reacción es comparar el coste energético que supone llegar a cada una de las geometrías concretas estudiadas. Evidentemente, esta reacción no

se ajusta a ninguna situación experimental real, y los valores de energía de reacción son elevados, correspondiendo a reacciones muy exotérmicas, debidas a la inestabilidad de los fragmentos de C_2 . Sin embargo, comparar las variaciones en esta energía de reacción nos indica qué estructuras son más estables respecto otras de diferente longitud, a través de energías de reacción más negativas que para otros casos.

Para el tubo (6,6), encontramos que la gráfica de las energías de reacción en función de la longitud del tubo no parece seguir un patrón definido, si bien al principio, para los nanotubos más cortos, allí donde la clasificación de Nakamura sigue siendo válida, los valores energéticos presentan una clara periodicidad cada tres unidades menores de longitud. Según esta gráfica, alcanzar un nanotubo con estructura de Kekulé está generalmente favorecido. Sin embargo, mas allá de una determinada longitud, tras un ligero decaimiento de las diferencias energéticas, esta tendencia parece perderse, pasando la gráfica a adoptar una forma aparentemente irregular.

Según vemos en la **Tabla 2**, lo que parecía un comportamiento errático, se clarifica si separamos las estructuras por familias. Vemos que para todas ellas, existe una tendencia general a aumentar el número de oscilaciones presentes en cada nanotubo, según aumenta la longitud. Lo que sucede es que la longitud a partir de la cual se incrementa el número de oscilaciones se da en un momento diferente en función de la familia de Nakamura a la que pertenezca. Por ello podemos afirmar que las tres familias definidas por Nakamura, como función de su longitud, persisten aún cuando la longitud aumenta.

Que las tres clases de estructuras definidas por Nakamura constituyen familias diferenciadas, es algo que se puede constatar a su vez por propiedades energéticas de estas estructuras. Si antes comparamos la energía de reacción resultante del proceso de incrementar una unidad menor la longitud de un nanotubo (2 carbonos en un (7,5) y 6 carbonos en un (6,6), como vimos), y encontramos variaciones bruscas, a continuación representamos las energías de reacción que se obtienen tras incrementar la longitud de cada nanotubo en tres unidades menores, es decir,

5. Resultados y discusión

incrementos que dan como resultado un nanotubo de la misma familia. (Véase **Figura 55**).

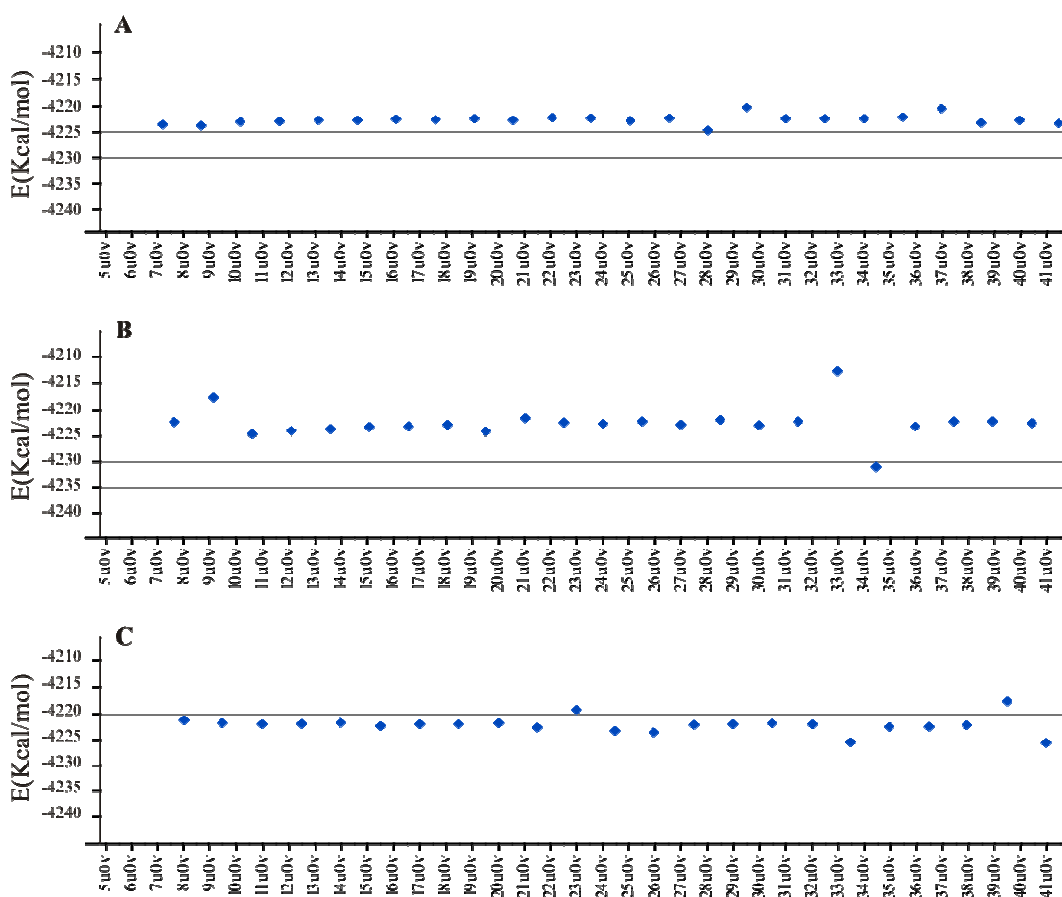


Figura 55: Incremento de energía como consecuencia de añadir una unidad y media de longitud (18 átomos de carbono) a cada uno de los tres tipos de nanotubos clasificados por Nakamura, incompletos de Clar (A), Clar (B) y Kekulé (C), en un nanotubo (6,6). La estructura que se obtiene de la adición sigue perteneciendo a la misma familia, con lo cual se visualiza la evolución de cada familia por separado. Nótese que la combinación de estas tres gráficas daría como resultado la gráfica de crecimiento continuo de un nanotubos (6,6).

Como vemos, haciendo esta comparación, la magnitud de los valores energéticos es tres veces mayor que antes, por el simple hecho de que se añade el triple de unidades C_2 . Sin embargo, lo llamativo ahora es que para todas y cada una de las tres familias de Nakamura, el valor de la energía de reacción permanece casi siempre en un estrecho rango no superior a 3 kcal/mol. Es decir, que las transiciones entre tubos pertenecientes a la misma familia son exactamente igual de favorables (En el **Artículo 2**, como hemos dicho, se discute en detalle).

En relación con el segundo de los factores geométricos a considerar, el diámetro, además del nanotubo (5,5), previamente descrito en el apartado anterior (Véase **Figura 51**), se estudiaron otros nanotubos tipo *silla*, tal y como se discute en el **Artículo 2**. Así, se llevaron a cabo cálculos para distintos diámetros, hasta el (12,12), siendo los resultados similares en todos los casos. Por tanto, como veremos, el diámetro (o la curvatura de la superficie), parece no ser un factor determinante en las características de los motivos geométricos. (Véase **Figura 56**)

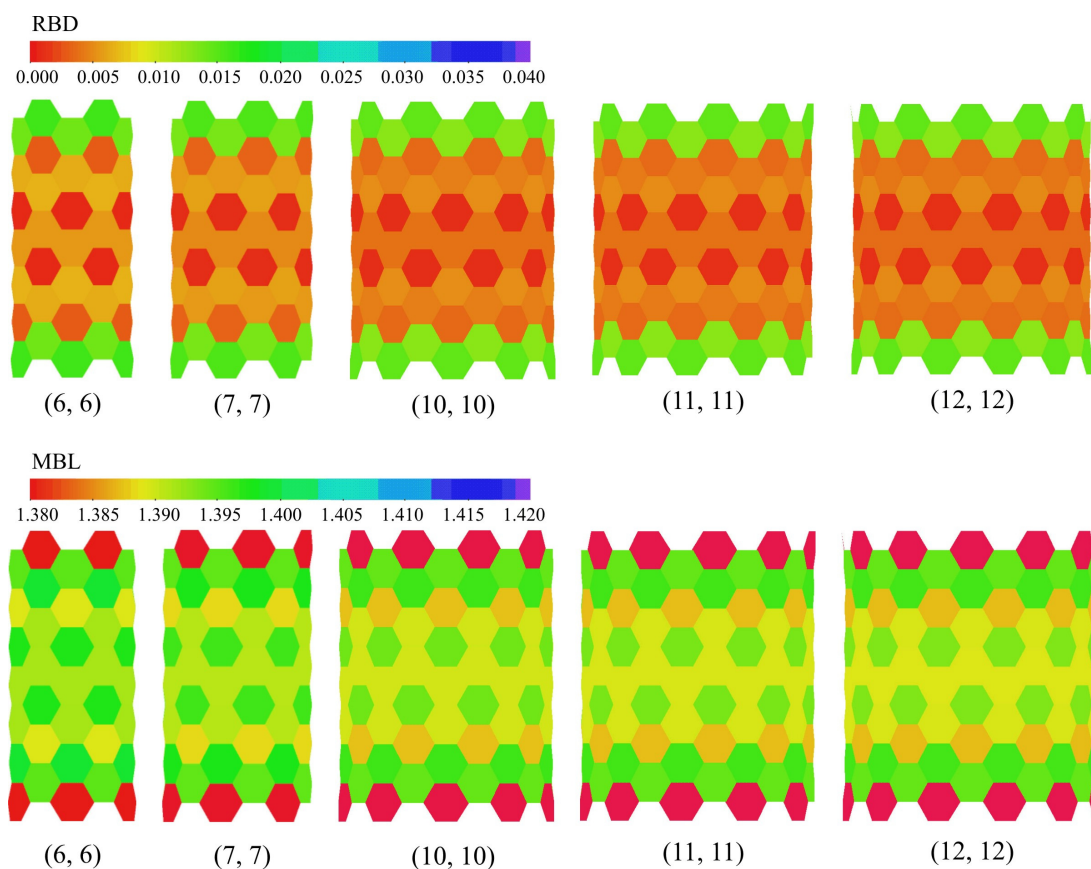


Figura 56: Análisis RBD y MBL para una serie de nanotubos con incremento de radio. Estructuras optimizadas a B3LYP/STO-3G.

Una vez analizada la influencia de factores geométricos como la longitud y el diámetro, los siguientes pasos lógicos para completar el estudio son dos. En primer lugar, se hacía necesario abordar las causas de esta ausencia de uniformidad en los nanotubos de tipo *silla*. En segundo lugar esbozar, al menos las consecuencias y la posible manipulación de estos motivos geométricos.

5. Resultados y discusión

Con respecto a las causas de la existencia de motivos geométricos, se plantearon dos posibles factores principales a tener en cuenta, para nanotubos sin defectos, que son:

- La geometría de los bordes
- El confinamiento electrónico en una estructura limitada.

Los detalles se discuten en el **Artículo 2**. Sin embargo, a modo de esbozo señalar varios resultados relevantes.

La geometría del borde condiciona la existencia de motivos. De hecho si tomamos un nanotubo *zig-zag*, y lo forzamos a tener un borde *silla*, aparecen motivos que antes no estaban presentes (Véase **Figura 57**).

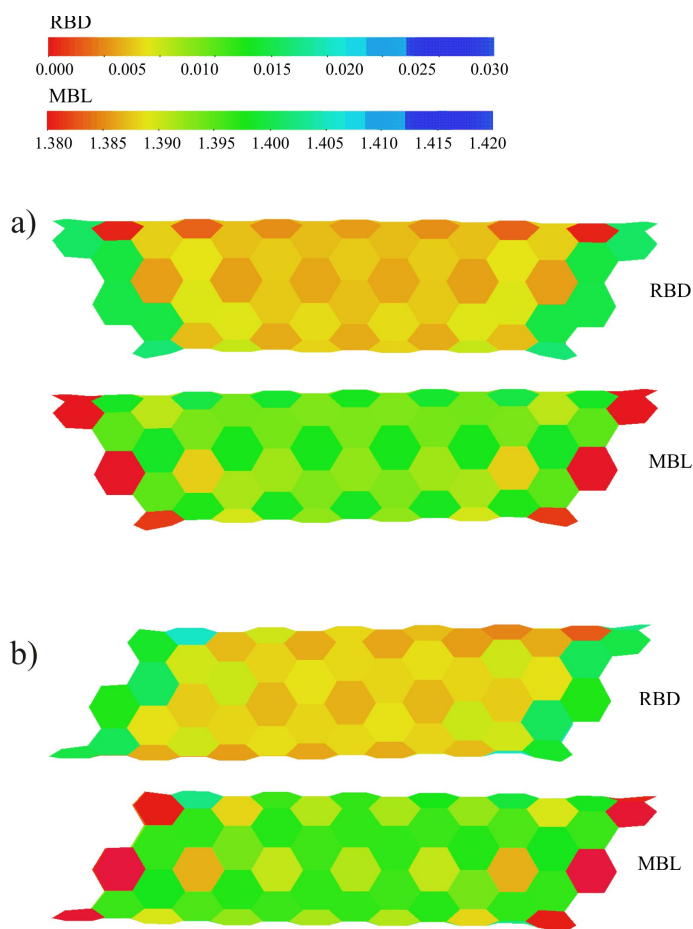


Figura 57: Motivos geométricos en un nanotubo *zig-zag* (8,0) sobre el que se han biselado los bordes para forzar un borde *silla*. Estructuras optimizadas a B3LYP/STO-3G.

Sin embargo, estos motivos inducidos mediante el “biselado” del borde del nanotubo no son tan claros como los “naturales” presentes en un nanotubo *silla*, parece haber algún otro factor que contribuye a formar estos motivos geométricos.

Para encontrar este otro factor, se decidió estudiar como tiene lugar el ordenamiento electrónico en los nanotubos de acuerdo a la Teoría de Sextetos de Clar, algo que tal y como se ha comentado con anterioridad en la presente memoria, ya ha sido empleado con anterioridad por numerosos autores (Véase ref. 191 y 192).

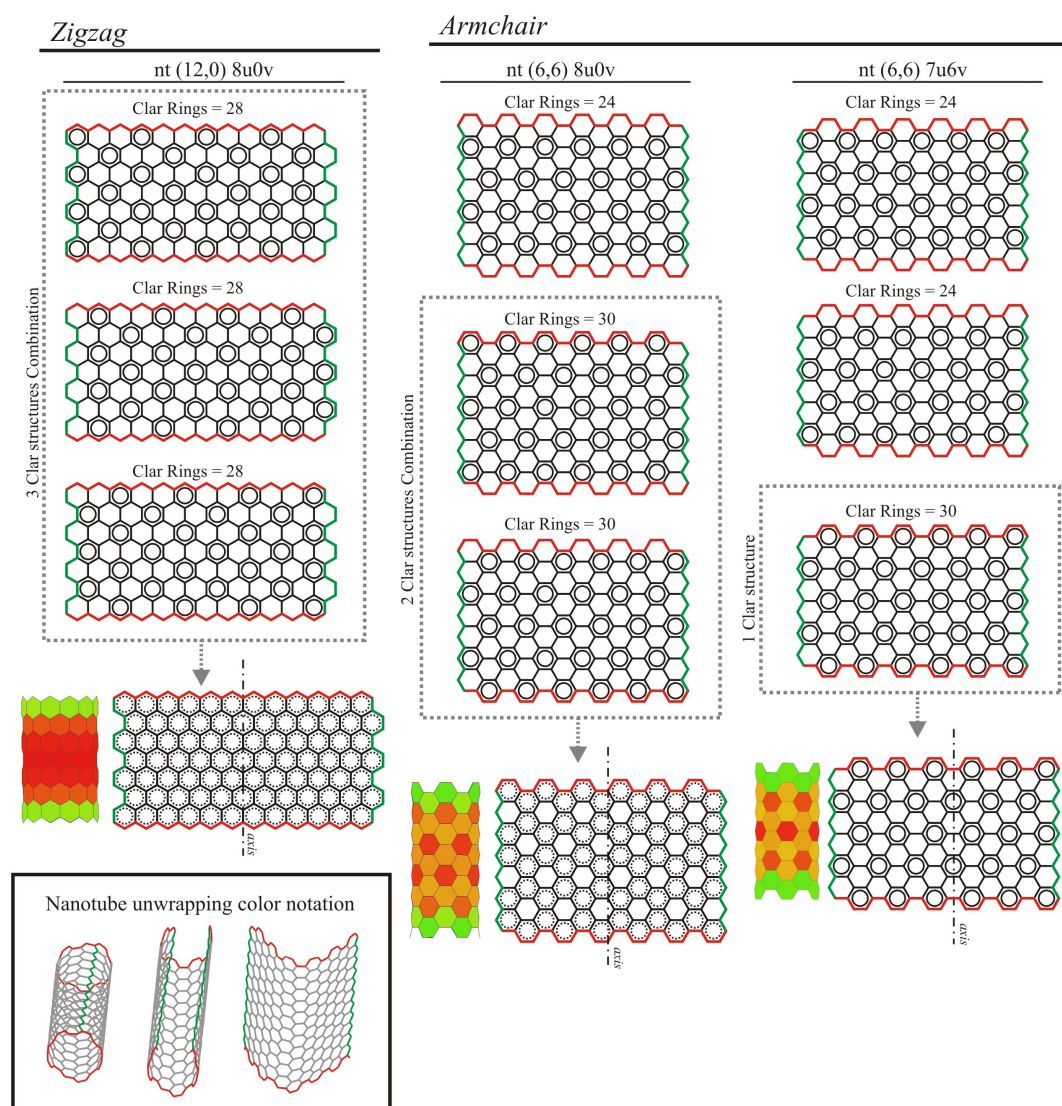


Figura 58: Ordenamiento electrónico en base a la Teoría de Sextetos de Clar. Para llevar a cabo el análisis de “abrir” el nanotubo tal y como se muestra en el recuadro para obtener la hipotética lámina de grafeno. Aquellas estructuras que presentan un mayor número de sextetos de Clar están favorecidas, y en caso de igualdad entre varias se sugiere una combinación. Esto es coherente con la distribución de distancias de enlace presentes en el nanotubo.

Para llevar a cabo el análisis, a modo de recordatorio, hay que tener en cuenta que entre las diversas posibles estructuras de Clar de un sistema policíclico aromático se escoge aquella que permite presentar un mayor número de sextetos electrónicos (representados por círculos inscritos en el hexágono), pues dicha estructura esta favorecida energéticamente. Por lo tanto, en caso de existir diversas estructuras con igual número de sextetos, deberá haber una resonancia entre ellas, de modo similar a lo que ocurre con el benceno con las posibles estructuras de Kekulé. Basándonos en esta idea, analizamos los nanotubos (Véase **Figura 58**) con objeto de encontrar una coherencia entre los diagramas de sextetos de Clar y las representaciones RBD y MBL que denotan los motivos geométricos. Para más detalles véase el **Artículo 2**.

Otros resultados que refuerzan la idea de que el ordenamiento electrónico juega un papel relevante que se suma a la geometría del borde, son los obtenidos en el estudio de nanotubos cerrados. Hasta el momento, se ha asumido la construcción de modelos con bordes saturados por hidrógenos como la forma más sencilla de terminar los bordes, tal y como aconsejan autores como Balaban²⁶. Sin embargo, dado que estamos estudiando precisamente los efectos de los bordes, cabría preguntarse los posibles artefactos que estamos introduciendo con dicho modelo al asumir estas terminaciones. Para eso se optimizaron diversas estructuras cerradas y se compararon sus geometrías con aquellas saturadas con hidrógenos. Los resultados obtenidos son muy parecidos. Esto plantea dos ideas íntimamente relacionadas. En primer lugar refuerza la idea del ordenamiento electrónico, pero a su vez presenta a los defectos (pentágonos), necesarios para cerrar el nanotubo como elementos generadores de motivos geométricos. Esto último supone que los defectos actúan en nanotubos cerrados asumiendo el papel que la geometría del borde tiene en los nanotubos abiertos (Véase **Figura 59**). La idea de los defectos topológicos como elementos generadores de motivos geométricos nos introduce a lo que discutiremos en el próximo apartado sobre defectos, y en el **Artículo 3**.

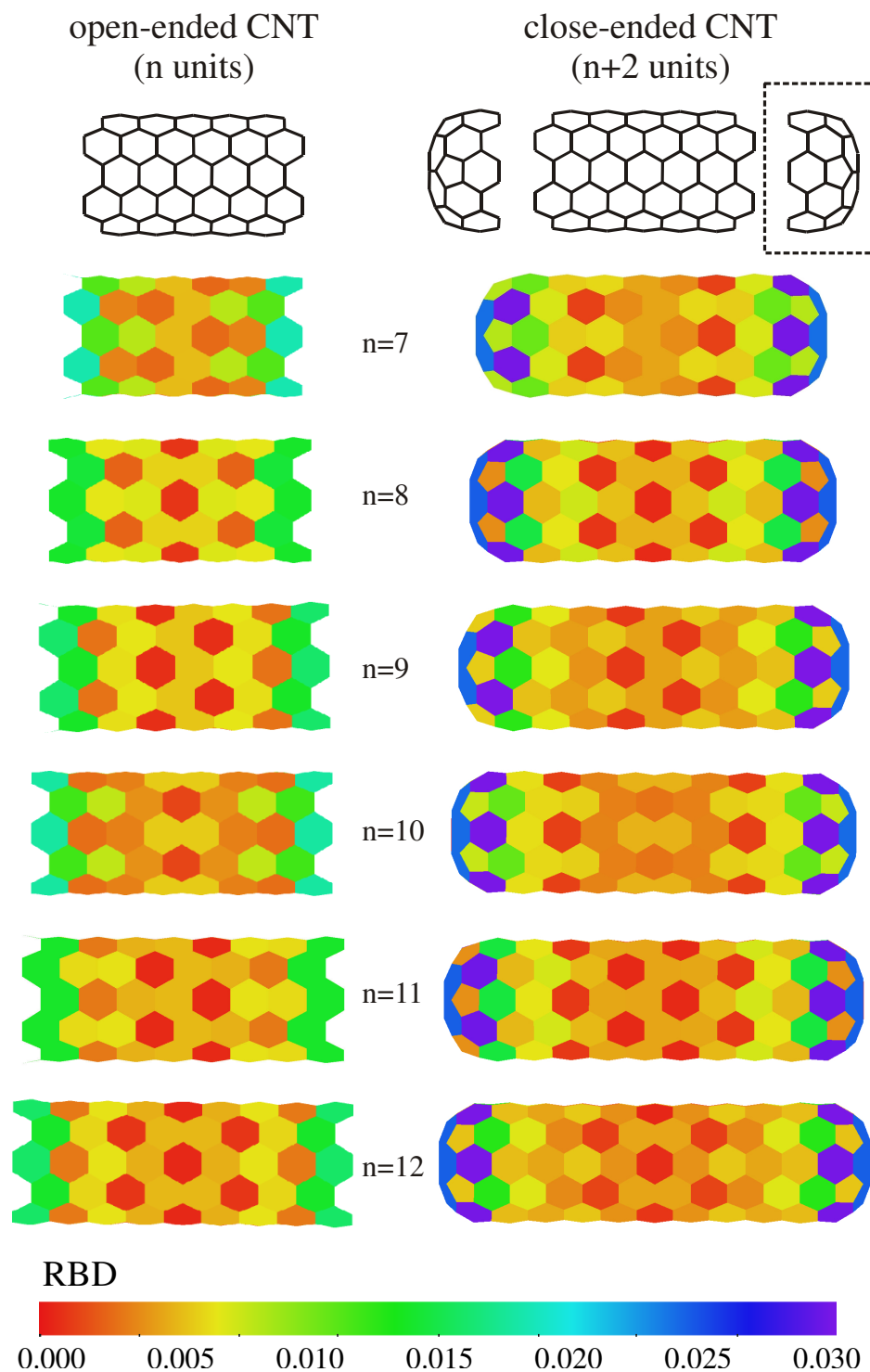


Figura 59: Comparación entre los motivos geométricos obtenidos con nanotubos (6,6) abiertos (saturados con hidrógenos) y nanotubos cerrados (mediante el uso de 6 pentágonos en cada cierre). Al cerrarlos con el mínimo cierre posible (aquel que implica un menor número de átomos) los motivos geométricos obtenidos se corresponden con aquellos presentes en nanotubos abiertos pero 2 unidades menores, lo que sugiere la necesidad de cerrar con una estructura mayor que la mínima, si queremos mantener los mismos motivos geométricos que tenemos en el nanotubo abierto.

5. Resultados y discusión

Por último, una vez analizada la influencia de los parámetros geométricos del nanotubo en el tipo de motivos geométricos existentes, y analizadas las posibles causas de la no uniformidad geométrica, queda estudiar las implicaciones que tiene la existencia de estos motivos geométricos de los nanotubos en sus propiedades.

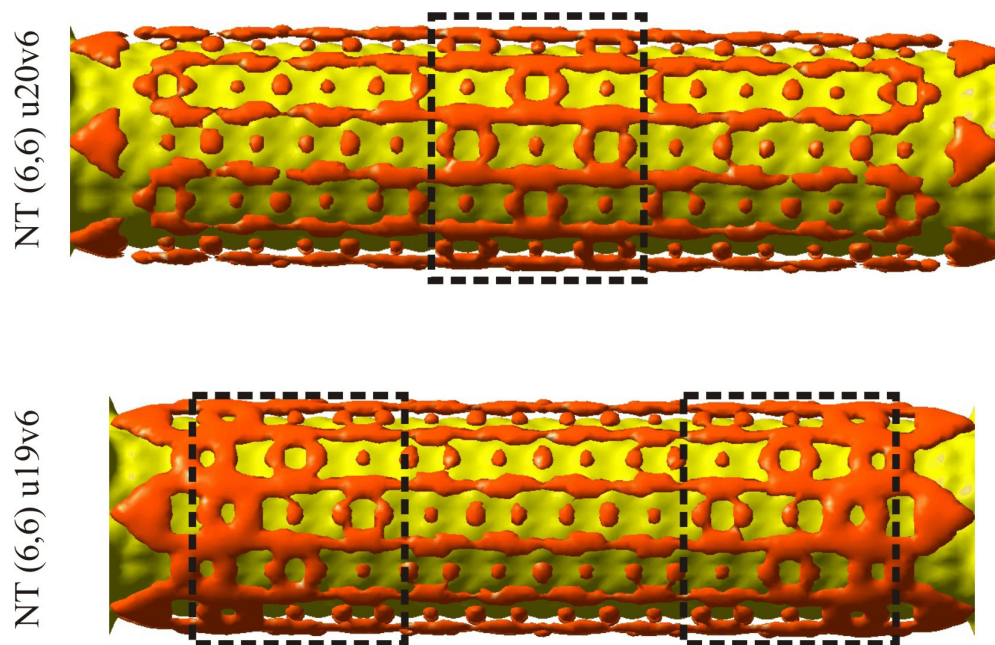


Figura 60: Mapa de MEP para un nanotubo (6,6) u19v6 y u20v6 (Estructuras 1 y 3 del **Artículo 1**) calculado con B3LYP/STO-3G. Puede observarse como se aprecian zonas de valores más negativos (en los recuadros punteados) en las regiones que según los cálculos de RBD están asociadas con zonas con anillos de Clar (Véase representación MBL de estructuras 1 y 3 del **Artículo 1**, pag. 159)

Parece lógico considerar, como ya hemos comentado, que debe de existir una estrecha relación entre la geometría de un nanotubo y la distribución de los electrones a lo largo de la estructura. De hecho, si asumimos el razonamiento que acabamos de comentar, en el que existe un ordenamiento electrónico de acuerdo a los principios descritos por Clar en su Teoría de Sextetos aromáticos, debe existir por tanto una coherencia entre los parámetros geométricos que hemos medido mediante RBD y MBL, y parámetros magnéticos de medida de aromaticidad como los NICS. Para corroborar esta idea, se llevaron a cabo cálculos de NICS en algunos de los nanotubos más representativos, objeto de estudio. Los resultados indicaron que tal y como cabía esperar, parece existir una coherencia entre los motivos observados en los diagramas de RBD y MBL, y los NICS (representamos con un

código de colores). Los detalles pueden consultarse, a continuación, en el **Artículo 2**.

Además de los NICS se estudiaron otras propiedades como el Potencial Electroestático Molecular, los resultados se muestran en la **Figura 60**.

Observando los resultados de MEP, podemos apreciar como existen regiones de valores de MEP más negativos en aquellas zonas que según el análisis geométrico debe haber un sexteto de Clar, de nuevo se pone de manifiesto la relación entre distribución electrónica y geometría.

Por último, si asumimos que existe una estrecha relación entre geometría y estructura electrónica, debería ser posible también alterar estos patrones geométricos actuando sobre la distribución de los electrones en el nanotubo. Con esta idea, decidimos optimizar algunos de los nanotubos estudiados, bajo la influencia de un campo eléctrico externo (aplicando un momento dipolar de 0,01 au), con objeto de desplazar los electrones y observar si se producía algún tipo de cambio en los motivos geométricos. El resultado fue, como cabría esperar, positivo, si bien los cambios eran sutiles y serían necesarios campos eléctricos mucho mayores para hacerlos realmente apreciables. Los resultados, también se discuten en el **Artículo 2**, a continuación.

Artículo 2 (Draft): Edge effects, electronic confinement, and geometry patterns on finite-length carbon nanotubes.

Martín-Martínez, F. J.; Melchor, S.; Dobado, J. A.

En el siguiente artículo se estudia una serie completa de 73 nanotubos (6,6) de hasta 1020 átomos y se analiza el coste energético que tiene el crecimiento en una unidad para estos nanotubos, observándose una periodicidad en la energía con ciertas regiones de transición. Esto mismo se estudia para una serie menor de nanotubos quirales como el (7,5). En ambos casos se analiza la estructura geométrica de estos nanotubos y se encuentra, para el caso del (6,6) una coherencia entre las regiones de transición presentes en el diagrama de energía, y la variación en el número de zonas de Clar y Kekulé que aparecen en el nanotubo. Este mismo coste energético se estudia para el (7,5) y también se encuentra una periodicidad, si bien la coherencia con los motivos geométricos es algo más compleja. Por otro lado se analizan los factores que originan esta no uniformidad geométrica en nanotubos, tales como la geometría de los bordes, el cierre o el confinamiento electrónico. Además, dado que para todos estos estudios se hace necesaria una notación unívoca de la longitud, algo que no se ha establecido hasta la fecha, proponemos una posible nomenclatura.

Edge effects, electronic confinement, and geometry patterns on finite-length carbon nanotubes

*Francisco J. Martín-Martínez, Santiago Melchor, José A. Dobado**

Grupo de Modelización y Diseño Molecular. Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 18071-Granada. (Spain).

AUTHOR EMAIL ADDRESS dobado@ugr.es

ABSTRACT. As analysed in previous works, DFT calculations, up to B3LYP/6-31G* level, suggest that finite-length carbon nanotubes (CNT) present geometry patterns resulting from their finiteness. In the present work, the dependence of these patterns on the edge geometry, length and diameter is studied for open-ended CNTs and capped ones, of different chirality. The existence of the patterns depends clearly on the geometry of the border, appearing especially in armchair CNTs, which are shown to be not geometrically uniform, even at farthest positions from the ends. This behavior is partially because of their finite-structure nature, but also because of their intrinsic bond arrangement due to the electron confinement. Hence, for armchair CNTs the dependence of geometrical disturbances on diameter (up to 2 nm) and on the length (up to 10 nm) are studied, and it is found that the previous structural classification in Clar, Kekulé and incomplete-Clar families, get somehow unified with lengthening, not into a bond-uniform structure, but into an alternated sequence of Clar and Kekulé domains in all cases. Nevertheless this new Clar-Kekulé structure is reached in a different way depending on the family. In these sense, more than seventy (6,6) CNT

structures, were studied systematically to determine the transition from Clar, Kekulé and incomplete-Clar types to Clar-Kekulé ones. In the same way, (7,5) CNT is also considered. For all the studies, a color-coded representation tool for graphitic structures is also introduced, allowing a fast interpretation of the geometry patterns presented in CNTs. On the other hand, the energetics of both chiral and armchair CNTs, with different lengths, are studied in relation to the Clar-Kekulé structure. Moreover, given the necessity of a proper definition of the length for CNTs, an unequivocal notation is presented.

KEYWORDS Carbon nanotube, Clar sextet theory, molecular modeling, NICS, geometry patterns.

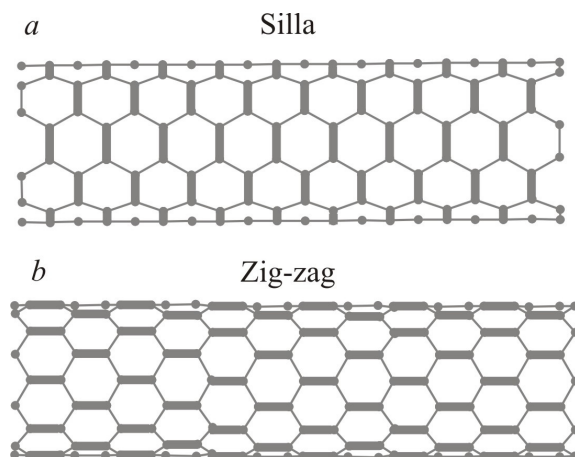
INTRODUCTION

Since their discovery in 1991 by Iijima, [1] [2] it is something commonly acknowledged that nanotubes are called to revolutionize nanoelectronics, [3] [4] [5] materials science, [6] or energy-storage. [7] Thus, several investigations for a better understanding of their nature and behavior are currently underway worldwide.

A CNT consist of a graphene sheet wrapped into a cylinder with a nanometer-scale diameter. Its structure is unequivocally defined by a chiral vector $C = i \cdot a_1 + j \cdot a_2$, where (a_1, a_2) are the lattice vectors of the graphene sheet, and (i, j) are a pair of integers called the CNT indices. This vector links the two equivalent carbon positions matched together after the cylinder formation. Depending on their chirality, closely related to the specific indices (i, j) , CNTs are classified as zig-zag ($j = 0$), armchair ($i = j$) and chiral types ($i \neq j \neq 0$). The importance of the values of the indices arises from the fact that CNTs may behave as metallic or semiconductors depending on their chirality. [8] More details about its construction and applications can be found elsewhere. [9] [10] [11]

Geometrically, CNTs are extremely long, with diameter/length ratio of about 1:1000 and even 1:28000000 [12]. However, even being so long these are not infinite, but finite, and therefore they always present a border. Due to these proportions, they are generally considered to be monodimensional crystals, and are usually modeled accordingly by periodic boundary conditions (PBC) calculations. These models have provided an enormous amount of information, offering an understanding of their main properties. If CNTs are considered infinite, their C-C bonds can be only distinguished by their relative orientation with respect to the nanotube's longitudinal axis. This differentiation arises from a symmetry break in the graphite sheet after rolling it into a cylinder, which, for the higher-symmetry armchair and zig-zag CNTs, turns out to discriminate only two different bonds. [13] As an example, Kertesz et al. [14] calculated the geometries of armchair and zig-zag CNTs with DFT and PBC methods, resulting in a bond differentiation along the structure that presents a periodic behavior as the tube diameter grows. This bond differentiation was also found by Kamanitsu and Saito [13] in zig-zag nanotubes. Tight-binding calculations reveal how the two different C-C bond lengths are arranged in the armchair and zig-zag infinite CNTs: zig-zag CNTs are characterized by trans-polyethylene chains encircling the nanotube, connected through shorter C-C bonds, [13] [15] while in armchair CNTs the trans-polyethylene chains run along their tubular structure, bonded through longer bonds.[16] (See **Scheme 1**).

Within the framework of the frontier orbitals, a systematic study on the behavior of this periodicity has been reported by Galano, [17] who calculated different armchair CNTs up to 3nm long, analyzing some ground state molecular properties, such as ionization potentials, electron affinities, hardness and electronegativity, all of them calculated from the energies of the frontier orbitals, describing the same periodicity previously reported, but with some deviations with no evident reason related. Galano, as Kertesz, considered two different type of bonds, extrapolating infinite-length CNT's considerations to finite-length ones.



SCHEME 1: Bond layouts arising from PBC calculations on *armchair* and *zig-zag* CNTs.

Nevertheless, some *ab initio* and DFT studies applied to CNT fragments up to 2.3 nm have pointed out some dissimilarity between infinite and finite models. [18] [19] [20] [21] In this work, we extend our preliminary [22] study on the structural geometry of CNTs and go on discussing the suitability of the infinite models.

In contrast to infinite CNTs, information is still limited for finite-length ones. Yamabe et al. [23] and Cioslowski et al. [24] analyzed the electronic properties of some armchair (5,5) and zig-zag (9,0) CNT fragments with different lengths and found that the HOMO-LUMO gap showed a periodicity with the tube length. Besides, the same oscillations were described by Rochefort et al. [25] on (6,6) nanotubes as a consequence of their finite length.

However, some of these differences diminish progressively as the CNT fragment increases in length, [26] but other features, such as the geometric ones, have not yet been shown to attenuate in the same way. The geometric features noted consist of bond-length differentiation and alternation for the set of bonds that, in infinite nanotubes, would be symmetry equivalent. For example, the longitudinal polyethylene chains in armchair CNTs should be composed, according to the **Scheme 1**, of equal-length bonds, but instead of that, these bonds are found to vary their lengths in a periodic fashion. Indeed, in armchair CNT fragments, the observed

alternation patterns appear to transmute after any slight length variation. [18] [19] [20] [21] With regard to the CNT geometries, intensive theoretical studies were made by Yumura et al. , [19] [20] [21] on (5,5) and (9,0) capped CNTs of about 2 nm length, comparing these with open-ended ones in order to describe the different bond distance patterns found in terms of a frontier orbitals analysis. They studied the number of cis- and trans-polyene chains lined up along the tube axis and concluded that armchair CNTs present an oscillatory behavior (having a periodicity of 3) depending on its length, closely related to interchain interactions between the cyclic cis-polyene chains involved. The patterns described are much more remarkable for armchair CNTs than for any other chirality, presumably because of the particular geometric characteristics of its border.

Like Yumura, Nakamura et al. [18] studied (5,5) and (6,6) with lengths up to 1.7 nm, observing a geometric length-dependent periodicity and classifying the tubes attending to its length into three different classes, referred to as Clar, Kekulé and incomplete-Clar networks. The latter term refers to small CNT fragments in which a Clar arrangement is flanked by peripheral double bonds forming the border.[18] These authors analyzed deeply each bond length in the structure, and were able to rigorously investigate the distortions caused by the border. Also, other geometrical arrangements were proposed by King et al. [27] using the concept of Clar aromatic sextets.

Within the framework of Clar Sextet Theory, some interesting studies have been reported recently by Baldoni et al. to study the electronic properties of finite-length CNTs [28] and graphene nanoribbons [29]. Baldoni analyze the convergence to uniformity of HOMO and LUMO energies, as well as HOMO-LUMO gap, with the number of unit cells involved, and suggest to model carbon nanotubes by means of finite-length models based on Clar sextet theory (FLCC).

5. Resultados y discusión

The problem of finiteness of the structures when modelling was also tackled by Scuseria. [26] [30] In these works the importance of edge effects was pointed out for nanotubes and nanoribbons but also for other one-dimensional systems such as conducting polymers and DNA molecules. In these studies Scuseria has analyze the relevance of finite-size effects to the electronic structure using and really smart "divide and conquer" DFT approach.

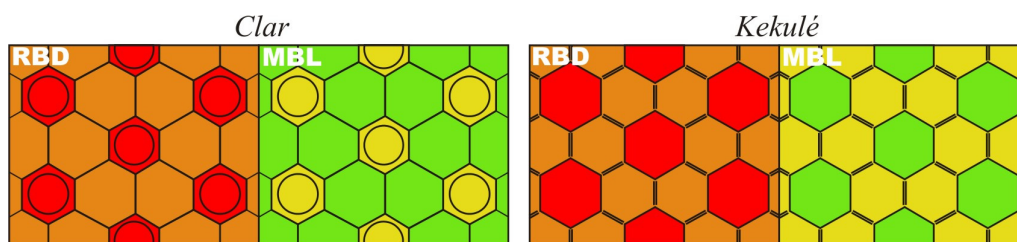
In any case, the bond uniformity within an infinite structure, strictly speaking, does not seem to apply anymore to obtain a detail description of the geometry of nanotubes. So, according to the previous works by Nakamura and Baldoni, finite models with no extrapolation from infinite-length CNTs are necessary. Therefore, we should wonder about whether the bonds in CNTs retain the geometric, mechanical, and electronic properties predicted for infinite models, and thus we are using first-principles theoretical methods to study CNTs. Consequently, it is reasonable to assume that, once the CNT is long enough, finite and infinite model shall converge. However, if it happens, it is not known at which length it would.

Therefore, in order to achieve a better knowledge of the border effects in finite-length CNTs, an comprehensive study beyond the lengths already calculated becomes necessary. Thus, several variables must be taken into account when dealing with geometrical patterns and border effects in CNTs, principally length, diameter, quirkality and ended conditions have to be analyzed. In this way, first principle calculations performed up to 10 nm length (1020 atoms) CNTs have been carried out. Moreover, how curvature of nanotube surface determines the appearance of geometrical patterns have been analyzed in armchair nanotubes up to 2 nm in diameter.

Another question that remains open is the geometric characteristics of chiral CNTs. It is not known if geometrical features of chiral CNTs resemble most to the armchair or the zig-zag tubes. Also, the possibility of a classification according to these geometrical patterns, which

could be additionally related to the geometries (indices, radius, and length), has to be examined.

Nevertheless, an analysis of the geometrical results without the adequate interpreting tools is a difficult task. For a thorough investigation of bond distortions, we have developed a geometrical analysis tool for graphite structures [31] which allows easy and direct inspection of geometric patterns such as bond alternations and ring uniformity, as well as quick classification of the bond patterns encountered. This involves two ring-averaged parameters, the Ring Bond Dispersion (RBD) and the Mean Bond Length (MBL), which account for ring anisotropy and size, respectively, (see Methodology details below for its definition) and are color coded in Scheme 2 and Figures 1, 2, 4, and 5. **Scheme 2** illustrates the two prototypical Clar and Kekulé bond arrangements, [32] together with the color convention employed in this work. Although both present uniform rings (red in RBD plot), the Clar rings have a reduced average bond length, and consequently, they are surrounded by bigger rings (yellow rings surrounded by green ones in MBL plot). On the other hand, in Kekulé bond alternation, uniform rings are bigger, because neighbor rings have three bonds with higher double-bond character (green rings surrounded by yellow ones). This difference is the main clue for guessing where the Clar and Kekulé domains are located in CNTs.



SCHEME 2: Illustration of prototypical *Clar* and *Kekulé* bond arrangements, where ring uniformity (top), and ring mean size (bottom) are color coded. Bond proportions have been overmagnified for better perception [33].

METHODOLOGY

A. Details about the TubeAnalyzer program.

Given that the geometry of the finite nanotube fragment may appear distorted in different arrangement, a set of parameters directly linked to this distortion is necessary. That is why our group has developed the TubeAnalyzer program,[31] a set of tools which allow easy and direct inspection of geometric patterns such as bond alternations and ring uniformity, as well as quick classification of the bond patterns encountered. This involves two ring-averaged parameters, the Ring Bond Dispersion (RBD) and the Mean Bond Length (MBL), which account for ring anisotropy and size, respectively.

From the calculations performed by Yumura and Nakamura, it results that longer and shorter bonds are usually grouped in quite symmetric arrangements, whose main characteristic is the presence of individual rings with very similar bond length for both main types classified by Nakamura, the Clar and the Kekulé arrangement. This leads to define the Ring Bond Dispersion (RBD), as a measure of the ring anisotropy, which is defined as the squared mean deviation for the rings.

Its value is 0 for uniform rings, and usual values for RBD lie in the 0-0.002 nm range, independently of whether the rings are of Clar- or Kekulé-type area.

$$RBD = \sqrt{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2} \quad (1)$$

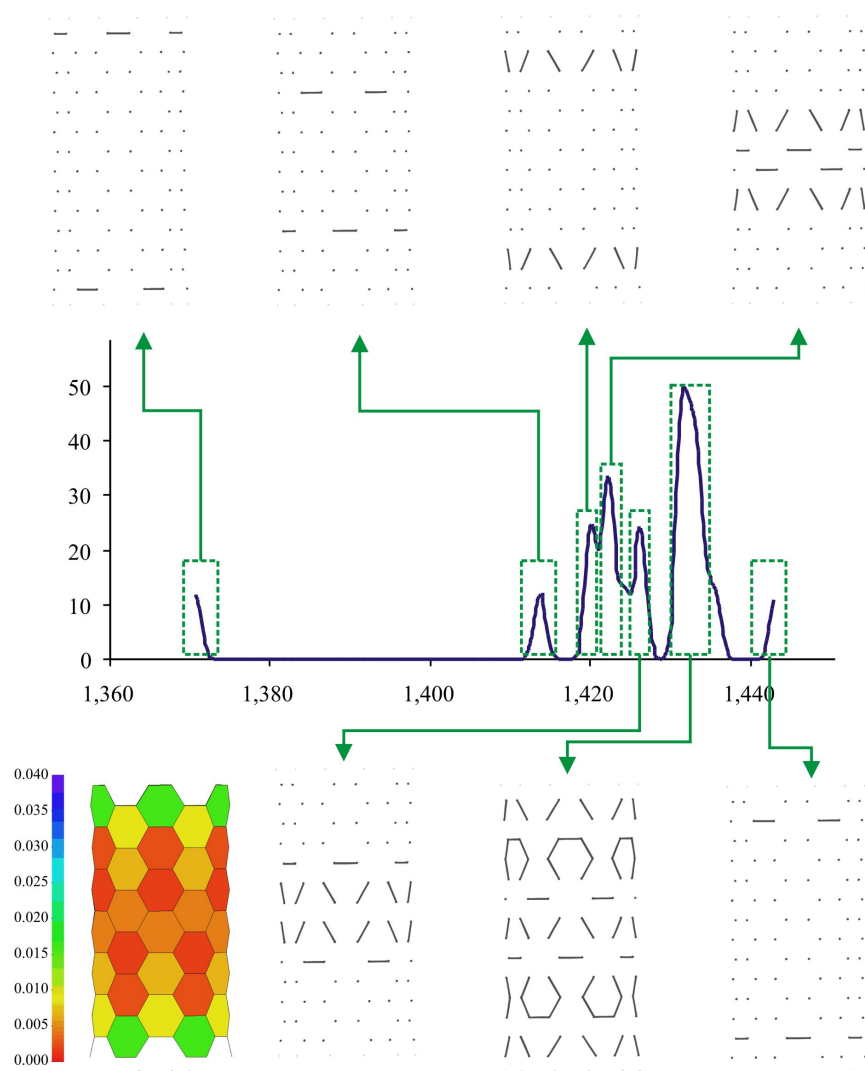
For distinguishing between Clar and Kekulé nanotubes, it is required to discern if the bonds that share the same length within a ring (this is similar RBD), present more single bond character or higher or lower multiplicity.

Thus, MBL is defined as the mean value for all bonds composing a particular ring

$$MBL = \bar{x} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 x_i \quad (2)$$

where x_i refers to each bond in the ring, in both cases.

The occurrence of different bond lengths can be observed in a convoluted histogram (see **Scheme 3**), where each point corresponding to a certain bond has been graphically displayed with a Gaussian function of 0.014 nm in width centered at its own bond length.



SCHEME 3: Histogram decomposition. The bonds related to each pick on the histogram are depicted separately

Hence, the result is a smooth curve that acts as a fingerprint for each specific type of CNT. All of these make it easier to describe the different types of patterns presented. Both

parameters are also presented in a color-coded representation, making it even faster to analyze the anisotropy in bond distances through the CNT geometry. These values indicate immediately which of the rings present a uniform shape ($RBD = 0$) and allows a direct comparison in size (MBL) with the neighboring rings.

B. Length definition of a CNT (u and v parameters).

No general notation related to their topology exists for the length of Carbon nanotubes so far. As measurable objects, nanotube dimensions are usually quantified with diameter and length values, these parameters are the 3-dimensional result of grouping atoms together in an tubular shape. However, these values are sensibly dependent on the circumstances concerning their measure. In the experiment, this may be related to the environment of the molecule (packaging, presence of external forces) but also, when modeling a nanotube structure, their size may depend on the methodology employed in obtaining the coordinates. This has an obvious drawback; for a unique original structure, two different optimization procedures may result in different geometries with different size, including the lengths. Reversely, two different structures (i.e., composed by a different number of atoms) could present even a similar length if each one is optimized with a different procedure. Therefore, it is clear that length of a nanotube is not able to define unequivocally its molecular structure. This reasoning is also applicable for the diameter of the nanotube, but as we discuss below, nanotube indices solve this problem, since they set the nanotube circumference.

On the other hand, as abstract geometrical structures, other parameters related to their topology and independent on real-object considerations are needed. As discussed above, both diameter and length are suitable to define measurements of a particular nanotube, but not to define its molecular structure. In this way, since they are hexagonal-network structures, they are well defined by their indices, which set the nanotube circumference as well. Hence, the problems related to diameter settings are solved since the indices are known, but length is still

undefined. Furthermore, from the current literature, there is not yet a general notation method for identifying the length of these structures regardless of the particular 3-D optimized geometry of the structure, that may always vary. From all of these, similar to nanotube indices which determines the nanotube circumference, a general notation for nanotube length is needed. Such a notation is oriented to facilitate a direct comparison between CNTs, even those of different chirality, whenever this is possible. This is achieved with a length-related parameter whose main virtue is that CNTs that show the same value present the same molecular formula.

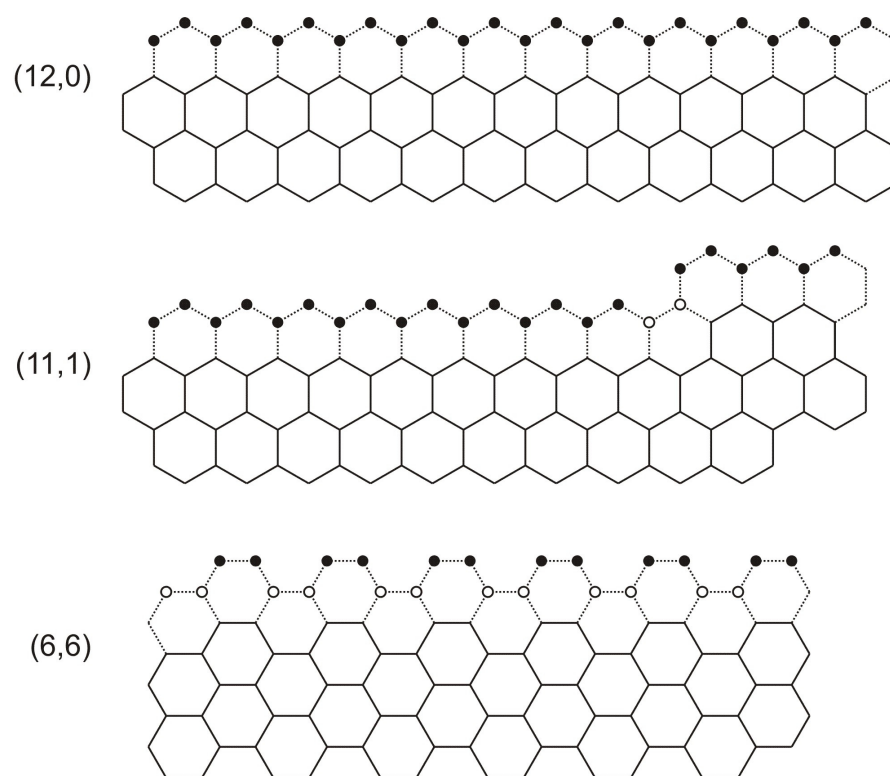
Despite these general considerations, some additional clarification is needed. Only if dangling bonds are saturated with hydrogen or nitrogen atoms, as usual in CNT modeling [34], CNTs with the same sum of indices could be comparable directly (which is the most usual situation indeed). Moreover, this is only valid for open-ended nanotubes whose border is perpendicular to the nanotube axis; otherwise, the number of non-carbon atoms may vary, hampering the comparison.

Hence, it is not always possible to match the number of carbon atoms. Considering all of these, when we construct consecutively all possible CNTs increasing in length, with nanotube ends cut as perpendicularly as possible, a run of numbers of atoms is obtained. For example, we may find (12,0) CNTs with 24, 48, 72 carbon atoms, and so forth, but (11,1) CNTs may be found with an almost continuous variation of carbon atom number (24, 26, 28, ...). Moreover, (6,6) CNTs grow at a different pace (24, 36, 48, ...). In these examples, one may see how some specific numbers of carbon atoms are shared by all CNTs in the $i + j = C$ family. We shall accept that these tubes with the same number (24, 48, 72, ...) of carbon atoms have also the same number of units (1, 2, 3, ..., respectively). However, some nanotubes, as (11,1) family, have additional possibilities of presenting other lengths that do not fit in the aforementioned category, and therefore, these nanotubes are able to grow in *fractions* of these

5. Resultados y discusión

mentioned main units. Thus, we defined the concept of major and minor units. *Major units* are those that are available for all tubes within a family, and *minor units* are fractions of mayor units which can be only available for some kinds of nanotubes. Going on the same example, the (12,0) could be composed by 1 (24 atoms), 2 (28 atoms), 3 (72 atoms) and so forth, while, in the same range, the (11,1) could be composed by 1 $1/12$, 1 $2/12$, 1 $3/12$, etc... ($1/12$ increment) and (6,6) could be 1 $1/2$, 2, 2 $1/2$, 3 ($1/2$ increment) (See **Scheme 4**).

Notice how (12,0) do not present minor units at all, while (11,1) and (6,6) present 2 and 12 atoms composing the minor unit respectively.



SCHEME 4: Here is presented how different CNTs grow in mayor units (for clarity, CNTs are spreaded in their corresponding graphene sheets). The circles represent the atoms added in the growth. White circles represent the minor units that allow to enlarge the nanotube conserving the same border topology.

Therefore, we propose here to note the length of a nanotube whose ends are cut perpendicularly to the nanotube axis with the help of two natural numbers (u and v). The first, u , is defined as the entire number of carbon atom sets, this is mayor units, composing the nanotube. As discussed above, some tubes can present geometries with fractions of mayor units (called minor units). Thus, v , represents the fraction of mayor units added to the number of mayor units already presented.

Other consideration is that major units so defined are not necessarily related with the minimum translational unit for the nanotubes. This is true for (12,0) and (6,6) CNTs, in where the 24-atom rim matches the symmetry translational cell, but this is not true for *chiral* CNTs, as after adding a single major unit the original border is rotated a certain value respect to the original border.

So, the advantages of this notation are two:

The same CNTs family with the same number of units is directly comparable, as are different molecular arrangements with same molecular formula.

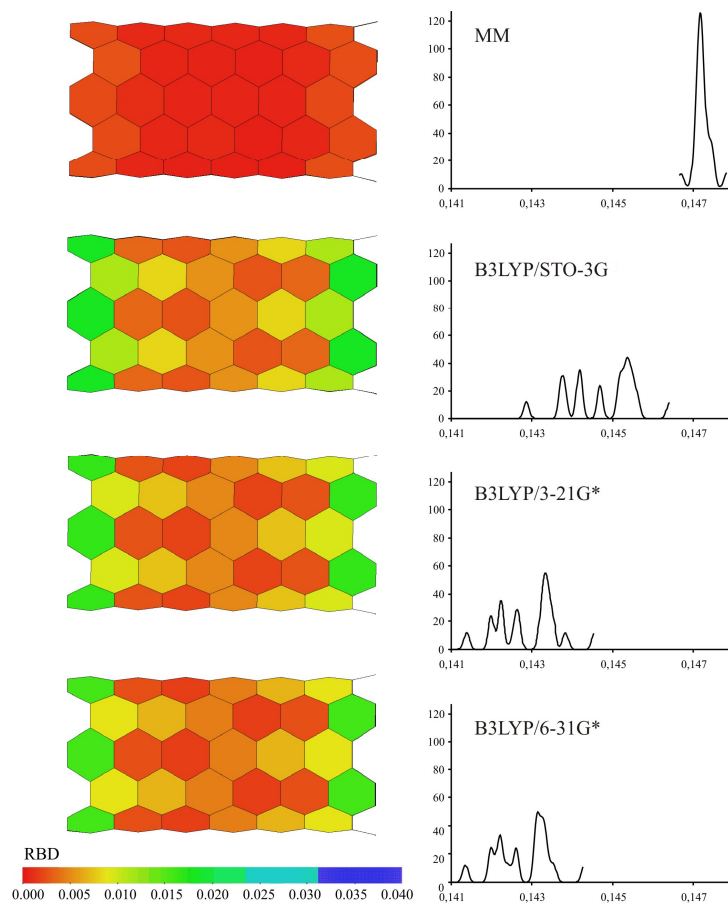
For *chiral* CNTs, one are able to explore the complete range of possible lengths for a particular CNT.

C. Validity of the basis set and level of theory used.

We have compared the basis set performance (STO-3G vs. 3-21G* and 6-31G* ones). Our results indicate that the differences are noticeable, but systematic and proportional, and therefore, the statistical parameters that reveal the presence or absence of the expected geometric patterns are preserved both for minimal and split-valence (3-21G* and 6-31G*) basis sets. **Scheme 5** represents these data for a 1.8 nm long (6,6) CNT with 8 units. There, it is appreciated that bonds calculated at the B3LYP/STO-3G level are consistently longer than B3LYP/6-31G* ones, and the bond length range is also higher. Therefore, the tendencies in terms of formation of Kekulé and Clar regions found at the chosen method can be

5. Resultados y discusión

extrapolated, and thus, the geometric patterns calculated for the longer CNTs are expected to remain the same at B3LYP/6-31G*. All of this makes the B3LYP/STO-3G level an acceptable method to discuss the existence of bond patterns in nanotube fragments. Additionally, the same structure optimized at Molecular Mechanics has been included for comparison and illustrate how bond uniformity is displayed with the MBL parameter.



SCHEME 5: RBD representations (left) and Histograms (right) obtained with TubeAnalyzer program, of a 8 units (6,6) CNT calculated at different levels of theory. Notice how differences from STO-3G to 6-31G* are systematic and proportional

D. Computational details.

All CNTs studied in the present work have been generated with CoNTub[11][35] a software for generating the geometries of nanotube-based structures.

We have used NWChem 5.0 program,[36] [37] to perform DFT calculations on different armchair nanotube fragments up to 10 nm long. Becke's three-parameter functional[38] with the exchange potential of Lee, Yang, and Parr [39] together with the STO-3G*, 3-21G*, and 6-31G* basis set were employed. The the validity of the basis set used (STO-3G* vs. 3-21G* and 6-31G* ones) have been previously reported for CNTs calculations.[22]

For obvious computational reasons, systems of approx. 1000 atoms were calculated at the B3LYP/STO-3G* level. In particular, two CNT sets increasing in length were studied. Calculations were carried out with and without symmetry restrictions (belonging to D_{6d} or D_{6h} point group), and the results yields similar structures.

RESULTS AND DISCUSSION

Since nanotubes can be seen as a kind of carbon-based fiber, they could have been thought to show a uniform and similar aspect all over their surface, regardless of their thickness or length. Soon, Hamada discovered that, due to its nanometer-size, not all types of CNTs belong to the same group from an electronic point of view: they present metallic or semiconductor behavior depending on their chirality. This is a differentiation observed in their electronic characteristics, which depends on the particular wrapping of the nanotube. Are there also other kinds of differentiations closely related to the nanotube indices? At least, there is other one, from the geometric standing point. As mentioned in the introduction, both Nakamura and Baldoni already noticed the existence of dissimilarities related to the type of wrapping. Furthermore, we reported recently that long *armchair* nanotubes display a so-called *Clar-Kekulé* oscillating structure [22] instead of the commonly-assumed uniform geometry.

The oscillations then found happened to be an alternative sequence of two clearly distinguished regimes, the so-named Clar and Kekulé ones, both characterized by the presence of rings in which the bonds were particularly similar in length. However, a proper understanding of the geometry features and its dependence with various parameters remained

a challenge. Thus, here we intend to study the main patterns that can be found in nanotubes, their dependence with various parameters (structural or environmental) and to discuss their origin. For that purpose, we examined a wide range of chiralities, lengths, and borders.

A. Chirality effects and energetic stability

First, we will discuss the dependence of nanotube's geometry patterns on the nanotube's chiral angle. For the sake of computational effectiveness, we chose a set of nanotubes of relative narrow diameter, varying steadily their chirality from 0° to 30° . Starting from a (12,0) *zig-zag* nanotube, a continuous set of nanotubes was constructed step by step, by subtracting a unit from the first index and adding it to the second, until the (6,6) *armchair* nanotube was reached. This way, the sum of both indices is kept constant, and also it is possible to find structures with the same stoichiometry, this allowing a direct energetic comparison between nanotube fragments.

We have to note how the border of this set of nanotubes varies progressively from *zig-zag* to *armchair* arrangements. The last one is constituted by a closed *trans*-polyene carbon chain, while the other is composed by a 50% of *cis* units. As the chirality increases after the *zig-zag* border, the percentage of *trans* elements is progressively reduced. This variation in the proportion of *cis* and *trans* bonds is expected to affect the structure, at least, of the regions near to the border of the nanotube. In fact, it was already noted that bond differentiation appears most noticeably in armchair nanotubes, in a clear indication of the dependence with the wrapping type.

Figure 1 represents the RBD color plot for the set of tubes with 8 units (216 atoms) calculated at the B3LYP/3-21G* level of theory. The sum of indices is always 12, but the chiral angle varies progressively. The condition imposed to the indices keeps also constant the number of H atoms in the border, which results in all nanotube fragments sharing the same empirical formula, $C_{192}H_{24}$, and also keeps the nanotube diameter in a reasonable similar

range. In the figure is also presented the energetic stability of the different tubes related to the most stable one, which is the *armchair* nanotube. We may observe a continuous trend in the calculated energetic value, being the system progressively destabilized as the chiral angle gets closer to zero. Armchair nanotubes, the ones which present geometric patterns, are found to be the most stable ones.

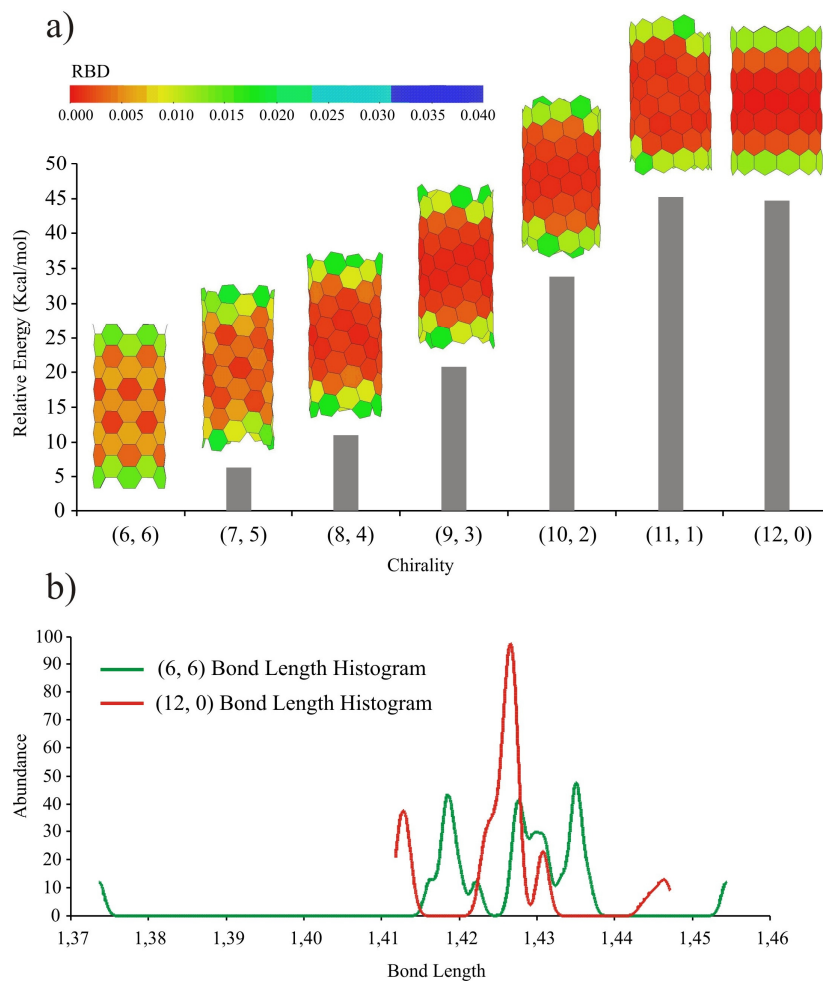


FIGURE 1: Energetic stability of 8 units nanotubes (216 atoms) calculated at B3LYP/3-21G* and color code representation of RBD parameter.

In a remarkable correspondence, the RBD plots in the figure reveals that, while most rings in *zig-zag* nanotubes seem to be almost uniform with similar low RBD values (all marked in red), rings in the *armchair* nanotube appear to be classified in two types, each one having

5. Resultados y discusión

different color, which means different RBD value. These two distinct classes of rings are mixed spatially, and present a periodic arrangement, which results in the nanotube showing periodic geometry patterns along the structure.

Somewhere in between, lay the chiral nanotubes, which present patterns, depending on their proximity to *armchair* or *zig-zag*. Only tubes with indices (7,5) and (8,4), which are the two structures with highest chirality, present visible patterns. The general trend, therefore, indicates that, the lower the chiral angle is, the patterns less pronounced are (and the structure destabilized). From this, we may conclude that presence of patterns is a stabilizing factor for the nanotube, and therefore, if its presence is possible, it should appear in nanotubes with other lengths and diameters.

At this point, we may wonder about which factors determine the appearance of these patterns along the nanotube structure. We already noticed the dependence with the nanotube indices, and the shape of the borders. At least, in the regions close to the border, the structure is expected to be governed by the higher double bond character present in the most external bond of the most external rings (those rings presenting 3 external bonds). This bond is always the shortest one, and it could be the primary cause of the distinct bond arrangement presented, due to an induced bond alternation pattern derived from such a marked double bond. This is so because planarity of substituents is one of the requirements for a double bond to exist. In the most external rings, hydrogen atoms have the freedom to move. Therefore if, as happens in any *armchair* nanotube, 3-order ring number [40] is maximal and then its geometry is the more distorted or differentiated. Thus, moving from *zigzag* to *armchair* CNTs, the number of 3-order rings increase and consequently the patterns shown are more pronounced.

This reasoning may explain why bond differentiation appears, but does not explain the different kinds of differentiation that were noticed in our previous work (*Clar* and *Kekulé* arrangements). In order to find a suitable explanation, the stiff dependence of the appearance

of *Clar* and *Kekulé* arrangements with the length of the nanotube fragments has to be studied first, which will be done in detail in the next section, although we can advance that the patterning depends more on the nanotube length and indices than on the border shape, although it partially contributes to the patterning. Indeed, border shape and nanotube indices, although closely related, are not the same concept. The shape of the border is a spatially limited condition that is generally determined by the nanotube indices but the nanotube indices by themselves mark the closure condition for the whole nanotube. In fact, we separated both in constructing and studying a *zig-zag* nanotube with an *armchair* border, as we will be discussed in Section E.

Also, the previous reason lead to wonder what happens if nanotubes are not saturated by hydrogens but with other endings, such as fullerene cappings or other kind of atomic boundaries. This possibility has not passed unnoticed for us, and other nanotube terminations were explored too, yielding also to the appearance of similar alternation patterns, regardless of the particular border chosen. Thus, the hypothesis of the border as sole responsible of the alternations found, losses progressively ground.

Apart from the RBD analysis, bond distance dissuniformities are additionally manifested in the statistical distribution of bond lengths. This, represented on the histograms, reveals that *zig-zag* nanotubes show a main single strong peak on it. Opposite, *armchair* type shows histogram with 3 peaks clearly differentiated, which corresponds to a RBD representation with red dots inside a orange field. In the middle, *chiral* CNTs which show stronger patterned RBD representation, such as the (7,5), shows a similar histogram as the *armchair* type, as the number of 3-order rings is higher. However, (11,1) and (10,2) histograms are similar to that for the (12,0) one.

B. Length effects.

RBD and MBL Analysis: oscillations.

We performed a thorough investigation on the length-dependence of the geometric patterns found in the *armchair* (6,6) nanotube. For that purpose, we optimised the geometries of 73 fragments of different lengths, from the nanotube composed by almost 5 units (u5v6) to that with almost 42 units (u41v6), increasing progressively the length in 6v steps (half a major unit), which correspond to the length range from 10 to 100 Å. Also, considering the other patterning that appeared to show in the (7,5) nanotube, we performed a similar exploration with a similar number of structures. Nevertheless, this structure is chiral, and thus, the steps are smaller (the minor unit is composed by only two C atoms). First, as the main indicator of dissuniformity, we have analysed the RBD and MBL plots for all those structures. For obvious reasons, **Figure 2** only plots the MBL of a selected set of three (6,6) nanotubes to exemplify the varied kind of distributions found.

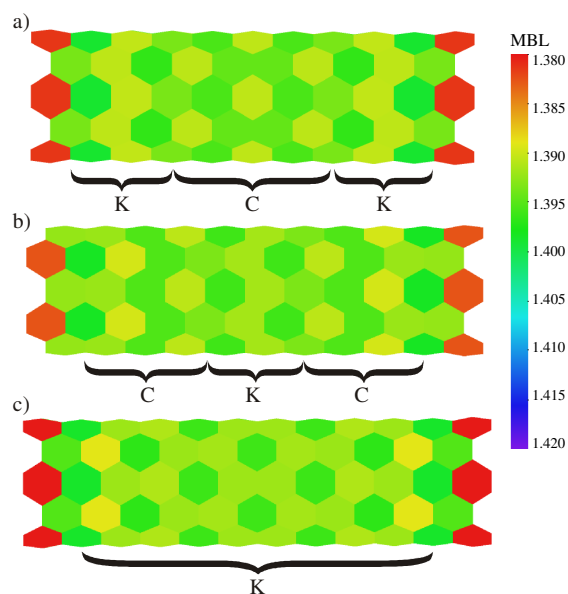


FIGURE 2: Clar-Kekulé oscillations in (6,6) nanotubes. Nanotubes belonging to the Nakamura families are presented. (6,6) u11v6, Incomplete-Clar (a), u12v0, Clar (b) and u12v6, Kekulé (c).

For the very similar lengths of the structures shown in the figure, we may see three different behaviours. Two of them have oscillations between *Clar* and *Kekulé* arrangement, one having the central area as a *Clar* one (noticed with yellow rings surrounded by green ones), while the other shows *Kekulé* arrangement (green rings surrounded by yellow ones). The other has no oscillations, and is entirely of *Kekulé*-type.

For nanotubes of the same length there is apparently no explanation about why they show such behavior, and, even more, if we consider the whole set of (6,6) nanotubes. However, we found a range (the structures represented in the figure belong to this range) between u_9 and u_{21} , in which after every three minor steps, the arrangement is repeated, similarly as happened with the three families identified by Nakamura. However, here the nanotubes present oscillations in their patterns, and even more, beyond the mentioned range, the behavior seems erratic, with no apparent trend, which seems to be against the description of the three Nakamura types.

As we see in the Figure, the structure expected to be "incomplete-Clar" shows 3 bands of alternating *Clar* and *Kekulé* arrangements, being the central band of *Kekulé* type. Similarly, the structure that was of "Clar" type shows also 3 bands, but this time the central band is of *Clar* type. Finally, the nanotube that Nakamura classification would label as "Kekulé", still retains (for this particular length) a uniform structure with a single *Kekulé* pattern.

From this, it seems that structures can be classified according to the number of bands and the particular arrangement of the central band. Regardless the symmetry of the structure (either D_{6d} or D_{6h}), the number of bands is always odd, and therefore, a central band always exists. Therefore, as a shorthand notation, we will use the number of bands presented and the particular type of the central band, as notation in the present discussion. This will become handy when trying to find a correlation with the energetic values for these structures.

5. Resultados y discusión

The existence of these structures collides apparently with the Nakamura's distinction of three families, according to the different nanotube lengths. Although we have identified a region where three families seems to exist, beyond certain length this seems not to apply. Nevertheless, later we will see how each one of the types defined by Nakamura still maintain a common behavior, sharing some properties.

As we may see in **Figure 3**, (7,5) nanotubes do not show the pronounced oscillations found in those (6,6), but apparently, the complex pattern found does not seem to depend on the nanotube length. This apparently contradicts the behavior found for (6,6) nanotubes, and therefore it prompted us to examine in detail the energetic stability of these nanotube fragments..

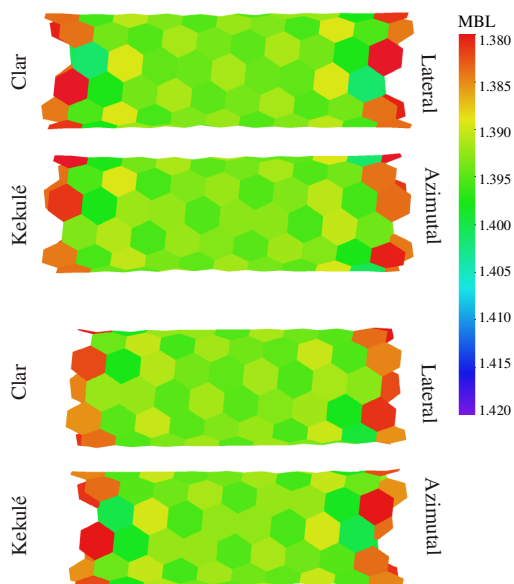


FIGURE 3: Helicoidal Clar-Kekulé arrangement in (7,5) nanotubes.

In the figure, if we pay attention to the lateral and azimuthal view of both (7,5) structures presented, we can noticed the presence of *Clar* and *Kekulé* arrangement. This time, the distribution of this band is not cylindrical but helicoidal. Therefore, it seems that (7,5) nanotubes of all length belong to a same type.

Energetic Stability

Following the questioned Nakamura classification of *armchair* CNTs in three main types (*Kekulé*, *Clar* and *incomplete-Clar*) we could try to determine which of them is the most energetically favorable. However, CNT fragments of different kind have different number of units composing their structure, and therefore, have different length and number of atoms. This avoids a direct comparison between these three types of CNTs, but this can be achieved with the help of a set of hypothetical reactions consisting in adding enough number of hypothetical C_2 molecules to compose a minor growth unit. It can be done in such a way that we measure the reaction energy from a nanotube of defined length towards the nanotube of length which is increased in a single step. As an example, for the (6,6) nanotube, with length n , this reacts with 6 C_2 molecules, yielding the nanotube to length $n+6$. Similarly, for (7,5) nanotube with n , a single C_2 molecule reacts to yield the $n+1$ nanotube. Although this is a hypothetical reaction, the values obtained represent the energy cost resulting from arriving to the geometry of a particular length. These values are high, because correspond to very exothermic reactions, partially due to the instability of isolated, non saturated C_2 molecules. However, comparing the variations on these values allow us to know which structures are most stable, when compared with others of similar length. So, an enhanced stabilization would be noticed in more negative reaction energies. **Figure 4** represents those values for length increment of (6,6) and (7,5) nanotubes.

For the (6,6) nanotube, it is appreciated that the reaction energy values do not seem to obey any trend, although for shorter nanotubes, where Nakamura classification may be still valid, a clear periodicity appears each three growth steps. According to this plot, *Clar* nanotubes are more stable than any other family in shorter nanotubes, but this tendency seem to change when increasing the nanotube length. Actually, beyond a certain limit, after a slight decay of the energetic differences between *Clar*, *Kekulé* and *incomplete Clar* families, the trend

5. Resultados y discusión

dissappears, beginning a somewhat erratic dependence with the particular length of the nanotubes.

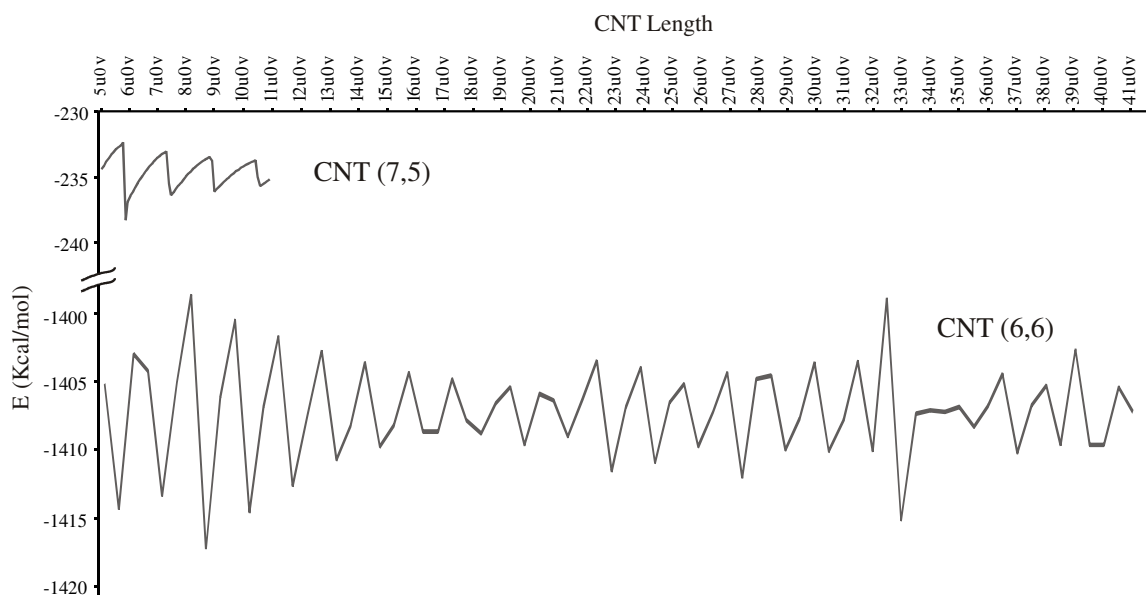


FIGURE 4: Energy periodity when growing carbon nanotubes. (7,5) and (6,6) are presented.

In order to find an explanation for this behaviour, a possible correlation between the energetic values and the geometric arrangement should be found. **Table 1** represents the number of bands and the type of the central band for all (6,6) structures, organized according to the previous Nakamura classification.

Destipe the oscillations; the three nanotube families identified by Nakamura still persist as distinct set of molecules sharing both geometric and energetic properties. Geometrically, they are organized by the precise length for which an increase of bands is produced, and energetically, we will show how all Nakamura types show the same transformation energy within the same family. In the previous graph, we represented the reaction energy resulting of adding a minor growth unit, and found an erratic behavior for higher lengths. Now, in **Figure 5** we represent the reaction energy resulting from adding three minor units (one and a half major units) so we are measuring the stabilization from two nanotubes belonging to the same

family. We are representing these values together with the number of bands found, and the type of the central band, color coded (red for a *Kekulé* central band, green for *Clar* ones).

Table 1: Description of Clar-Kekulé geometries for a (6,6) nanotube increasing its length. Each of Nakamura's families are presented separated. iC – incomplete Clar, C – Clar and K – Kekulé. Notation represents the number of oscillations and the arrangement in the centre. Eg. 3o – K, 3 oscilatiions y Kekulé structure in the centre.

	iC	C	K		iC	C	K
5 u 6 v	1o-C			24 u 0 v		3o-K	
6 u 0 v		1o-C		24 u 6 v			5o-C
6 u 6 v			1o-K	25 u 0 v	3o-C		
7 u 0 v	1o-C			25 u 6 v		3o-K	
7 u 6 v		1o-C		26 u 0 v			3o-K
8 u 0 v			1o-K	26 u 6 v	3o-C		
8 u 6 v	1o-C			27 u 0 v		3o-K	
9 u 0 v		3o-K		27 u 6 v			1o-K
9 u 6 v			1o-K	28 u 0 v	3o-C		
10 u 0 v	3o-C			28 u 6 v		5o-K	
10 u 6 v		3o-K		29 u 0 v			1o-K
11 u 0 v			1o-K	29 u 6 v	3o-C		
11 u 6 v	3o-C			30 u 0 v		5o-K	
12 u 0 v		3o-K		30 u 6 v			1o-K
12 u 6 v			1o-K	31 u 0 v	3o-C		
13 u 0 v	3o-C			31 u 6 v		5o-K	
13 u 6 v		3o-K		32 u 0 v			1o-K
14 u 0 v			1o-K	32 u 6 v	3o-C		
14 u 6 v	3o-C			33 u 0 v		3o-K	
15 u 0 v		3o-K		33 u 6 v			5o-C
15 u 6 v			1o-K	34 u 0 v	3o-C		
16 u 0 v	3o-C			34 u 6 v		5o-K	
16 u 6 v		3o-K		35 u 0 v			5o-C
17 u 0 v			1o-K	35 u 6 v	3o-C		
17 u 6 v	3o-C			36 u 0 v		5o-K	
18 u 0 v		3o-K		36 u 6 v			5o-C
18 u 6 v			1o-K	37 u 0 v	3o-C		
19 u 0 v	3o-C			37 u 6 v		5o-K	
19 u 6 v		3o-K		38 u 0 v			5o-C
20 u 0 v			1o-K	38 u 6 v	7o-K		
20 u 6 v	3o-C			39 u 0 v		5o-K	
21 u 0 v		3o-K		39 u 6 v			1o-K
21 u 6 v			1o-K	40 u 0 v	7o-K		
22 u 0 v	3o-C			40 u 6 v		5o-K	
22 u 6 v		3o-K		41 u 0 v			7o-C
23 u 0 v			5o-C	41 u 6 v	7o-K		

5. Resultados y discusión

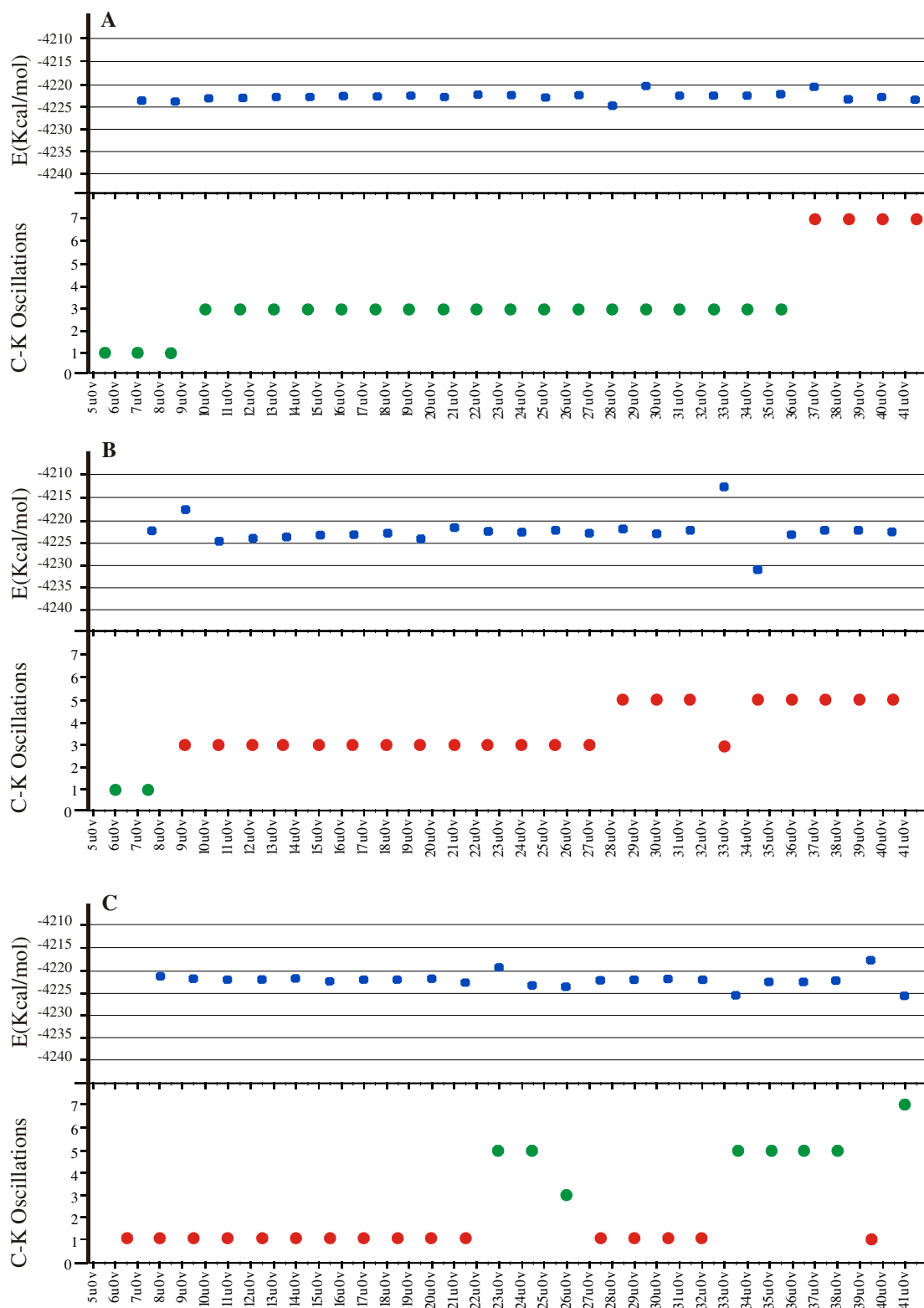


FIGURE 5: Reaction energies for interconversion between the same family, as a function of the length.

Since the number of C_2 units is three times the value of the previous energetic plot, the reaction energy values in **Figure 5** are also three times higher. However, now the values are in a narrow range of less than 2 kcal/mol, in the most of the cases, and always around 4222 kcal/mol. This means that in these hypothetical reactions, after jumping between two nanotubes belonging to the same family, the energetic characteristics obtained are exactly the same, sharing reactive and product nanotubes almost the same properties. We have to stress that energetic changes in the first plot were about 6 kcal/mol, while now, with energetic values three times higher, the variations are reduced up to 2 kcal/mol. This indicates an evident ordering of the nanotube energies, and is a manifestation of how Nakamura families, although hidden by the presence of oscillations, are still there.

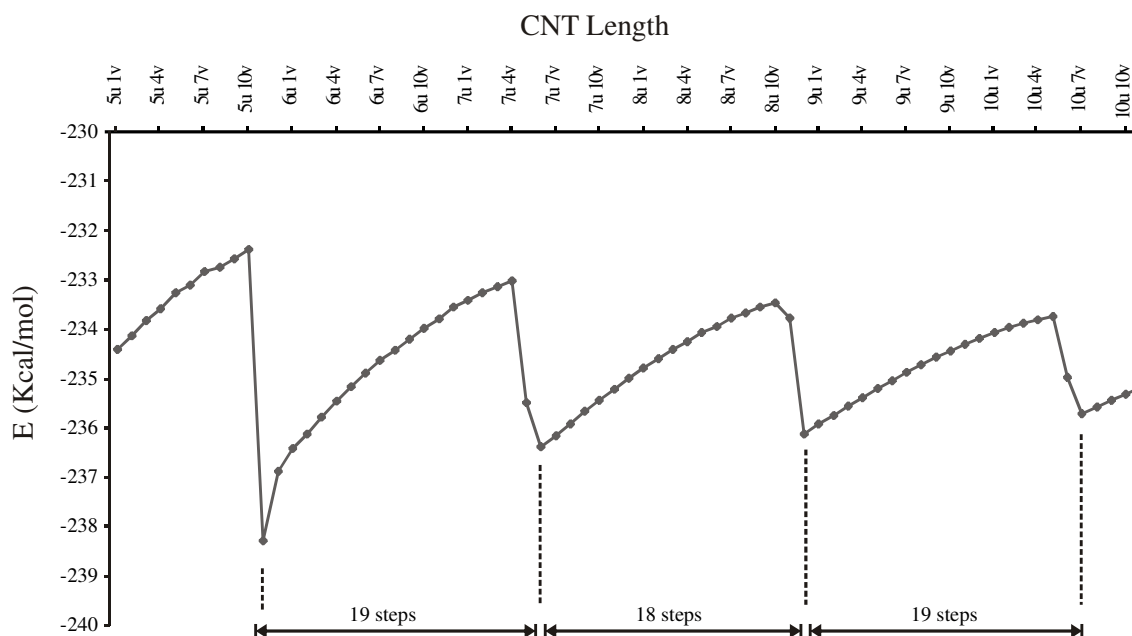


FIGURE 6: Reaction energies for interconversion between the same family, as a function of the length for a (7,5) nanotube.

However, for the (7,5) nanotube (See **Figure 6**), which show two Clar and two Kekulé helicoidal areas, we have a much smoother curve, with a clear trend. Energetic changes vary

slowly, although we have some steps that require explanations. If we see this curve in detail, we may notice that the steps appear approximately every 18 minor units. Thus, if we compare the periodicity of these steps, it seems to show a correspondence with the (6,6) nanotube energetic curve for shorter nanotube lengths. In both cases, the energetic step happens after one and a half major units, 3 minor units for (6,6) nanotube and 18 minor units for (7,5) one, in both it is adding 36 carbon atoms to the structure. In order to guess the origin of this common behavior, we have to delve deeply into the origins and characteristics of both *Clar* and *Kekulé* patterns.

Origin of Clar and Kekulé patterns: Extended periodic cell

From the geometries obtained up to now, we may infer that graphitic surfaces have a certain tendency to arrange either as *Kekulé* or *Clar* patterns. Having a long structure, with enough size to be considered as a crystal, bonds show distinct lengths and, frequently, bonds with similar length appear grouped in the same ring. Thus, bonds can be of relatively short bond length, presenting a *Clar* ring, or they could show longer bond lengths, with a more single bond character, corresponding to a *Kekulé* arrangement. Given that the presence of oscillations between such *Clar* and *Kekulé* arrangements is an effect of nanotube length, we must first discuss the origins of *Clar* or *Kekulé* patterns in shorter nanotubes, where the effect of border coupling makes possible the presence of one of these arrangements alone.

For the following discussion, we assume as that Clar sextets may be placed along the structure, taking into account that two Clar sextets cannot be placed in neighboring rings. So, *Clar* rings, marked with a circle, double and single bonds and even unpaired electrons can be distributed along the structure, constructing a Lewis configuration. For a graphitic system, there are many possible Lewis configurations, but if we postulate that the final structure is the result of the contribution of all possible Lewis configurations, we can do the same with *Clar* arrangements. So, the configuration with maximal number of Clar rings contribute most to the

final geometric structure, and this way we can find an explanation about why patterns appear.

(See **Figure 7**)

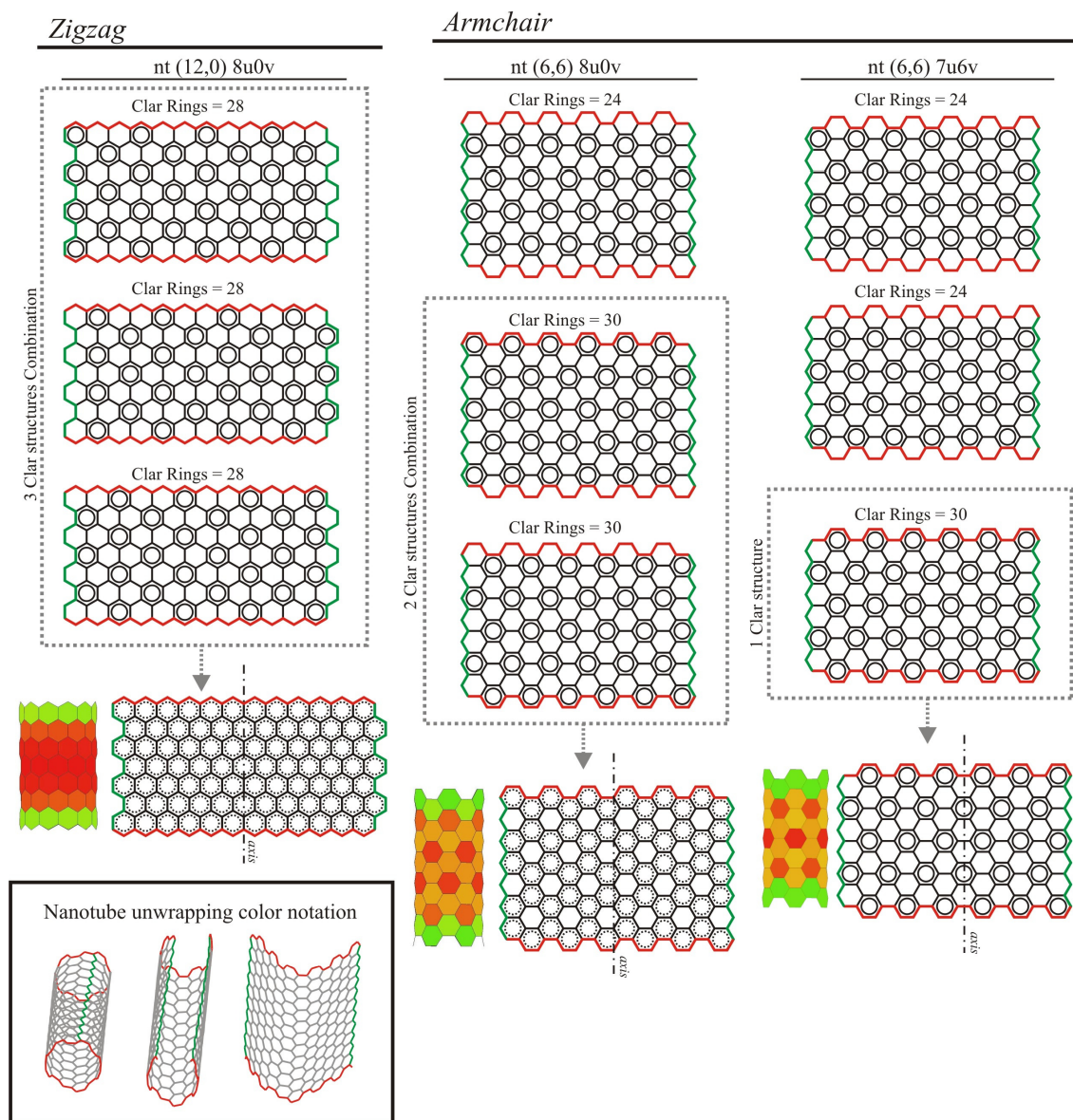


FIGURE 7: Clar arrangements in zig-zag and armchair nanotubes. The nanotube is unwrapped in a hypothetical graphene sheet, for better perception. Configurations with higher number of Clar rings lead to the final geometry. When more than one configuration is possible a combination of this to is suggested.

Figure 7 shows the projection of two nanotubes, *zig-zag* type and *armchair* one. If we spread a network of Clar rings closely packed above the nanotube surface, we should obtain one configuration with maximal number of Clar rings. However, there are three possibilities when spreading circles in the graphitic surface, depending on where we place the first *Clar* ring.

In the case of the *zig-zag* nanotube, all three possibilities are equivalent, because there is exactly the same number of *Clar* rings on each configuration, and always with Clar rings next to the border, (forcing also the presence of an unpaired electron next to the border). As the three Lewis configurations are equivalent, the resulting structure is derived by the mixture of the three (with same weight in the combination) and therefore, there is no bond differentiation arising from the distribution of Clar rings, and it results in a uniform bond length for almost the whole structure.

However, for the *armchair* nanotube, the three possible ways of covering the nanotube surface with a *Clar* network are now not equivalent, and depend closely on the distance between both borders. In the **Figure 7**, we have plotted nanotubes of $u8v0$ and $u7v6$ length, as examples of how to cover these structures with *Clar* rings.

For $u7v6$ length, there is only one possibility for a maximal *Clar* coverage, consisting in placing the *Clar* hexagons in the most external rings. Other possibilities would present a row of double bonds, having fewer number of Clar rings, and according to the postulate adopted, will contribute less to the final structure, and the main geometrical arrangement would be derived from the previous maximal *Clar* pattern, therefore having a *Clar* arrangement (coherent with RBD plot).

However, for $u8v0$ length from the three possible distributions of *Clar* patterns, two configurations have the same number of *Clar* rings; therefore they contribute equally to the final geometric arrangement. Now, *Clar* rings are not localized in fixed positions, but there is

a resonance between the two possible *Clar* structures. In this resonance, *Clar* rings may jump from one ring to the other. So, we have marked with dotted circles in the figure those carbon rings where a *Clar* ring may be placed. We may see that not every ring has the possibility to host a *Clar* ring, having these rings similar bonds with more single bond character, and therefore constituting a *Kekulé* arrangement (also in accordance to the RBD plot).

In any case, for both *Kekulé* and *Clar* arrangements, we can see that the electronic arrangement derived from the distinct placement of *Clar* rings results in geometric modifications (RBD). The graphite sheet leaves the previous crystallinity, but we may identify an extended periodic cell. The new periodic cell is constituted not by two carbon atoms, but for six, the unit cell comprising an entire uniform ring.

This has several consequences. First, if the graphene sheet shows a distinct periodicity with a distinct unit cell, wrapping it to form a nanotube can be done in two ways: respecting the extended periodicity or not. If we wrap the graphene sheet matching the extended periodic cell, we may see that the nanotube indices satisfy the relation $i-j=3n$, which is the Hamada rule that identifies the metallic nanotubes. This indicates that metallic tubes are those able to host a properly ordered *Clar* or *Kekulé* arrangement. Second, given a tube of given length, growing it may result in fitting in the structure a different number of *Clar* rings, and therefore, different arrangements are expected to appear.

This second consequence yields to the reasons that caused the differentiation of armchair nanotubes into the three Nakamura types, as well as the energetic periodic steps for the (7,5) nanotube. We previously defined a notation of the nanotube length, based on the symmetry order in the nanotube's axis (indices common divider) and the minimum helical operator used to replicate the graphite unit cell in order to obtain all possible tube lengths. After applying that helical operator, from the point of view of the graphite unit cell, the border is exactly the same as before, although advancing and rotating the border around the nanotube axis, as

marked by the helical operator. However, we have now an extended unit cell, comprising the Clar or Kekulé arrangements, so increasing the tube a single major unit does not allow the extended unit cell to fit adequately, and therefore, the conditions that determined a particular arrangement are not repeated. Therefore, there exists a combination of major and minor steps that reproduces exact the same border condition, from the point of view of the extended unit cell. It can be demonstrated, that given the sizes and periodic vector from the original graphitic and the new, extended unit cell, this condition is achieved after adding a one and a half major unit. For the armchair nanotubes, this causes that between two lengths with the same behavior, two intermediate structures with different behavior exist, originating the appearance of the three Nakamura types, and for the (7,5) tube, causes that the abrupt energetic changes occur every 18 steps, being that a major unit, composed by 12 minor units, and additional 6 minor units. So, in principle, 18 types of arrangements could be distinguished for the (7,5) tubes, although the smooth variation indicates that these are very similar, although having a sharp step whose presence helped to distinguish the described periodicity.

D. Diameter effects

Regarding diameter, several structures have been optimized (See **Figure 8**). As we can notice, there is no remarkable difference in the patterns depending on diameter, so this factor does not seem to be relevant. The most effect that could be appreciated is the reinforcement of the patterns for the narrower nanotubes.

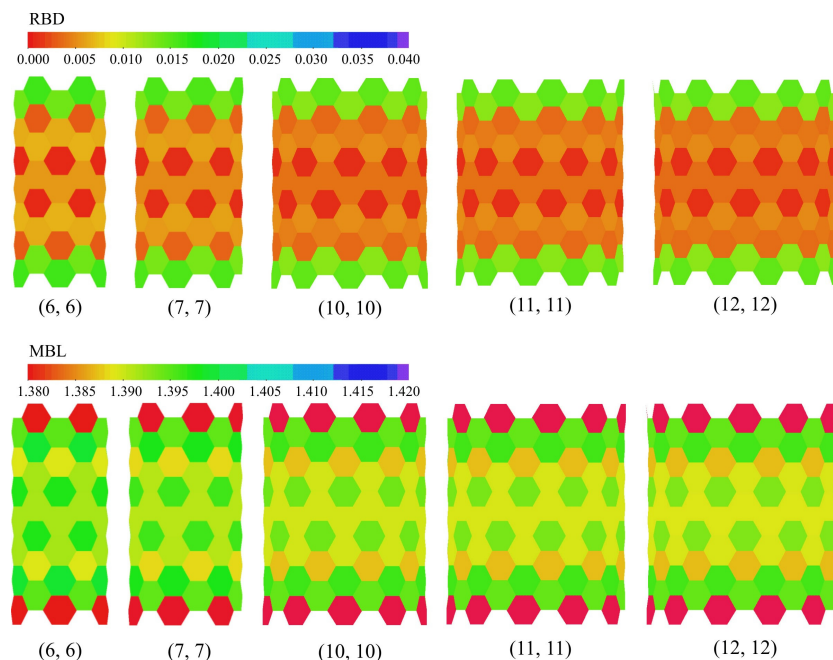


FIGURE 8: Several armchair nanotubes with increasing diameter up to 2nm, optimized at B3LYP/STO-3G

C. NICS and Aromaticity

Being *Clar* sextets the grouping and delocalization of six electrons in certain rings in order to form an aromatic one, it is expected that, if previous assumptions about the localization of *Clar* sextets are true, this could be appreciated in the magnetic properties of the nanotube (regarding the magnetic current that appears in aromatic systems like benzene). For that purpose, we have measured the Nucleus-Independent Chemical Shielding (NICS) for some of the nanotubes presenting both *Clar* and *Kekulé* arrangements, in order to discover if the apparently tiny geometry distortions have any effect on the electronic arrangement. We have measured NICS in positions 1 Angstrom above each ring, (namely NICS1) which are used for avoiding the shielding from regions near nuclei and bonds, and determining better the degree of aromaticity.

Figure 9 plots the shielding measured in the u41v6 nanotube, where the color scale associates green color to aromatic rings, and red to antiaromatic ones.

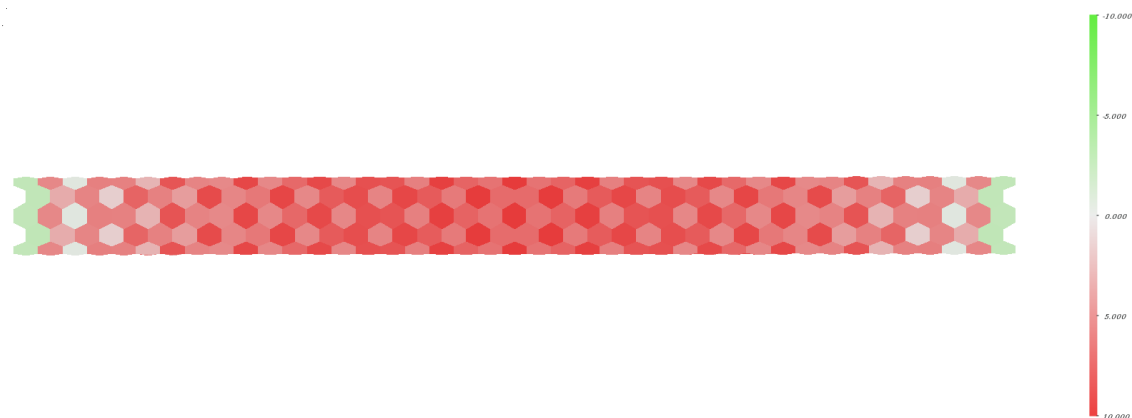


FIGURE 9: Plot of NICS1 measured along the 41u6v nanotube, where Clar-Kekulé oscillations are visible.

Surprisingly, most of the structure is depicted in red, but this does not indicate the presence of antiaromaticity. The plot presents the isotropic values for the shielding, and we can see how the NICS measured become more positive as we get close to the nanotube center. This is caused by a great anisotropic contribution along the nanotube axis, and partially masks the distribution of *Clar* rings. However, the presence Clar-Kekulé oscillations can be still be noticed, as *Clar* rings are clearly marked in white, and Kekulé areas are noticed too with higher positive (red) values.

Additionally, in order to remove the anisotropy effects caused by the long nanotube, we performed a detailed analysis of the magnetic shielding around the rings in shorter nanotubes showing prototypical *Clar* and *Kekulé* arrangements, with the u7v6 and u9v6 nanotubes, avoiding the anisotropy effects presented in longer tubes. This time, we have calculated the shielding in a mesh of points above the surface of the nanotube, so details of the electron arrangement can be appreciated. (See **Figure 10**)

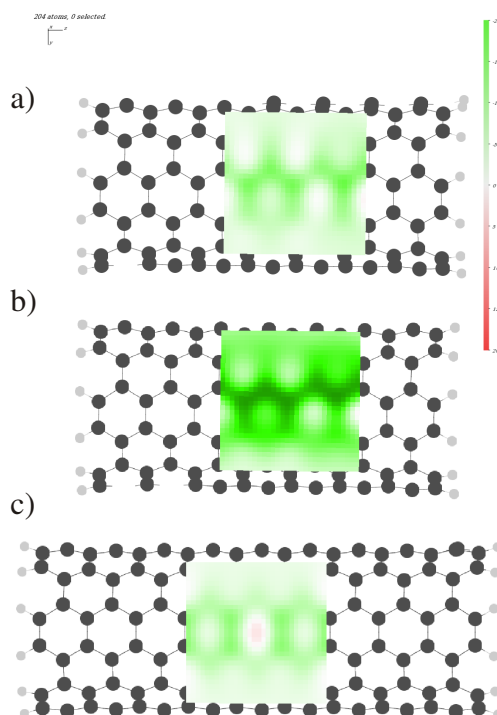


FIGURE 10: NICS maps for u7v6 and u9v6 nanotubes

For the nanotube presenting *Clar* arrangement (a and b), we may see how the rings where a *Clar* ring was associated, present a clear green area inside the ring, encircled by a darker green frame, whose responsible is the near presence of C-C bond. Neighboring rings, instead, have the centre of the ring void, without presenting any ring current. This is coherent with the distribution of *Clar* rings and single bonds proposed. However, for the u9v6 nanotube (c), with a Kekulé arrangement, we see how a red dot inside the ring appears, indicating the destruction of any aromatic contribution in that particular ring, which is also compatible with the aromaticity absence in Kekulé patterns.

E. Ending Consideration.

Edge on the cross (Biased).

As discussed above, it seems to be two main factors involving geometry patters, that is, edge effects and electronic confinement. Concerning edge effects, we should be able to generate patterns by tailoring appropriately the edge. Actually, as presented in **Figure 11** an

armchair edge tailored in a zig-zag nanotube ends up in the generation of geometry patterns in the nanotube which otherwise is, as we already know, completely uniform.

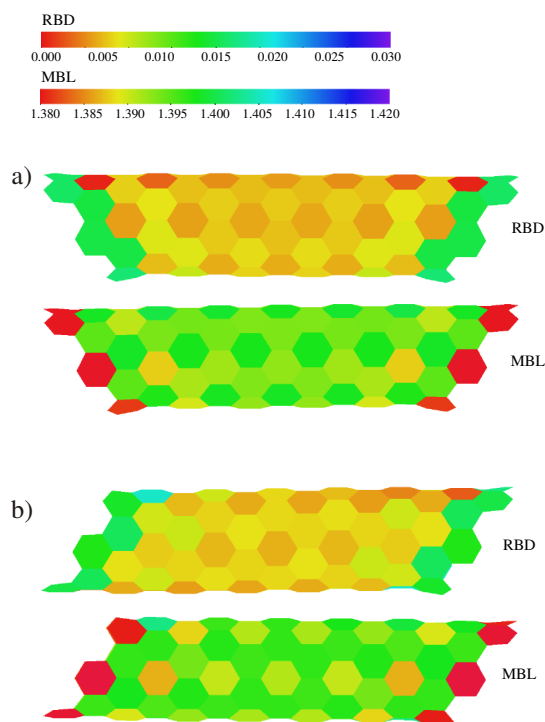


FIGURE 11: (8,0) zig-zag nanotube with armchair biased edges.

Nevertheless, this "artificial" patterns induced in the nanotube by the biased border, are not as remarkable as the "natural" ones observed normally in armchair nanotubes. This fact enhanced the idea about the influence of other factors apart from edge geometry.

Capping

In the section before, we have seen how the edge geometry affect the existence of geometry patterns even when the chirality is not the most likely to do so. In order to corroborate that edge geometry is not as important as we thought, and also to discard the idea that a localized double bond in terminal rings, is a plausible explanations for geometry patterns generation, we have tried several capped nanotubes. The optimized geometries present geometry patterns, as showed in **Figure 12**.

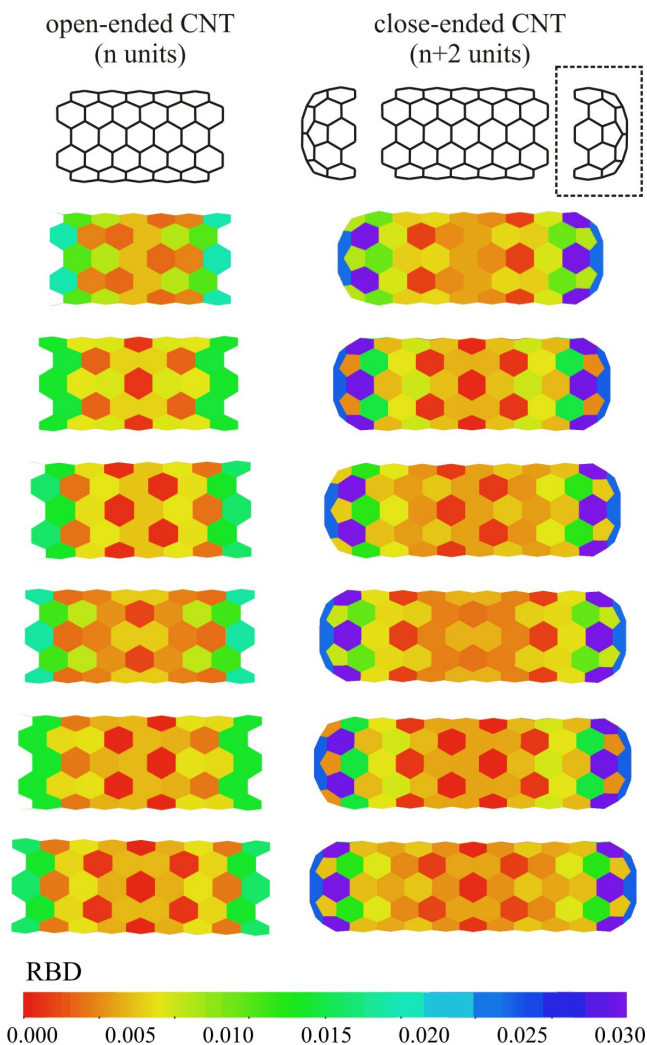


FIGURE 12: Open-ended and capped nanotubes

These results point out that capped nanotubes present geometry patterns as open-ended ones. The type of patterns presented is almost the same in both cases, but with the caveat that the number of length units needed to obtain exactly the same pattern is not the same. Actually, there is a 2 unit difference between open-ended and capped nanotubes with the same geometry patterns. This fact shows that the capping needed to close the nanotube, obtaining a structure equivalent to the open-ended one, is not the minimal hemifullerene, but rather the minimal plus 2 common length units.

F. Electric Field

Under the assumption that a close relation between electronic and geometric effects exist, it should be possible to alter the geometry patterns if we alter the electronic distribution. With this idea we optimized the geometry of some of the nanotubes already studied under an electric field (applying an bipolar momentum of 0.01 au). The result is positive, since we alter somehow the geometry patterns, but however higher electric fields are needed to really obtain useful results (see **Figure 12**).

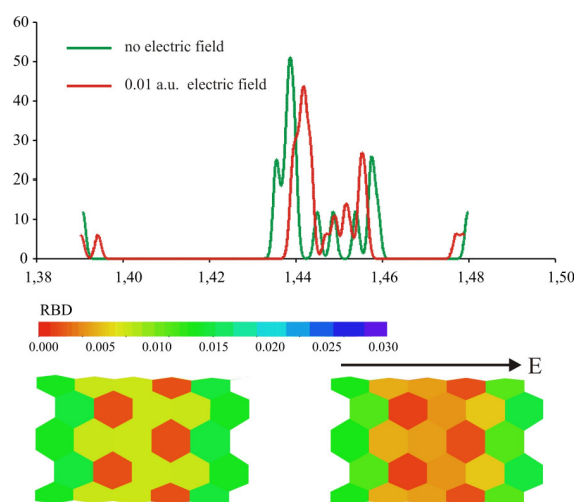


FIGURE 12: (6,6) u6v0 optimized at B3LYP/STO-3G under a 0.01 au dipolar momentum.

CONCLUSIONS

Here we have thoroughly a wide set of nanotubes of different chiralities, lengths, diameters and endings, in order to discovery the causes of the oscillations and disuniformities found in nanotube fragments. Although the border itself is the initial cause of the appearance of Clar and Kekulé arrangements, and of the Nakamura classification, as the nanotube fragments become longer, not uniform Clar nor Kekulé arrangement appear, as oscillations between the two regimes appear. Oscillations do not depend on the border, and constitute an inherent behavior of the nanotube core, due to the wrapping itself, not due to the border. The number of oscillations increases with the nanotube length, but the increase rate depends on the type of

nanotube, according to the previous Nakamura classification. Thus, even for longer tubes, the three Nakamura families remain valid, as they collect nanotubes sharing common energetic and geometric characteristics.

A dependence of these disuniformities with the chiral angle is found. Nanotubes with highest chiral angle show more noticeable patterns, and this is accompanied by an energetic stabilization. This has been explained in terms of the border shape, although we have shown an example in where the border shape does not match with the nanotube wrapping conditions (armchair borders for a zig-zag nanotube), in which the disuniformities attenuate rapidly away from the border, indicating clearly that border plays a second role in the presence of Clar or Kekulé arrangements.

There, where Clar or Kekulé patterns are not allowed to appear wrapping around the tube (semiconducting nanotubes with $i-j \not\equiv 3n$) Clar and Kekulé areas appear in helicoidally areas, in order to match the wrapping around the tube. This stresses how appearance of Clar or Kekulé patterns act as a mechanism of stabilization and stress releasing. Additionally, the geometric aspects of Clar and Kekulé arrangements have been shown to be related to the localization/delocalization of aromaticity, measured with NICS. Clar rings are clearly marked with enhanced local aromaticity, where Kekulé arrangement present rings with antiaromatic character.

Both the increase of number of oscillations with the length, together with the observation of disruptions in the aromaticity, indicate that such oscillations may persist in even longer tubes, and that these may also present chemical consequences, that could be even detected experimentally.

REFERENCES

1. Iijima, S. Nature 1991, 354, 56.

5. Resultados y discusión

2. Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* 1993, 363, 603.
3. Ebbesen, T.W.; Takada, T. *Carbon* 33, 1995 7, 973.
4. Dekker, C. *Phys. Today* 1999, 52, 22.
5. Xu, H. *Nature Materials* 2005, 4, 649.
6. Calvert, P. *Nature* 1999, 399, 210.
7. Raffaella, R. P.; Landi, B. J.; Harris, J. D.; Bailey, S. G.; Hepp, A. F. *Mater. Sci. Eng. B* 2005, 116, 233.
8. Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68, 1579.
9. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Carbon* 1995, 33, 883
10. *Science and Application of Nanotubes* Tománek, D. ; Enbody, R. J. (Eds.), Kluwer Academic Press, 2000.
11. Melchor, S.; Dobado, J.A. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004, 44, 1639.
12. Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. *Nano Letters* 2009, 9, 3137
13. Kanamitsu, K.; Saito, S. *J. Phys. Soc. Jap.* 2002, 71, 483.
14. Guangyu S.; Kürti J.; Kertesz M.; Baughman R.H. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 6924
15. Gülseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. *Phys. Rev. B* 2002, 65, 153405.
16. Sánchez-Portal, D.; Artacho, E.; Soler, J. M.; Rubio, A.; Ordejón, P. *Phys. Rev. B* 1999, 59, 12678.

17. Galano, A. *Chem. Phys.* 2006, 327, 159
18. Matsuo, Y.; Tahara, K.; Nakamura, E. *Org. Lett.* 2003, 5, 3181.
19. Yumura, T.; Hirahara, K.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 386, 38.
20. Yumura, T.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11426.
21. Yumura, T.; Nozaki, N.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 11769.
22. Martín-Martínez, F.J.; Melchor, S.; Dobado, J.A. *Organic Lett.* 2008, 10, 1991.
23. Sato, T.; Tanaka, T.; Yamabe, T. *Synth. Met.* 1999, 103, 2525.
24. Cioslowski, J.; Rao, N.; Moncrieff, D. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 8485.
25. Rochefort, A.; Salahub, D.; Avouris P. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 641
26. Hod, O.; Peralta, J. E.; Scuseria, G. E. [arXiv:physics/0609091v1](https://arxiv.org/abs/physics/0609091v1) [physics.chem-ph].
27. Ormsby, J. L.; King, B. T. *J. Org. Chem.* 2004, 69, 4287.
28. Baldoni, M.; Sgamellotti, A.; Mercuri F. *Org. Lett.* 2007, 9, 4267
29. Baldoni, M.; Sgamellotti, A.; Mercuri F. *Chem. Phys. Lett.* 2008, 464, 202
30. Hod, O.; Peralta, J. E.; Scuseria, G. E. [arXiv:physics/0709.3134v1](https://arxiv.org/abs/physics/0709.3134v1) [physics.chem-ph].
31. TubeAnalyzer, a program written by S. Melchor, "Grupo de Modelización y Diseño Molecular" Dpto. de Química Orgánica. Universidad de Granada, Spain, 2007.
32. Randic, M. *Chem. Rev.* 2003, 103, 3449.

5. Resultados y discusión

33. Color scale has been selected to match the other figures in this work, in order to facilitate the detection of Clar and Kekulé domains in CNT fragments.

34. Balaban A. *Match* 1996, 33, 25.

35. <http://www.ugr.es/local/gmdm/contub.html>

36. Bylaska, E.J.; de Jong, W.A.; Kowalski, K.; Straatsma, T.P.; Valiev, M.; Wang, D.; Aprà, E.; Windus, T.L.; Hirata, S.; Hackler, M.T.; Zhao, Y.; Fan, P.-D.; Harrison, R.J.; Dupuis, M.; Smith, D.M.A.; Nieplocha, J.; Tipparaju, V.; Krishnan, M.; Auer, A.A.; Nooijen, M.; Brown, E.; Cisneros, G.; Fann, G.I.; Früchtl, H.; Garza, J.; Hirao, K.; Kendall, R.; Nichols, J.; Tsemekhman, K.; Wolinski, K.; Anchell, J.; Bernholdt, D.; Borowski, P.; Clark, T.; Clerc, D.; Dachsel, H.; Deegan, M.; Dyllal, K.; Elwood, D.; Glendening, E.; Gutowski, M.; Hess, A.; Jaffe, J.; Johnson, B.; Ju, J.; Kobayashi, R.; Kutteh, R.; Lin, Z.; Littlefield, R.; Long, X.; Meng, B.; Nakajima, T.; Niu, S.; Rosing, M.; Sandrone, G.; Stave, M.; Taylor, H.; Thomas, G.; van Lenthe, J.; Wong, A.; Zhang, Z., "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.0" (2006), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.

37. Kendall, R. A. Apra, E.; Bernholdt, D. E.; Bylaska, E. J.; Dupuis, M.; Fann, G. I.; Harrison, R. J.; Ju, J.; Nichols, J. A.; Nieplocha, J.; Straatsma, T. P.; Windus, T. L.; Wong, A. T. *Comput. Phys. Commun.* 2000 , 128, 260.

38. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.

39. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.

40. See Methodology section for an explanation of the border notation used.

5.2.4 Defectos topológicos en nanotubos de carbono

Una vez analizados los efectos de borde y el confinamiento electrónico como causas de la no uniformidad geométrica, veremos ahora el efecto que los defectos topológicos tienen en la estructura. Como ya hemos comentado, los defectos topológicos son además necesarios para el diseño de uniones complejas de nanotubos.

5.2.4.1 Acoplamiento entre efectos de borde y efectos de disclinación: Estabilidad energética de heterouniones finitas

Tal y como hemos visto, la geometría de los bordes es uno de los factores que condiciona la existencia de distintas distancias de enlace a lo largo de la estructura del nanotubo. Por otro lado, los defectos topológicos, como se introdujo en la sección anterior son también generadores de motivos geométricos. Sin embargo, el efecto de los defectos topológicos en la estructura de un nanotubo va mucho más allá de la generación de distancias de enlace diferentes. La presencia de este tipo de defectos genera además cambios globales en la estructura, en propiedades tales como la quiralidad, el diámetro, e incluso, como veremos, la piramidalización de los átomos de carbono que componen el nanotubo. Todas estas alteraciones tienen además una influencia en la energía de la estructura.

Además, dada la importancia de este tipo de uniones para un eventual diseño de nanocircuitos, es necesario conocer el número de defectos y la distribución de los mismos, que nos lleva a una heterounión más estable.

Ambos propósitos, el análisis de las alteraciones provocadas por los defectos y la búsqueda de la heterounión más estable, están directamente relacionados, y se resumen en el estudio de las causas de desestabilización energética en nanotubos con defectos topológicos, que es el objetivo principal del **Artículo 3**.

En este trabajo, pretendemos extender los estudios de Charlier y Garau, comentados anteriormente, mediante un estudio sistemático de heterouniones que

incluyan defectos pentágono-heptágono y Stone Wales, agrupados en la estructura (Véase **Figura 61**) y también distribuidos uniformemente a lo largo de ella (Véase **Figura 62**). Comparamos los resultados con un grupo de pequeños fragmentos de grafeno que contienen el mismo número y distribución de defectos que en la estructura tubular, de manera que podamos analizar la posible estabilización que tiene lugar como consecuencia de la integración en una estructura tubular mayor.

Para poder llevar a cabo este estudio energético, lo primero que se planteó fue la construcción de las estructuras con distinto número y distribución de defectos, pero con la misma fórmula molecular, de manera que las energías obtenidas pudieran ser comparables directamente.

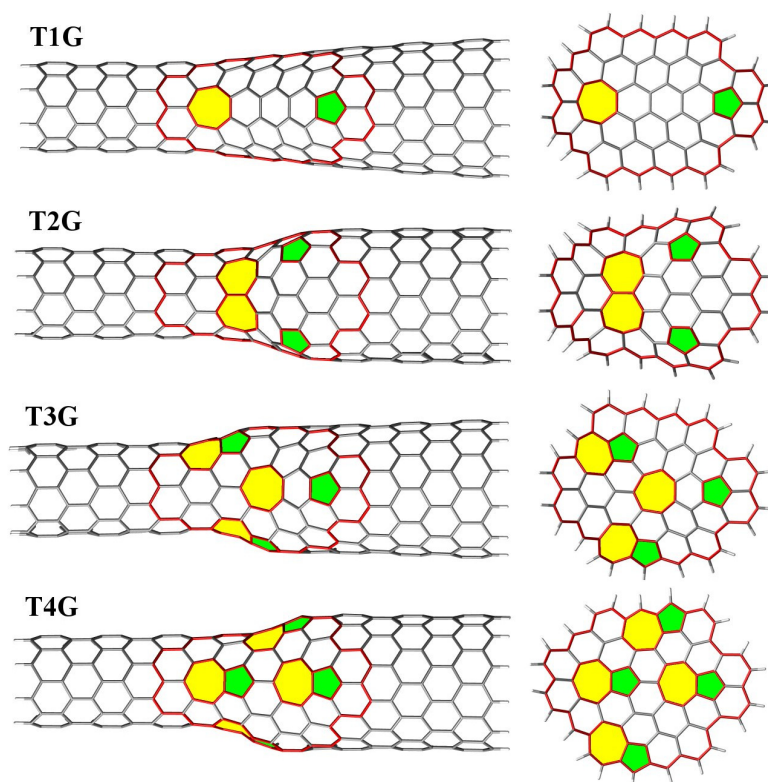


Figura 61: Heterouniones con 1, 2, 3 y 4 pares de defectos 5/7 agrupados en una región acotada de la estructura, y las láminas de grafeno equivalentes a esa región. Todas las estructuras optimizadas a B3LYP/STO-3G.

Por este motivo se construyeron heterouniones (12,0)-(8,0) todas con la fórmula $C_{320}H_{20}$ pero con distinto número de defectos, de 1 a 4 pares. Además se tomó como

referencia un nanotubo (10,0), entendido como “estructura promedio” que también presenta la misma fórmula molecular.

La manera de conectar un nanotubo (12,0) y uno (8,0) es única si lo hacemos a través de un único par de defectos pentágono-heptágono (tal y como se explicó al hablar del álgebra de cintas en *Metodología*), sin embargo, cuando introducimos más pares de defectos, la construcción de la heterounión puede hacerse de distintas maneras.

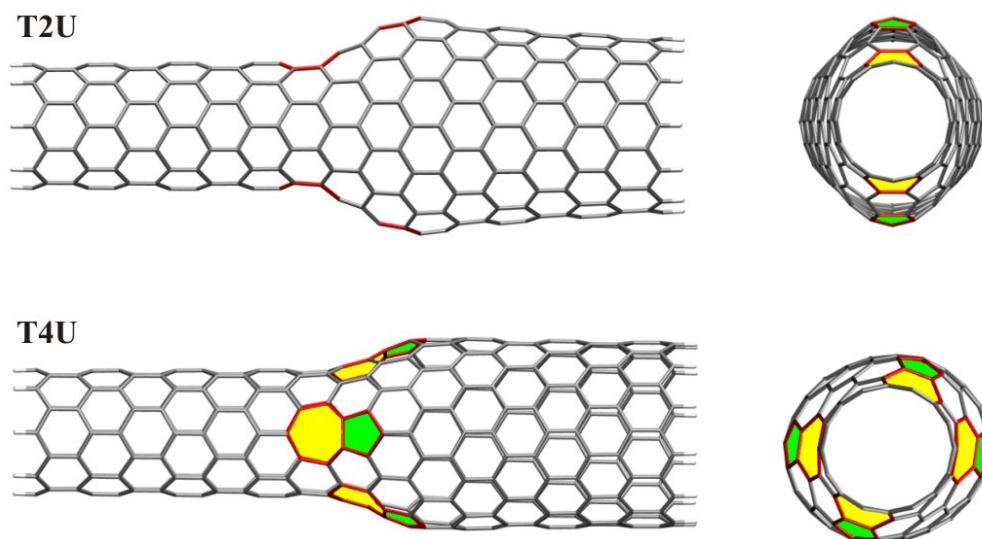


Figura 62: Ejemplo de dos heterouniones con 2 y 4 pares de defectos 5/7 uniformemente distribuidos alrededor de la superficie del nanotubo. Estructuras optimizadas a B3LYP/STO-3G.

Así por tanto, la exploración sistemática de la posición de los defectos implica la aparición de diferentes estructuras, que podemos clasificar en dos grupos principales, aquellas en las que los defectos están agrupados (Véase **Figura 61**) y aquellas en las que están uniformemente distribuidos (Véase **Figura 62**). Esto además permite estudiar si los nanotubos siguen una regla similar a la IPR descrita para fullerenos y en concordancia son más estables las estructuras que presentan los defectos lo más separadas posible. Esta discusión se continúa en el **Artículo 3**.

Por otro lado, se estudian también los defectos SW, que como ya hemos comentado, son uno de los tipos de defectos más presentes en nanotubos.

5. Resultados y discusión

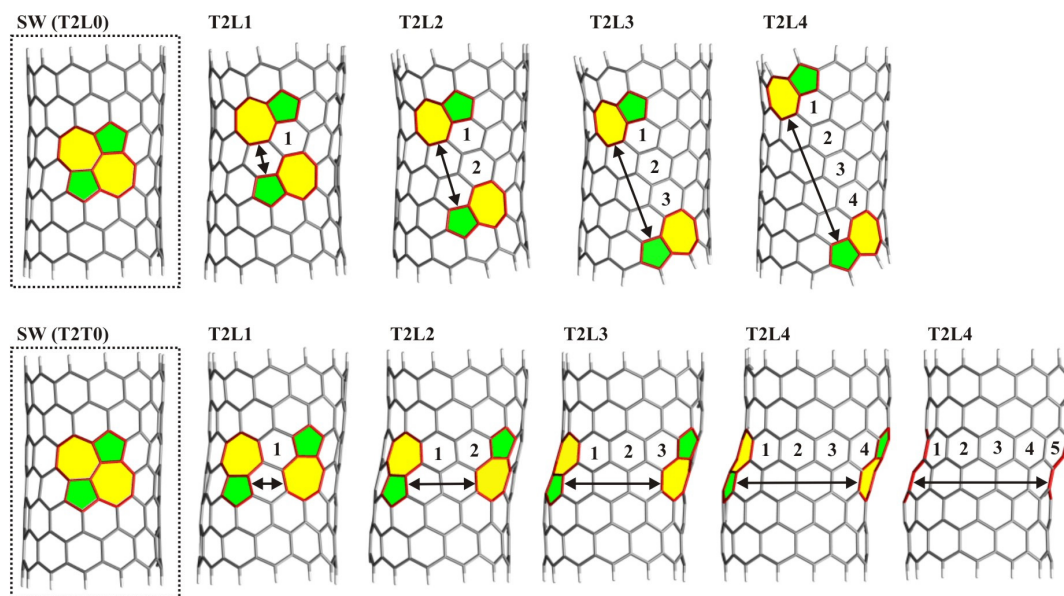


Figura 63: Nanotubos con dos pares de defectos 5/7 optimizados a B3LYP/3-21G*. Partiendo de la estructura SW, se generan las demás mediante la separación transversal y longitudinal de los pares de defectos.

Con respecto a este tipo de defectos nos planteamos conocer si, dado que están tan presentes en los nanotubos experimentales, este tipo de estructuras están favorecidas energéticamente con respecto a otras que, a igual número de defectos, presenten una distribución diferente. Para ello, tal y como se muestra en la **Figura 63**, construimos una serie de estructuras con dos pares de defectos 5/7, que surgen como consecuencia de ir separando un SW en las dos direcciones posibles.

Por último, con respecto a la estabilidad energética de todas las heterouniones discutidas en esta sección, se estudió las energías relativas de todas ellas con respecto a nanotubos sin defectos, siempre con la misma fórmula molecular.

Los resultados mostraron que en todos los casos, la estructura con el menor número de defectos es siempre la más estable energéticamente. Esto corrobora lo que esperábamos y además justifica la construcción de estructuras complejas con el menor número posible de defectos, que se aborda en el **Artículo 5**.

Con respecto a la energética de los SW, el defecto SW está favorecido en todos los casos, lo que corrobora los datos experimentales. En nuestros resultados se aprecia, no obstante una pequeña excepción, cuando los defectos se encuentran en el borde.

La presencia de defectos genera una tensión en la estructura, al situar los defectos en los bordes, existe una mayor facilidad de deformación y esto contribuye a la liberación de tensión (Véase **Artículo 3**).

Una vez analizada la estabilidad energética de las distintas uniones, cabía preguntarse las razones que contribuían a esta estabilidad. Parece lógico pensar que esta inestabilidad debe estar relacionada con las deformaciones que la presencia de los defectos causa en la estructura del nanotubo. Para cuantificar esta idea desarrollamos *ad hoc* un parámetro de deformación global (*Global Deformation Parameter*, GDP) que englobara a las distintas deformaciones posibles.

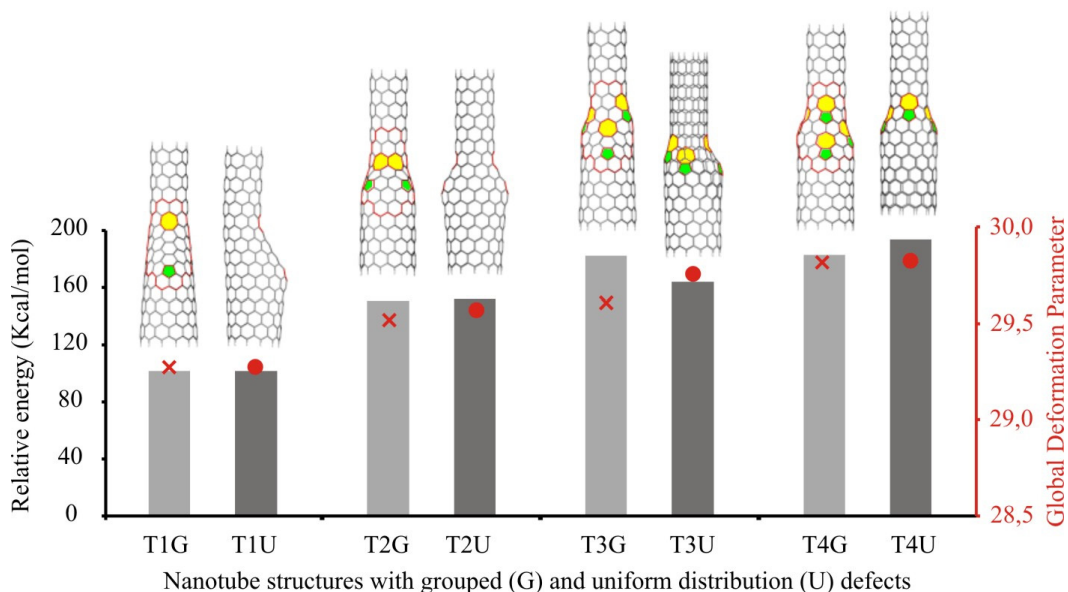


Figura 64: Energía relativa de las heterouniones (12,0)-(8,0) con respecto a un nanotubos (10,0) optimizadas a B3LYP/3-21G*, todas con fórmula molecular $C_{320}H_{20}$. En rojo se representa el parámetro GDP con objeto de poner de manifiesto la correlación entre energía y deformación geométrica.

El parámetro GDP cuantifica la deformación total existente en la estructura y proporciona un valor que podamos correlacionar con la energía. De esta manera, pudimos comparar las tendencias en los valores de GDP con la energía de las heterouniones. Los resultados mostraron una correlación muy ajustada en todos los casos estudiados, confirmando la idea de que la deformación geométrica es la principal causa de desestabilización energética en nanotubos. Como ejemplo de esta correlación pueden verse las heterouniones (12,0)-(8,0) de la **Figura 64**. Las

5. Resultados y discusión

demás estructuras y la forma de conseguir esta correlación se discuten en el **Artículo 3.**

Artículo 3: Causes of energy destabilization in carbon nanotubes with topological defects.

Martín-Martínez, F. J.; Melchor, S.; Dobado, J. A.

Theoretical Chemistry Accounts. **2010**, *Published on line*.

Los defectos topológicos son una causa de desestabilización energética en nanotubos de carbono e influyen en la no uniformidad geométrica de estas estructuras. Además son una pieza clave para el diseño de uniones entre nanotubos, de interés para el desarrollo de dispositivos electrónicos. En este trabajo estudiamos distintas heterouniones (12,0)-(8,0), construidas con distinto número de pares de defectos pentágono-heptágono. La tendencia que presentan estas estructuras la comparamos además con fragmentos de grafeno, con el mismo número y distribución de defectos, con objeto de conocer, no sólo, que número de defectos es más estable sino la importancia de estar incluidos en una estructura tubular. Por otro lado se estudia la estabilidad de estructuras con defectos Stone-Wales en comparación con otras que, presentando el mismo número de anillos no hexagonales, tienen una distribución distinta de los defectos a lo largo de la estructura. De todos dos estudios se pretende conocer, cuál es el número de defectos más apropiado para construir uniones entre nanotubos, si los nanotubos siguen una regla similar a la IPR descrita para fullerenos, y cuales son las principales causas de la desestabilización energética que ocurre en nanotubos con defectos. Con respecto a este último punto, hemos encontrado una estrecha correlación entre energía y los parámetros de deformación geométrica, estos últimos englobados en un parámetro global, definido *ad hoc*.

Theor Chem Acc
DOI 10.1007/s00214-010-0788-5

REGULAR ARTICLE

Causes of energy destabilization in carbon nanotubes with topological defects

Francisco J. Martín-Martínez · Santiago Melchor · José A. Dobado

Received: 13 May 2010 / Accepted: 19 July 2010
© Springer-Verlag 2010

Abstract The relative stability of a family of carbon nanotubes (CNT) with defects has been investigated theoretically with first-principles density functional theory (DFT) calculations, B3LYP/6-31G*. A set of (12,0)–(8,0) CNT heterojunctions with an increasing number ($n = 1–4$) of pentagon/heptagon defects were studied systematically in different arrangements, and the results were compared with a set of small defective graphene fragments. In addition, tubular structures with two pairs of defects distributed variedly (along and around the CNT) with increasing distances were considered. Within the defective structures, those containing the well-known Stone–Wales defect proved to be the most stable. However, when more than two pairs of defects coexisted, situations where the defects appeared together seemed to be preferred, in sharp contrast to the isolated pentagon rule (IPR) for fullerenes, although this agrees with some previous works on this topic. The junctions studied here constitute different arrangements that help us to identify which effects (geometry and energy) arise from the particular positions and orientations of the defects in nanotubes. Moreover, a close correlation was found between the energy stability and the geometric deformation, measured with the average pyramidalization angle (POAV) and the average trigonal deformation (D_{120}). For this purpose, the different contributions to molecular strain were analysed with the TubeAnalyzer software.

Keywords Carbon nanotube (CNT) · Heterojunction (HJ) · Topological defects · DFT · Stone–Wales · Sadoc knee · Dunlap knee · Isolated pentagon rule (IPR)

1 Introduction

Carbon nanotubes (CNT) [1–3] are not as perfect as they were once thought to be. This can be seen in the numerous experimental observations [4, 5] evidencing defects (either because of stress or related to their particular synthesis methods) such as vacancies, inclusions, and topological defects [6, 7] as well as dopants [8]. However, these imperfections, far from constituting a disappointment, are expected to have a significant role in the future tailoring of the electrical, chemical, and mechanical properties of these already striking structures. Hence, defects in nanotubes have attracted great attention, both theoretically [9–11] and experimentally, [12–14] because of their potential use in a great variety of applications.

A topological defect that occurs in a nanotube, not only induces a deformation in the CNT but also creates a structural alteration, which generally results in the appearance of a tube with different indices close to the defective region. The changes may cause not only a variation in the tube width but even in chirality, [15, 16] depending on the orientation of the defects. As a result, the whole structure formed by a single defect pair could be described as being composed by two different CNTs joined together and therefore are called heterojunctions (HJ) [17]. These CNT-HJs have been demonstrated to behave as diodes [18, 19], which is an evidence for their being the appropriate choice in the development of nanoelectronics [20].

Published as part of the special issue celebrating theoretical and computational chemistry in Spain.

F. J. Martín-Martínez · S. Melchor · J. A. Dobado (✉)
Grupo de Modelización y Diseño Molecular,
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias,
Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain
e-mail: dobado@ugr.es



Topologically, in a hexagonal graphitic network, two types of topological defects (pentagons and heptagons) may appear, each inducing disclinations of different types. While pentagons generate positive Gaussian curvature surfaces, heptagons cause negative curvature, the latter being characterized by an opposed curvature in two perpendicular directions at a certain point of the surface. In both cases, it is known that their insertion in a graphitic plane disturbs the electronic properties of the network [21]. Given the positive curvature induced by pentagons, they are widely present on any closed surface structure, like fullerenes, for which Euler's theorem states that 12 of these are needed to completely close any structure. In addition, the isolated pentagon rule (IPR) states that the most energy favoured structures (for neutral fullerenes) are those where the pentagons do not share any edge and appear maximally separated [22, 23]. Any structure with fused pentagons undergoes increased local strain and it is said to violate the IPR, although there have been reports of some IPR-violating structures [24, 25]. Given that nanotube HJs are also constituted by non-hexagonal rings, we may wonder whether CNTs also obey a similar rule.

In the case of CNTs, according also to Euler's theorem, we cannot have either one pentagon or a heptagon alone, but rather the number of pentagons and heptagons must be equilibrated, in order to retain the tubular shape of the structure. Since a pentagon and a heptagon introduce opposite 60° disclinations at the surface, their contrary effects cancel each other, leaving a single dislocation into the cylindrical shape, producing a certain geometric distortion. The amount of dislocation introduced by a heptagon–pentagon pair depends on the distance between them, as do the indices of tubes conforming the HJ. Thus, the final global deformation in the structure depends on the relative positions of the pentagon and heptagon rings in the hexagonal lattice, and therefore, defect placement is crucial as it determines both the energy stability of the structure and its structural characteristics, resulting in a global geometric deformation.

Several works have been carried out concerning the implications of different distribution of 5/7 defects along the axis and the circumference of the tube [10, 11, 26]. In their work on pairs of 5/7 defects, Charlier et al., studied the structure and electronic properties of six different HJs composed by a (12,0) CNT joined to a (11,0), (10,0), and (9,0) CNT, using one, two, and three pair of 5/7 defects, respectively. These authors compared the distribution of defects along the axis and around the circumference. In all cases, they found the HJs to be more stable when the pairs of defects are aligned along the nanotube axis rather than placed around the cylindrical circumference. Indeed, in their calculations, when two 5/7 pair defects are placed close to each other (along the circumference), those are

combined to create a 5/6/7 defect (2nd order dislocation) also aligned with the axis. Furthermore, they found the average bond length in the pentagons and heptagons to be slightly longer than the one of the hexagons, and in addition, the pentagon shape is found to be planar with a very small distortion, although the heptagon is boat shaped.

In similar study, Garau et al. [11] analysed the energy characteristics of the different possible junctions between (8,0) and (6,0) CNTs using homodesmotic reactions. They characterized the four possible junctions between these two tubes using two pairs of defects ($2 \times$ 1st-order dislocation) or one 5/6/7 pair (2nd-order dislocation). Again, the 5/6/7 defect was found to be more stable than any other combination of 5/7 pair defects distributed along the circumference of the CNTs.

Both of the aforementioned studies predict that single 5/6/7 defect produces the most stable junction and, when several 5/7 pairs are needed, they prefer to appear aligned along the tube axis rather than perpendicularly.

The Stone–Wales (SW) defect can be seen as a special type of 5/7 defect [27]. SW structure is one of the most remarkable in CNTs: actually, it has been argued that around 2–5% of the carbon atoms in CNTs are involved in defective SW sites [28]. SW defects are formed by rotating a C–C bond at the hexagonal network by 90° (the so-called SW or pyracylene transformation), resulting in a twin 5/7 pair defect. It has been studied profusely [29–34], and it has been found to alter the local chemical reactivity of the nanotube [30].

The present work seeks to extend the above-mentioned studies with a systematic work including junctions concerning pairs of 5/7 defects (grouped and uniformly distributed) and SW ones. In the case of grouped defects, we compare the results with a set of small defective graphene fragments or flakes containing the same number and distribution of defects as in the respective tubular structure. The goal is to analyse a possible tendency, relating the isolated graphene flakes to the corresponding one integrated into a nanotube structure. This systematic exploration of defect positions implies the appearance of different structures, which may be qualitatively classified into two different groups, the kink-type structures, which are those where the defects are grouped on a single side of the structure, and the funnel-type ones, in which defects are uniformly spaced around the circumference, producing a smooth narrowing of the tube.

For the SW defects and related structures, we are comparing here the energy of a set of different junctions containing 2 pairs of defects in all cases. This study presents structures ranging from the most basic SW structure to that with azulene groups most separated, in a movement around and along the tube axis. In the case of the circumventing displacement, the last considered structure has

pairs of defects on opposite sites, while in the longitudinal separation the final structure has the defects at the edges of the CNT.

To gain insight into the energy differences between the different structures considered, we used our software TubeAnalyzer, so that the different geometries may be analysed visually and the resulting data from the geometries will be correlated with the energy through a parameter based on the pyramidalization and the 120° deviation angle.

2 Methodology

2.1 Computational details

The geometries and stability of the studied nanotube heterojunctions were determined within the framework of density functional theory (DFT) with NWChem 5.1. [35, 36] Becke's three-parameter functional [37] with the exchange term of Lee, Yang, and Parr [38] methodology, which was used in previous calculations on CNTs, [39] fullerenes, fragments [40] and bowl-shaped hydrocarbons [41].

All the structures were optimized at the B3LYP/6-31G* and B3LYP/3-21G* theoretical levels with and without symmetry restrictions consistently yielded the same minima.

Initial structure of the (12,0)–(8,0) HJ was generated with the CoNTub software [42, 43].

2.2 Strain quantification with TubeAnalyzer program

Every molecular structure under stress undergoes strain or deformation, which is visible as a displacement from the equilibrium geometry. In carbon nanotubes, the strain resulting from the presence of defects can be quantified through several geometrical parameters. For a planar graphene network, the equilibrium structure is characterized by the planarity of all elements and the equal 120° valence angles throughout the structure. However, if we introduce a negative disclination (removing a 60° sector, resulting in the presence of a single pentagon) in such structure, retaining its planarity, the structure is stressed and we can note that the valence angles now are not 120° . If we remove the planarity restriction, the structure combs, resulting in a conical dome, in which most of the previously distorted angles return to values near to 120° , although other kind of deformation appears, the pyramidalization. In this relaxation process, a specific kind of deformation has been substituted by other kind, so this can be seen as if the non-equilibrium between pyramidalization and 120° distortions has lead to the geometric

rearrangement. Therefore, an attempt to construct a deformation parameter based on these two main components (displacement out of the plane—pyramidalization and deviation from 120° for the valence angles) will be performed here. Both pyramidalization and deviation from 120° can be evaluated on any single sp^2 carbon atom using two different geometrical parameters, the π -orbital axis vector (POAV) [44] and D_{120} , respectively.

POAV analysis [44] provides an adequate description of the geometric deformation of non-planar-conjugated organic molecules, and the current interest in fullerenes and carbon nanotubes has led to widespread application of the POAV method [45–47]. Recently, use of POAV has been questioned as it cannot be used to predict chemical reactivity [48], although POAV has been used successfully in determining the most inert fullerene [49]. In any case, we use here the POAV as a tool for measuring local strain due to presence of positive Gaussian curvature, purpose for which the POAV is the ideal parameter.

As might be inferred from the name, the method is based on vector algebra, and the only quantities necessary for this analysis are the atomic coordinates of the atoms in the molecule or fragment. The π -orbital axis vector is defined as that vector which makes equal angles to the three σ -bonds at a conjugated carbon atom, and the pyramidalization angle is determined as $\theta_p = (\theta_{\sigma\pi} - 90^\circ)$ [50, 51].

In addition, a global deformation parameter (GDP) has been defined here for each structure as the average sum of the POAV and D_{120} . Such a global parameter characterizes the structure and provides a numerical value to represent and correlate with other numerical values such as energy.

Moreover, a complete geometrical analysis involves two additional ring-averaged parameters. First, ring bond dispersion (RBD), as a measure of the ring anisotropy, is defined as the squared mean deviation for the rings:

$$\text{RBD} = \frac{1}{n} \sum (x_i - x_a)^2 \quad (1)$$

Second, the main bond length (MBL) is defined as the mean value for all bonds composing a particular ring:

$$\text{MBL} = \frac{1}{n} \sum x_i \quad (2)$$

in both cases, x_i refers to each bond in the ring.

In the present work, for a thorough investigation into bond distortions and geometrical deformations, we employ the TubeAnalyzer program [52]. This is a geometrical analysis tool for graphite structures which quickly and efficiently displays the usual distortions of graphitic structures, as well as an average value per molecule. It also provides a colour-coded representation of the geometrical parameter values to quickly detect the strain distribution within the molecule.



3 Results and discussion

3.1 Topological considerations and geometries characteristics

It has been demonstrated that two arbitrary CNTs can be joined together with only a single $5/7$ defect pair [53]. Such nanotube heterojunctions can be constructed automatically with the CoNTub software [42], but the current (v1.0) version is restricted to junctions formed with a single pair of defects (pentagon/heptagon). This is because, if the tube contains two or more pairs of defects, the geometric possibilities that lead to such heterojunction are infinite. Each of these possibilities takes a different shape, depending on the particular defect location, but still is able to join the intended tubes of fixed indices. Therefore, given the huge variety of possible structures that emerge for any particular combination of interconnected indices, the present study explores the energy of different defect distributions, trying to determine the possible trends that may appear. For this, we have selected several ad hoc representative sets of HJs with a number of defects ranging from 1 to 4, connecting two CNTs of fixed values, the (12,0) and the (8,0). The selected HJs provide an overall representation of the different junctions allowed between these two specific tubes, although the mathematical possibilities are infinite.

The construction of the junctions was considerably facilitated by the fact that both connected tubes were of the *zig-zag* type, but with a different radius, thus being necessary to fulfil a slight and uniform narrowing. For a smooth radius reduction and given that the HJ requires a broadening of the tube that keeps the orientation of the chiral angle of the tubes, azulene-like structures oriented parallel to the structure's axis were used as dislocation source in order to introduce a (4,0) ribbon, a task that can

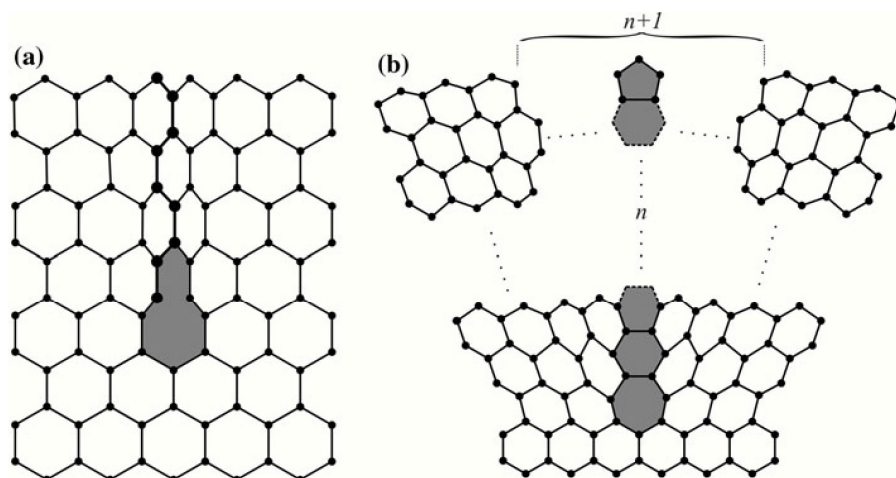
be accomplished in several ways. Had the junction been composed by two chiral tubes, the operations requested would not have been so straightforward.

The azulene moiety is formed by a fused pentagon and a heptagon, but when inserted into a graphite sheet (as a $5/7$ defect pair), they induce a crystalline dislocation. Such a dislocation, (see Fig. 1a) when applied parallel to the tube axis, results in the insertion of one atom row in the structure, increasing the first index of the tube by a single unit. Since it adds just one atom row, we consider the azulene group as the source of a basic first-order dislocation. Furthermore, if we separate the pentagon and heptagon through an additional hexagonal ring (namely a $5/6/7$ defect), we are introducing an additional row, constituting a second-order dislocation. This is easily extended to the introduction of n hexagons between the pentagon and the heptagon in the $5/7$ defect, increasing the order of the dislocation to $n + 1$ units and yielding an index increase from $(i,0)$ to $(i + n + 1,0)$ (See Fig. 1b).

However, there are many ways to achieve an n th-order dislocation. One is by introducing a single $5/6/7$ defect with $n - 1$ hexagons in between, but other possibilities arise from combining multiple $5/7$ defects at different positions, as shown below.

In any event, the dislocation either reduces the diameter or changes the chirality, depending on its orientation in the nanotube hexagonal network. In our particular case, azulene units appear inside a *zig-zag* CNT parallel to the tube axis, implying for each one a reduction or increase in the CNT diameter. This results in an index change from $(n, 0)$ to $(n - 1, 0)$, with the tubes remaining joined always as *zig-zag*. Therefore, it should be clear that every introduction of an azulene fragment results (if properly aligned) in a decrease/increase in only the first index of the *zig-zag* nanotube. This opens the possibility of introducing several

Fig. 1 **a** First-order dislocation produced by an azulene moiety (*shadowed*) in a graphene sheet. Atoms inserted by the dislocation are *highlighted*. **b** n th-order dislocation produced by azulene-like defects in a graphene sheet. n rows of hexagons are introduced in the network as consequence of $n - 1$ hexagons in the strip between pentagon and heptagon ($5/n - 1/7$ defect)



azulene units together to produce the same transition as that produced by an n th-order generalized azulene moiety.

Although within the different possible shapes for the HJs, Dunlap knees are the easiest to construct (and therefore, the best known), here we discuss the opposed junctions, those having the heptagon and the pentagon in the same side of the tubular structure. These can be seen as minimum-angle junctions and are also referred to as Sadoc junctions, which have the pentagon and the heptagon aligned, forming a proper disclination. This will be analysed together with different combinations of lower-order azulene moieties, so that structures can be grouped accordingly to the number, position, and magnitude of azulene moieties employed.

Here, we discuss here about the tubular structures (denoted with a T letter) formed by a certain number of azulene pentagon–heptagon pairs, from 1 to 4. If all defects are grouped (G series) in the same side of the tubular junction, these will be the T1G, T2G, T3G, and T4G structures. However, if the defects are uniformly (U series) distributed around the section of the junction, we will have T1U, T2U, T3U, and T4U structures. Note that, given a single pentagon–heptagon defect which cannot be grouped or uniformly distributed, T1G and T1U are the same structure, although either name will be used depending on the particular comparison, for the sake of consistency. Grouped structures, because of their similarity to the shape of Sadoc’s junctions (reduction in the diameter only observable in a single side of the junction), can be considered as generalized Sadoc ones and may be briefly referred as Sadoc knees. On the other hand, the uniformly distributed structures have a diameter reduction in all areas around the junction, and therefore these, because of the uniform narrowing of the tube, adopt also a shape with almost 0° bending angle (this depends on the symmetry of the defect distribution), with a funnel-like shape, and therefore may be called funnel junctions.

3.2 Relative energies and geometrical deformation parameters

To gain insight into the causes of energy destabilization that derive from the number and position of topological defects, we made two separate studies of defective structures. For this, structures that were relaxed at B3LYP/3-21G* level were analysed geometrically, following two different approaches. The first consisted of varying the number of defect pairs employed in the construction of different (12,0)–(8,0) HJs. The second approach explores the variation in stability of simpler tubular structure, constructed with the help of two azulene defects, studying the effect of locating the azulene units at different distances and orientations.

3.2.1 Exploration of various (12,0):(8,0) junctions

Because of the elevated number of available structures, it was possible to construct (12,0):(8,0) structures with 1, 2, 3, and 4 pairs of 5/7 defects, while preserving the same molecular formula, ($C_{320}H_{20}$). This considerably eases the energy comparison between them, thereby providing a perfect set to explore the energy dependence of these tubular structures with the number of defects. A reasonable energy reference for all of these junctions can be found in a (10,0) CNT of selected length, which also shares the same molecular formula. This structure averages the radii and lengths of the (8,0) and (12,0) nanotubes, so that it may serve as a reference point of similar Gaussian curvature. In all cases, the comparison between these isomeric structures is straightforward. In order to compare the effects of different number and position of the pentagon–heptagon pair defects, two sets of structures were constructed: the first features all the defects on the same side of the tube, with an increasing number of pair defects up to 4, (T1G, T2G, T3G, T4G structures, where G stands for ‘grouped’), while the other set presents the defect pairs distributed evenly in a circumference around the HJ, also with up to 4 defect pairs (T1U, T2U, T3U, T4U, where U stands for ‘uniform’ distribution). It should be noted again that T1G and T1U are the same structure, because a single defect pair cannot be uniformly distributed.

Table 1 lists the energy levels for T1G–T4G, T1U–T4U, and F1–F4, as well as the corresponding average values of four geometrical parameters, calculated with TubeAnalyzer software. These are the POAV, D_{120} , ring bond dispersion (RBD), and main bond length (MBL), which have proved to be valuable in analysing the geometric features present in CNTs [39].

Table 1 Relative energies and average geometrical values calculated with TubeAnalyzer software for T1G–T4G, T1U–T4U, and F1–F4

	E (kcal/mol)	POAV	D_{120}	RBD	MBL
T1G	102.0	95.3	2.69	0.007	1.429
T2G	151.1	95.3	2.88	0.008	1.429
T3G	182.8	95.3	3.21	0.008	1.429
T4G	183.2	95.3	3.34	0.008	1.429
T1U	102.0	95.3	2.69	0.007	1.429
T2U	152.3	95.3	2.97	0.008	1.429
T3U	164.1	95.3	3.10	0.008	1.429
T4U	193.8	95.3	3.33	0.008	1.429
F1	135.5	92.2	4.18	0.017	1.424
F2	278.6	92.3	5.39	0.022	1.426
F3	209.3	92.2	7.55	0.022	1.425
F4	196.1	90.7	9.57	0.025	1.426



As reflected in the Table 1, as well as in Fig. 8, both grouped and uniform tubular structures raise their energy level with respect to the isomeric (10,0) structure, up to about 200 kcal/mol. After the first insertion of a pentagon–heptagon defect, the structure undergoes the most noticeable change, with an increase of about 100 kcal/mol. After more defect pairs are introduced, the destabilization rises less sharply, but steadily. No dramatic energy differences can be appreciated within the two series. However, a slight feature can be noticed for structures with more than three defect pairs. For three and four defect pairs, an opposed trend appears. It may seem that three defect pairs prefer to appear uniformly distributed, while four pairs prefer to appear grouped. However, the trend marked by T4G/T4U has to be questioned, because these (12,0):(8,0) structures have almost no space for more defect pairs, and in both cases, the four defects appear at similar distances between themselves being the defects separated by only a single-ring width spacing, in both cases. So, a slight tendency for defects to prefer to be arranged most separately could be inferred from T3G/T3U, although we have to stress that this is a very minor effect.

It is also noticeable how the structures with four defect pairs have energetic values similar to the structures with three defects. We believe this is so because the additional strain introduced by more valence angles distinct from 120° is compensated by the reduction in curvature in the structure, being the T4G and T4U structures smoother in form.

With regard to the geometric values presented in Table 1, those related to bond alternation in rings (RBD and MBL) are very similar in most of the cases, while those regarding the deformation and curvature of the surface (D_{120} and POAV) are more diverse. For the later parameters, we will discuss below how these are related closely to the energy values.

In both series, the most basic (12,0):(8,0) HJ, built with just one pair of defects, proved to be the most stable one among those analysed, and its main geometric characteristics bear mentioning, in particular, the location of the most curved areas. For this, we inspected mainly the pyramidalization value for each atom, POAV, colour-coded in Fig. 2. For a better viewing, POAV values below a cut-off value of 95° have been hidden (Grey colour). Beyond the evidently curved area around the pentagon, we also notice that the narrower (8,0) tube appears more curved than the (12,0), due to its smaller radius. Additionally, what attracts our attention is the area located opposite the pentagon. Being located far from any non-hexagonal ring and where the curvature radius is similar to that for the (12,0) tube, the deformation in this region is greater. On the other hand, there are areas (see Fig. 2a, bottom) with lower POAV, in such a way that, around the HJ, we alternatively

cross high and low pyramidalization zones. This, together with a noticeable line of atoms with higher pyramidalization (transversal line marked in green in tube (8,0) originating from the pentagon), results in an overall deformation of all the structure, as if the HJ would have been squeezed from the sides (that show greater planarity).

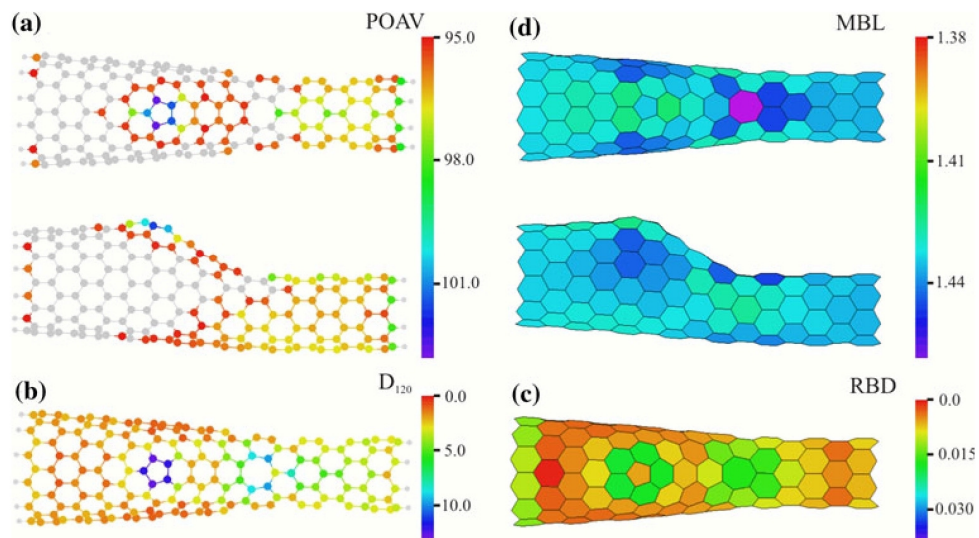
With regard to D_{120} values, considering that this parameter measures the deviation from 120° for valence angles at each atom, the most pronounced values can be found on the atoms belonging to each defect. However, it is also noticed how relatively high D_{120} values can be found in the (8,0) tube (see Fig. 2b, green atoms next to the heptagon). This reveals a deformation for the (8,0) tube, not resulting in an excess of curvature (POAV values are within a correct range), but a deformation that may be associated with an elongation of the (8,0) tube.

MBL and RBD plot (Fig. 2c,d) show high bond dispersion around both pentagon and heptagon, which could be a source of bond alternation patterns, in a behaviour similar to that near the nanotube edges, as discussed in our previous results [39]. However, periodic patterns cannot be observed here. Instead, the defect presence caused the appearance of enlarged rings (blue rings in Fig. 2d) at both sides of the pentagon and beyond the heptagon, in the (8,0) tube. This latter area corresponds to the higher D_{120} area, and thus, they may have the same origin. At the same time, from RBD, in Fig. 2c, we can see that the rings with the highest dispersion are those near the defects, as these are known to originate the appearance of bonds with an enhanced double-bond character. An additional noteworthy feature is the appearance of a ring with almost zero RBD (marked in red), between the pentagon and the border, which, considering the relatively low MBL and low POAV for the atoms belonging to that ring, we may affirm that special conditions (particular distance from the border and to the pentagon) have caused the localization of certain Clar-sextet characteristics there. That ring, distinctly marked by this exceptional low RBD, will surely have a different chemical reactivity from that of its surroundings.

Returning to the energy comparison between grouped and uniform defects in HJs, we could have the impression that the increased destabilization, for both uniform and grouped types, is a result of the also increased number of defects. However, a closer look at the defect-grouped structures (and others derived from these) will reveal that these are not actually the origin of the destabilization.

For the ‘G’ set, it becomes evident that all of these structures have two portions, the uniformly hexagonal one and the opposite side, which contains all the defects and also shows a highly curvature surface. This prompts the question concerning whether the closure of the tubular structures has a specific role or whether it merely constitutes a smooth transition, without any energy cost. To

Fig. 2 POAV, D_{120} , RBD, and MBL for the T1G/T1U structure. Generated with TubeAnalyzer software



check this, we constructed non-tubular structures based on one of each T1G–T4G, which consists of flake-shaped graphitic structures that contain exactly the same defect distribution, plus a surrounding border composed of a single row of hexagons, called F1, F2, F3, F4, respectively (see Fig. 3). These also share the same stoichiometry ($C_{72}H_{22}$). Because of their reduced size, F1–F4 were fully optimized at a higher computational level (B3LYP/6-31G*). As happened to the tubular structures, the energy values for the flakes were referenced to a portion of graphene with the same molecular formula, yielding the relative energy values shown in Table 1.

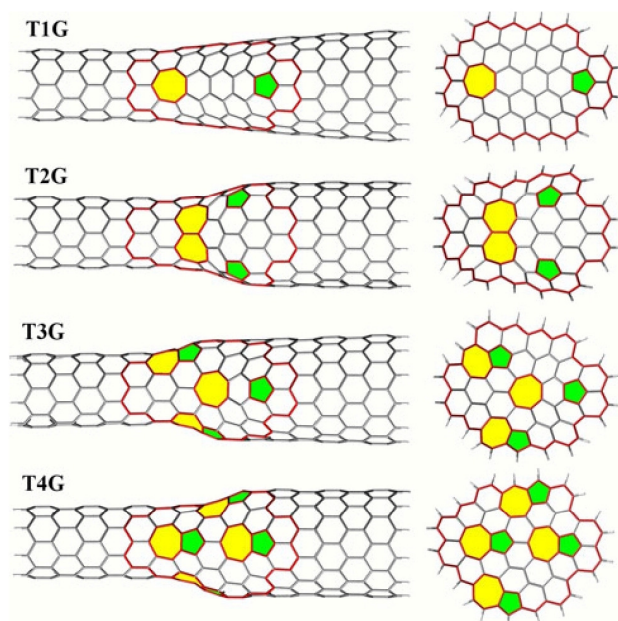


Fig. 3 (12,0):(8,0) optimized geometries calculated at B3LYP/3-21G* with formula $C_{320}H_{20}$, together with related graphene flakes containing the same distribution of defects F1–F4

Figure 3 displays the optimized geometries for (12,0)–(8,0) HJs T1G–T4G, where the contour of the derived defective graphene sheets is marked in red, next to the corresponding F1–F4. From their energy values, it is surprising to note that, after F2, the increase in defects stabilizes them instead of destabilizing them, as might be expected from the HJ energy comparison. Therefore, the mere presence of a higher number of defects does not necessarily imply the destabilization of the structure. Consequently, we needed to find where the cause of destabilization is located in flakes and also in HJs. In flakes, if more than two pairs of defects coexist, the situation where the defects appear together is preferred, in sharp contrast to the isolated pentagon rule (IPR) for fullerenes, but in agreement with previous works already discussed.

Figure 4 represents the flakes F1–F4 again, in both azimuthal and lateral views, together with a bar representation of their energy values. A clear correlation appears between the deformation of the flake and the energy destabilization. From F2 to F4, as the number of defects increase, the curvature does not increase, but rather diminishes, having a less pronounced profile. A quantification of this correlation will be presented and discussed below. Bearing in mind that such a correlation exists, an explanation can be found for the slight energy differences between T3G and T3U, although we should repeat that the dependence with the inter-defect distance is very subtle, if not elusive. After correlating deformation with the energy of the grouped and uniform series, we may verify that T3U has a higher deformation than T3G, while T3U is lower in energy than T3G. Therefore, if overall energy destabilization is related to the degree of deformation, the lower energy of T3U, even after having a higher deformation, indicates that uniform distribution is favoured over the grouped ones.

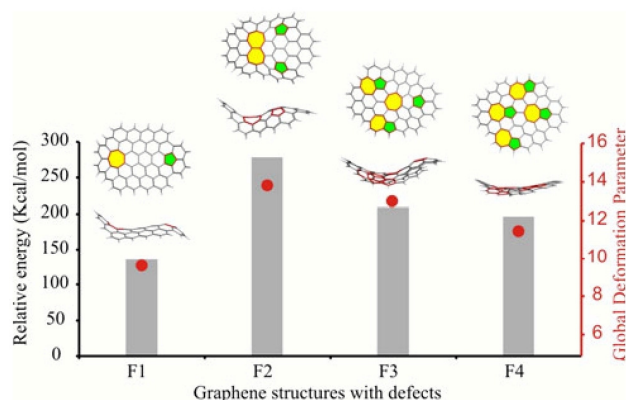


Fig. 4 Relative energy stability for graphene sheets, of molecular formula $C_{72}H_{22}$, containing the same defect distribution than the heterojunctions. Energy values are relative to the non-defective graphene flake. *Red dots* and scale correspond to the energetic values derived from the GDP (see discussion about the global deformation parameter below)

3.2.2 Effects of longitudinal and transversal separation of 5/7 defects from Stone–Wales

The second part of this study explores Stone–Wales defects in structures related to the HJs previously studied. Thus, we compare the energy of different junctions, optimized at the B3LYP/6-31G* level, containing 2 pairs of defects in all cases, but with different separation and orientation. These structures are still junctions, although the tubes joined have the same indices (12,0):(12,0), and all of the structures have greater symmetry, so therefore these could be called homojunctions. This study, varying almost continuously the position of the defects, constitutes a perfect benchmark where the effects of azulene presence are isolated from other factors. Among the different structures considered,

both 5/7 pairs are continuously separated one from each other along the axis, in the longitudinal series (T2L0, T2L1, T2L2, T2L3, T2L4 structures) and around the circumference in the transversal series (T2T0, T2T1, T2T2, T2T3, T2T4, T2T5 structures). As in the previous (12,0):(8,0) HJs, the first structure in both sets is the same (T2L0 and T2T0), the structure being where both azulene moieties appear fused as a Stone–Wales defect. The structures can be seen in Fig. 5, where the separation between pairs of defects has been represented for the sake of clarity.

Energy data for the transversal and longitudinal variants of this structure (see Table 2) is in principle in accordance with the tendency already noted for (12,0):(8,0) HJs: the defects prefer to appear as separated as possible, which reminds the IPR. This trend is more clear in the transversal structures, although compound T2T1 seems to break this trend, because this is the most stable structure. This constitutes a Stone–Wales defect, which, in essence, keeps the whole structure of the nanotube intact except a C–C bond that it is turned. The direct connection between non-hexagonal rings makes this structure not fully comparable with the other ones, as in these, the two azulene moieties are separated, having a much more extended amount of defective area. Therefore, for the transversal series, the decay of the energy values as the azulene moieties separate is smooth and constant.

The behaviour of the longitudinal series T2L0–T2L4 is less evident, although it remains consistent with the foregoing conclusions. If T2L0 is disregarded, the next three compounds have stability around a similar value, while the last one, T2L4 shows special stability. This is undoubtedly due to the presence of the non-hexagonal ring next to the border. The absence of additional rings around these avoids

Fig. 5 B3LYP/6-31G* optimized geometries for $C_{168}H_{24}$ (1–6) SWCNT (12,0):(12,0) HJs composed of two pairs of defects (azulene moiety formed by a pentagon coloured in *green* and a heptagon in *yellow*) with an increasing inter-azulene distance

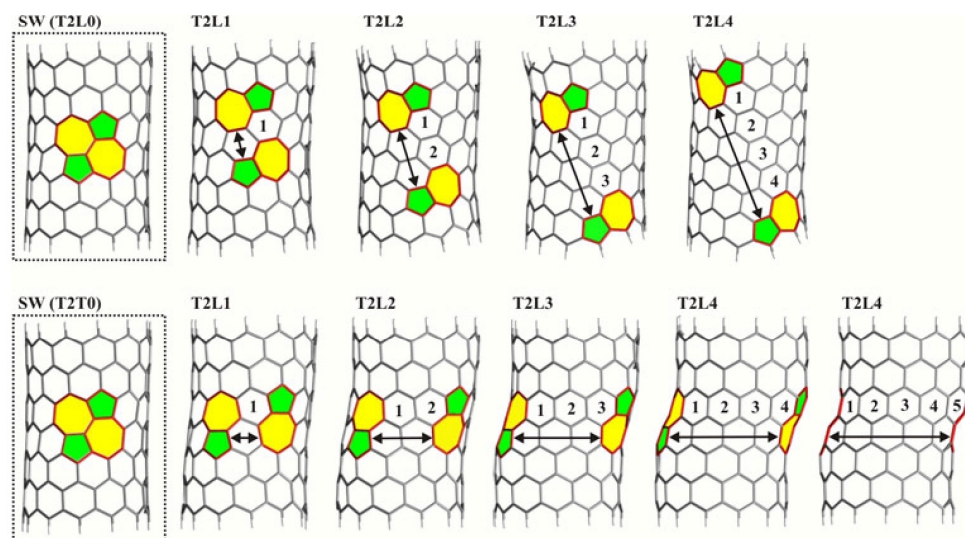


Table 2 Relative energy and average geometric values calculated with TubeAnalyzer software for T2T0–T2T4 and T2L0–T2L5

	E (kcal/mol)	POAV	D_{120}	RBD	MBL
T2T0	71.3	94.4	3.05	0.009	1.427
T2T1	112.5	94.4	3.14	0.010	1.427
T2T2	106.5	94.4	3.13	0.010	1.427
T2T3	102.1	94.5	3.07	0.010	1.427
T2T4	102.6	94.5	3.04	0.010	1.427
T2T5	104.2	94.4	3.05	0.010	1.427
T2L0	71.3	94.4	3.05	0.009	1.427
T2L1	111.3	94.4	3.29	0.011	1.427
T2L2	116.9	94.5	3.45	0.010	1.427
T2L3	111.6		3.64	0.010	1.427
T2L4	64.9	94.5	3.34	0.008	1.427

the excess of strain that would arise otherwise. When defects are on the border, as in the T2L4 structure, the distinct topology of the edge enables the geometry to relax.

Finally, we may compare the geometries of T2L2 and T2L4 through the representation of RBD. Average values for MBL, POAV, and D_{120} are shown in Table 2, with T2L4 having values lower than T2L2, especially in D_{120} and POAV. This accounts for the strain release in T2L4 that arises from the non-hexagonal rings in the border.

Figure 6 represents the RBD plot of T2L2 and T2L4 structures on both sides. The non-defective side of the tube is coloured in reddish values in both structures, as occur in straight, uniform nanotubes. In the defected side of the tube, this uniformity disappears, upset by the presence of the defects, which cause a higher dispersion of bonds (green rings). The distance between defects plays a role in the red uniform belt around the structure. When defects are closer, as in T2L2, it could be enough to break the red belt. However, in T2L4, the distance between pair of defects is enough to let the inter-defect area retain low RBD values, close to zero.

3.3 Correlation between the total energy and the surface deformation

Although a clear correlation has been demonstrated between the energy stability of both flakes and tubular HJ's, we need to explain this behaviour, and because of that, we will try to find a correlation between the energetic destabilization and the surface deformation. To do so, we developed a strategy based on two deformation parameters mainly related to the curvature and distortion of the surface, which are the POAV and D_{120} . RBD and MBL distortions are more related to electronic issues and therefore are not included in the parameter. The goal is to provide a single numerical value, which could have any correlation

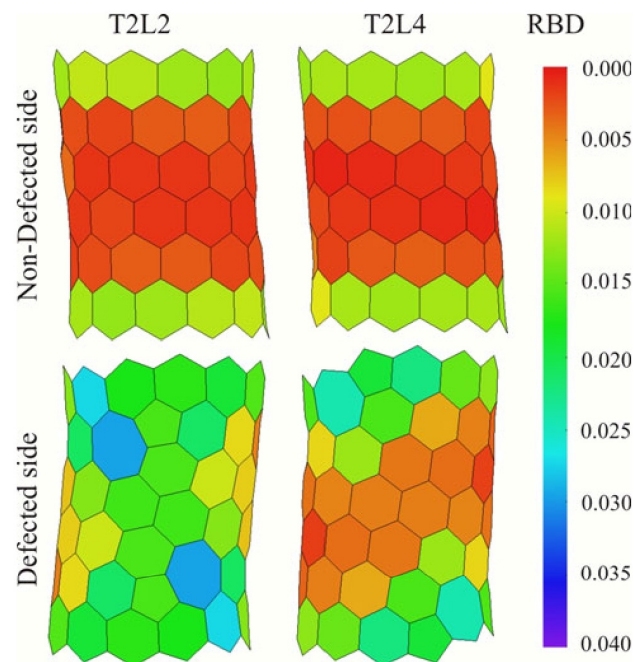


Fig. 6 RBD representation of T2L2 and T2L4 structures. Defective and non-defective sides are depicted in order to analyse the geometric uniformity break cause by the coupled defects (T2L2) in comparison with T2L4, where defects are in the border

with the total energy of the system. We refer to this as the global deformation parameter (GDP), which in a preliminary approach can be defined as a linear combination of POAV and D_{120} . However, for a good adjustment with the energy, the relative weight of each component has to be adjusted. We can find this adjustment by optimizing the correlation with the total energy. We have to clarify that this adjustment is not intended towards the obtention of a universal relationship for any graphene-based compound. This is so, because the systems studied present different chemical formula, and therefore, the destabilization values obtained relatively to a particular reference system cannot be related to averaged values of POAV and D_{120} , except if the correlated compounds belong to a set sharing the reference system, topology, and shape.

Hence, to find the correlation, following the definition in Eq. 1, we calculated the GDP as a function of a single parameter, the ratio a:b. For each a/b value chosen, a different GDP is defined, and therefore, a different correlation with the energy is found. Prior to the construction of the GDP, the a:b ratio is unknown, we have only energetic destabilization values for each set. In order to obtain the adequate ratio, we constructed a parametrized GDP as a function of the a:b ratio, and this ratio is varied and examined the resulting correlation. The optimal correlation was obtained by computing the corresponding r^2 of a linear fitting of the destabilization values and getting the maximal

r^2 value. This way the distinct proportions (for each family of compounds) of POAV and D_{120} can be found for a particular series of compounds. If (r^2) gets closer to one afterwards, this would indicate that the correlation is nearly correct.

$$\text{GDP} = a \cdot \text{POAV} + b \cdot D_{120} = b \cdot \frac{a}{b} \cdot \text{POAV} + D_{120} \quad (3)$$

This procedure has been repeated in all cases, plotting several curves depending on the a:b ratio, as presented in Fig. 7. For the family of (12,0):(8,0) HJs, the relation between POAV and D_{120} is 5:1, while in the case of (12,0):(12,0) HJ's, the relation is 8:1 and 15:1 for the longitudinal and transversal sets, respectively. Even for graphene curved flakes (F1–F4), the methodology yields a correlation between deformation and destabilization, even despite the very varied forms they present and that there is no visible correlation of the energetic destabilization with POAV or D_{120} individually. However, combining both parameters, a correlation is clearly visible, indicating the need of exploring two distinct kinds of deformation in order to correctly measure the strain. For flakes F1–F4, the relationship obtained is about 5:2, indicating that for these planar systems, the weight of POAV and D_{120} is more equilibrated than in the tubular ones. Additionally, we have to notice that the correlation in these set of compounds smaller in size is slightly lower due to the more likely appearance of electronic localization effects, which maybe would need the insertion of other geometric parameters regarding bond strain or aromaticity effects.

In any case, these values maximize r^2 and highlight how for each geometry the weight of surface curvature and stretching of the surface has different contributions. Consistent with this argument, Fig. 7 shows that for (12,0):(8,0) HJs, a correct ratio is easy to find, since the curve shows a clear peak. However, in the other two cases, the curve reaches a high value in a broad range. This means

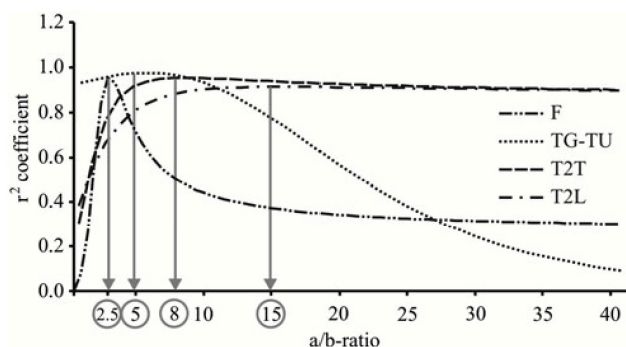


Fig. 7 Graphical representation of r^2 value against the “a:b” ratio in the determination of relative weight of each of the components in the GDP, for the different sets of molecules studied

that in the (12,0):(12,0) junctions, the contribution of D_{120} to the energy estimation is not significant, and consequently, the energy depends almost exclusively on the pyramidalization in the surface.

After defining the GDP and establishing the correlation procedure, we analysed in detail the different sets of structures. Before discussing particularities, it is worth stating that a very good correlation is invariably found for all the sets of structures, with r^2 values consistently over 0.9, stressing the tight correlation between the energy of the systems studied and the overall curvature of the surface.

In the case of the (12,0):(8,0) HJs, although the situation depicted in Fig. 8 could be expected (an increment on the number of defects raises the energy), this is not related with the number of defects, but with the increment in curvature. Figure 8 shows that the GDP calculated with the POAV and D_{120} (red dots) almost reproduces the energy trend. In this GDP representation, the red crosses refer to the group-defective structures, while the solid dots refer to the uniform-distributed ones. The correlation presented here leads us to conclude that geometric deformation is the main cause of the energy destabilization in these types of structures, beyond the amount of defects.

For (12,0):(12,0) HJs, the situation is similar, but in this case all junctions present two pairs of defects, although in different arrangements. The behaviour of GDP and relative energy again follow each other as we change the separation between azulene units. Thus, the different deformations, caused by a different defect arrangement, are directly connected to the energy changes in the structure.

In Fig. 9, the SW defect is revealed to be the most stable one, and correspondingly, presents the lowest deformation. However, beyond T2T2, the energy value remains almost constant (although decaying slowly), and again, the GDP reproduces the behaviour. It suggests that once the pairs of defects reach a separation in which the deformation is maximum, the strain is slowly released and, at the same time, the total energy is reduced.

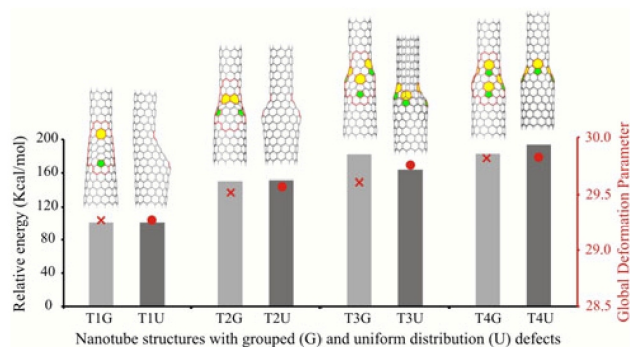


Fig. 8 Relative energy stability for (12,0)–(8,0) heterojunctions fully optimized at B3LYP/3-21G*. Energies are relative to the non-defective (10,0) CNT, with $C_{320}H_{20}$ molecular formula

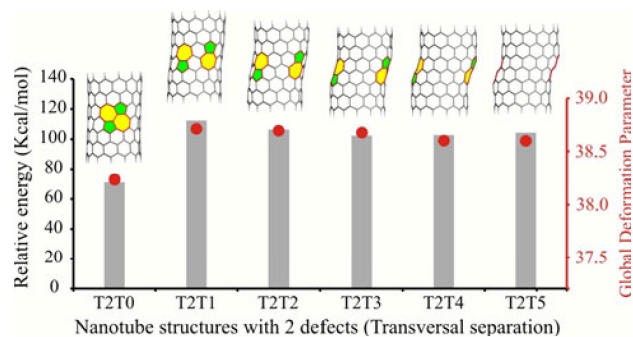


Fig. 9 B3LYP/6-31G* stability of the different heterojunctions $C_{168}H_{24}$ (T2T0–T2T5) with two pairs of defects of increasing separation, with respect to the non-defective (12,0) carbon nanotube

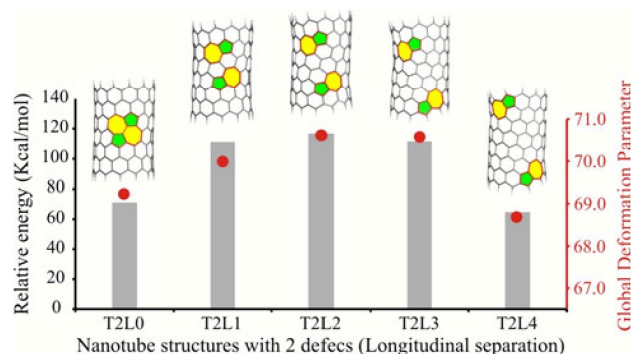


Fig. 10 B3LYP/6-31G* stability of the different heterojunctions $C_{168}H_{24}$ (T2L0–T2L5) with two pairs of defects longitudinally increasing separation, with respect to the non-defective (12,0) carbon nanotube

The situation in the case of the defects separated along the CNT is different due to the distinct arrangement at the borders (see Fig. 10). There, once more, edge effects come into play. The reasons why T2L4 is more stable than expected have been discussed above. However, it is remarkable that even in cases where the deformation and energy vary from the expected tendency (i.e. the unexpected energy stabilization due to the presence of the azulene moieties at the border), the GDP method is robust enough to relate adequately to the total energy for all of these geometries, consistently with a good correlation. The comparison between the energetical destabilization and the GDP for F1–F4 flakes can be seen in Fig. 4, where the trend is visually shown. However, although the correlations found are satisfactory, it should be noted that the proportion between POAV and D_{120} contributions is not unique but rather changes, depending on the family of compounds it is applied to. This is because the energy-reference system for each family taken for evaluating the deformation energy has different planarity, that is, the non-defective graphene portion is fully planar, while the fragment of (10,0) tube is not.

4 Conclusions

Direct comparisons of structures with grouped and uniformly distributed defects enabled us to determine whether defects show a preference to appear concentrated or dispersed. For the heterojunctions studied (12,0):(8,0), we found that there is a slight tendency for the azulene-like defects to appear as separate as possible, although under certain circumstances, they prefer to appear close to each other. In particular, defects appear stabilized if non-hexagonal rings appear fused or close to an open border, which again highlights the importance of edge effects in nanotubes. In the first case, the conjunction in the same place of two azulene units leads to a Stone–Wales defect, with a low degree of deformation, and in the second case, the absence of structural contour around the non-hexagonal rings relieves geometrical stress, allowing an energy stabilization. This trend agrees with the equivalent for pentagons inside a graphitic structure (IPR for fullerene structures), and the exceptions noted here to this trend are compatible with previous findings [10].

The different behaviour described for these two kinds of defects prompted some questions regarding the reasons that cause CNT shapes to preserve their uniformity and straight shape: When defects appear grouped on only one side of the tubular structure, it implies that approximately 3/4 of the molecular surface remains perfectly plain. In other words, CNTs are cylindrical molecules that try to remain so.

Furthermore, pentagons and heptagons are found to generate geometrical bond alternation patterns as edge effects do, and thus, they both can be classified, together with CNT borders, as sources of geometrical disturbances. The coupling of these disturbance sources with others, such as open borders, may cause geometrical features with consequences in the chemical reactivity of individual portions of the structure. Borders themselves are found to relax strain when defects are located in them, considerably decreasing the energy.

All these considerations are based on both energy parameters and geometric ones, which are found to be strongly connected. Indeed, a close correlation between the relative energy for each compound (referenced to a non-defective structure) and its geometrical deformation (quantified in a global deformation parameter constructed through local parameters such as POAV and D_{120}) is found in all cases. This correlation suggests a possible general mathematical relation between deformation and energy destabilization, valid for smooth curvature changes in general graphitic systems.

Acknowledgments This work has been financed by the “Consejería de Innovación Ciencia y Empresa-Junta de Andalucía” (ref. FQM-840).

FJMM and SM also acknowledged “Consejería de Innovación Ciencia y Empresa-Junta de Andalucía” (ref. FQM-840) and the “Ministerio de Educación” (CTQ2007-65112) for their contracts. We also thank the ““Centro de Servicios de Informática y Redes de Comunicaciones””(CSIRC), University of Granada, for providing the use of its computing facilities (UGRGRID). Mr. David Nesbitt revised the English manuscript.

References

1. Iijima S (1991) *Nature* 354:56
2. Iijima S, Ichihashi T (1993) *Nature* 363:603
3. Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund RC (1996) *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, San Diego
4. Ebbesen TW, Takada T (1995) *Carbon* 33 7:973
5. Kosaka M, Ebbesen TW, Hiura H, Tanigaki K (1995) *Chem Phys Lett* 233:47
6. Iijima S, Ajayan PM, Ichihashi T (1992) *Phys Rev Lett* 69:3100
7. Iijima S, Ichihashi T, Ando Y (1992) *Nature* 356:776
8. Charlier J-C (2002) *Acc Chem Res* 35:1063
9. Meunier V, Lambin Ph (1998) *Phys Rev Lett* 81:5588
10. Charlier J-C, Ebbesen TW, Lambin Ph (1996) *Phys Rev B* 53:11108
11. Garau C, Frontera A, Quiñero D, Costa A, Ballester P, Deyá PM (2004) *Chem Phys* 303:265
12. Yao Z, Postma HWC, Balents L, Dekker C (1999) *Nature* 402:273
13. Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A, Urita K, Iijima S (2004) *Nature* 430:870
14. Ouyang M, Huang JL, Cheung CL, Lieber CM (2001) *Science* 291:97
15. Dunlap BI (1992) *Phys Rev B* 46:1933
16. Dunlap BI (1994) *Phys Rev B* 49:5643
17. Wei D, Liu Y (2008) *Adv Mater* 20:2815
18. Chico L, Benedict LX, Louie SG, Cohen ML (1996) *Phys Rev B* 54:2600
19. Collins PG, Zettl A, Bando H, Thess A, Smalley RE (1997) *Science* 278:100
20. Xu H (2005) *Nat Mat* 4:649–650
21. Tamura R, Tsukada M (1994) *Phys Rev B* 49:7697
22. Austin SJ, Fowler PW, Manolopoulos DE, Orlandi G, Zerbetto F (1995) *J Phys Chem* 99:8076
23. Austin SJ, Fowler PW, Orlandi G, Manolopoulos DE, Zerbetto F (1994) *Chem Phys Lett* 226:219
24. Yang S, Popov AA, Dunsch L (2007) *Angew Chem Int Ed Engl* 46:1256
25. Ewels CP (2006) *Nano Lett* 6:890
26. Fa W, Yang X, Chen J, Dong J (2004) *Phys Lett A* 323:122
27. Stone AJ, Wales DJ (1986) *Chem Phys Lett* 128:501
28. Monthieux M (2002) *Carbon* 40:1809
29. Zhou LG, Shi San-Qiang (2003) *Appl Phys Lett* 83:1222
30. Lu X, Chen Z, Schleyer PvR (2005) *J Am Chem Soc* 127:20
31. Pan BC, Yang WS, Yang J (2000) *Phys Rev B* 62:12652
32. Ding F (2005) *Phys Rev B* 72:245409
33. Zhou T, Yang L, Wu J, Duan W, Gu BL (2005) *Phys Rev B* 72:193407
34. Dinadayalane TC, Leszczynski J (2007) *Chem Phys Lett* 434:86
35. Bylaska EJ, de Jong WA, Kowalski K, Straatsma TP, Valiev M, Wang D, Aprà E, Windus TL, Hirata S, Hackler MT, Zhao Y, Fan P-D, Harrison RJ, Dupuis M, Smith DMA, Nieplocha J, Tipparaju V, Krishnan M, Auer AA, Nooijen M, Brown E, Cisneros G, Fann GI, Früchtl H, Garza J, Hirao K, Kendall R, Nichols JA, Tsemekhman K, Wolinski K, Anshell J, Bernholdt D, Borowski P, Clark T, Clerc D, Dachsel H, Deegan M, Dyall K, Elwood D, Glendening E, Gutowski M, Hess A, Jaffe J, Johnson B, Ju J, Kobayashi R, Kutteh R, Lin Z, Littlefield R, Long X, Meng B, Nakajima T, Niu S, Pollack L, Rosing M, Sandrone G, Stave M, Taylor H, Thomas G, van Lenthe J, Wong A, Zhang Z (2006) NWChem, a computational chemistry package for parallel computers, version 5.0. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, DC, 99352-0999, USA
36. Kendall RA, Apra E, Bernholdt DE, Bylaska EJ, Dupuis M, Fann GI, Harrison RJ, Ju J, Nichols JA, Nieplocha J, Straatsma TP, Windus TL, Wong AT (2000) *Comput Phys Commun* 128:260
37. Becke ADJ (1993) *Chem Phys* 98:5648
38. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) *Phys Rev B* 37:785
39. Martín-Martínez FJ, Melchor S, Dobado JA (2008) *Org Lett* 10:1991
40. Melchor S, Dobado JA, Larsson JA, Greer JC (2003) *J Am Chem Soc* 125:2301
41. Melchor S, Molina JM (1999) *J Comput Chem* 20:1412
42. Melchor S, Dobado JA (2004) *J Chem Inf Comput Sci* 44:1639
43. <http://www.ugr.es/local/gmdm/contub.htm>
44. Haddon RC (1988) *Acc Chem Res* 21:243
45. Haddon RC (1993) *Science* 261:1545
46. Chen Y, Haddon RC, Fang S, Rao AM, Eklund PC, Lee WH, Dickey EC, Grulke EA, Pendergrass JC, Chavan A, Haley BE, Smalley RE (1998) *J Mater Res* 13:2423
47. Srivastava D, Brenner DW, Schall JD, Ausman KD, Yu M, Ruoff RS (1999) *J Phys Chem B* 103:4330
48. Osuna S, Swart M, Campanera JM, Poblet JM, Solá M (2008) *J Am Chem Soc* 130:6206
49. Haddon RC, Scuseria GE, Smalley RE (1997) *Chem Phys Lett* 272:38
50. Haddon RC, Scott LT (1986) *Pure Appl Chem* 58:137
51. Haddon RC (1986) *J Am Chem Soc* 108:2837
52. TubeAnalyzer, a program written by S. Melchor, Grupo de Modelización y Diseño Molecular, Dpto. de Química Orgánica, Universidad de Granada, Spain, 2007. See ref. 39 for further details
53. Melchor S, Khokhriakov NV, Savinskii SS (1999) *Mol Eng* 8:315

5.3 METAL NANOPARTICLES ATTACHED TO CARBON NANOTUBES

Novel applications on the nanoscale rely on the design of tailored nano-architectures. These nanostructures possess at least in one direction a diameter of less than 100 nm. Often such systems show improved or even new properties emerging as a result of electronic confinement, high surface-to-volume ratio, or unique structural configurations.

For this purpose, carbon nanotubes (CNTs) and nanoparticles (NPs) are intensively investigated. The marriage of those two systems is predicted to show interesting synergetic effects, especially in terms of photoelectric and catalytic properties. On the one hand, CNTs are ballistic conductors over micrometer lengths even at room temperature which can carry extremely high current densities. On the other hand, semiconducting NPs (quantum dots) can harvest light very efficiently. Consequently, hybrid systems composed of semiconductor NPs and CNTs could improve the photosensitivity of nanotubular structures substantially. Thus, one of the potential applications is their use as photo-active material in future highly efficient solar cells^{114,115} and LED^{116,117} devices. Furthermore, composites made of CNTs and transition metal NPs show enhanced catalytic activity, which is for example relevant for applications in fuel cells.

The knowledge acquired from well-established procedures derived from colloidal synthesis has facilitated the tailoring and optimization of NPs.^{111,112,113} Using the hot injection method for chemical synthesis, a wide variety of materials can be prepared in form of high quality NPs, including semiconductors, oxides, and metals with outstanding optical, magnetic, electric, and catalytic properties.²⁰⁹ In particular, Platinum and palladium alloy NPs have been studied intensely as catalysts with the result that these NPs enhance catalytic properties greatly.¹¹⁸

In some systems the synthesis can be led with almost atomic precision. A high degree of size and shape control has been achieved during the last decades for

²⁰⁹ Park, J. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630.

some specific systems such as CdSe or PbS. Semiconductor NPs are best suitable for high fluorescence quantum yields, photostability, and color control by size quantization. Shape and diameter control can lead to precisely tailored optical properties of the NPs, since the effective band-gap is directly influenced by the geometrical parameters.

From all of the above, there is a strong interest to attach NPs to one-dimensional systems like CNTs to form composites. For example, metallic particles can serve as catalysts to create branches on CNTs, magnetic NPs attached to CNTs yield highly anisotropic magnetic materials, while semiconducting NPs can act as light absorbing sites to increase the photoconductivity of CNTs. In previous studies, semiconductor NPs have often been grown on CNTs by generation of defects in the CNT lattice structure by means of covalent functionalization. These aggressive treatments render an oxidized CNT surface. The drawback of such covalent functionalization is that they modify the response of the CNTs in terms of conductivity and optical behavior. These treatments may also lead to structural damage in the CNT, a disadvantage for further applications. Up to now, there are a few examples where CNT-NPs composites can be obtained under mild conditions providing an attachment based on electrostatic interactions. But all these methods yield relatively low NP coverage on the CNTs. A generic, mild method to attach nanoparticles to CNTs, singlewalled and multiwalled ones, with a high coverage was not established until recently. In the group of Prof. Klinke, they studied the influence of nonfunctionalized CNTs on the synthesis of CdSe nanoparticles by means of organometallic colloidal routes. The CNT-NP interaction can be understood as a ligand exchange where CNTs stabilize the NPs. This non-covalent attachment (according to Raman measurements) between CNTs and NPs should be most advantageous in terms of combining the outstanding electrical properties of CNTs with the unique possibility of band gap tuning of quantum dots.

5.3.1 Platinum nanoparticles attached to carbon nanotubos

From an experimental point of view, based on the experiences with the CdSe-CNT structures, the formation of monodisperse, tunable sized, alloyed NPs of Ni, Co, or

Fe with Pt and pure Pt NPs attached to CNTs has been investigated as well. Following homogeneous nucleation, NPs attach directly to non-functionalized singlewall and multiwall CNTs during NP synthesis as a function of ligand nature and the NP work function. These ligands do not only provide a way to tune the chemical composition, size and shape of the NPs but also control a strong reversible interaction with CNTs and permit controlling the NP coverage.

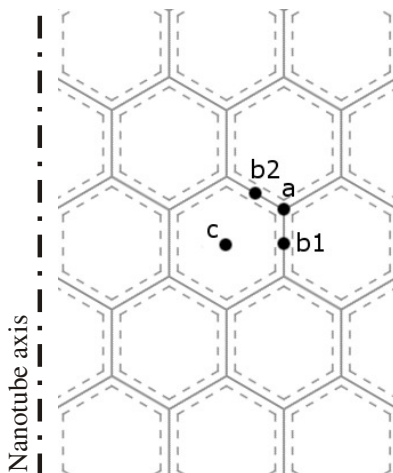


Figure 65: Nomenclature for the four different positions considered in the SWNT-Pt atom interaction, the position b1 (over a bond) has been found as the most preferable one.

In order to better understand the interaction between the directly attached NPs and the non-functionalized CNTs we employed DFT calculations on model systems of small Pt clusters and singlewall CNTs. The detailed comprehension of such systems is of relevant importance since they find applications in catalysis and energy storage, as commented above. In first simulations we modelled systems of small Pt clusters on CNTs. We calculated optimized geometries and total energies by DFT methods, employing the hybrid B3LYP functional, together with the LanL2DZ ECP basis set with effective core potentials for Pt atoms and the STO-3G one for C and H atoms. In order to analyze the charge transfer and the bonding nature of the interaction Molecular Electrostatic Potential (MEP) and Electron Localization Function (ELF) have been employed. Due to a more accurate description of the electron density of localized electrons in bonds, we chose a finite molecular model rather than a periodic system.

In a first step, the interaction between one Pt atom and one (10,0) CNT was studied. Thus, we optimized four Pt–CNT different geometries, considering some possible symmetric positions in which a Pt atom can be placed on top of the CNT hexagonal lattice (see **Figure 65**). From this preliminary study, the position b1 (over a bond) has been found as the most preferable one. The same procedure has been performed for different CNT lengths, to avoid any eventual influence of the border proximity, and the results remained the same in all cases. The distance Pt–CNT is 2.0 Å, despite the CNT length, and these results were in accordance with the literature.²¹⁰

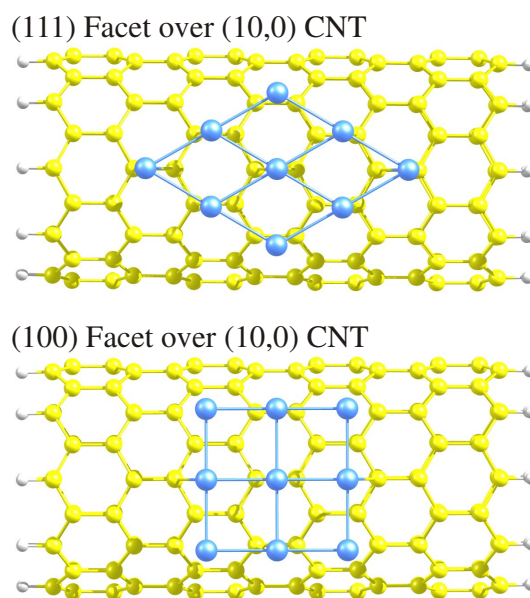


Figure 66: (111) and (100) FCC facets on top of a (10,0) CNT structure.

Once the Pt – CNT distance is known, we started growing the size of the cluster. Thus, in this second step, a 9 Pt atoms cluster (one shell) was tried in two different arrangements. It is already known that Pt NPs present a Face Centered Cubic (FCC) crystalline structure, and (111) and (100) facets seem to be the most preferable ones in NPs. According to this, we tried these two arrangements as presented in **Figure 66**.

In these systems, by getting the central atom of the clusters as a reference, each one of the facets was placed over the four possible positions already commented for a single atom interaction. Even more, for each of these four positions, several

²¹⁰ Durgun, E.; Dag, S.; Bagci, V. M. K.; Gülseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. *Phys. Rev. B* **2003** 67, 201401.

orientations could be considered, and in this way, 0° , 30° and 45° are the orientations employed between the cluster and the CNT (See **Figure 67** for details). From all these combinations of facets, places, and rotations, 24 different structures resulted. The energy of such systems was calculated. **Figure 67** presents the energy values for all the systems considered and shows the minimum energy system. Such result means that the (100) facet is the most preferable one for the interaction, which is in accordance with the experimental results.¹²⁵

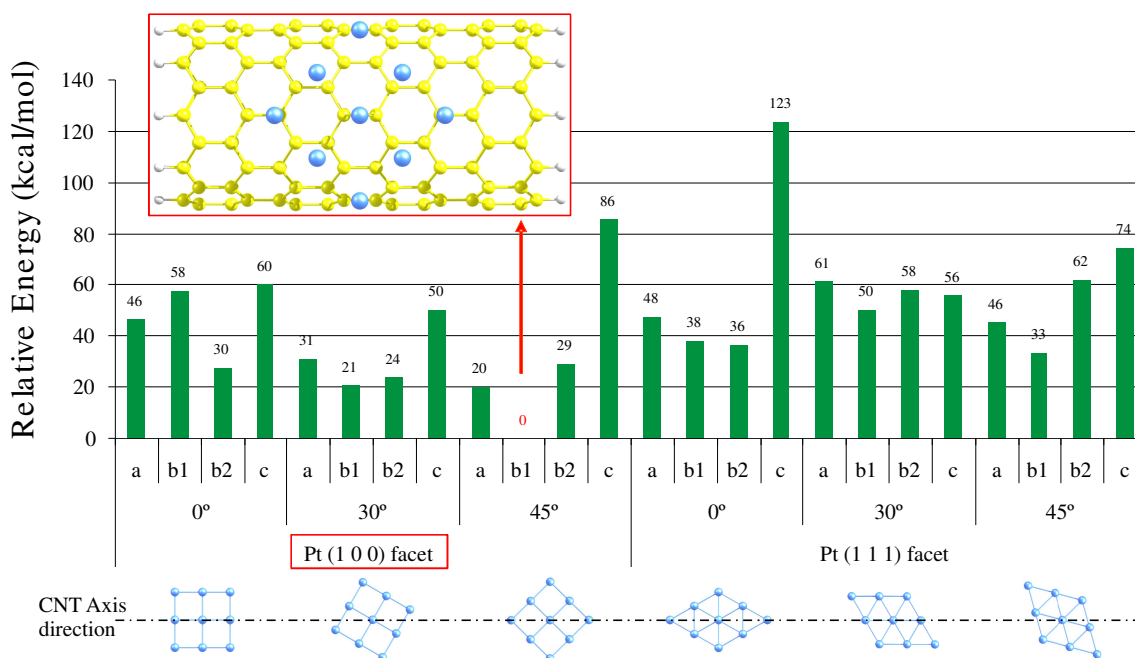


Figure 67: Relative energies of 9 Pt cluster - CNT systems. B3LYP/LanL2DZ level of theory has been employed for Pt and B3LYP/STO-3G for C and H. The lowest energy configuration has been taken as reference, as presented in the red box. The different orientations between the cluster and the CNT have been depicted as well.

Once we know the best arrangement between this 9 Pt atoms cluster and the CNT, we increased again the size of our cluster to 14 Pt atoms, and now we fully optimized it in the orientation suggested from the 9 Pt calculations. Because 14 atoms are still small a small cluster in comparison with a real NP, this optimization has been made with one restriction. That is, the Pt cluster geometry was frozen, in order to take into account the effect of hypothetical additional atoms around the cluster, avoiding the free movement of these actual 14 atoms. On the other hand, the CNT was free to relax. The final geometry is presented in **Figure 68**.

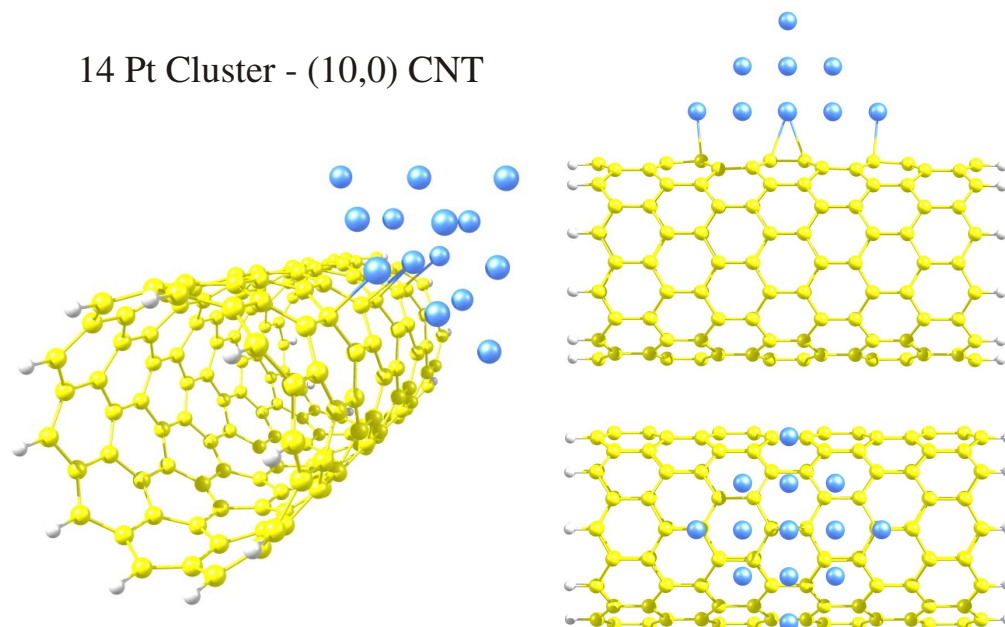


Figure 68: 14 Pt atom cluster - CNT system geometry. It was optimized at B3LYP/LanL2DZ for Pt and B3LYP/STO-3G level of theory for C and H.

Finally, we analyzed several properties in this optimized geometry. The first one was the charge transfer. In the **Figure 69**, the MEP surface before and after the attachment, is showed. The two different colours presented distinguish the most preferable places to where a hypothetical positive charge goes. It means more negative regions (red) or more positive regions (yellow). As one can noticed, there is no red surface in the corners of the cluster before the attachment, while the CNT is surrounded for red surface. After the attachment, red surface disappear in the lowest part of the CNT, just opposite to the cluster, and the cluster itself is completely surrounded. It could be interpreted as charge transfer from the CNT to the cluster.

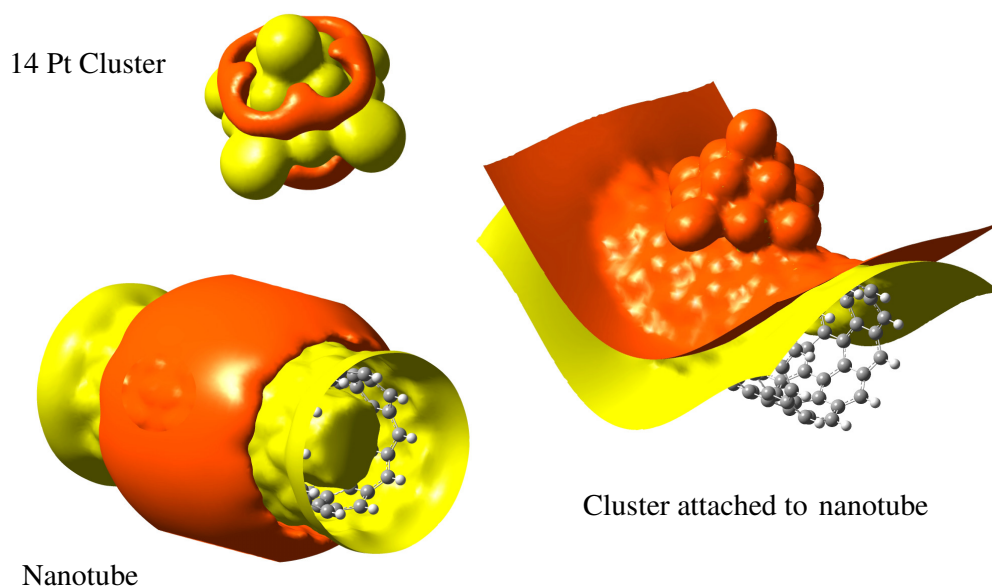


Figure 69: MEP plots before and after the attachment, calculated at B3LYP/LanL2DZ for Pt and B3LYP/STO-3G level of theory for C and H.

Actually, this possible charge transfer is coherent with a quite simple explanation in terms of work function. If we understand the work function as the energy needed to move a single electron from the fermi energy level to the infinite, different work functions should lead to a movement of electrons towards a more stable situation. In **Figure 70**, it is presented the work function for CNTs and for Bulk platinum, and how electrons should move from carbon to platinum, which is coherent with the charge transfer described. Even more, if we understand that Ionization Potential is to atoms, or molecules, what work function is to bulk materials; it is plausible to lucubrate about a different gap when we treat Pt as atom or as bulk. Thus, NPs should be in the middle of these two extreme behaviours, so we expect to obtain different charge transfer depending on the size of the cluster.

On the other hand, not all the interaction between CNTs and NPs relies on charge transfer and coulombic interaction. There is a small contribution of covalent bond, but it is so small that it is not noticed in Raman spectroscopy.

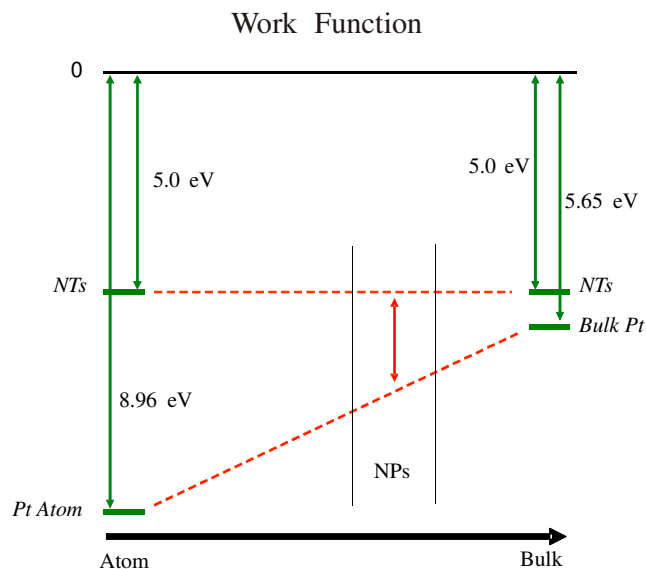


Figure 70: Work function differences for carbon and platinum. The gap could depend on the size of the system consider for platinum.

In **Figure 71** we can see the Electron localization function (ELF) calculated for the 14 Pt cluster attached to the CNT. The blue clouds represent localized electrons. It could be noticed how a small contribution of covalent bond is presented in the path from carbon to platinum.

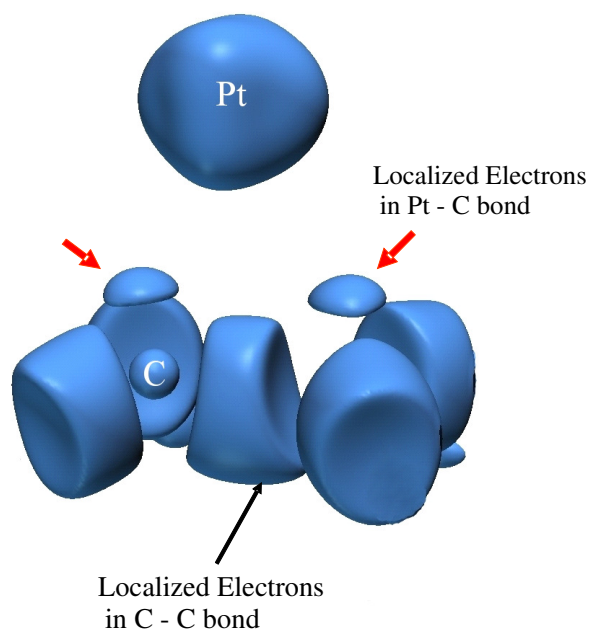


Figure 71: ELF detail of one of the Pt atoms composing the cluster and the proximal carbon atoms in the CNT. A small covalent contribution could be noticed.

Artículo 4: Reversible Attachment of Platinum Alloy Nanoparticles to Nonfunctionalized Carbon Nanotubes.

Ritz, B.; Heller, H. Myalitsin, A.; Kornowski, A.; Martin-Martinez, F. J.; Melchor, S.; Dobado, J. A.; Juarez, B. H.; Weller, H.; Klinke, C.

ACS Nano **2010**, 4, 2438.

Las razones por las que las nanopartículas metálicas se unen a los nanotubos de carbono, no están del todo claras. De acuerdo a los resultados de espectroscopia Raman, parece claro que la interacción no se basa en un enlace covalente, dado que no se aprecia una variación en el número de carbonos sp^2 después de la unión de las nanopartículas a los nanotubos. En este trabajo experimental sobre la adhesión de nanopartículas a nanotubos de carbono, se ha llevado a cabo un modelo teórico con objeto de explicar los principios fisico-químicos que fundamentan la interacción. Mediante cálculos DFT se optimizó un sistema formado por un nanotubo (10,0) y un *cluster* formado por 14 átomos de platino. Sobre la geometría optimizada se calculó el potencial electrostático, y los resultados indican una posible transferencia de carga del nanotubo al platino. Esta transferencia es coherente con la idea de que sea la diferencia entre los valores de la función de trabajo de ambos materiales, la responsable del movimiento electrónico de uno a otro. Así, dado que el carbono tiene un valor menor para la función de trabajo se produciría una transferencia de carga hacia el platino. No obstante, cálculos de la función de localización electrónica (ELF) para este mismo sistema, sugieren una pequeña contribución covalente en el enlace carbono-metal, si bien tan pequeña, que probablemente no sea suficiente para apreciarse en raman. En cualquier caso, son necesarios estudios adicionales para confirmar la idea basada en la función de trabajo, la transferencia de carga y la interacción electrostática.

Reversible Attachment of Platinum Alloy Nanoparticles to Nonfunctionalized Carbon Nanotubes

Beate Ritz,[†] Hauke Heller,[†] Anton Myalitsin,[†] Andreas Kornowski,[†] Francisco J. Martín-Martínez,[‡] Santiago Melchor,[‡] Jose A. Dobado,^{†,*} Beatriz H. Juárez,[§] Horst Weller,^{†,*} and Christian Klinke^{†,*}

[†]Institute of Physical Chemistry, University of Hamburg, 20146 Hamburg, Germany, [‡]Department of Organic Chemistry, University of Granada, 18071 Granada, Spain, and [§]IMDEA Nanoscience, 28049 Madrid, Spain

ABSTRACT The formation of monodisperse, tunable sized, alloyed nanoparticles of Ni, Co, or Fe with Pt and pure Pt nanoparticles attached to carbon nanotubes has been investigated. Following homogeneous nucleation, nanoparticles attach directly to nonfunctionalized single-walled and multi-walled carbon nanotubes during nanoparticle synthesis as a function of ligand nature and the nanoparticle work function. These ligands not only provide a way to tune the chemical composition, size, and shape of the nanoparticles but also control a strong reversible interaction with carbon nanotubes and permit controlling the nanoparticle coverage. Raman spectroscopy reveals that the sp^2 hybridization of the carbon lattice is not modified by the attachment. In order to better understand the interaction between the directly attached nanoparticles and the nonfunctionalized carbon nanotubes, we employed first-principles calculations on model systems of small Pt clusters and both zigzag and armchair single-walled carbon nanotubes. The detailed comprehension of such systems is of major importance since they find applications in catalysis and energy storage.

KEYWORDS: nanoparticles · nanocrystals · nanotubes · composites · platinum · alloys · DFT · colloidal chemistry

Composites of metallic nanoparticles (NPs) and carbon nanotubes (CNTs) exhibit high catalytic activity for various chemical reactions^{1–6} and have also been explored for hydrogen storage applications.⁷ Recent reports include platinum,^{6,8,9} cobalt,^{10,11} nickel,^{7,12} gold,¹³ rhodium,¹⁴ as well as platinum nickel,¹⁵ platinum tin,¹⁶ and platinum ruthenium¹⁷ NPs immobilized on CNTs.¹⁸ Alloying NPs of platinum with nickel, cobalt, or iron allows tunable magnetic response^{19,20} and catalytic properties.^{21–23} Beyond that, 1D alignment of NPs enables one to modify the saturation magnetization and coercivity through magnetostatic coupling.^{24–26} A convenient method for 1D alignment is the attachment of NPs to CNTs, which is usually achieved by electrochemical deposition,^{27,28} the reduction of metallic salts in the presence of functionalized CNTs,^{15,29} or chemical vapor deposition,¹⁰ among others.³⁰ On the other hand, concerning the NP synthesis, the organometal-

lic synthesis route provides nanocrystalline alloyed materials with precise size control and tunable composition in several systems.^{20,31,32} Here, we report the synthesis of alloyed Ni_xPt_{1-x} ,²⁰ Co_xPt_{1-x} , and Fe_xPt_{1-x} ³² NPs as well as pure Pt³³ NPs and their attachment to nonfunctionalized single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), and glassy carbon by their simple integration in the organometallic synthesis. The experimental procedure involves only a single synthetic step, whereby the crucial parameter for attachment was found in the correct balance of the ligands oleylamine (OA) and oleic acid (Oac). Under the appropriate conditions, only poorly stabilized NPs are formed, which enables the CNTs to act as additional ligands as it was previously observed for the CdSe–CNT system.^{34–36} Additionally, we present first-principles calculations, indicating a charge transfer from the CNTs to the NPs upon attachment, resulting in positive charging of the CNTs. These findings are understood in terms of Fermi level equilibration leading to an electrostatic stabilization of the composite material.

The composites were synthesized by the reduction or thermal decomposition of the metal precursors in the presence of CNTs or glassy carbon, OA or a mixture of OA and Oac, and 1,2-hexadecanediol in diphenyl ether at 200 °C (see Experimental Details). We have synthesized a large variety of NPs attached to CNTs with different sizes and compositions. Some examples are listed in Table 1 (further ones can be found in the Supporting Information).

All alloy samples consist of monodisperse NPs densely covering the surface of the CNTs. Such high coverage was also ob-

*Address correspondence to dobado@ugr.es, weller@chemie.uni-hamburg.de, klinke@chemie.uni-hamburg.de.

Received for review February 5, 2010 and accepted February 28, 2010.

Published online March 5, 2010. 10.1021/nn100240c

© 2010 American Chemical Society

served for pure Pt NPs, which are, however, rather poly-disperse (TEM images and XRD shown in the Supporting Information S1–S3). To follow the process in more detail, we took aliquots from the reaction mixture after different times. Representative TEM images are shown in Figure 1 for the NiPt–CNT system after 1 and 10 min of reaction. As reported for the particle synthesis in homogeneous solution, the particle formation is fast and the reaction is usually finished within a few minutes after the injection of the platinum precursor.^{20,32,37–39} Accordingly, we find a large amount of small particles either freely in solution or covering the CNTs already after 1 min of synthesis. In the next minutes, the particles grow both in solution and on the CNTs, which are homogeneously and densely covered with NPs after 10 min (Figure 1b). It is, therefore, most likely that homogeneous nucleation occurs in solution followed by an attachment to the CNTs, although partial nucleation on the CNTs cannot be excluded. Such composites are stable at least over months and endure ultrasound treatment for at least 24 h.

HRTEM images of CoPt NPs attached to SWCNTs (Figure 2) show an atomically close proximity of the NP and the CNT surface, while there is a visible distance of about 0.8 nm between two adjacent NPs due to the ligands on the NP surfaces. The NPs are closely connected to the CNTs' surface with no apparent ligands between. Thus, the facet connected to the CNTs may lack ligands, allowing direct connection between the NP surface and the CNT. Analysis of the crystal orientation reveals that the particles attach *via* the {100} facets. This seems plausible when one keeps in mind the nearly cubic shape of the particles. Detailed investigations on small, almost spherical particles show, however, that the attachment also occurs selectively *via* the {100} facet. HRTEM images with the corresponding FFTs and electron diffraction are shown in the Supporting Information S4 and S5.

The role of Oac and OA on the nucleation and growth of platinum alloy particles has been investigated by several authors.^{20,37–42} Consistently, it was found that OA is essential to obtain stable colloidal solutions of nanoparticles showing defined size, shape, and composition, whereas Oac influences their composition and size. The nonexistent contribution of Oac on the attachment that we found in our experiments produces highly covered NP–CNT composites with tunable size and composition of the NPs (exemplary for NiPt–MWCNT composites shown in the Supporting Information S6–S8). Further, we found that OA additionally controls the immobilization of the NPs on the CNTs. This can be clearly seen in the TEM images in Figure 3. While comparably low OA concentrations (see Experimental Details) yield highly covered CNTs even if a high Oac concentration is used (Figure 3a), higher concentrations of OA produce aggregated or separated NPs in solution (Figure 3b), preventing further attachment.

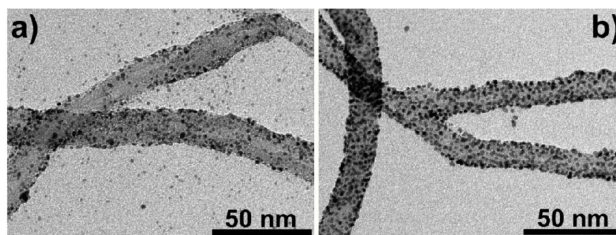


Figure 1. TEM images of NiPt–CNT composites 1 min (a) and 10 min (b) after the injection of the platinum precursor.

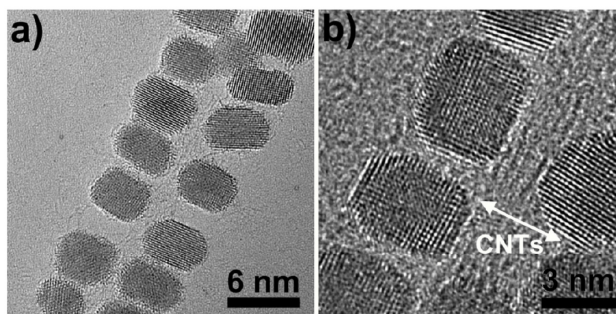


Figure 2. HRTEM images of CoPt NPs attached to SWCNTs.

It is worth mentioning that the addition of excess OA to a sample with a high coverage of NPs (prepared with 0.15 mmol OA) results in spontaneous detachment of the particles from the CNTs (Figure 4b). In contrast, the addition of the same amount of Oac does not influence the attachment significantly (Figure 4a). Accordingly, it is possible not only to remove the NPs from the surface of CNTs but also to attach them in a postsynthesis procedure. NPs insufficiently stabilized by OA mixed with CNTs yield similar composites due to the stabilization of the NPs by the CNTs (see Experimental Details and Supporting Information S9).

We therefore conclude that the strong binding of OA to Pt competes with the NPs anchoring to CNTs. In this sense, NP attachment to the graphene-like system CNTs can be understood as a ligand exchange process as already described for a CdSe–CNT system.³⁵ In the Supporting Information, we show that the attachment also applies to other sp^2 -hybridized carbon systems such as glassy carbon (Supporting Information S11).

In order to learn more about the type of interaction between NPs and CNTs, Raman spectroscopy was performed. The features analyzed here are the disorder-induced mode (D-band) and the graphene-like tangential displacement mode (G-band), as shown in Figure 5 for the Nanocyl SWCNTs used in this study. SWCNTs were probed using an Ar–Kr laser at two different wavelengths of 514.5 nm (2.41 eV) and 647.1 nm (1.92 eV). The lower wavelength was primarily resonant with the semiconducting fraction of the Nanocyl SWCNTs employed in this study, while the higher wavelength was mainly resonant with the metallic fraction. The D mode corresponds to the sp^3 hybridization of the CNTs and is sensitive to covalent functionalization.⁴³ The ob-

TABLE 1. Optimized Ligand-to-Metal Ratios (in 10 mL of Diphenyl Ether in the Presence of 2 mg of CNTs) for Different Metal Precursors and NP Composition

#	metal precursor	Oac [mmol]	Oac/Me	OA [mmol]	OA/Me	OA/total Me (including Pt)	diameter [nm]	composition
1	Ni(ac) ₂			0.15	1	0.5	5.5 ± 0.7	Ni ₄₆ Pt ₅₄
2	Co ₂ (CO) ₈	6.3	38	0.15	1	0.5	4.9 ± 0.9	Co ₉ Pt ₆₁
3	CoCl ₂ · 6H ₂ O			0.15	1	0.5	6.9 ± 1.2	Co ₁₉ Pt ₈₁
4	CoCl ₂ · 6H ₂ O			0.30	2	1	9.3 ± 1.7	Co ₃₁ Pt ₆₉
5	Fe(CO) ₅			0.15	1	0.5	3.4 ± 0.4	Fe ₄₀ Pt ₆₀
6	Pt(acac) ₂	0.15	1	0.15	1	1	2–10	Pt

served intensity changes of the D-band relative to the sum of the D- and G-band upon immobilization of NPs (see Supporting Information S10) were within the error bars of the respective experiments, in the cases of primarily probing semiconducting and metallic SWCNTs. If covalent functionalization of the CNT structure occurred, the intensity of the D-band would increase sig-

nificantly. We therefore consider these changes negligible and conclude that mainly noncovalent bonding took place. Thus, the sp² structure of the CNTs is preserved during the formation of NP–CNT composites.

Further information about the nature of the interaction between NPs and CNTs can be gained by first-principles theoretical calculations. We modeled systems of small Pt clusters on both zigzag and armchair CNTs. The interaction between Pt and CNTs has been previously analyzed in the literature employing tight-binding^{44,45} and plane-wave calculations.⁴⁶ However, for a detailed analysis, advanced tools for bond nature characterization such as quantum theory of atoms in molecules (QTAIM)⁴⁷ or electron localization function (ELF)⁴⁸ are necessary. Thus, we calculated optimized geometries and total energies by density functional theory (DFT) methods, employing the hybrid B3LYP functional,^{49,50} together with the LanL2DZ ECP basis set with effective core potentials for Pt atoms^{51–55} and the STO-3G one for C and H atoms.^{56,57} In order to analyze the charge transfer and the bonding nature of the interaction, molecular electrostatic potential (MEP), QTAIM, and ELF⁴⁸ have been employed. Due to a more accurate description of the electron density of localized electrons in bonds, we chose a finite molecular model rather than a periodic system. As a matter of fact, finite and periodic models differ sometimes in the resulting geometry of isolated CNTs.⁵⁸ Thus, we checked the current geometric results with the reported periodic ones.⁴⁶ The final model system consists of a pyramidal cluster composed by 14 Pt atoms over the surface of a (10,0) CNT (see Figure 6).⁵⁹ We have also explored other CNTs such as (12,0), (5,5), and (6,6) for comparison, but the results are similar in all cases. Therefore, we focus the discussion on (10,0) CNTs.

First, we fully optimized all of the different configurations between one Pt atom and the (10,0) CNT to obtain the preferred absorption spots and the Pt–C equilibrium distance, which has been compared with the results using periodic boundary conditions. One Pt atom can be placed over a C atom of the CNT, above a bond, or above a center of a carbon ring. However, due to the CNT topology, two different bonds have to be considered, those in the axis direction and those in a certain angle with the axis direction, resulting in four different configurations. Optimization showed that the Pt atoms above C–C bonds are the preferred position

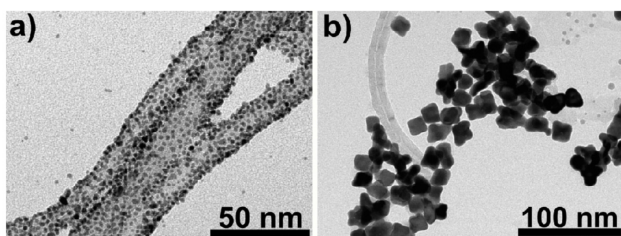


Figure 3. NiPt-based NP–CNT composites synthesized with (a) 6.3 mmol Oac and 0.15 mmol OA and (b) 6.1 mmol OA.

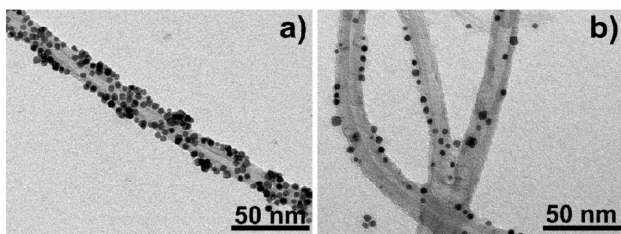


Figure 4. NiPt–MWCNT composites (Figure 1b) sonicated with Oac (a) and same amount of OA (b). Untreated composites are shown in the Supporting Information S6a.

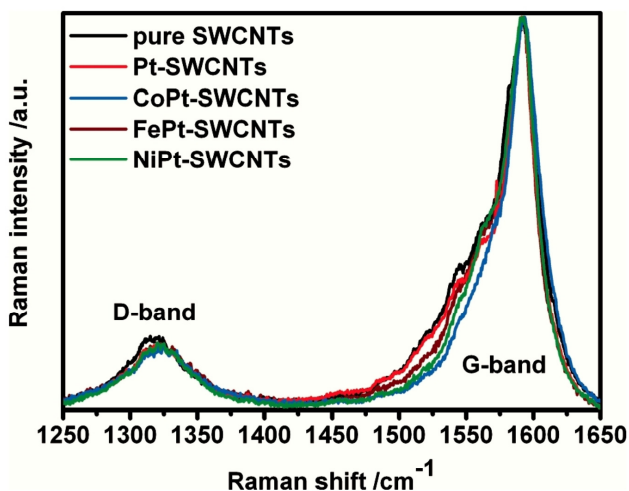


Figure 5. D- and G-bands of pristine SWCNTs and NP–SWCNT composites with high loads of FePt, CoPt, NiPt, and Pt NPs using a laser energy of 2.41 eV.

with a Pt–C distance of 2.0 Å in accordance with ref 46. Subsequently, we constructed a 3×3 atom sheet in {100} and {111} fcc facet configuration over a CNT with an angle of 0, 30, and 45° relative to each other. We explored the potential energy surface with a single-point energy calculations scan for 24 different combinations⁶⁰ using the Pt–C distance obtained in the previous step. Using this nine Pt atom cluster (one shell) in {100} and {111} fcc arrangement, the calculations showed that the interactions with the {100} facets are the preferred ones, supporting the experimental results. The lowest energy situation is the one in which the central atom in the nine atom {100} facets is placed on top of the bond in axis direction and the angle between the cluster and the CNT is 45°. This situation allows a high number of Pt atoms to match on top of bonds and C atoms (preferred positions) rather than on rings. The minimum energy configuration was further optimized with a fixed 14 Pt atom cluster pyramid (using 2.7 Å for the Pt–Pt distance). With this model system, it is observed that the CNT is slightly deformed toward the Pt cluster. This provides evidence for the attraction between Pt and CNTs. Moreover, this deformation is highlighted not only from a geometrical point of view but also from an electronic one. In Figure 6a, the MEP plot shows clearly more negative values around the platinum cluster in interaction with the CNT (red isosurface), which is even more noteworthy if we look at the MEP distribution of the isolated cluster (inset of Figure 6a), in which a nonhomogeneous distribution is presented. This fact, together with the emptied MEP isosurface in the region of the CNT opposite to the cluster (in yellow), suggests a charge transfer from the CNT to the cluster, as we expected since the value of the Pt work function is higher than the one of C.

The work functions of semiconducting and metallic SWCNTs are 4.8–5.4 and 4.5–5.0 eV, respectively.⁶¹ While Pt features a work function of 5.65 eV (averaged values from Landolt–Börnstein), those of Ni and Co are considerably lower with 5.15 and 5.0 eV. Finally, the value of Fe is even lower with 4.5 eV. The resulting work functions for the alloys should be between the value of platinum and the respective metal, depending on the composition and crystal structure of the alloys. The computational results together with the values for the work functions show that charge transfer from the SWCNTs to the platinum alloys is plausible unless the iron content is too high. Calculated binding energies for single atoms to CNTs further support our results. Spin-polarized binding energies of 2.4 eV for a single platinum atom, 1.7 eV for a single cobalt or nickel atom, and finally 0.8 eV in the case of a single iron atom are reported.⁶² On the other hand, ELF calculations show weak electron localization in the path from C to Pt (Figure 6b), which implies a small covalent contribu-

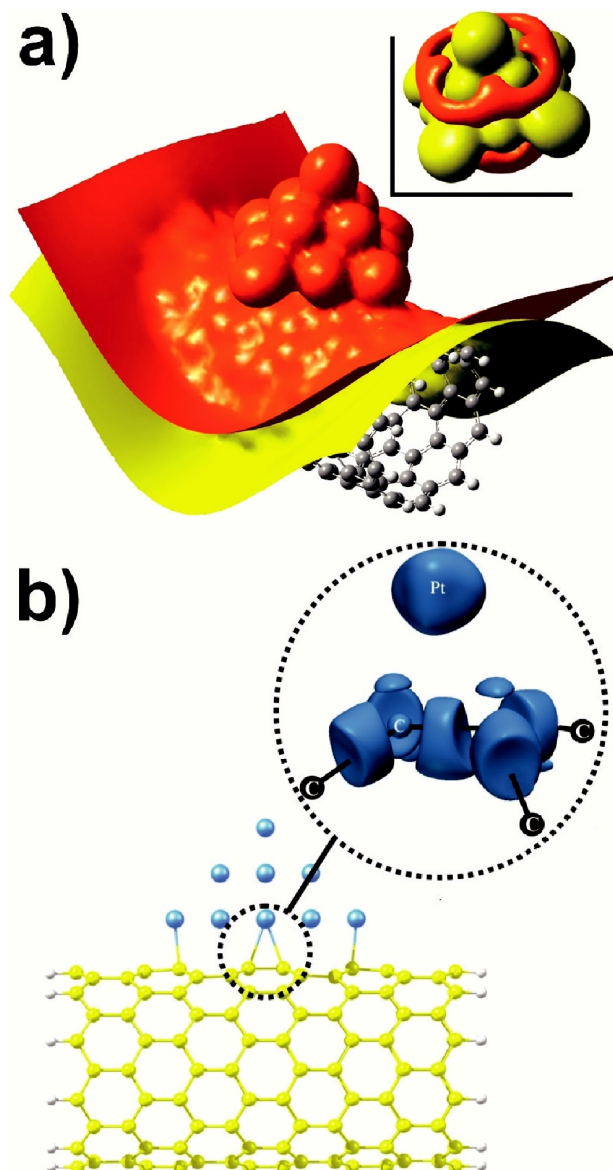


Figure 6. Models of 14 Pt atoms on a (10,0) SWCNT. (a) MEP plot of the composite and an isolated Pt cluster in the inset. Red indicates a surface of constant negative potential and yellow a positive one. (b) With an ELF analysis showing the paired electron density in blue. Small kidney-shaped islands can be found between the carbon lattice and the Pt cluster, indicating a minor covalent contribution. In contrast, strong covalent bonds are localized between the carbon atoms.

tion to the bond, although too small and sparse to be seen in Raman spectroscopy. Thus, according to theoretical calculations, the {100} fcc facet is the most stable one for the interaction, arising from a charge transfer from the CNT to the metal that rules the attachment with a small covalent contribution, causing a geometrical deformation of the CNT structure.

Summarizing, we have shown that fine-tuning of the concentration of oleic acid and oleylamine allows control over not only the size, shape, and composition of Pt-based nanoparticles but also their re-

versible attachment to CNTs. Computational investigations provided evidence for a charge stabilization of the composites. The work functions of platinum-based NPs are lower than those of the CNTs leading to a charge transfer from the CNTs to the NPs until the Fermi levels are equilibrated. The different polarization of the materials provides the

attractive forces responsible for the charge stabilization, while the electronic structure of the CNTs is preserved. Such composites may find applications in fuel cells or energy storage. The knowledge about the involved mechanism of reversible attachment might help to develop composite systems with NPs of different nature.

EXPERIMENTAL DETAILS

The synthesis was carried out under a nitrogen atmosphere. In a typical synthesis of spherical Ni₄₀Pt₆₀ particles attached to CNTs, Ni(ac)₂ (41.6 mg), 1,2-hexadecanediol (43.0 mg), oleylamine (0.05 mL), and diphenyl ether (8 mL) were mixed in a three-neck flask equipped with a reflux condenser, septum, and a heat controller. The mixture was kept at 80 °C for 1 h under vacuum conditions to remove traces of water. Then the CNTs or the glassy carbon spheres (from 1 to 10 mg) suspended in diphenyl ether (1–5 mL) by sonication were added and conditioned again. The mixture was then heated to 200 °C under nitrogen atmosphere, and Pt(acac)₂ (65.5 mg) dissolved in 1,2-dichlorobenzene (0.6 mL) was injected amid vigorous stirring. The black dispersion was stirred for 2 h. The reaction mixture was cooled to room temperature, and chloroform (10 mL) was added under ambient conditions. The CNT composites were isolated by centrifugation. The precipitate was dispersed in chloroform and washed two times.

The synthesis of Co₁₉Pt₈₁ CNT composites with CoCl₂ · 6H₂O and Fe₄₀Pt₆₀ with Fe(CO)₅ as the source of cobalt or iron is comparable. If Co₂(CO)₈ is used, we need higher amounts of Oac to get CNT composites as described above, and the Co₂(CO)₈ has to be injected in the hot solution, as well.

Post-synthesis Procedure. For the attachment of NPs in a post-synthesis step, the NPs were washed after the synthesis six times with chloroform and methanol. Then the particles were suspended in 2 mL of diphenyl ether and injected in a solution containing 2 mg of CNTs in 8 mL of diphenyl ether and 0.05 mL of oleylamine at 200 °C. After stirring this mixture for 2 h at 200 °C, the composites were washed with chloroform. (TEM images are shown in the Supporting Information S9).

Ligand Exchange. Treatment of the NP–CNT composites by ultrasonication in the presence of OA leads to nearly complete detachment of the NPs already after a few minutes. If the NP–CNT composites are ultrasonicated with the same amount of Oac, the NPs persist on the CNTs. Although there is also some detachment visible, it is a lot less pronounced (TEM images shown in Figure 4). Without supplemental ligands, the composites are stable over more than 24 h treating by ultrasonication.

Methods. The composites were characterized by high-resolution transmission electron microscopy with a JEOL JEM 1011 at an acceleration voltage of 100 kV, Philips CM 300 UT at an acceleration voltage of 200 kV, and a JEOL JEM 2200 FS (UHR) with CESCOR and CETCOR corrector at an acceleration voltage of 200 kV. The composition of the particles was determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) with an EDAX detector (DX4) spectrometer connected to the Philips CM 300 UT. Samples for TEM analysis were prepared by drying a dispersion of the CNT composite in chloroform on a carbon-coated copper grid. Sample preparation for XRD measurements involved dropping the dispersion on a single-crystal Si support and evaporating the solvent. The X-ray diffractograms were recorded on a Philips X'Pert diffractometer with Bragg–Brentano geometry and Cu K α radiation.

For the Raman spectroscopy measurements, the composites were dropped on a silicon wafer and the chloroform was evaporated. The experiments were performed using Ar–Kr laser lines of 514.5 nm (2.41 eV) or 647.1 nm (1.92 eV) with a high numerical aperture Zeiss Epiplan Apochromat objective (150 \times , NA = 0.95). The laser power was 2.5 mW, corresponding to 2 MW/cm², while the grating employed had 1200 grooves/mm.

Computational Methods. The DFT calculations were carried out with Gaussian03⁶³ and NWChem 5.1,⁶⁴ while the construction of CNTs was performed with the CoNTub 1.0 program.^{65,66}

Acknowledgment. This work was financially supported by the “Landesexzellenzinitiative Spintronics” (Hamburg), the Deutsche Forschungsgemeinschaft (GK 611), the Spanish “Ministerio de Ciencia e Innovación” (CTQ2007-65112, MAT2009-13488, S2009MAT-1726), and the “Ramón y Cajal” programme. We also thank the “Centro de Servicios de Informática y Redes de Comunicaciones” (CSIRC), University of Granada, for the use of the UGRGrid computing facilities.

Supporting Information Available: Additional figures and experimental details. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

REFERENCES AND NOTES

- Wildgoose, G. G.; Banks, C. E.; Compton, R. G. Metal Nanoparticles and Related Materials Supported on Carbon Nanotubes. Methods and Applications. *Small* **2006**, *2*, 182–193.
- Zhao, Y.; Fan, L.; Zhong, H.; Li, Y.; Yang, S. Platinum Nanoparticle Clusters Immobilized on Multiwalled Carbon Nanotubes: Electrodeposition and Enhanced Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1537–1541.
- Arico, A. S.; Srinivasan, S.; Antonucci, V. DMFCs: from Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells* **2001**, *1*, 133–161.
- Kongkanand, A.; Kuwabata, S.; Girishkumar, G.; Kamat, P. Single-Wall Carbon Nanotubes Supported Platinum Nanoparticles with Improved Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction. *Langmuir* **2006**, *22*, 2392–2396.
- Wang, J. J.; Yin, G. P.; Zhang, J.; Wang, Z. B.; Gao, Y. Z. High Utilization Platinum Deposition on Single-Walled Carbon Nanotubes as Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7042–7050.
- Liu, Z.; Lin, X.; Lee, J. Y.; Zhang, W.; Han, M.; Gan, L. M. Preparation and Characterization of Platinum-Based Electrocatalysts on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Langmuir* **2002**, *18*, 4054–4060.
- Kim, H.-S.; Lee, H.; Han, K.-S.; Kim, J.-H.; Song, M.-S.; Park, M.-S.; Lee, J.-Y.; Kang, J.-K. Hydrogen Storage in Ni Nanoparticle-Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8983–8986.
- Yang, D.-Q.; Sun, S.; Dodelet, J.-P.; Sacher, E. A Facile Route for the Self-Organized High-Density Decoration of Pt Nanoparticles on Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11717–11721.
- Sanles-Sobrido, M.; Correa-Duarte, M. A.; Carregal-Romero, S.; Rodriguez-Gonzalez, B.; Alvarez-Puebla, R. A.; Herves, P.; Liz-Marzan, L. M. Highly Catalytic Single-Crystal Dendritic Pt Nanostructures Supported on Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1531–1535.
- Zhang, H.; Qiu, J.; Liang, C.; Li, Z.; Wang, X.; Wang, Y.; Feng, Z.; Li, C. A Novel Approach to Co/CNTs Catalyst via Chemical Vapor Deposition of Organometallic Compounds. *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 211–214.

11. Dong, Z.; Ma, K.; He, J.; Wang, J.; Li, R.; Ma, J. Decorating Carbon Nanotubes with Cobalt Nanoparticles. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4059–4061.
12. Ang, L.-M.; Hor, T. S. A.; Xu, G.-Q.; Tung, C.-h.; Zhao, S.; Wang, J. L. S. Electroless Plating of Metals onto Carbon Nanotubes Activated by a Single-Step Activation Method. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2115–2118.
13. Raghuvver, M. S.; Agrawal, S.; Bishop, N.; Ramanath, G. Microwave-Assisted Single-Step Functionalization and in Situ Derivatization of Carbon Nanotubes with Gold Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1390–1393.
14. Giordano, R.; Serp, P.; Kalck, P.; Kihn, Y.; Schreiber, J.; Marhic, C.; Duvail, J.-L. Preparation of Rhodium Catalysts Supported on Carbon Nanotubes by a Surface Mediated Organometallic Reaction. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *4*, 610–617.
15. Zhao, Y.; E, Y.; Fan, L.; Qiu, Y.; Yang, S. A New Route for the Electrodeposition of Platinum–Nickel Alloy Nanoparticles on Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5873–5878.
16. Zhao, X.; Li, W.; Jiang, L.; Zhou, W.; Xin, Q.; Yi, B.; Sun, G. Multi-Wall Carbon Nanotube Supported Pt–Sn Nanoparticles as an Anode Catalyst for the Direct Ethanol Fuel Cell. *Carbon* **2004**, *42*, 3263–3265.
17. Li, L.; Xing, Y. Pt–Ru Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Methanol Fuel Cell Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2803–2808.
18. Xue, B.; Chen, P.; Hong, Q.; Lin, J.; Tan, K. L. Growth of Pd, Pt, Ag and Au Nanoparticles on Carbon Nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2378–2381.
19. Chen, M.; Nikles, D. E. Synthesis of Spherical FePd and CoPt Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8477–8479.
20. Ahrenstorf, K.; Albrecht, O.; Heller, H.; Kornowski, A.; Goerlitz, D.; Weller, H. Colloidal Synthesis of Ni_xPt_{1-x} Nanoparticles with Tuneable Composition and Size. *Small* **2007**, *3*, 271–274.
21. Abdel Rahim, M. A.; Hassan, H. B.; Abdel Hameed, R. M. Graphite Electrodes Modified with Platinum–Nickel Nanoparticles for Methanol Oxidation. *Fuel Cells* **2007**, *7*, 298–305.
22. Yang, H.; Vogel, W.; Lamy, C.; Alonso-Vante, N. Structure and Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Pt–Ni Alloy Nanoparticles toward the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11024–11034.
23. Paulus, U. A.; Wokaun, A.; Scherer, G. G.; Schmidt, T. J.; Stamenkovic, V.; Radmilovic, V.; Markovic, N. M.; Ross, P. N. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt–Ni and Pt–Co Alloy Catalysts. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4181–4191.
24. Xiong, Y.; Chen, Q.; Tao, N.; Ye, J.; Tang, Y.; Feng, J.; Gu, X. The Formation of Legume-like Structures of Co Nanoparticles through a Polymer-Assisted Magnetic-Field-Induced Assembly. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 345301/1–345301/5.
25. Petit, C.; Russier, V.; Pileni, M. P. Effect of the Structure of Cobalt Nanocrystal Organization on the Collective Magnetic Properties. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10333–10336.
26. Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Respaud, M.; Fejes, P.; Renaud, P.; Zurcher, P. Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5213–5216.
27. Kim, H.; Jeong, N. J.; Lee, S. J.; Song, K. S. Electrochemical Deposition of Pt Nanoparticles on CNTs for Fuel Cell Electrode. *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, *25*, 443–445.
28. Quinn, B. M.; Dekker, C.; Lemay, S. G. Electrodeposition of Noble Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6146–6147.
29. Lordi, V.; Yao, N.; Wei, J. Method for Supporting Platinum on Single-Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 733–737.
30. Georgakilas, V.; Gournis, D.; Tzitzios, V.; Pasquato, L.; Guldi, D. M.; Prato, M. Decorating Carbon Nanotubes with Metal or Semiconductor Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2679–2694.
31. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. Colloidal Synthesis and Self-Assembly of CoPt₃ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480–11485.
32. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science* **2000**, *287*, 1989–1992.
33. Xu, C.; Wang, B.; Sun, S. Dumbbell-like Au-Fe₃O₄ Nanoparticles for Target-Specific Platin Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4216–4217.
34. Juarez, B. H.; Klinke, C.; Kornowski, A.; Weller, H. Quantum Dot Attachment and Morphology Control by Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3564–3568.
35. Juarez, B. H.; Meyns, M.; Chanaewa, A.; Cai, Y.; Klinke, C.; Weller, H. Carbon Supported CdSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15282–15284.
36. Hungria, A. B.; Juarez, B. H.; Klinke, C.; Weller, H.; Midgley, A. P. 3-D Characterization of CdSe Nanoparticles Attached to Carbon Nanotubes. *Nano Res.* **2008**, *1*, 89–97.
37. Ahrenstorf, K.; Heller, H.; Kornowski, A.; Broekaert, J. A. C.; Weller, H. Nucleation and Growth Mechanism of Ni_xPt_{1-x} Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3850–3856.
38. Heller, H.; Ahrenstorf, K.; Broekaert Jose, A. C.; Weller, H. Investigation of the Nucleation and Growth Dynamics of FePt Nanoparticles Prepared via a High-Temperature Synthesis Route Employing PtCl(2) as Platinum Precursor. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3257–3262.
39. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Schnablegger, H.; Kornowski, A.; Festin, O.; Svedlindh, P.; Haase, M.; Weller, H. Study of Nucleation and Growth in the Organometallic Synthesis of Magnetic Alloy Nanocrystals: The Role of Nucleation Rate in Size Control of CoPt₃ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090–9101.
40. Samia, A. C. S.; Hyzer, K.; Schlueter, J. A.; Qin, C.-J.; Jiang, J. S.; Bader, S. D.; Lin, X.-M. Ligand Effect on the Growth and the Digestion of Co Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4126–4127.
41. Samia, A. C. S.; Schlueter, J. A.; Jiang, J. S.; Bader, S. D.; Qin, C.-J.; Lin, X.-M. Effect of Ligand–Metal Interactions on the Growth of Transition-Metal and Alloy Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5203–5212.
42. Murray, C. B.; Sun, S.; Doyle, H.; Betley, T. Monodisperse 3D Transition-Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices. *MRS Bull.* **2001**, *26*, 985–991.
43. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A. Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34*, 247–278.
44. Chi, D. H.; Cuong, N. T.; Tuan, N. A.; Kim, Y.-T.; Bao, H. T.; Mitani, T.; Ozaki, T.; Nagao, H. Electronic Structures of Pt Clusters Adsorbed on (5,5) Single Wall Carbon Nanotube. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 213–217.
45. Cuong, N. T.; Chi, D. H.; Kim, Y.-T.; Mitani, T. Structural and Electronic Properties of Pt_n (n = 3, 7, 13) Clusters on Metallic Single Wall Carbon Nanotube. *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 3472–3475.
46. Durgun, E.; Dag, S.; Bagci, V.; M. K.; Gulseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. Systematic Study of Adsorption of Single Atoms on a Carbon Nanotube. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 201401/1–201401/4.
47. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford U.K., 1990.
48. Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
49. Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
50. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
51. <http://bse.pnl.gov/bse/portal>.
52. Hay, P. J.; Dunning, T. H., Jr. In *Methods of Electronic Structure Theory*; Schaefer, H. F., III, Ed.; Plenum: New York, 1977, Vol. 2.

53. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *Ab Initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Scandium to Mercury. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
54. Wadt, W. R.; Hay, P. J. *Ab Initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Sodium to Bismuth. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.
55. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *Ab Initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Potassium to Gold Including the Outermost Core Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
56. Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657–2664.
57. Although C atoms could be better described with a higher basis set, the minimal basis set STO-3G constitutes a suitable compromise between accuracy and computational performance, as we have previously reported that it reproduces accurately the geometries of CNTs, compared with other split-valence basis sets. See ref 58.
58. Martín-Martínez, F. J.; Melchor, S.; Dobado, J. A. Clar-Kekule Structuring in Armchair Carbon Nanotubes. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1991–1994.
59. In the configuration obtained in a previous single-point energy scan, with a Pt–Pt distance of 2.7 Å, which had been calculated before from an optimization of the isolated cluster. In the cluster–CNT optimization, we froze the coordinates of the platinum atoms, leaving the CNT free to relax. Thus, we avoided eventual deformations in the cluster and emulated a more real situation in which 14 Pt atoms are surrounded for others atoms in the NP, which restrict somehow their movement.
60. To make this scan systematic, we took the central atom of the 9 Pt array as a reference and placed it on the four different positions already explored for one Pt atom–CNT system. The three different orientations explored are at angles of 0, 30, and 45° between the cluster and CNT axis.
61. Du Pasquier, A.; Unalan, H. E.; Kanwal, A.; Miller, S.; Chhowalla, M. Conducting and Transparent Single-Wall Carbon Nanotube Electrodes for Polymer-Fullerene Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 203511/1–203511/3.
62. Durgun, E.; Dag, S.; Bagci, V. M. K.; Gulseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. Systematic Study of Adsorption of Single Atoms on a Carbon Nanotube. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 201401/1–201401/4.
63. Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 03*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
64. Bylaska, E. J.; et al. *NWChem, A Computational Chemistry Package For Parallel Computers*, version 5.0; PNNL: Richland, WA 99352–09999, 2006.
65. Melchor, S.; Dobado, J. A. CoNTub: An Algorithm for Connecting Two Arbitrary Carbon Nanotubes. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 1639–1646.
66. <http://www.ugr.es/local/gmdm/contub.htm>.

5.4 CONSTRUCCIÓN DE ESTRUCTURAS Y ANÁLISIS GEOMÉTRICO

En las secciones anteriores ha quedado de manifiesto cómo la modelización de nanotubos de carbono y derivados juega un papel fundamental en su caracterización, más allá del experimento. Sin embargo, para la modelización teórica de estructuras es necesaria, con anterioridad, la construcción de un modelo geométrico para cada sistema estudiado. Tras la determinación de su geometría, además habrá que proceder a extraer información útil a partir del conjunto de coordenadas cartesianas.

A pesar de que los sistemas estudiados son de escala nanoscópica, y la construcción y manipulación de sus modelos pueda parecer sencilla, éstos pueden llegar a estar constituidos por miles de átomos, lo que dificulta enormemente su construcción manual y su posterior análisis. Así, la construcción de estructuras basadas en nanotubos es un campo de gran interés de cara al diseño de futuras aplicaciones, de ahí que el desarrollo de herramientas computacionales versátiles que permitan facilitar esta labor de construcción y análisis, sea de crucial importancia.

Debido a su simetría, los nanotubos de carbono son fáciles de construir mediante el uso de operadores helicoidales, sin embargo, cuando se trata de unir dos o más nanotubos, la tarea no es tan sencilla. La estructura pasa a estar compuesta de varias ramas y la topología (teorema de Euler) exige la presencia de anillos no hexagonales o defectos tales como pentágonos y heptágonos. De hecho, necesitamos al menos un pentágono y un heptágono para unir dos nanotubos, y al menos seis heptágonos para unir tres nanotubos. La localización exacta de la posición de estos anillos no hexagonales dentro de la estructura no es trivial, y son necesarios algoritmos matemáticos para determinar su localización. Además, la relevancia a la hora de determinar el número y localización de los defectos, estriba

5. Resultados y discusión

en el hecho de que su posición puede influir en las propiedades electrónicas del nanotubo.^{211,212}

Por lo tanto, para poder generar modelos de estructuras complejas basadas en nanotubos es necesario el desarrollo de herramientas matemáticas que permitan determinar la posición de los defectos y que puedan ser implementadas informáticamente para su fácil manejo.

La determinación de la posición de los defectos fue resuelta con el desarrollo del álgebra de cintas⁷⁸ tanto para uniones de dos como de tres nanotubos (Véase *Metodología*). Además, como ya se comentó en la introducción de la presente memoria, la construcción automatizada de las uniones de dos nanotubos (heterouniones) se implementó en la primera versión del programa CoNTub v1.0.

Con respecto a las uniones de tres nanotubos, ya hemos comentado el interés que suscita su posible aplicación como transistores, y los esfuerzos que se están llevando a cabo para el desarrollo de dispositivos electrónicos basados únicamente en nanotubos.^{213,214}

Sin embargo, estas uniones de tres nanotubos aún no están en disposición de usarse como transistores debido al poco control en el proceso de su obtención experimental, si bien se están llevando a cabo avances relevantes.^{60,215,216,217}

Dada la influencia que la distribución de los defectos tiene en las propiedades, y el escaso control que existe sobre su síntesis, son necesarios más estudios teóricos acerca de las uniones de 3 nanotubos. El problema para llevar a cabo estos estudios reside en la construcción de los modelos, ya que sin el apropiado programa de generación automática, se convierte en una tarea manual, extremadamente difícil y tediosa.

²¹¹ Treboux, G.; Lapstun, P.; Silverbrook, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1871.

²¹² Romo-Herrera, J.M.; Terrones, M.; Meunier, V. *Guiding ACS Nano* **2008**, *2*, 2585.

²¹³ Biró, L.P.; Horváth, Z.E.; Márk, G.I.; Osváth, Z.; Koós, A.A.; Benito, A.M.; Maser, W.; Lambin, P. *Diam. Relat. Mater.* **2004**, *13*, 241.

²¹⁴ Biró, L. P.; Ehlichb, R.; Osváth, Z.; Koósa, A.; Horváth, Z. E.; Gyulaia, J.; Nagyc, J. B. *Diam. Relat. Materials* **2002**, *11*, 1081.

²¹⁵ Li, J.; Papadopoulos, C.; Xu J. *Nature* **1999**, *402*, 253.

²¹⁶ Satishkumar, B. C.; Thomas, P. J.; Govindraj, A.; Rao, C. N. R. *App. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2530.

²¹⁷ Kim, D. H.; Huang, J.; Shin, H. K.; Roy, S.; Choi, W. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2821.

Este problema se solventó con la automatización de la generación de uniones de dos nanotubos se facilitó CoNTub v1.0^{18,75} y ha sido parcialmente solventado con la construcción de uniones simétricas de 3 nanotubos, en la segunda versión del programa, a la que se ha contribuido en esta Tesis.

Por otro lado, además de la construcción, era necesario también un programa de análisis de geometrías. Tal y como se vio en la **Sección 5.2**, analizar las geometrías sin una herramienta que facilite la labor, es realmente complicado, por esa razón se desarrolló el programa TubeAnalyzer, que tal y como se adelanto en la introducción, permite una inspección rápida tanto de parámetros geométricos ligados con la aromaticidad y la tensión geométrica (RBD, MBL, POAV y D_{120}) como NICS.

5.4.1 TubeAnalyzer

Como acabamos de comentar, el hecho de que la idea central de la presente Tesis fuese la no uniformidad geométrica en nanotubos de carbono, generó la necesidad de una herramienta que permitiese el análisis de las geometrías de una manera sencilla y cómoda.

Con este proposito se desarrolló el programa TubeAnalyzer, un conjunto de herramientas desarrolladas en Java¹⁸¹ que permiten el cálculo de una serie de parámetros geométricos así como su visualización. Aunque fue desarrollado en principio para el análisis de nanotubos, se puede usar para analizar otro tipo de estructuras gráficas.

TubeAnalyzer reconoce los anillos presentes en una estructura y calcula y representa para cada anillo los siguientes parámetros (Véase *Metodología*):

- Dispersión de enlace por anillo (RBD)
- Tamaño de anillo (MBL)

Ambos índices se representan en TubeAnalyzer mediante un código de colores que permite analizar de manera rápida y visual los diferentes valores de MBL y RBD a lo largo de la estructura del nanotubo, además representa otros parámetros asociados

5. Resultados y discusión

a la deformación geométrica como POAV y D_{120} . La representación gráfica de algunos de los distintos parámetros que se pueden analizar con TubeAnalyzer se representa en la **Figura 72**.

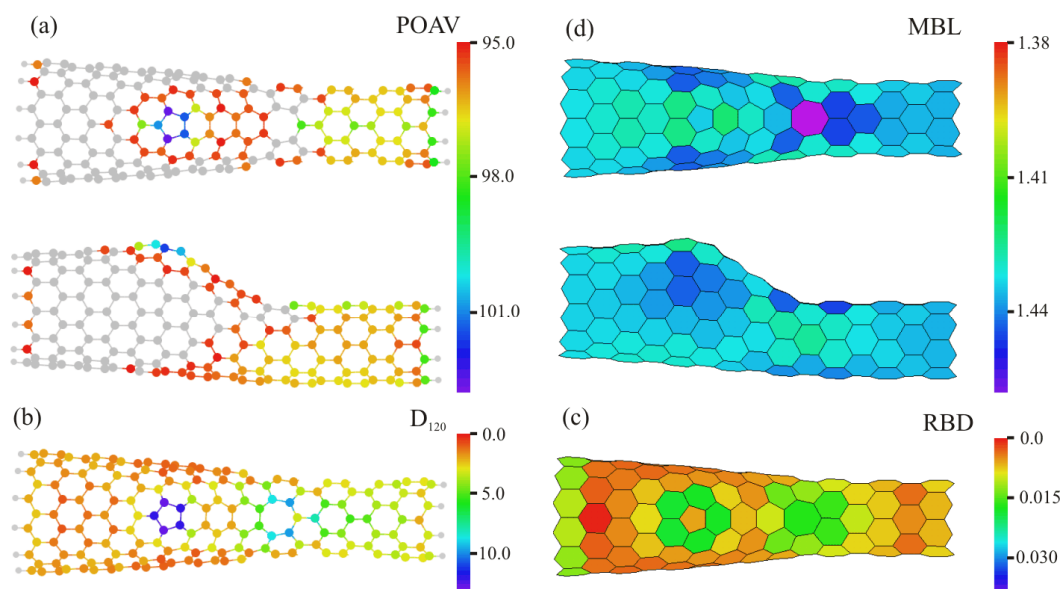


Figura 72: Representación de algunos de los análisis que proporciona el programa TubeAnalyzer para una heterounión (12,0):(8,0). (a) índice MBL; (b) índice RBD y (c) POAV (d) D_{120} .

Además, para una mayor información, TubeAnalyzer calcula el histograma de las distancias de enlace, donde cada punto indica la frecuencia con que aparece una determinada distancia en la geometría del nanotubo. Ésto nos da una idea de la uniformidad del nanotubo y sirve como una especie de “huella” característica. Para obtener una curva más suavizada y fácil de reconocer, se aplica a cada punto una convolución correspondiente a una gaussiana de 0.014 nm de anchura, centrada en la correspondiente distancia de enlace (Véase **Figura 73**).

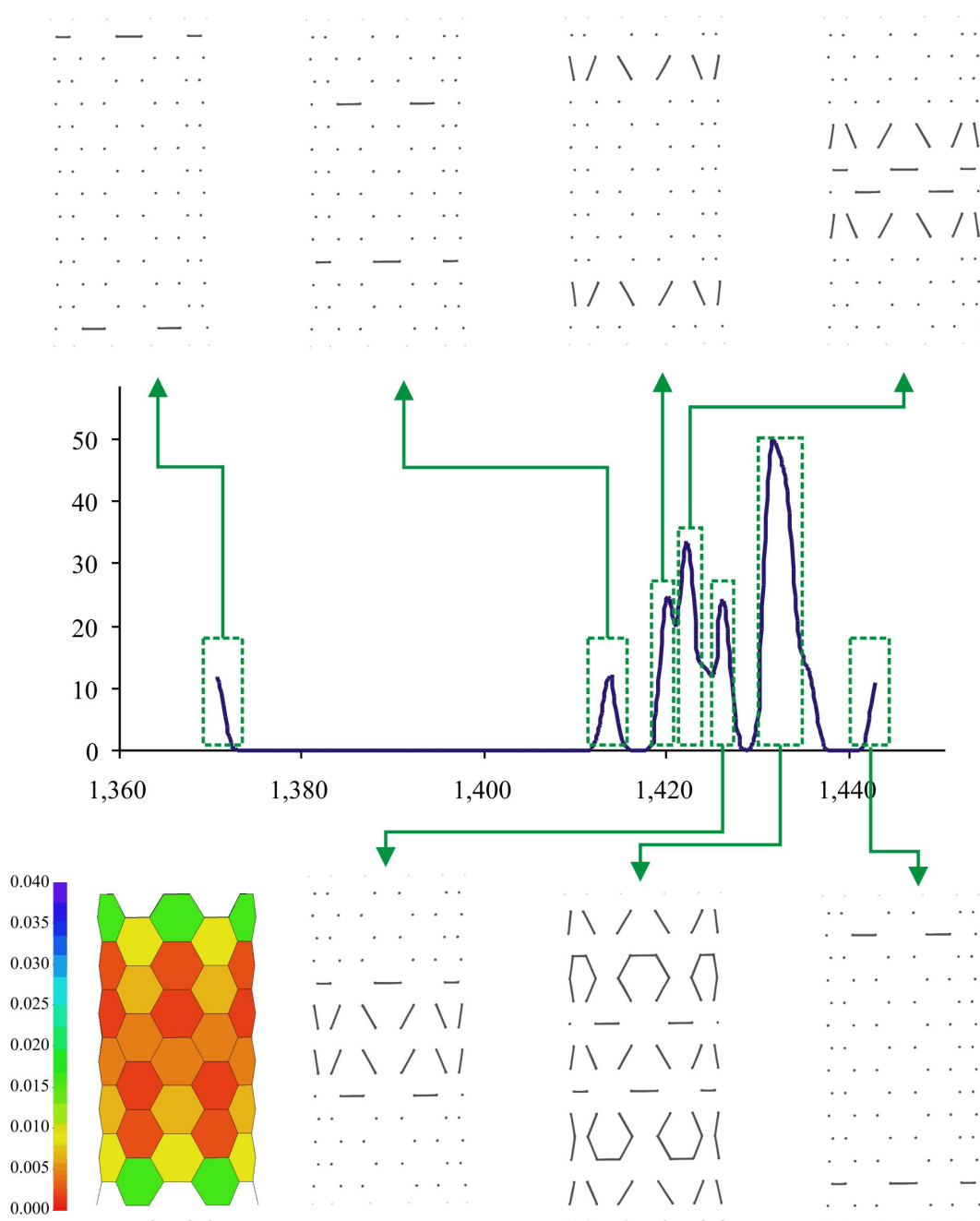


Figura 73: Histograma de un nanotubo (6,6) de 7 unidades de longitud calculado a B3LYP/3-21G* y enlaces representados en cada uno de los picos, obtenido con el programa TubeAnalyzer.

5.4.2 CoNTub

Como ya se ha comentado, encontrar la posición correcta de los defectos es una tarea crucial de cara al futuro diseño de nanodispositivos electrónicos. Además, no siempre se trata de un problema trivial con solución única.

La resolución de este problema se lleva a cabo con la ayuda del álgebra de cintas, tal y como hemos visto. Este álgebra es una estrategia para localizar la posición de los defectos estructurales necesarios dentro de la red gráfica hexagonal, de manera que permite encontrar la geometría total de la estructura formada por uniones de nanotubos. Para ello hace uso de una serie de operadores que actúan sobre las cintas (Como se explica en *Metodología*).

En la **Figura 74**, se muestran distintos tipos de uniones de 3 nanotubos. Desde un punto de vista geométrico todas las uniones representadas en la **Figura 74** presentan la misma topología, sin embargo, la diferente distribución de heptágonos a lo largo de la estructura resulta en las diferentes formas que podemos apreciar. Esto pone de manifiesto la importancia de determinar la posición de los anillos no hexagonales.

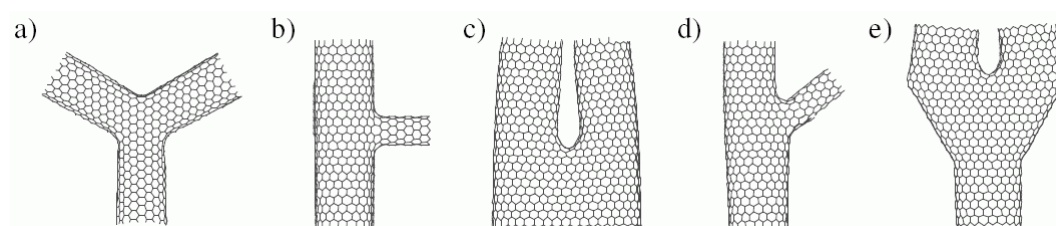


Figura 74: Ilustración de cinco hipotéticas uniones entre tres nanotubos. (a) Unión simétrica entre 3 nanotubos iguales (simetría C_3); (b) Dos nanotubos iguales y uno diferente (simetría C_2 symmetry), Unión tipo T; (c) Unión tipo Y; (d) Unión de 3 nanotubos diferentes sin simetría; (e) Unión compleja de tres nanotubos con radio similar.

Para uniones de dos nanotubos, el álgebra de cintas demuestra que existe una única solución para la unión a través del uso de un sólo par de defectos pentágono-heptágono, sin embargo, tal y como se demuestra en el **Artículo 5**, en el caso de uniones de tres nanotubos, la solución no es única incluso para los mismos

nanotubos, y existen diversas posibilidades, que nos llevarán a elegir en función de nuestras necesidades (Véase **Figura 75**).

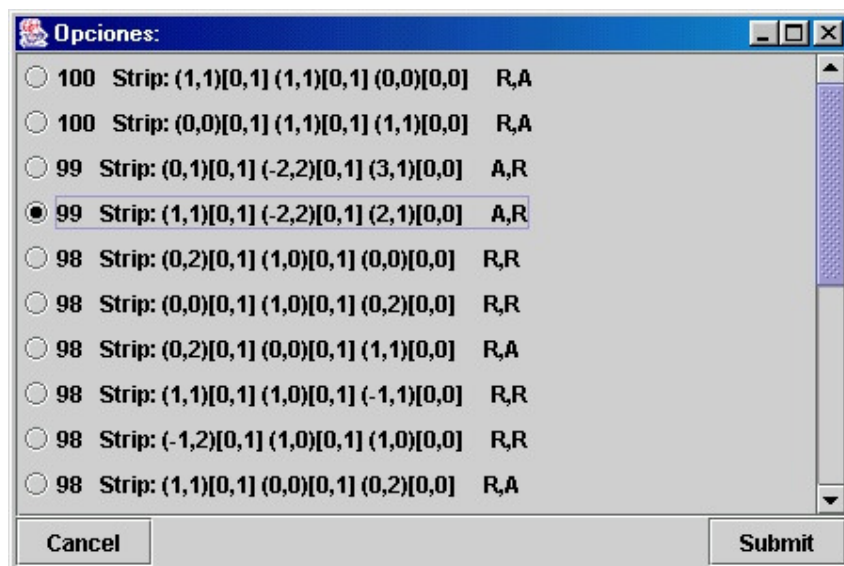


Figura 75: Menú de CoNTub V2.0 donde se ofrecen las distintas posibilidades para construir una unión simétrica de 3 nanotubos (8,4).

Centrándonos, por tanto, en las uniones de 3 nanotubos, en este trabajo prestaremos una mayor atención a aquellas de mayor simetría, por la facilidad que esto conlleva en su construcción. Algunas de estas uniones simétricas, concretamente aquellas con simetría D_{3h} fueron clasificadas anteriormente por Chernozatonskii.^{218,219,220} Nosotros, mediante el desarrollo de los algoritmos necesarios y su posterior implementación, pretendemos automatizar su construcción y avanzar en la clasificación de este tipo de estructuras. Concretamente, las uniones de tres nanotubos pueden clasificarse atendiendo a la posición relativa del eje principal de simetría y del centro geométrico de la estructura. Es decir, dependiendo de si el eje pasa por un átomo o por el centro de un anillo, tal y como se comenta en detalle en el **Artículo 5**.

Con respecto a la construcción, de forma muy breve y general (más detalles en el **Artículo 5**), hacemos uso del álgebra de cintas y sus operadores con objeto de

²¹⁸ Lisenkov, S.V.; Ponomareva, I.V.; Chernozatonskii, L.A. *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 1577.

²¹⁹ Chernozatonskii, L.A.; Lisenkov, S.V. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostruc.* **2004**, *12*, 105.

²²⁰ Chernozatonskii, L.A. *J. Nanoparticle Res.* **2003**, *5*, 473.

5. Resultados y discusión

definir la subestructura de cintas que contiene los defectos y define la unión (Véase **Figura 76**). Esta subestructura está formada por cintas (grupos de anillos de carbono consecutivos) y bifurcaciones (puntos donde coinciden 3 o más cintas). En la **Figura 76**, las cintas se muestran en gris claro y las bifurcaciones en gris oscuro.

Hay que destacar que siempre es posible encontrar un conjunto de átomos de carbono que contengan los anillos no hexagonales, y las uniones entre los distintos conjuntos, es decir las cintas y bifurcaciones (F1, F2, F3, y F4 en la **Figura 76**). Así, una vez definida la subestructura de cintas, la unión completa se construye únicamente añadiendo hexágonos de una manera automática, sin ningún tipo de implicaciones topológicas, mediante la aplicación de operadores helicoidales que hacen crecer el nanotubo.

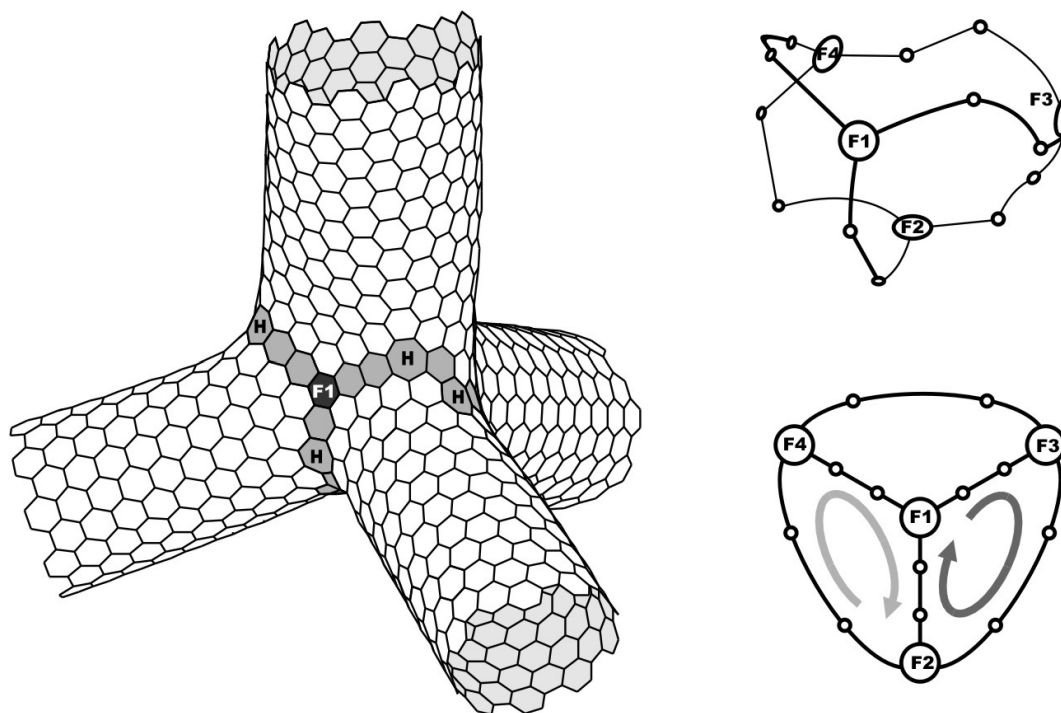


Figura 76: (a) Localización de los anillos no hexagonales en una unión compleja de nanotubos; Las cintas se muestran en gris claro, las bifurcaciones en gris oscuro. (b) Organización de los defectos en un conjunto de cintas y bifurcaciones.

Artículo 5: CoNTub v2.0 - algorithms for constructing C_3 -symmetric models of three-nanotube junctions.

Santiago Melchor, Francisco J. Martín-Martínez and José A. Dobado.

Journal of Chemical Information and Modelling **2010**, *submitted*.

El primer paso para llevar a cabo la modelización de cualquier sistema, es la construcción de la geometría objeto de estudio. Los sistemas gráficos como los nanotubos, son moléculas que implican una gran cantidad de átomos, por lo que la construcción de una geometría inicial con herramientas comunes, es tediosa y consume una gran cantidad de tiempo. Por ese motivo, en el presente trabajo se extiende la anterior versión de CoNTub (que facilitaba la construcción de nanotubos sencillos y heterouniones), con una nueva versión que permite la construcción de uniones de 3 nanotubos. Este método permite una unión automatizada, con el mínimo número de defectos, de uniones simétricas C_3 . Las uniones estarán formadas por 3 nanotubos idénticos, y variaran en el grado de piramidalización según la distribución de los defectos. Facilitando los índices del nanotubo, se calcula, mediante los algoritmos basados en el álgebra de cintas, la posición de los 6 heptágonos necesarios para llevar a cabo la unión. Además se clasifican las uniones dependiendo de la localización de los defectos.

CoNTub v2.0 - algorithms for constructing C_3 -symmetric models of three-nanotube junctions

*Santiago Melchor, Francisco J. Martín-Martínez and José A. Dobado**

Grupo de Modelización y Diseño Molecular. Departamento de Química Orgánica.

Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 18071-Granada. (Spain).

AUTHOR EMAIL ADDRESS: dobado@ugr.es

J.A. Dobado. Tel./Fax. +34-958243186.

ABSTRACT. Here, a method is described for easily building three-carbon nanotube junctions. It allows the geometry to be found and bond connectivity of C_3 symmetric nanotube junctions to be established. Such junctions may present a variable degree of pyramidalization and are composed of three identical carbon nanotubes with arbitrary chirality. From the indices of the target nanotube, applying the formulas of strip algebra, the possible positions of the six defects (heptagonal rings) needed can be found. Given the multiple possibilities that arise for a specific pair of indices, the relation between the macroscopic geometry (inter-branch angles, junction size, and pyramidalization) and each specific solution is found. To automate the construction of these structures, we implemented this algorithm with CoNTub software, version 2.0, and is available at (<http://www.ugr.es/local/gmdm/contub.htm>). In addition, a classification of three-nanotube junctions, 3TJ, in seven types based on the location of defects has been proposed, i.e. 3TJ(0:0:6), 3TJ(0:1:5), 3TJ(0:2:4), 3TJ(0:3:3), 3TJ(1:1:4), 3TJ(1:2:3) and 3TJ(2:2:2) types.

5. Resultados y discusión

KEYWORDS. Carbon nanotube, topology, three-nanotube junction, nanotube heterojunction, strip-algebra, molecular modeling software.

BRIEFS. If you are submitting your paper to a journal that requires a brief, provide a one-sentence synopsis for inclusion in the Table of Contents.

1. Introduction:

Modeling of carbon nanotubes (CNT)¹ has been a recurrent topic in the last 20 years, because of their striking mechanical and electronic properties,^{2,3} as well as the beauty of their geometrical construction and its consequences. CNTs are helical-symmetry 1-D quasicrystals in which the particular geometric arrangement of the atoms cause significant differences in their conductivity.^{4,5} Because of their helicity, these are simple to construct; the successive application of a helical operator over the graphitic cell results in the generation of the whole nanotube. However, despite its simplicity, some aspects remain unclear. In fact, due to their finiteness, nanotubes might not be completely helical, indicating that there are still some geometrical surprises hidden in their apparent simplicity.⁶ This is only one example from the many ways that molecular modeling can provide insight about this remarkable material. Thus, development of computational tools helps additionally increase knowledge concerning their nature and properties.

On the other hand, the construction procedure becomes much harder when we join two CNTs together to form a two-tube structure, or nanotube heterojunction (NHJ). The structure is now composed of two branches, and the transition between the two tubes requires a specific geometry which cannot be arbitrary. Euler theorem affirms that such transition, if made with sp^2 carbon atoms, requires at least the presence of a pentagon

and a heptagon, this conditioning the geometry of the junction. The same happens if we increase the number of welded nanotubes; three joined tubes require at least six heptagons, which have to be placed adequately for each particular junction. However, it is not possible in every situation to guess the placement of the heptagons, and this task becomes a mathematical puzzle which can be hard to solve, although it may be solved indeed.

Moreover, if we consider that the helicities of the tubes emerging from the junction depend on the atomic arrangement in the junction itself, it is clear that electronic as well as geometric properties of both branches will depend heavily on the position of pentagons and heptagons. Therefore, in order to model computationally any of these complex structures, it is a requirement to consider at which positions these non-hexagonal rings appear, and this is where the strip algebra⁷ is indispensable. Depending on the option chosen for joining the nanotubes, the resulting structure will have different properties, so that it would be desirable for computational studies to take into account the various options available, in order not to disregard particular structures, as this could prevent the study of worthwhile compounds or new electronic properties. At least in every computational study of nanotube junctions, the particular positions of non-hexagonal rings should be clearly identified.

The way that CNTs behave is precisely what prompts caution when analyzing multi-tube structures. Because of the dual metallic/semiconducting conductivity of CNTs, theory predicted⁸ that NHJ formed between two distinct nanotubes may act as diodes, a proposal later confirmed in an outstanding study by the groups of Smalley⁹ and Dekker.¹⁰ Therefore, CNTs have been proposed as the logical choice for nanoelectronic devices,¹¹ as NHJs constitute two-terminal devices, and have attracted considerable

5. Resultados y discusión

attention. As a further step, nanotube-based transistors have also been sought, and even developed experimentally, by employing an external gate over a conducting nanotube.^{12,13}

Thus, efforts have been made towards finding experimentally three-terminal devices based purely on nanotubes, and there have already been observations of spontaneous Y-junction of nanotubes.^{14,15}

However, these three nanotube junctions (3TJ) are not yet suitable for massive use as nanotransistors because of their random generation. However, switching capabilities have been demonstrated for some junctions,¹⁶ although this phenomenon is still not well understood.

Given that the lack of control in the 3TJ synthesis hampers their industrial application as electronic devices, reproducible and high-yield experimental methods for synthesising CNTs Y-junctions have been developed,^{17,18} and some of them have even been demonstrated experimentally to behave as field-effect transistors.¹⁹

With regard to the key factors that determine their conductivity properties, it is known that, for heterojunction-based diodes, the rectifying behavior is strongly affected by the relative position and orientation of the pentagonal and heptagonal rings,²⁰ Therefore, it is expected that also for 3TJ, the particular bond connectivity in the junction will play a major role in determining the conductance of these devices, and, consequently, an adequate description of the junction geometry is again required, as happened with NHJs. In fact, it has been theoretically shown recently²¹ that the voluntary presence of defects annihilates the conductivity of some branches in an Y-junction-based network structure, forcing the electronic current to flow in certain directions.

In short, the electronic properties of any 3TJ depend both on the interconnected CNT nature and on the geometric distribution in the junction itself. Given that the indices for CNTs and their defect position are parameters that are tightly correlated, a theoretical investigation of 3TJ first requires the distinction between effects arising from the CNT nature and those from the junction itself, and this can be achieved only by studying a broad range of 3TJs, so both effects can be isolated respectively.

However, exploring a range of diverse 3TJ is currently avoided due to the difficulties in constructing 3D virtual models, because there is no available software which can generate 3TJ and therefore they have to be constructed manually. Building structures by hand with standard molecular modeling software is not only time consuming, but also lacks systematicity that hampers an exhaustive exploration of all the possible structures which might fit a particular need.

The above problem of constructing nanotube-based structures was facilitated for two-nanotube junctions with the first release of CoNTub software,^{22,23} and the 3TJ construction is possible now in the second release presented here.

Briefly, the construction of a 2- or 3-nanotube junctions is not trivial because of the presence of non-hexagonal rings (also called *defects*) in the graphitic network, which result in the curvature of their surface. A side effect of their presence is the absence of a unique orientation and position reference, so that noting and finding the location of the defects is a challenging task.

This was achieved using the strip algebra⁷ Strip algebra is a strategy to locate the position of all required structural defects (those disclinations responsible for the topology of the surface) inside a general graphitic network, in such a way that every non-hexagonal ring has a strip associated. These strips contain the information needed

5. Resultados y discusión

to locate and find the particular orientation of each defect, and their parameters, together with those from the other strips, will allow the overall geometry to be found. Strip algebra employs a set of operators that act over the strips, allowing the finding of the exact position of each defect in any junction geometry.

The application of strip algebra to two-nanotube junctions, also called NHJ, demonstrated that it is always possible to construct a junction between any pair of nanotubes with arbitrary indices and, moreover, that this junction is unique if it is formed through only a pentagon-heptagon defect pair. In that case, the properties of a two-nanotube heterojunction structure are unequivocally related to the four indices of both nanotubes participating in the junction. However, in the present paper, we show that this unicity does not appear for 3TJ, so that multiple solutions may arise for a particular combination of connected CNTs.

In the early development of the strip algebra, it was suggested that this could be applied not only to nanotube heterojunctions, but also to more complex structures, such as the 3TJ. Therefore, strip algebra is the best candidate not only for designing the positions of heptagons in the 3TJ, but also for helping in the construction of 3TJ models for their later computational chemistry calculations. In particular, in the present work, we will apply the strip algebra to solve the problem of finding the connectivity required for joining three CNTs. This will allow the extension of CoNTub for constructing any three-tube structure, so that more realistic studies can be made on 3TJ structures (which may even include chiral branches).

In initial incursion into the 3TJ construction, D_{3h} -symmetric junctions were classified by Chernozatonskii.²⁴⁻²⁶ These high-symmetry structures can be classified depending on the relative position of the main symmetry axis and the geometrical center of the

structure. Thus, junctions were sorted accordingly to whether the main axis crosses the center of a ring or an atom, and whether these were formed with heptagons or octagons. The high degree of symmetry of these structures, which includes the presence of a mirror plane perpendicular to the main axis, implies that all the connected CNTs must be either *zig-zag* or *armchair* type, and therefore, the classification is somewhat limited.

Beyond the geometrical construction, computational studies have already been devoted to 3TJ, focusing mainly on their stability, regardless of their Y- or T-shape,^{7,27-29} but in all cases, only *zig-zag* or *armchair* type CNTs have been joined, which is the easy option, disregarding the possibility for the CNTs to be chiral.

With respect to the geometries already described experimentally, a wide variety of structures have been found. 3TJs have been synthesized by means of several methodological procedures, such as Carbon Vapor Deposition (CVD) in highly ordered substrates,¹⁴ or carbonization that takes place inside Y-shaped nanoscale channels dug into aluminum templates.¹⁷ These experimental and theoretical model structures may show a wide variety of shapes. Figure 1 presents some of the multiple geometries that fall under the three-tube-junction term, but these present notable geometric differences. Within the experimentally available structures, those synthesized by Biró,¹⁴ Rao³⁰ and Xu¹⁷ match with the models a), d) and e) from Figure 1, respectively.

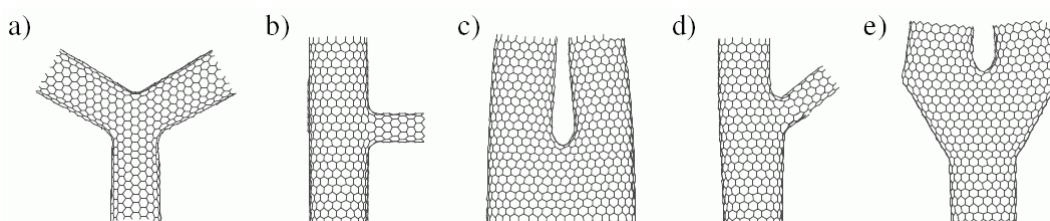


Figure 1: Illustration presenting five different forms for hypothetical 3TJ. a) three identical CNTs (C3 symmetry); b) two identical CNTs and a different one (C2 symmetry), T-junction; c) bifurcated Y-junction; d) three different CNTs without

5. Resultados y discusión

symmetry; and e) a complex 3TJ formed by three CNTs of similar radii, "tuning-fork"-like and composed by 10 defects.

Geometrically speaking, all of the structures depicted in Figure 1 present the same topology, but their differences stem from how heptagons are distributed along the surface. Therefore, it is evident that the shapes emerging from the junctions have to be rationalized and, consequently, the main goal of the present work is to develop an algorithm for naming and constructing 3TJ geometries. It is desirable also for this to be implemented in a software application so users can get a correct geometry in an easy and efficient way by merely introducing the indices of the nanotubes to be connected. The software that we present here takes advantage of knowing the position of all six heptagons, enumerating the different possibilities, and offering the possible structures, arranged accordingly to its superstructure geometry.

Therefore, a tool for the geometrical construction of connections between CNTs is clearly needed. This task has been already solved for two-carbon nanotubes, but the increasing number of experimental structures available point to the expansion of existing algorithms for a higher number of joined tubes. For this, a careful description of non-hexagonal rings needs to be made, in such a way that the process can later be automated into a software application. In this paper, we describe in detail the placement of non-hexagonal rings (6 heptagons, for a 3TJ) and the operations that, given only the heptagon placement information, allow us to know the indices of the nanotubes that emerge from the junction. Most importantly, the reverse process that is, finding the geometry of the junction needed to join a particular set of nanotubes will be explored. The particular procedure for the implementation of these equations into the software

CoNTub 2.0 will also be described for C_3 symmetrical junctions, but allowing chirality for the joined CNTs.

2. Methodology:

2.1) General concepts for the construction of carbon nanotube junctions

2.1.1) Background

In this section, we will review the main concepts underlying the construction of nanotube-based structures. In general, a complex graphitic structure may be formed with an arbitrary number of nanotubes, cappings, and junctions. However, we know that CNTs have a cylindrical shape while nanotube caps are hemispherical. These shapes may be more or less defined, but are of known geometry. However, what determines the overall geometry of such tube-based graphitic structures is precisely the shape of the junction formed between the nanotubes, conditioned by a certain number of non-hexagonal rings. Depending on how these are arranged, the angles subtended by the nanotubes will be broader or narrower. First of all, the number and kind of atomic rings must be determined, but this is related to the topology of the surface.

It is known that the number and type of rings present in any finite polyhedron is given by the general form of the Euler's relation

$$e - v - f = 2(g - 1) \text{ (Eq. 1)}$$

where e , v , and f are, respectively, the number of edges, vertices, and faces present in the polyhedron, and g its genus, i.e. the number of holes present in the finite surface. This relation, applied to polyhedra formed with vertices connected to only three edges, takes the following form:

$$\dots + 2N_8 + N_7 + N_5 + 2N_4 + \dots = 12(1 - g) \text{ (Eq. 2)}$$

5. Resultados y discusión

This expression, applied to any single-tube structure (either a defectless nanotube, or any nanotube heterojunction, which shares the same topology with $g=1$)³¹ obligates the number of pentagons and hexagons to be the same. However, if we incorporate a third tube to form a three-tube structure, a topological change is introduced, altering the genus from 1 to $3/2$, so that the number of hexagons has to exceed the pentagons by 6. For each tube added to the junction, the genus is increased by $1/2$, and therefore 6 more heptagons are required. In general, given a possible geometry without pentagons, the number of heptagons that lead to a junction of M tubes, is $6 \cdot (M-2)$.

Although knowing this is basic for constructing a junction, the Euler's relation does not tell us anything about the position of pentagons and heptagons. Both kinds of defects, which are disclinations, may be viewed as a result of removing/inserting an entire 60° sector of a graphite sheet at a certain position (see Figure 2). These, generically called *defects*, provide the curvature required to construct complex geometries, but, as a drawback, cause the removal of a global position and orientation reference for the previously crystalline cells. Thus, if for a CNT it was possible to define a pair of indices for each tube, it was because there was a proper referral system by which the chiral vector may be defined. Once any kind of defect is introduced, chiral vectors are not possible to be defined outside of the tubular regions. We can see this easily in Figure 2b, where it is not possible to define a unequivocal reference system for the entire surface. The graphitic plane represented, having two heptagons inserted, is heavily distorted because it is projected onto the plane, although this distortion would be relieved if the graphitic surface was allowed to curve outside the plane. Here, it may seem clear that reference systems S and S' share the same orientation because they are placed close together and are visually connected, but this is not the case for S'' . If we

would like to compare S'' with S , we are forced to choose one of the two paths represented with the arrows. If we move the S vector set continuously over the two heptagons, then S'' appears turned -60° (clockwise) with respect to the translated image of S . Contrarily, following the dark arrow, S'' is turned 60° relative to S .

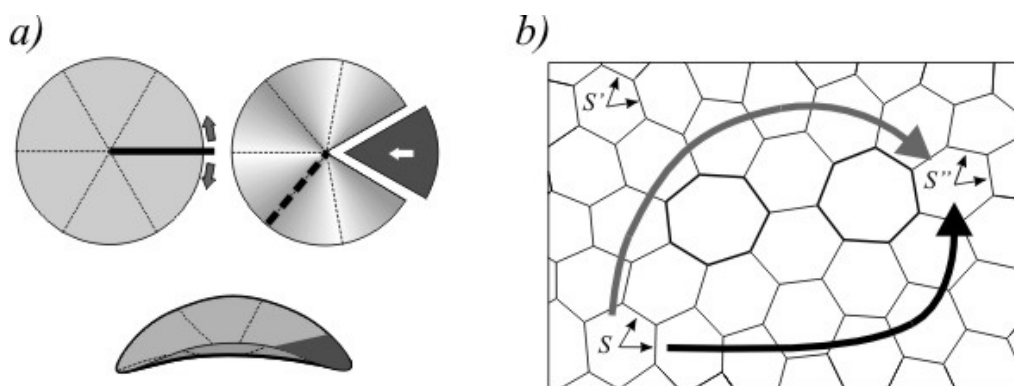


Figure 2: a) Curvature induced by a 60° insertion b) Different paths in a graphitic plane with defects result in an ambiguous positioning.

This problem is solved with the concept of strips and strip substructure, which is a method to locate the referencing systems and distances between rings in a generalized graphitic surface. Any of these complex surfaces, can always be divided into two kinds of regions, one composed exclusively of hexagons, and the other that contains other rings. The first kind consists mainly of tubular regions, or even planar regions, as we know these are the only surfaces that can be constructed exclusively with hexagons. The second kind is formed by the areas surrounding the defects, and it corresponds mainly to tube caps (because of the pentagons) or joints (because of the heptagons). Within the particular areas constituting the tube joints, negative Gaussian curvature is present, with a Schwartzite-like geometry.

In any case, because of the location of defects at the edges of the tubular sections, it is always possible to find a set of consecutive carbon rings which contain the non-

5. Resultados y discusión

hexagonal rings that limit with the tubes connected by the junction. These result in a belt-shaped structure, which is called the *strip substructure* of the junction (see Figure 3), where we find forks (F1, F2, F3, and F4) and strips. These strips can be named according to the fork they start from and the other they end at. This substructure forms a topological set formed by strips (consecutive sets of carbon rings) and forks, the points where three (or more) strips join. Once a strip substructure is defined, the complete junction is formed merely by adding hexagons, an automatic process that does not have any topological concern. Therefore, the substructure forms a topological mesh which can be viewed as edges of a polyhedron, where every face corresponds to a graphitic structure constructed only with hexagons, such as tubes, planes and even cones (the latter remaining open-ended). A remarkable point is that if the border of each tube follows a path made of strips, (such as the sequence S13, S32, and S21 in Figure 3), it is inevitable that another neighboring tube (such that formed through S41, S12 and S24) will have to follow one of the strips (S12) in the opposite direction as was followed before (S21). Therefore, it is important also that we properly set the orientation to which each strip is defined, this condition leading to the problem of inverting a strip.

Therefore, given that the emerging structures at every strip path depend on the particular characteristics of connected strips and forks, and the operations (such as the inversions) that have to be performed, all of the elements involved must be described accurately in a way that indicates which tubes appear after adding hexagons to a particular border.

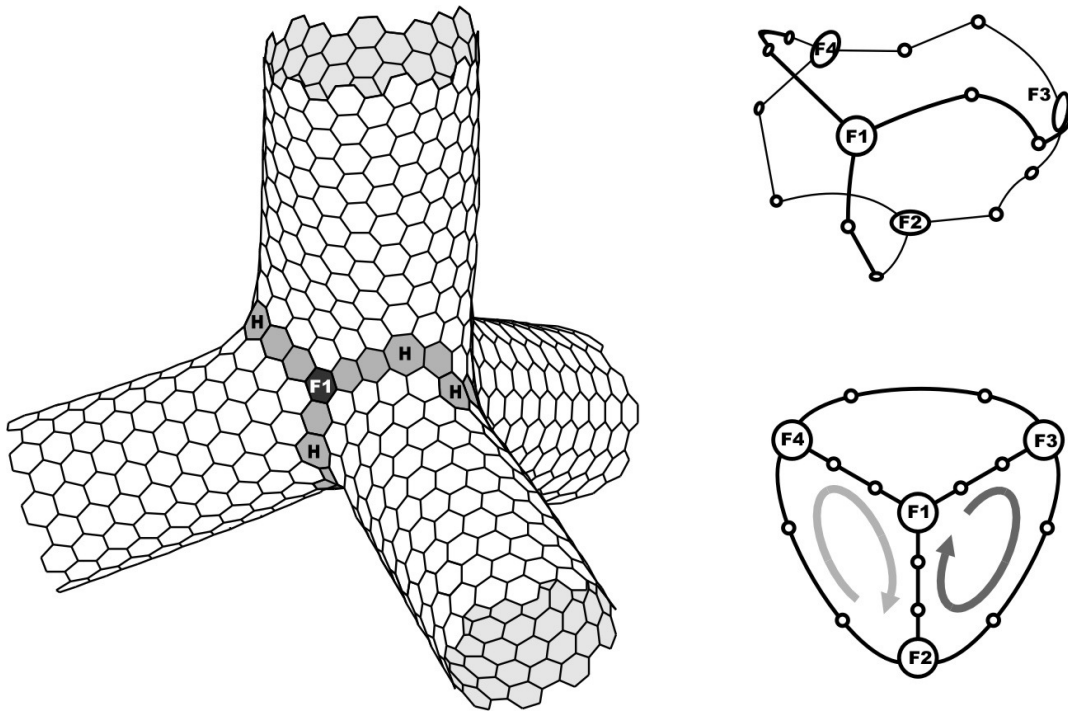


Figure 3: Location of the non-hexagonal rings in a generic multi-tube structure; Strips are depicted in light gray, and forks in dark gray. b) Organization of defects into a topological set of strips and forks.

This strategy was applied previously for the case of two-tube heterojunctions,⁷ which constitute the simplest strip substructure, consisting of two consecutive strips forming a circular shape, from which only two tubes emerge. With the proper operations, it was possible to determine the shape of the strips required to join any combination of two nanotubes, regardless of their diameter. In that case, the solution was unique, but it is already known⁷ that for three nanotubes the possibilities of connecting tubes of given indices are multiple, because the number of parameters determining the position of the non-hexagonal rings (indices of the strips) exceeds the number of constraints (indices of the connected tubes). However, the formation of plausible solutions for the 3-tube case may nevertheless be related to the junction's geometry.

2.1.2) Definition of Strip

A strip is defined as the set of rings that lie between two forks and may contain one or more non-hexagonal rings, so these accounts for the successive contributions of the different defects. However, the problem is simplified if we consider the basic strip as the fragment that is contained between two consecutive defects. Thus, a strip is composed of as many *basic strips* as the number of non-hexagonal rings plus one (the last fragment of strip, without defects, next to the final fork). Therefore, by definition, a strip consists of a set of contiguous rings, where the last one is non-hexagonal (except for the last strip, composed only of hexagons) such as the three-strip fragment depicted in Figure 4. For a proper definition of a strip, each of these has two vector sets, which serve as an initial and a final orientation reference and indicate how the strip is connected to the preceding and the following units, respectively. The preceding strip connects to the current one through the \mathbf{a}_I vector from the last vector basis set of the former strip which, at the same time, belongs to the initial vector basis set of the current strip. The final vector set is placed in the non-hexagonal (last) ring, pointing with \mathbf{a}_I' towards the first ring of the next strip (or fork). Because defects are disclinations, there is no unequivocal orientation shift between S and S' , but rather two possible orientations, as in the graphitic fragment plotted in Figure 2. In the example from Figure 4, S' appears in the same orientation as S following a path over the defect, but is turned $+60^\circ$ if we go below the defect. Therefore, the middle (gray) strip has a dual orientation, and this should be labeled in the strip notation apart from the size of the strip itself. Note that, for a proper accounting of the orientation, the last vector set of a strip has to match the first one of the next strip unit.

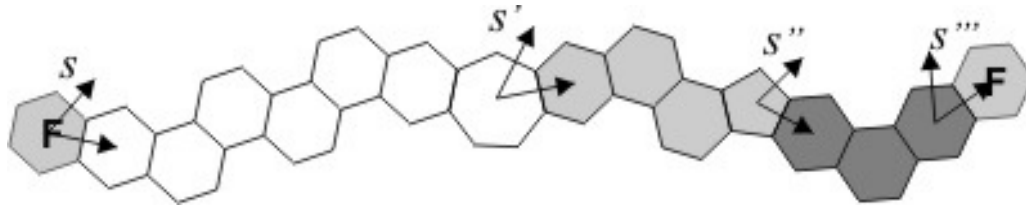


Figure 4: Subdivision of a strip in its basic units, which are concatenated through the intermediate orientation references S' and S'' .

It should be noted that we have arbitrarily chosen the non-hexagonal ring to be the last one in the strip, although this option allows us to define the natural size of the strip as the vector going from the origin of the strip to the last ring. Thus, the decomposition of the *size* vector into the hexagonal basis set (a_1, a_2) yields the *indices* of the strip. Because basic strips are linearly concatenated, the process of adding strips would consist of the addition of their indices, although the issue of the changing orientation remains.

From the above discussion, it should now be clear that defects cause two different orientation changes for the points beyond the strips to which they belong: the upper and the lower turns. How can we add the vectors of two consecutive strips, if the relative orientation of the latter strip depends on the path chosen? Therefore, specifying the two types of turns that each defect originates is necessary. We introduce here the concept of *upper* and *lower turns*, T^+ and T^- , which are measured in 60° units. Therefore, an *upper turn* of 0 means that both orientation references share the same orientation from the upper viewpoint, and therefore the next strip is correctly oriented to perform an addition of strips. If it is not zero, a turn operator has to be applied prior to addition.

For example, we have three strips in Figure 4, in which bold lines mark the contact between two consecutive basic strips. We see that there is a concatenation of orientation references, in a way that the beginning vector set of a strip is the final vector set of the

5. Resultados y discusión

previous one. In the figure, the upper turn for the first strip is 0 because \mathbf{a}_1' shows the same orientation as \mathbf{a}_1 when compared over the defect, while the lower one is -1, because below there is a turn of -60° . In summary, a basic strip, with a single defect, is noted with four entire numbers: The first two, in parentheses, are the indices of the strip itself, which measure its length, and the last pair is the upper and lower turn, in 60° units, denoted in brackets. For example, the three substrips depicted in Figure 4 are noted, respectively, as (5,2) [0,-1] , (4,-1) [0,1] and (2,2) [1,1] .

2.1.3) Fork Definition

For a complex strip structure, such as that depicted in Figure 3, three or more strips are joined together. This is called a *fork*, an element which connects with other ones, like a strip, except that a strip has only two terminals, while forks have three or more (although they usually have three). In the process followed to construct a tube, passage from one strip to another may take place through a fork. This again involves a change in the reference system, depending on the fork type, as well as a displacement, depending on the fork size.

Thus, different turns may appear for each possible combination of entrance/exit connections (marked with bold lines in Figure 5). There are two types of forks, the atom-centered and the ring-centered forks, both displayed in Figure 5. The first type is said not to have size, and the strips are joined there directly to each other, with only a change of orientation. The second has a ring which does not belong to any of the strips, so that when it is necessary to continue from one strip to the other through this kind of fork, a non-zero contribution has to be added, and therefore it is said that the ring-centered forks present size. Figure 5 represents these possible fork shapes. In general,

forks connecting strips A, B, and C are nothing more than a small strip that would take three different forms: A to B, B to C, and C to A.

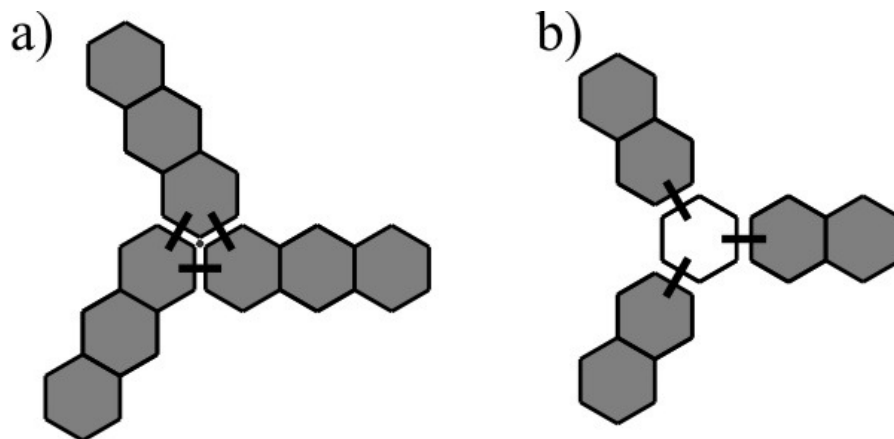


Figure 5: Two types of forks: a) atom-centered forks and b) ring-centered forks.

If the fork is of an atom-centered kind, only three strips can be joined there, in a unique position. The only parameter that needs to be noted is the orientation change that takes place when jumping through the fork. Therefore, these forks are noted only with the change of orientation produced from all combinations of strips: A to B, B to C, and C to A, measured in 60° units. Therefore, in the case of a symmetric fork, such as the one depicted in Figure 5, each strip is oriented 60° counter-clockwise with respect to the previous one, so this is a $\{+1,+1,+1\}$ fork.

However if the fork is constructed with a ring, as in Figure 5b, its notation needs to be somewhat more complex, because up to six strips could be joined to the central ring, and if the number of strips is lower, the particular positions have to be specified.

Because of the rest of this work deals mainly with symmetrical junctions, we will use preferably atom-centered forks, and these will be exclusively the $\{+1,+1,+1\}$ fork, although later the discussion will be expanded to other types of forks, but always related to the symmetrical atom-centered one.

2.1.4) Operators

As a result of its definition, a basic strip is completely denoted by its indices and the two possible orientations of the final referral set S' with respect to the initial one S . Strips are mathematical objects that can be manipulated in order to keep control of their orientation and contribution to the curvature of the surface they are placed in. Therefore, a number of operations can be performed on them and are useful in this context, such as the change of reference system (*turns*), additions, and inversions. A strip marks a position with respect to its origin, so that, if the origin is changed, displaced, or turned, the denomination of the position it points to will change accordingly.

a) Turns:

Generally, the orientation reference of a strip will not match the orientation reference we may need. Typically, this happens when we are computing the indices of a tube and we find a strip that was defined with respect to its own orientation system, but we need to know its size (indices) from the standpoint of a previous strip with a different reference vector set. Therefore, the parameters defining a strip have to be translated from one system to the other. Let there be a strip composed only of hexagons (n,m) $[0,0]$, which is defined with respect to its own vector set S , which at the same time is turned 60° counter-clockwise with respect to the set S' , the one we wish to use as reference for the new indices (see Figure 6). The term *basic turn operator* $O^l(n,m)$ is used for the described operation that translates the former indices to the new orientation system S' . This is depicted in Figure 6, in which a second strip, whose own reference vector set is S , is connected to the first one. Because the transition between the first and the second strip involves a turn of $+1$, S is turned 60° with respect to S' . In This way, the

operator O^i would return the correctly oriented indices of the strip if this appears turned i -times, indices which are now suitable to be added to those of the preceding strip. Note that this operator is so defined for its later use in strip additions, so that if the next strip is turned an $60i$ degrees, the equivalent indices of the strip would be the result of applying i -times the turn operator, O^i .

The new indices that result from the basic turn operator, θ , (n',m') are formulated considering the decomposition of vectors $\mathbf{a}_1', \mathbf{a}_2'$ of S' with respect to $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ vectors from S , according to Figure 6.

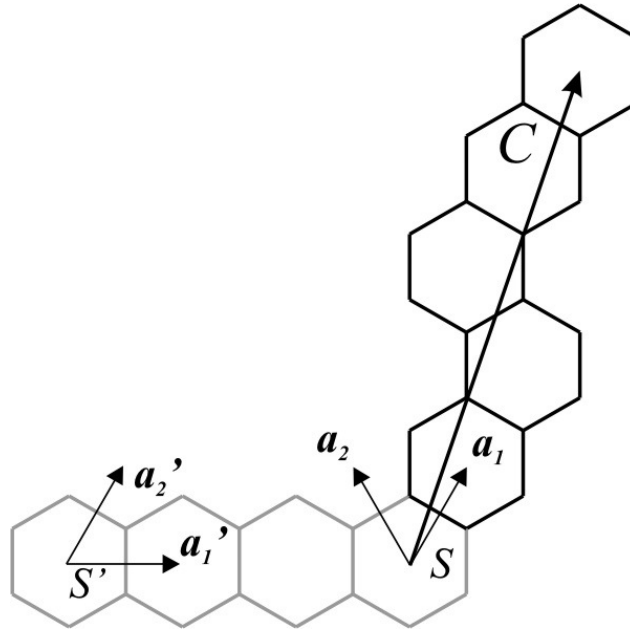


Figure 6: Changing the orientation reference of a strip from S to S' .

$$a_1 = a_2';$$

$$a_2 = a_2' - a_1' \quad (\text{Eq. 3})$$

Therefore, the chiral vector of the strip can be expressed with respect to S'

$$C = na_1 + ma_2 = na_2' + ma_2' - ma_1' = -ma_1' + (n+m)a_2' \quad (\text{Eq. 4})$$

which lead to the new indices, and also the expression of the Basic turn operator O^1 .

5. Resultados y discusión

$$(n', m') = O(n, m) = (-m, n + m) \text{ (Eq. 5)}$$

Several properties of this operator arise naturally, such as the powered and inverted operators

$$O^{-1}(n, m) = (n + m, -n) \text{ (Eq. 6)}$$

$$O^{i+6} = O^i \text{ (Eq. 7)}$$

These operations are of use in the manipulation of strips. We must consider also that the exit vectors of the strip are also changed, as these are defined with respect to the initial orientation reference. Therefore, the full expression of the turn operator is

$$O\{(n, m)[T^+, T^-]\} = (-m, n + m)[T^+ + 1, T^- + 1] \text{ (Eq. 8)}$$

b) Additions:

Previously, we saw that uniform graphitic shapes like tubes, planes or even cones can be confined by a set of consecutive strips containing the surrounding defects, so, for a 3TJ, the indices of the emerging tubes are evaluated through the addition of contributions for all the strips present. This means that the indices of a tube will be the result of adding several strips, so that the definition of an addition operation is needed. However, due to the presence of non-hexagonal rings in the strips and their corresponding turns, the addition of two strips is not the addition of the indices of both strips. Even more, if a strip ends with a defect, as we have seen above, there are two possible turns, the upper and the lower. For each particular case, the connectivity of the strips will determine which one is used.

One important thing we should state clearly is that the result of adding two strip fragments is not a strip, but two strips, corresponding to the upper and lower border of the complete strip. The indices of these usually do not match, as seen in the strips from

Figure 7. If we add a row of hexagons above and below the strip, the resulting vectors differ, and if that strip is bent to form a loop, the different vectors would lead to two different tubes.

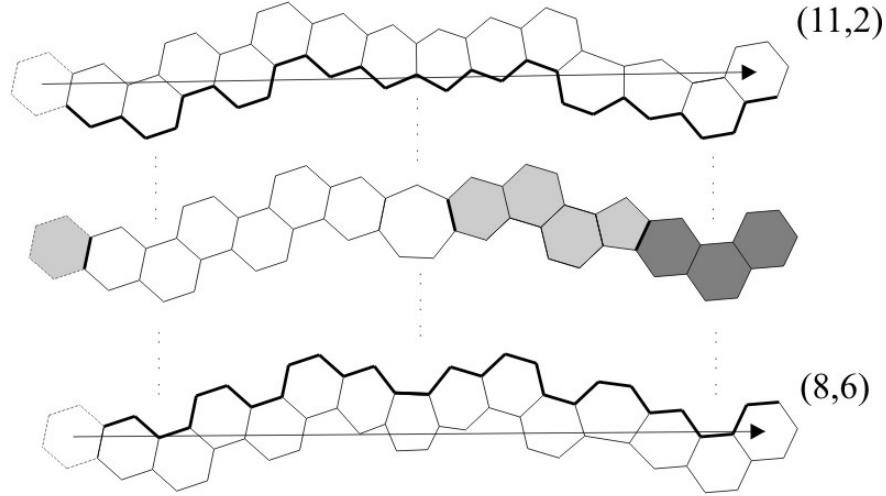


Figure 7: How two strips join to form two distinct borders, the upper and the lower ones, which have different indices.

In the addition of two strip fragments, the resulting upper strip is the addition of the indices of the first together with the indices of the second *transformed accordingly to the upper turn of the first strip*.

$$(i_1, j_1)[T_1^+, T_1^-] + (i_2, j_2)[T_2^+, T_2^-] = \begin{cases} \text{upper} : (i_1, j_1) + O^{T_1^+}(i_2, j_2) \\ \text{lower} : (i_2, j_2) + O^{T_1^-}(i_1, j_1) \end{cases} \quad (\text{Eq. 9})$$

In general, a greater number of strip fragments is added, so that the upper contribution will be the consecutive additions of the strips, from the end to the beginning of the sequence, finally being expressed as

$$(i_1, j_1)[T_1^+, T_1^-] + \dots + (i_n, j_n)[T_n^+, T_n^-] = \text{upper} : (i_1, j_1) + O^{T_1^+}(i_2, j_2) + O^{T_1^+ + T_2^+}(i_3, j_3) + \dots + O^{T_1^+ + \dots + T_{n-1}^+}(i_n, j_n) \quad (\text{Eq. 10})$$

the lower contribution having a similar expression

5. Resultados y discusión

A basic example of how these operations are applied is provided by the strip appearing in Figures 4 and 7, composed by three fragments and noted $(5,2)$ $[0,1]$; $(4,-1)$ $[0,-1]$; $(2,1)$ $[1,1]$. To calculate the upper (n_u, m_u) and lower (n_l, m_l) contributions, we need to apply the turn operator several times to the third and second fragments to calculate the contribution of that fragment, relative to the orientation reference of the first fragment.

Note that the turns accumulate for the third fragment, accounting for the change in orientation from the third to the second, and also from the second to the first.

$$\begin{aligned}(n_u, m_u) &= (5,2) + O^0(4,-1) + O^0(2,2) = (5,2) + (4,-1) + (2,1) = (11,2) \\(n_l, m_l) &= (5,2) + O^1(4,-1) + O^0(2,2) = (5,2) + (1,3) + (2,1) = (8,5)\end{aligned}\quad (\text{Eq. 11})$$

c) Inversions:

As stated above, under some circumstances, it is necessary to know or calculate the upper or lower contribution of a strip in the direction opposite to that in which it was defined. This is likely if the strip is contained in a complex strip substructure. This is a consequence of defining a strip according to an origin and an end, and depending on the path followed to form a nanotube, the origin and the end may interchange roles, and consequently the indices and turns of a strip change. The term *inversion* refers to the process of switching the position of the chiral vector of any strip, a process that is summarized in Figure 8. Note how the chiral vector of the strip is not exactly inverted, but is displaced with respect to the \mathbf{a}_1 vectors from referral systems S and S' .

However, in this work, we are not inverting any of the strips present, because we are using a different approach that allows better control of the size and orientation of the strips. For the sake of clarity, we stress here that if a strip is composed only of hexagons

and the initial and final orientation reference sets (S and S') match in orientation, the inverted indices of that strip are the same as the original ones, and this is said to be an *invertible strip*. Note that this statement about a unique orientation difference between S and S' is possible only if the strips do not contain any defect. Later in this work, we will take advantage of this, in the operations performed to relate the strip structure of a junction with the indices of the nanotubes joined.

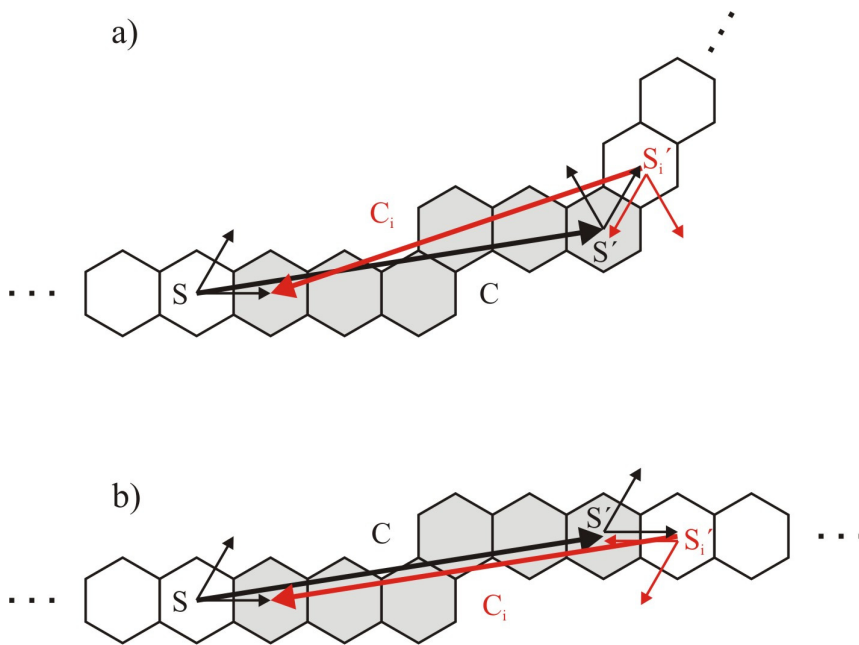


Figure 8: a) If the strip shows S and S' with different orientation the vector that results from its inversion presents different indices. b) However, keeping both reference sets with the same orientation produces an inverted vector C_i equivalent to C , with exactly the same indices.

2.2) Definition of strip substructure for a 3TJ

Although the whole geometry of any nanotube-based junction can be determined directly from a strip substructure, the reverse procedure is not unequivocal. For any

5. Resultados y discusión

particular geometry, it is always possible to find various strip substructures that match the structure, containing all non-hexagonal rings and completely surrounding the tubes present in the structure.

However, this apparent ambiguity does not obviate the use of strip substructures to relate the geometry of the junction with the indices of the nanotubes. We should bear in mind that each possible option is merely a choice concerning of which defect is described first and the order of the following ones, and that all possible options rely on the same geometry, so that each option is a different notation for the same structure. Therefore, strips, or more precisely, the description of the strips can be arbitrarily chosen, allowing the most convenient description for each particular case. In our case, the set of strips has the connectivity shown in Figure 9, with two heptagons per strip, leading to three strip circuits, marked with arrows.

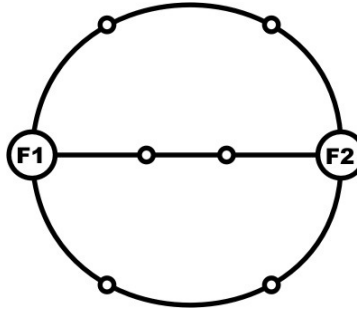


Figure 9: Figure 9: **Topological connection of three strips to lead to a 3TS.**

In particular, for a non-symmetric (2:2:2) 3TJ, the three strips with three units each, may be noted as follows, although later an alternative decomposition will be introduced for a better treatment.

$$\begin{aligned}
 (n_1, m_1) &= [0, +1]; (n_2, m_2) [0, +1]; (n_3, m_3) [0, 0]; \\
 (n_4, m_4) &= [0, +1]; (n_5, m_5) [0, +1]; (n_6, m_6) [0, 0]; \\
 (n_7, m_7) &= [0, +1]; (n_8, m_8) [0, +1]; (n_9, m_9) [0, 0]; \\
 Fork_1 &: \{+1, +1, +1\}; Fork_2 : \{+1, +1, +1\}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 12}$$

This notation implies that we have chosen, without loss of generality, the upper border of all the strips to be straight, with all upper turns equal to 0. This has certain advantages, as we will see below, but this does not limit the strip shape, because these are different ways to notate the same strip geometry. An alternative choice of turns would only have implied the use of different orientations for the middle and last strip fragments, but this would have complicated the addition of strips.

From the above definition, the resulting indices for the tube formed between the first and second strips are formulated as follows:

$$(n_4, m_4) + O^0(n_5, m_5) + O^0(n_6, m_6) + O^1(R(n_1, m_1) + O^1(n_2, m_2) + O^1(n_3, m_3)) \quad (\text{Eq. 13})$$

which has a similar expression for the remaining tubes, and includes the reversing operator R because the (n_1, m_1) , (n_2, m_2) , (n_3, m_3) strips appear contrarily to the direction these were defined originally. Inversions complicate the procedure, hampering the implementation of the algorithm into a computer software, and therefore, a new addition strategy will be introduced in this work so that the algorithm can be incorporated into the CoNTub software.

2.3 Programming details

After the development of the algorithms described in this work, these have been incorporated into a software application written in the Java2 programming language. The here-described algorithms have been implemented in the existing CoNTub program, so the capability to generate three-nanotube junctions is incorporated in the current version, CoNTub 2.0.

The JAVA 2 SDK Standard Edition 1.6.15, from Sun Microsystems³² is an object-oriented programming language for which the main characteristics are its platform independence and ability to run in any Internet browser as an applet. An applet is a

program which is downloaded from a HTML page and executed in the browser, provided that the browser supports the Java Virtual Machine (JVM). This also allows updating, so that all users can work with the latest version of this software. The CoNTub program²² has been tested for a variety of browsers and operating systems, including MS-Explorer 6.0 and Mozilla Firefox 3.07.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Once the generic strip structure of an arbitrary 3TJ is correctly notated via the description of strips and forks, we have the required tools to find the relation between the relative position of heptagons and the indices of the emerging tubes. However, the general three-tube problem has to be divided into more basic ones first. We have to consider that there is a high variety of shapes for 3TJ, comprising a diversity of diameters and subtended angles, and therefore, a preliminary classification has to be found.

3.1 Shapes of 3TJ

As stated previously, Chernozatonskii classified the junctions with D_{3h} symmetry only. However, the vast majority of 3TJ does not fit in this group. The general case would present three tubes of different radii and forming angles not necessarily equal to 120° . One possible way to bound the problem would be with the help of the strip definition. We will employ the relation between the number of heptagons present in each branch of the strip structure and the curvature induced by the heptagons in the areas between two vicinal nanotubes.

Given the effect of the insertion of a heptagon into a graphite plane, it can be understood that the added effect of several heptagons increases the curvature (negative Gaussian curvature) in the proximities. In a tubular branched structure the negative

Gaussian curvature is placed in between each pair of tubes, and the more curved the surface is, a more acute the angle is formed between the tubes. Therefore, given the limited number of heptagons in a three-tube structure, if a heptagon is displaced from one area to other, the increased curvature in one place will reduce the curvature in the other, so that all the angles between the tubes are coupled.

Hence, taking advantage of the fact that the strip notation for a 3TJ refers to the rings placed between the tubes, and given that each strip contains the number of heptagons in each area, we propose to note generally the typology of a particular junction formed only with heptagons and hexagons with the number of heptagons present on each branch of the strip substructure, $(o:p:q)$ with the numbers arranged in an ascending order. Evidently, the sum of these numbers will always be 6.

Following the possible combinations of heptagons in each branch, a classification of the possible 3TJ together with their typical shapes is represented in Figure 10.

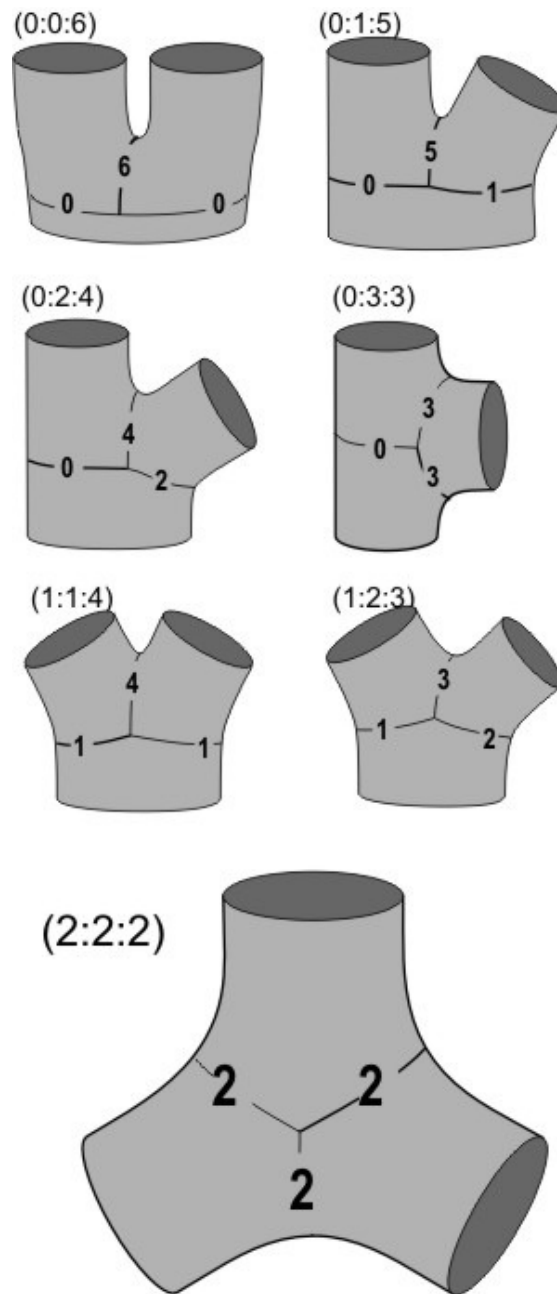


Figure 10: Classification of three-tube junctions, 3TJ, in seven types based on the location of defects.

Here, we can see that the (2:2:2) form the typical Y-shaped junction, the (0:3:3) correspond to the "T" junctions, or that the (0:2:4) acquire a shape similar to a branch in a tree. Also, (0:0:6) junctions are those with a pant-like shape, structures that participate in the zipper mechanism for nanotube welding processes.³³ The remaining types, i.e.

(1:2:3), (0:1:5), (1:1:4), lie as intermediate shapes between the ones referred to. This classification in seven types of 3TJ, according to the location of the six heptagons, constitutes a systematic method to explore all the possible geometries. Note that structure e in Figure 1 does not fit any of the above seven types because it requires the use of pentagons.

However, we need to state clearly that, because a single 3TJ can be described following different (although equivalent) strip structures, this classification is only a convenient way of relating geometry to the strips defined, and is not a strict classification. This is because we may switch the particular order of heptagons in a strip structure in such a way that the number of heptagons in the branches is augmented or reduced artificially. However, forcing the presence of an abnormal number of heptagons in a branch generally results in an inconvenient and problematic strip structure, and should be avoided.

3.2 Symmetric three-nanotube junction construction procedure:

Therefore, the main subject of study of this work is the relation between the heptagons' positions and the nanotube indices for (2:2:2) junctions which, in addition, are formed by three identical strip branches and lead to a C_3 junction made of three identical nanotubes. The construction of such a structure from a given strip structure, regardless of whether the strips are identical or not, is a straightforward process because it consists only of adding hexagonal rings until the tubes are formed (if the strip structure is well defined and allows it). However, the problem we wish to discuss here is the procedure to ascertain where the heptagons should go when the intent is to join three nanotubes of same indices. In principle, there are multiple possibilities because of the

5. Resultados y discusión

excess of variables relative to the number of equations,⁷ although some mathematical solutions are not viable. In the currently discussed geometry, the viability is determined by the possible defect superposition or strip cross-over, and therefore a proper methodology designed to reach geometrically viable solutions needs to be developed, beyond the set of Eqs. 12 and 13.

First, we need to adapt the strips noted in Eq. 12 to the particular case of a C_3 symmetric geometry. Only then can we perform the additions required, but, because we know that not every mathematical solution will lead to a feasible junction, we have to keep control of the dimensions and orientation of the participating strips, so it can later be guessed whether or not the proposed solution is viable.

3.3 Problem of reversing strips

As anticipated, the additions necessary to yield a pair of nanotube indices require that we first add a strip in the same direction as it was defined, and then the other, with reverse orientation. This process, as noted in the methodology section, implies a change of the origin, orientation, and even the type of defect associated with each strip, an operation that obscures the strip addition. For 3TJs, a possible solution can be found in decomposing the three parts of each strip into five, by separating the heptagons from their former strips (see Figure 11). As a result, we now have three strips formed only with hexagons, and two (1,0) [0,1] strips which are the isolated heptagons. The advantage is that the three new strips are invertible, meaning that both the direct and the reversed indices of the strip are the same, and only turns have to be applied to these indices. This constitutes a direct relation with the original indices, so that the information about the original strip size and orientation is not lost in the addition process.

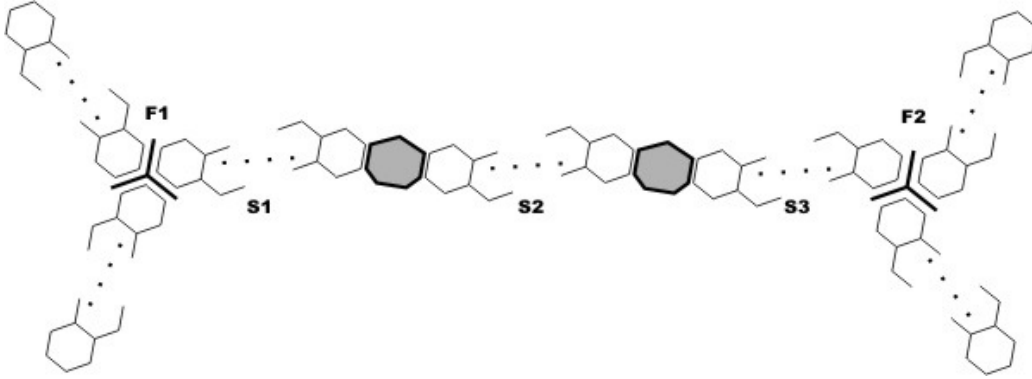


Figure 11: **Figure 11:** Dividing a strip from a (2:2:2) junction into five components, three of which are reversible fragments.

With regard to the heptagons, we have two single-ring units, that in all cases have size (1,0) and turns of [0,1]. After this, the strip substructure notation becomes:

$$\begin{aligned}
 & \text{Strip} : (n_1, m_1)[0,0] : (1,0)[0,1] : (n_2, m_2)[0,0] : (1,0)[0,1] : (n_3, m_3)[0,0] \\
 & \text{Strip} : (n_1, m_1)[0,0] : (1,0)[0,1] : (n_2, m_2)[0,0] : (1,0)[0,1] : (n_3, m_3)[0,0] \\
 & \text{Strip} : (n_1, m_1)[0,0] : (1,0)[0,1] : (n_2, m_2)[0,0] : (1,0)[0,1] : (n_3, m_3)[0,0] \quad (\text{Eq. 14}) \\
 & F1 : \text{atom-centered} : \{+1, +1, +1\} \\
 & F2 : \text{atom-centered} : \{+1, +1, +1\}
 \end{aligned}$$

where we should stress that the (n_i, m_i) indices used from now on refer only to the invertible strips composed only of hexagons. These carry the information about defect separation, and will be used for the construction of the final structure.

3.4 Addition of all elements

Once the strip is decomposed as indicated, to calculate the indices of the nanotubes emerging from the symmetric 3TJ, we need to add the upper border of the strip to the lower border of the following strip (in this case, the symmetric image of the first one), as depicted in the Figure 12. This schematically represents the 12 units that have to be concatenated: two forks, six reversible strips, and four heptagons. Because of the

5. Resultados y discusión

projection on the plane, the representation of the strips, which should be straight, appear curved in order to allow the concatenation of all the elements. Therefore, the long, parallel curved lines represent the translation of the orientation reference along them. For clarity, the vector set located next to F1 is the orientation reference for the entire sum and therefore the reference by which the emerging nanotube indices are defined. As stated, the addition of the second strip must be done in reverse (last half of the gray arrow). Now we see that, because the hexagons are grouped into reversible strips, the only part that has to be inverted are the heptagons. For these, we may notice that after the inversion, the heptagons have changed their origin, although they still preserve their (1,0) size, because they are connected to the previous strip by the marked arrows, which maintain the same size and are oriented as in the preceding strip. However, there is a change in the turn induced by the heptagons. Before inversion, the lower turn was 1, while now it is -1. Thus, according to the path chosen the turns encountered are 0,0,1,-1,-1 and 1, the sum of which yields zero, and therefore the structure that emerges from this path is a tube but not a cone nor a plane.

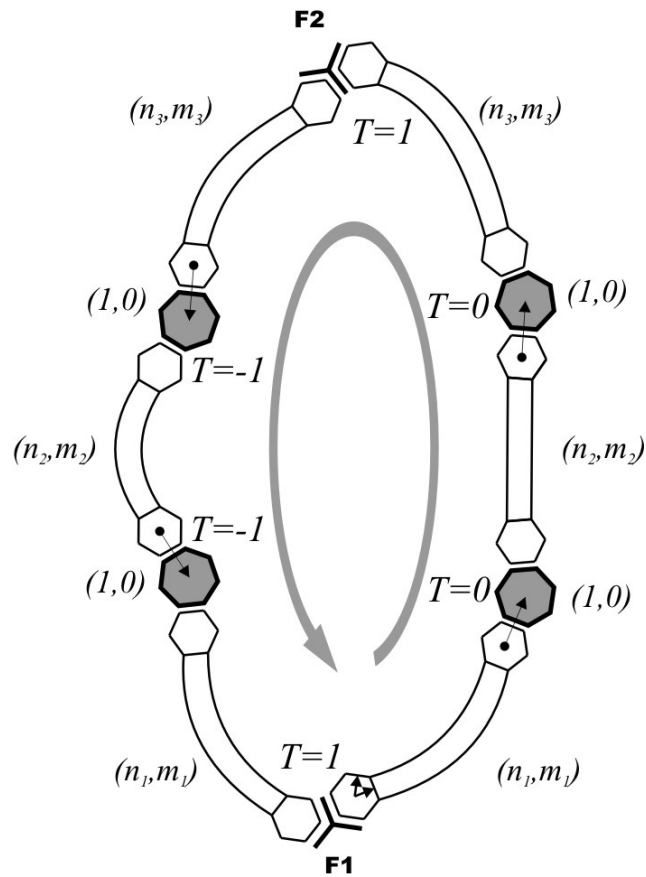


Figure 12: **Figure 12:** Straight addition of upper border of the first strip and reverse addition of the lower border of the second strip, yielding one of the three tubes of the junction.

Therefore, the addition of the first five elements, given that there is no turn until we reach F2, is merely the sum of indices of these five. After F2, a strip and the following heptagon are turned 1, and the next turn (-1) cancels the previous one, so that (n_2, m_2) and the next heptagon appear in the same orientation as the original reference. Finally, after the last heptagon, another -1 turn affects the last reversible strip.

5. Resultados y discusión

In short, Eq. 15 puts together all the contributions to the emerging tube, indicating the contributions of the heptagons in bold. Note that only the third heptagon has a contribution different from (1,0)

$$\begin{aligned}
 &(-m_3, n_3 + m_3) \quad (n_3 + m_3) \\
 &(0,1) \quad (1,0) \\
 &\mathbf{(n_2, m_2)} \quad \mathbf{(n_2, m_2)} \quad (\text{Eq. 15}) \\
 &(1,0) \quad (1,0) \\
 &\mathbf{(n_1 + m_1, -n_1)} \quad \mathbf{(n_1, m_1)}
 \end{aligned}$$

Finally, we have achieved a simple way of adding all strips to give the indices, which is a sum that can be decomposed in several parts, three of them related to the three units comprised in the strip used.

3.5 Reversing the problem:

Once we have clearly defined the strip structure that leads to a generic three-tube structure, and the way of calculating the indices of the emerging tubes from a determined strip structure, we are ready to reverse the problem to find the possible strip structures that lead to a junction made of three identical tubes of indices (N, M) , bearing in mind the implementation of a construction algorithm. From Eq. 15, we may see that the final indices (N, M) are decomposed in four parts, one for each section of the strip (S1, S2 and S3), and one of fixed value.

The latter is a fixed contribution that corresponds to presence of the heptagons, which is unavoidable. In the aforementioned case, where both forks are of the atom-centered type, the sum of all heptagon contributions is (3,1). However, we will see later that this vector can take different values, depending on whether one or both of the forks are ring-centered. This vector is called as the initialization vector, or v_i .

Given that the final indices of the emerging tubes are nothing more than the sum of the aforementioned four contributions, it is useful to check the characteristics of all of these. Those relative to S1 and S3 correspond to the sum of a vector of particular indices (n,m) and its image turned 60 or -60° . It is easy to see that the points of the hexagonal network that can be reached in this way (first straight-then turned 60°) belong to a subset of the hexagonal network, showing a distinct periodicity marked by its own vector set. The points belonging to this subset satisfy the relation $n-m=3i$, being i an arbitrary integer. We call the vectors that fit this category A-type vectors (see Figure 13). Similarly, the second contribution, being the twice the indices of the strip fragment S2, form a different subset of points of the graphitic network. The points belonging to this later subset are those which present even indices, $n=2i; m=2j$ and also have their own periodicity and vector basis set. We refer to these vectors as B-type ones.

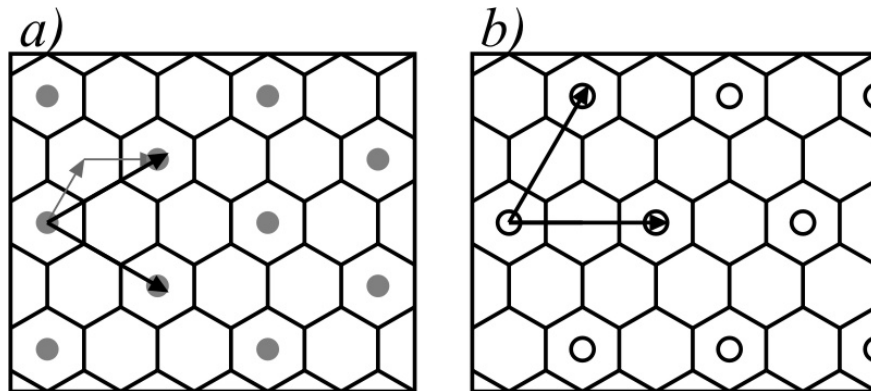


Figure 13: Points connected to the origin through a) A-type and b) B-type vectors form different subsets of the graphitic crystalline network, having their own vector basis sets.

Therefore, we say that the final indices (N,M) are the result of adding v_i and the contributions resulting from strip fragments S1, S2 and S3, contributions which have to belong to A, B, and A vector types, respectively. Because of these requirements, not every decomposition of the (N,M) indices in four parts lead to an adequate strip structure. All contributions have to fit into the corresponding group and the total sum,

5. Resultados y discusión

including the initialization vector v_i , has to match the final indices (N,M) too. The combination of all conditions makes the finding of a possible solution non-evident, so that we have to develop an approach to find how the strips have to be adequately arranged.

Figure 14 shows graphically the procedure of finding all the possible solutions that match the conditions described above.

Given that the possible solution is not unique, we chose to start from a prototypical situation in which heptagons are equally separated along each strip. This is probably not a valid solution, but this initial conformation is then modified to fulfill the conditions imposed above. From that first condition, the other possible solutions can be found in a sequence, because, in principle, the mathematical solutions are infinite.

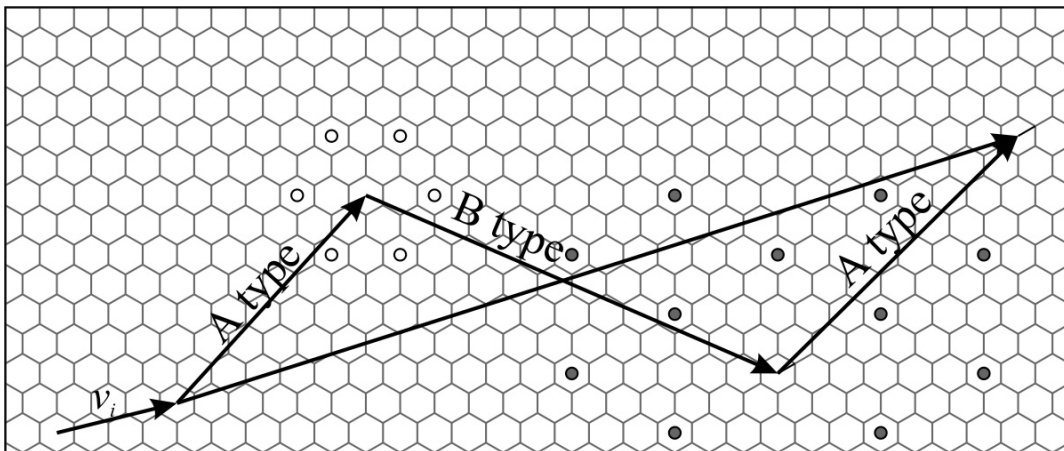


Figure 14: **Figure 14:** Addition of components yielding to a particular pair of indices: classification of A and B types of paths.

This addition can be seen graphically in Figure 14. The four contributions leading to indices (N,M) are separated by the intermediate points 1 to 4. After the initial vector, the first contribution has to be of the A-type, so that point 2 can be placed only in the white

dots. Once point 2 is fixed, the possible positions for point 3 are limited by two conditions: the path from 2 to 3 has to be of the B-type, while the vector from 3 to 4 has to be of the A-type again. However, we can see that, given a possible solution for point 3, we can find other possible positions. Any displacement from point 3 (marked with gray arrows), has to fulfill two conditions in order to be also a valid point: The displacement vector from 3 has to be of the B-Type, and the return vector towards 3 also has to be of A-type. This results in a third network, marked with gray points in Figure 14, for which the basis set is formed by vectors with indices (4,-2) and (2,2) just twice the A-type vector basis set.

In this way, all possible junctions can be explored as they are the result of the combinations of point 2 in the white dots, and point 3 in the gray dots. However, although this is a systematic approach, some of this combination could lead to problematic or impossible solutions, such as overlapping of points 2 and 3, or the placement of 3 before 2, which would lead to crossing strip units. Consequently, it is necessary to determine which combination best suits the automatic construction; this requires a scoring method to assist the computer algorithm, a matter that will be described below.

3.6 Other types of forks: effect of including one or two Ring-centered forks

The previous procedure was valid for a structure containing two atom-centered forks, but we know that C_3 -symmetric junctions can also be made with one or two ring-centered forks, similar to those classified in the work of Chernozatonskii.²⁶ However, because here we have no symmetry plane perpendicular to the C_3 axis, we may even have the mixed case in which one atom-centered fork is in the front, and a ring-centered

5. Resultados y discusión

one in the back, both being placed about the C_3 axis. These different options could serve in the case that the number of geometries able to join the tubes is limited due to the absence of suitable intermediate points depicted in Figure 14. If connected tubes are very narrow, it is possible that a proper combination of intermediate points would not be viable, but if the shape of forks is slightly varied, new options may appear. Note that the procedure described below is useful only for C_3 -symmetric junctions; for other junctions with lower symmetry, an atom-centered fork can always be found.

We have seen that, for the previous operations based in a strip substructure made with two atom-centered forks, a fixed vector (4,0) appeared as the contribution arising from the four heptagons. Instead of repeating the above-described operations, it is more illustrative to find how the process is modified, so this fixed vector has an altered value depending on the types of fork used. Because of the possible presence of an extra ring at each fork, an additional contribution is expected, as happened for each heptagon.

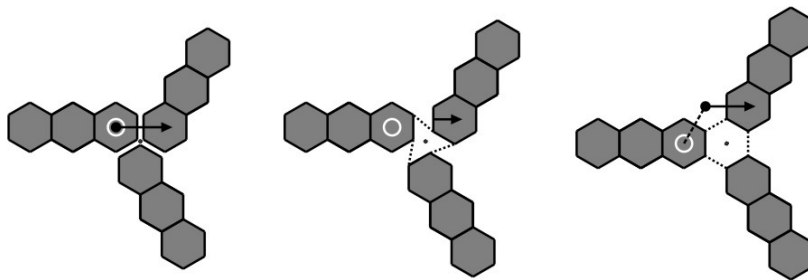


Figure 15: Figure 15. **Transforming a atom-centered fork into two kinds of ring-centered forks.**

As depicted in Figure 15, starting from an atom-centered fork, we can transform it to get a ring-centered fork, by opening a space and displacing the joined strips. We may notice that in this movement there is no orientation change between strips, and only a shift appears between the strips, marked by the displacement between the white circle and the black dot. Although there are various possibilities of performing this transformation (e.g. displacing the strips clockwise or counterclockwise) this does not

imply the appearance of different geometries. This would merely lead to the same geometry, but with different notation. However, the particular option chosen has to be clearly established, and the shape of the ring-centered fork has to match that used in the construction of the 3TJ, in order to obtain the correct indices for each tube.

Hence, with the particular displacement of Figure 15, if the operation is made in the first fork F1 (the one next to the first strip unit) we may see that the gap open in between is a (0,1) path, with respect to the orientation reference of the first strip unit, the chosen one for referring to the indices of the matched tube.

Because we have two forks, this operation can be performed also in the second one, so various possibilities appear. In principle, the second fork could present a turn with respect to the initial reference set, but, because of the particular choice of upper turns for the heptagons, the only turn is the one induced by F2 itself. If we perform the same operation in F2 as in F1, there is an equivalent (0,1) to be added, but as it is referred to the reference system of the (n_3, m_3) image that is *after* F2, the fork contribution is the result of applying once the turn operator O , being $O(0,1)=(-1,1)$.

Thus, given the different possibilities, the initialization vector v_i turn induced by the fork in the second part of the equation is the following:

- (3,1) if both forks are of an atom-centered type
- (3,2) if only the first fork is of a ring-centered type
- (2,2) if only the second fork is of a ring-centered type.
- (2,3) if both forks are of ring-centered type.

This gives an extra degree of variability for the Eq. 15, and enables more possibilities in the case of very narrow tubes.

$$(N, M) = v_i + (n_1, m_1) + O_1(n_1, m_1) + 2(n_2, m_2) + (n_3, m_3) + O_{-1}(n_3, m_3) \quad (\text{Eq. 16})$$

3.7 Spatial Placement of strips yielding a 3TJ

Given the mathematical solutions found, it was highly convenient to incorporate the entire procedure into a computer application, which allows an easy generation of any geometry possible. Also, given the importance of constructing these geometries for their later analysis or modeling, we incorporated these capabilities to the CoNTub software, in a new release, so that all construction algorithms available can be accessed in a single application. In this section, the geometrical procedure yielding a general (2:2:2) 3TJ will be described, and practical details concerning the construction will be addressed. The procedure is valid for any (2:2:2), not only for C_3 junctions, although here is applied only for symmetric junctions. The process consists of locating all elements of the strip substructure (forks and strip fragments) and the completion of the structure with hexagonal rings. Now, neither the strip structure nor the added hexagons are projected in the plane, and the surface acquires the negative Gaussian curvature required. Although the resulting geometry will be far from a full optimization, the shape proposed grants adequate connectivity of the carbon atoms, favoring a later optimization step with any Molecular Mechanics or Quantum Chemistry methods.

3.8 Subdivision in graphitic polygons:

The way to automate the construction of 3TJs is to place not only the strip substructure, but also the hexagons that surround them, and constitute the tubular sections. The method will consist of dissecting the junction into planar fragments, in a process similar to the tailoring of fabrics. Given that the heptagons are the source of negative curvature, the cut has to be made necessarily through these points. As we already have a proper method to translate the referencing system through the strip substructure (upper and lower), the edges of the graphitic fragments will be perfectly

determined, and can be ordered and aligned, as seen in Figure 16. For the reproduction of the nanotube, we chose to have a set of fragments for each tube participating in the junction, composed of as many sections as there are strip units in the path (see the arrows in Figure 9). Thus, given a (2:2:2) strip substructure, each tube will be composed of six quadrangular fragments, as indicated in the Figure 16, because the tube is encircled by two strip branches composed of three substrips each.

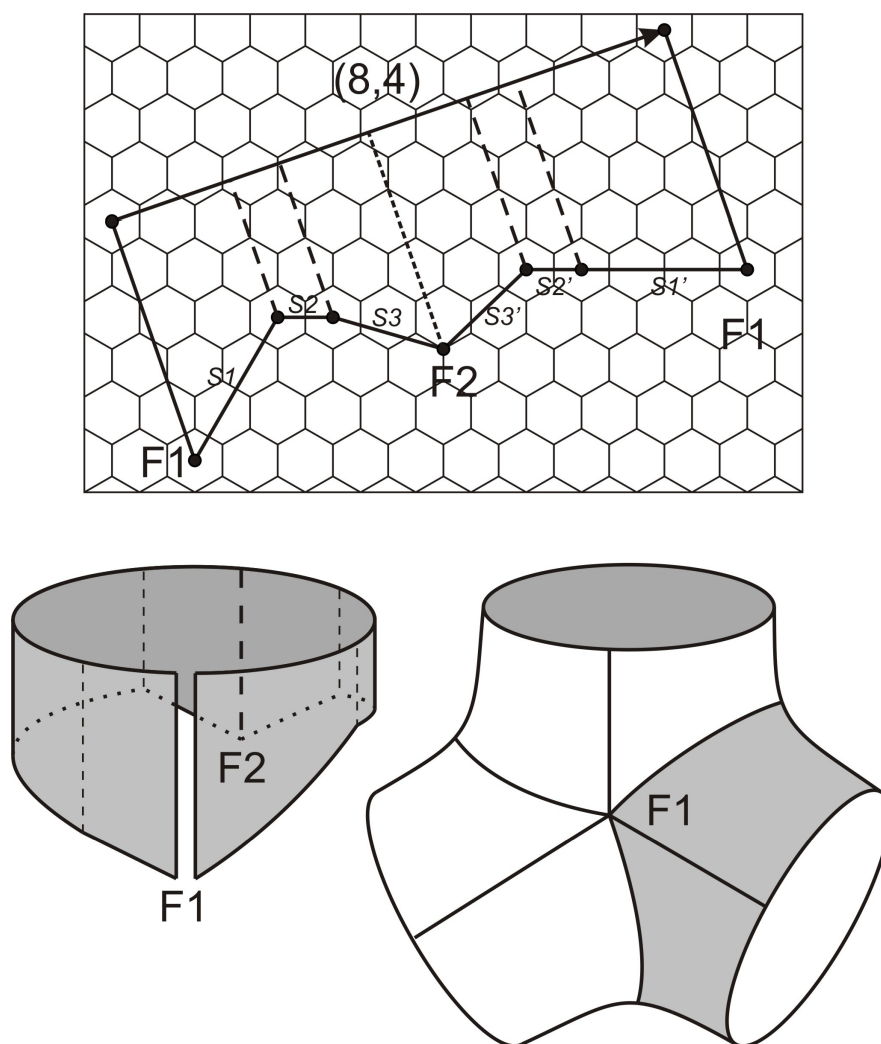


Figure 16. Decomposition of a tube in quadrangular fragments, two for each strip fragment, corresponding to the upper and the lower contribution of the strip.

3.9 Placement of marking points:

The most important requirement that these planar sections have to meet is that the sides in contact with the strip match the contribution of the corresponding strip fragment, translated to the original reference system. This is needed because the addition of all six sections yields the indices of the desired nanotube. The other sides can be freely chosen, although the right side of any section has to match the left side of the next one (dashed lines in Figure 16), so these graphitic fragments can be joined together. In the current version of the software presented, we use the same left and right borders for all the graphitic sections, in particular, in the direction perpendicular to the resulting nanotube chiral vector. However, although this option is adequate for the construction of symmetric 3TJ, in highly curved situations a different option could be useful.

Therefore, the process consists of plotting polygonal fragments of graphene sheets, according to the strips found by Eq. 16. However, because strips are curved in space, and the angles formed between strips are not well defined (because of defects presence), there is no trivial place where these points should be located. Nevertheless, an initial approach may yield to a plausible approximation suitable for a further optimization that would remove any geometric distortions.

If the graphitic sections depicted in Figure 16 are rolled up to form a cylinder, we will find that the border is an irregular shape that would not match with the borders of the vicinal cylinders. However, this rolling is the option that minimizes strain in each individual tube. If the three tubes rolled this way are joined, the contact borders have to adapt to each other, generating strain on the structure. Therefore, given that both F1 and F2 forks are the only points in common for the three tubes joined, these are used as the

common welding points for all the rolled tubes. However, as the tube borders do not match geometrically, although the borders to be joined have similar indices and can be sewed ring by ring. However, a valid and intuitive option for the geometric placement is to translate each pair of equivalent points to the middle of both. This results in a local deformation of the graphitic sections that are being welded, constituting the main strain origin in the constructed geometry, but, as stated above, preserves the graphitic connectivity and is a suitable initial geometric approach.

3.10 Scoring system for evaluating the construction viability of the proposed structures

Given the geometrical construction procedure described above, it is clear that the software cannot render a geometry if certain parameters are not fulfilled. One of these causes is the retraction of defects, which is an effect by which the strip does not advance directly from one fork to the other, but at a certain point the strip goes partially backwards. The algorithm used in this work assumes that, from one fork to the other, the strips appear one after each other, so that, if the search procedure returns a possible solution in which a heptagon is not placed after its predecessor, the tailoring of the graphitic may fail. This needs to be detected before the software tries to construct the junction.

In addition, the current implementation of CoNTub has a limitation relative to the width of each graphitic section included. If any of these sections is narrower than the standard C-C bond length, it is possible for the resulting connectivity of the structure to be incorrect, and therefore automatic construction is not recommended, although the

5. Resultados y discusión

strip structure calculated is still valid and can be used to generate the geometry manually.

To inform the user about the viability of the structure that is about to be generated, we propose here a basic scoring system that would inform both the user and the construction procedure as to whether the geometric arrangement is viable or not. This may serve as advice for the user when choosing the desired geometry.

For each strip unit, we define a parameter that takes different values according to the size of the welded graphitic sections and the angles formed between each strip with the chiral vector of the resulting nanotube. In particular, we define the width condition as an integer value that takes zero value when the projection of the corresponding strip over the resulting value (see Figure 16) is negative or lower than the standard d_{C-C} value, and 1 elsewhere. In addition, the tailoring of the structure is more feasible as the angle subtended by each strip over the final Chiral vector is lower. Therefore, we added a cosine contribution that penalizes the strip structures in which heptagons are placed like teeth in a saw, with heavy changes of direction something that would hamper the geometric construction of the junction.

$$\omega_i = \begin{cases} 0 & \alpha_i > U_i ; \alpha_i < L_i \\ \frac{U_i - \alpha_i}{\delta} & U_i > \alpha_i > U_i + \Delta \\ \frac{\alpha_i - L_i}{\delta} & L_i + \Delta < \alpha_i < L_i \\ 1 & \alpha_i < U_i + \Delta ; \alpha_i > L_i + \Delta \end{cases} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\omega_2 = \frac{1 + \cos(\alpha_2)}{2}$$

$$SCORE = \omega_1 \omega_2 \omega_3 \quad (\text{Eq. 18})$$

The score is bounded between 0 and 1, the maximum values corresponding to structures in which the heptagons are linearly oriented between the two forks, these

being the less strained geometries. However, if the score is zero, it means that the proposed solution does not fulfill the established requirements for an adequate heptagon placement, and another option needs to be chosen. This procedure is easily generalizable for a non-symmetric structure, and would serve also for other 3TJs.

3.11 Constructing C3-symmetric 3TJs with CoNTub

Following the philosophy of previous versions of CoNTub, the user has only to introduce the indices of the desired tube and let the software construct the structure. In an initial step, after choosing the desired type of structure, the user is prompted for the indices and length of the three identical nanotubes.

Afterwards, the software returns the possibilities found, together with the distances between defects, an estimation of the pyramidalization angle between nanotubes and the viability score (see Figure 17). The user then chooses an option, which is returned to the software for construction and completion.

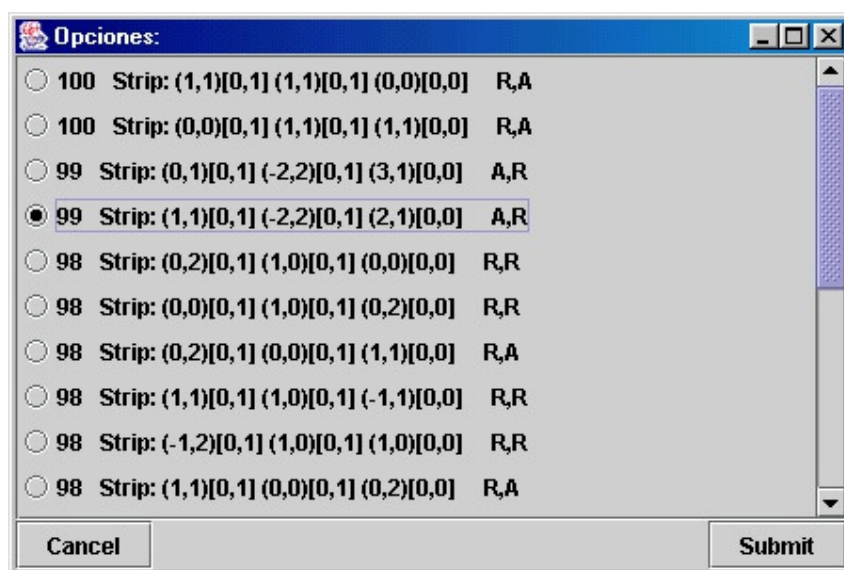


Figure 17: Options presented to the user and their viability score.

5. Resultados y discusión

At this stage, the structure is displayed in 3D (see Figure 18), and coordinates can be downloaded both in raw (XYZ) and ProteinDataBank (PDB) format that includes the connectivity data.

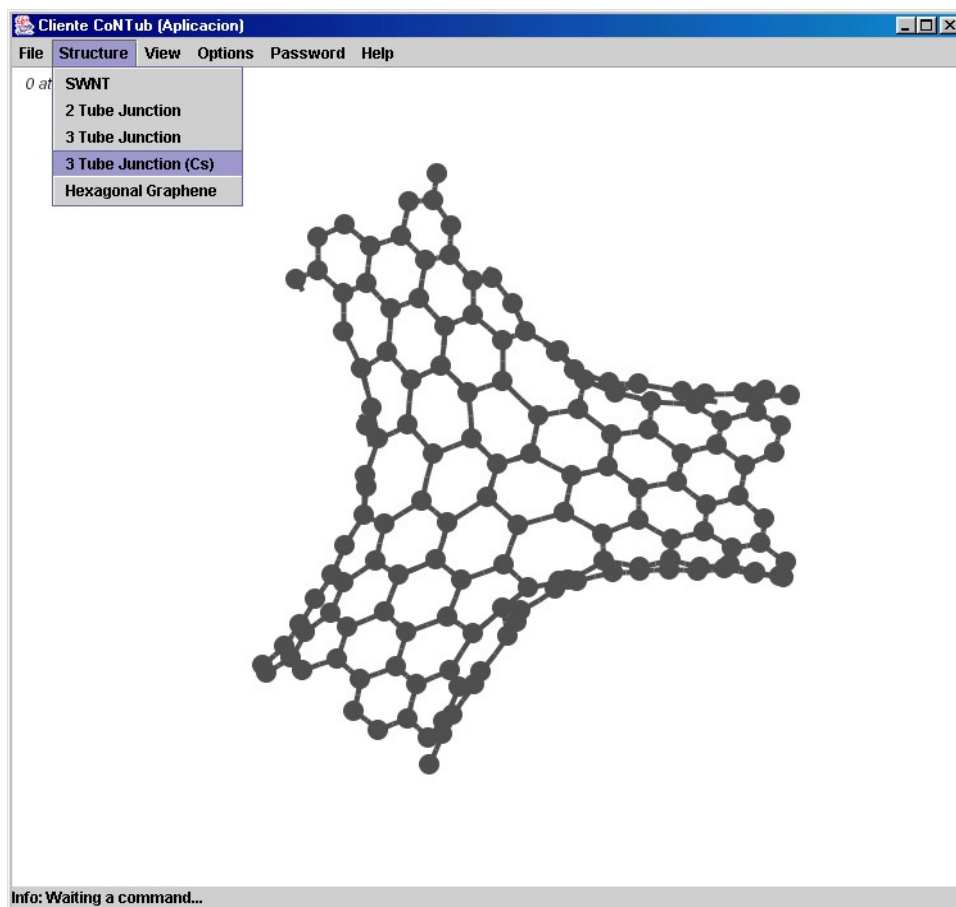


Figure 18: Geometry resulting from the user option.

ACKNOWLEDGMENT. This work has been financed by the "*Ministerio de Educación y Ciencia*" (CTQ2007-65112). S.M. thanks *Ministerio de Educación y Ciencia* for his contract. Mr. David Nesbitt revised the English manuscript.

REFERENCES.

1. Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991** 354, 56-58.
2. Ebbesen, T. W. Carbon Nanotubes. *Phys. Today* **1996**, 49, 26-32.
3. Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus G.; Eklund, R.C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* Academic Press: San Diego **1996**
4. Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, A. New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1579-1581.
5. Molina, J.M.; Savinsky, S.S.; Khokhriakov, N.V. A Tight-Binding Model for Calculations of Structures and Properties of Graphitic Nanotubes. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4652-4656.
6. Martín-Martínez, F.J.; Melchor, S.; Dobado, J.A. Clar-Kekulé Structuring in Armchair Carbon Nanotubes. *Organic Lett.* **2008**, 10, 1991-1994.
7. Melchor, S.; Khokhriakov, N.V.; Savinskii, S.S. Geometry of Multi-Tube Carbon Clusters and Electronic Transmission in Nanotube Contacts. *Mol. Eng.* **1999**, 8, 315-344.
8. Chico, L.; Benedict, L.X.; Louie, S.G.; Cohen, M.L. Quantum Conductance of Carbon Nanotubes with Defects. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 2600-2606.
9. Collins, P.G.; Zettl, A.; Bando, H.; Thess, A.; Smalley, R.E. Nanotube Nanodevice. *Science* **1997**, 278, 100-102.
10. Yao, Z.; Postma, H.W.C.; Balents, L.; Dekker, C. Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature* **1999**, 402, 273-276.

5. Resultados y discusión

11. Xu, H. Nanotubes The logical choice for electronics? *Nature Materials* **2005**, *4*, 649-650.
12. Tans, S.J.; Verschueren, A.R.M.; Dekker, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* **1998**, *393*, 49-52.
13. Roschier, L.; Penttila, J.; Martin, M.; Hakonen, P.; Paalanen, M.; Tapper, U.; Kauppinen, E.I.; Journet, C.; Bernier, P. Single-electron transistor made of multiwalled carbon nanotube using scanning probe manipulation. *App. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 728-730.
14. Biró, L.P.; Horváth, Z.E.; Márk, G.I.; Osváth, Z.; Koós, A.A.; Benito, A.M.; Maser, W.; Lambin, P. Carbon nanotube Y junctions: growth and properties. *Diam. Relat. Mater.* **2004**, *13*, 241-249.
15. Biró, L. P.; Ehlichb, R.; Osvátha, Z.; Koósa, A.; Horvátha, Z. E.; Gyulaia, J.; Nagyc, J. B. From straight carbon nanotubes to Y-branched and coiled carbon nanotubes *Diam. Relat Materials* **2002**, *11*, 1081-1085.
16. Daraio, C.; Jin, S.; Rao, A. M.; Bandaru, P. R. Novel electrical switching behavior and logic in carbon nanotube Y-junctions. *Nature Materials* **2005**, *4*, 663-666
17. Li, J.; Papadopoulos, C.; Xu J. Growing Y-junction carbon nanotubes. *Nature* **1999**, *402*, 253-254.
18. Satishkumar, B. C.; Thomas, P. J.; Govindraj, A.; Rao, C. N. R. *App. Phys. Lett* **2000** *77* 2530

19. Kim, D. H.;, Huang, J.; Shin, H. K.; Roy, S.; Choi, W. Transport phenomena and conduction mechanism of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) at Y- and crossed-junctions *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2821-2825
20. Treboux, G.; Lapstun, P.; Silverbrook, K. An Intrinsic Carbon Nanotube Heterojunction Diode. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1871-1875.
21. Romo-Herrera, J.M.; Terrones, M.; Meunier, V Guiding Electrical Current in Nanotube Circuits Using Structural Defects: A Step Forward in Nanoelectronics. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2585-2591x.
22. Melchor, S.; Dobado, J.A. CoNTub: an Algorithm for Connecting two Arbitrary Carbon Nanotubes. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 1639-1646.
23. CoNTub v1.0 program is free accessible at <http://www.ugr.es/local/gmdm/contub.htm>
24. Lisenkov, S.V.; Ponomareva, I.V.; Chernozatonskii, L.A. Basic Configuration of a Single-Wall Carbon Nanotube Y Junction of D3h Symmetry: Structure and Classification *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 1577-1582.
25. Chernozatonskii, L.A.; Lisenkov, S.V. Classification of Three - Terminal Nanotube Junctions *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures* **2004**, *12*, 105-109.
26. Chernozatonskii, L.A. Three-terminal junctions of carbon nanotubes: synthesis, structures, properties and applications *J. Nanoparticle Res.* **2003**, *5*, 473-484.

5. Resultados y discusión

27. Pérez-Garrido, A.; Urbina, A. Metal–semiconductor heterojunctions in T-shaped carbon nanotubes. *Carbon* **2002**, *40*, 1227-1230.
28. Egger, R.; Trauzettel, B.; Chen, S.; Siano, F. Transport theory of carbon nanotube Y junctions. *New J. Phys.* **2003**, *5*, 117.1–117.14.
29. Menon, M.; Srivastava, D. Carbon nanotube T junctions: nanoscale metal-semiconductor-metal contact devices. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 4453-4456.
30. Gothard, N.; Daraio, C.; Gaillard, H.; Zidan, R.; Jin, S.; Rao, A.M. Controlled Growth of Y-Junction Nanotubes Using Ti-Doped Vapor Catalyst. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 213-217.
31. Infinite tubular structures are said to be of genus 1, although the genus is defined properly only for finite polyhedra, and refers to the number of holes shown in the polyhedron's surface
32. Sun Microsystems, <http://java.sun.com>.
33. Yoon, M.; Han, S.; Kim, G.; Lee, S.; Berber, S.; Osawa, E.; Ihm, J.; Terrones, M.; Banhart, F.; Charlier, J.-C.; Grobert, N.; Terrones, H.; Ajayan, P.M.; Tománek, D.; The zipper mechanism of nanotube fusion: Theory and Experiment, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 075504.



6 CONCLUSIONES /CONCLUSIONS

Como consecuencia de los resultados expuestos en la presente memoria se puede concluir que:

1. Para describir en detalle la estructura geométrica y electrónica de los nanotubos de carbono son necesarios modelos finitos que consideren los efectos de borde y el confinamiento electrónico.
2. El nivel de teoría B3LYP/STO-3G es una aproximación suficiente, y computacionalmente abordable, para sacar conclusiones sobre la geometría y la distribución electrónica en los nanotubos de carbono, dentro de una descripción a través de modelos finitos.
3. Los nanotubos de carbono no presentan geometrías homogéneas, sino que muestran patrones periódicos apreciables en las variaciones de las distancias de enlace C-C. Estos patrones se ordenan de acuerdo a estructuras de Clar y Kekulé, y presentan una fuerte variación con la quiralidad y la longitud del nanotubo. Los efectos de borde, el confinamiento electrónico en una estructura finita y la presencia de defectos, son los principales factores que generan esta no uniformidad geométrica. Además, la presencia de un ordenamiento basado en patrones de Clar y/o Kekulé supone una mayor estabilidad energética respecto a aquellas geometrías con una mayor uniformidad geométrica.
4. Existe una correspondencia directa entre los patrones geométricos hallados y los patrones de aromaticidad estudiados mediante NICS.
5. Se postula el uso de modelos de condiciones periódicas con una celda unidad extendida (aquella que describa la periodicidad hallada en los cálculos sobre fragmentos finitos) como el siguiente paso hacia una correcta modelización de los nanotubos de carbono.
6. Se ha desarrollado una nomenclatura para describir de manera unívoca la longitud de los nanotubos a través de dos índices u y v .
7. La presencia de un solo par de defectos (pentágono – heptágono) en heterouniones está favorecida con respecto a aquellas estructuras con un

6. Conclusiones

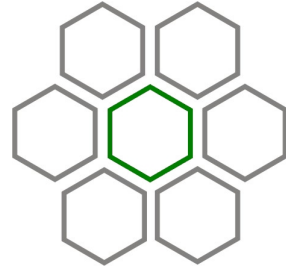
- mayor número de defectos. En caso de estructuras con más de un par de defectos, éstos aparecen generalmente lo más separados posible, en concordancia con la *Isolated Pentagon Rule* (IPR) descrita para fullerenos.
8. Se ha encontrado una estrecha correlación entre la energía de las heterouniones descritas, con distinto número de defectos, y los parámetros asociados a la deformación geométrica, a través de un parámetro global que considera las distintas deformaciones existentes.
 9. La interacción entre nanotubos de carbono y nanopartículas de platino, se basa principalmente en la existencia de una transferencia de carga del nanotubo a la nanopartícula, coherente con las diferentes funciones de trabajo de carbono y platino.
 10. Se ha contribuido al desarrollo de los algoritmos necesarios para la construcción automatizada de uniones simétricas de 3 nanotubos y a su implementación en el programa CoNTub v2.0. Además, se ha contribuido a desarrollar el programa TubeAnalyzer para el análisis geométrico de estructuras gráficas.

According to the results already presented, it can be concluded:

1. Finite models, considering edge effects and electronic confinement, are needed to describe in detail the geometry and electronic structure of carbon nanotubes.
2. Within a finite-model description of nanotubes, B3LYP/STO-3G level of theory is presented as a proper approximation, and computationally affordable, to obtain conclusions good enough about geometry and electronic arrangement of carbon nanotubes.
3. Carbon nanotubes are not geometrically homogeneous, but they present periodic bond alternation patterns along the structure. Such patterns are related to Clar or Kekulé-like arrangements, and they are strongly connected to the chirality and nanotube length. Edge effects, electronic confinement, and presence of defects are the main factors to generate this non-uniformity. Furthermore, nanotubes with Clar and/or Kekulé arrangements are found to present higher energetic stability related to those with a uniform structure.
4. A direct correspondence exists between geometry patterns and aromaticity NICS patterns.
5. It is suggested the use of periodic boundary conditions with extended unit cell (that one which include the patterns already found by finite model calculations), as a new step into a better modelling of carbon nanotubes.
6. It is develop a new nomenclature to describe with no confusion the length of carbon nanotubes using two indices u and v .
7. It is found that structures with only one pair of defects (pentagon - heptagon) are more stable that those with more than one pair. Nevertheless, when more than one pair of defects are presented, they appear as more separate as possible in the most of the cases, which is in accordance with the *Isolated Pentagon Rule* (IPR) already describe for fullerenes.

6. Conclusiones

8. A close correlation between energy and geometry deformation has been found in all cases for the heterojunctions studied, using a global parameter that includes all the different geometry deformations.
9. The platinum nanoparticles – carbon nanotubes attachment is based mainly in a charge transfer from the nanotube to the nanoparticle, which is in accordance with the different work function values for these materials.
10. It has been contribute to the development of the algorithms needed to construct symmetric 3-nanotube junctions, and the implementation of these algorithms in CoNTub software. Even more, it has been develop the TubeAnalyzer software, a computational tool to analyze the geometry of graphitic structures.



7 ANEXOS

7.1 EXTENDED ABSTRACT

7.1.1 Introduction

The arising of striking properties when manipulating materials in the nanometer range has allowed the development of a new technology, the so-called nanotechnology.

There are plenty of advances that contribute to the development of such nanotechnology, but two of them are worthy to be remarked, the *Scanning Tunneling Microscope*, STM, and the discovery of fullerenes. STM discovery led to the development of the *Atomic Force Microscope* (AFM), the most powerful tool to manipulate materials in the nanometer range. Additionally, the discovery of fullerenes boosted the research in carbon materials, leading to the discovery of carbon nanotubes in 1991. These carbon materials, by themselves or attached to other nanostructures, have contributed to the development of this nanotechnology whose limits are certainly unknown.

In any case, the possible applications of these nano-architectures depend on our ability to design and combine the several nanostructures already synthesized. This way, even additional new properties may arise, through the modifying of electronic confinement, surface/volume ratio, or electronic configurations. For these reasons the combination of systems like nanotubes and nanoparticles has been investigated, because remarkable synergetic effects could emerge.

Despite the potential applications of these nanocomposite materials, several fundamental questions, about basic factors that rule the attachment, remain unclear.

Concerning nanotubes, almost 20 years after their discovery, they still present more potential than real applications, and we still need to know more about their properties and nature. Meanwhile, the nanotube research will keep on developing more controlled synthetic methods, more resolved observations and more precise design.

Although current experimental techniques do not allow resolving bond length differences lower than 0.01 Å, such small differences could have important

implications in both reactivity and electronic structure. At this point, the Theoretical and Computational Chemistry plays a fundamental role, because computational calculations allow to “observe” or “measure”, those things that experimental techniques do not reach yet. Hence, Molecular modelling provides a higher precision on the determination of these magnitudes at the atomic scale, and it helps to guide the design of nanoscale devices.

Regarding bond distances between carbon atoms in graphitic systems, it is commonly assumed that all C–C bonds are almost the same, as occur in graphite, and consequently exists a complete equivalence between all atom positions. Nevertheless, we may wonder if all C–C bonds are really the same type. Indeed, this is one of the fundamental questions that justify the present work.

Nanotubes are extremely long molecular structures. They may be long but unavoidable finite, and therefore they always present a border. Do the borders influence the internal structure of the nanotube? Do they have a limited effect? If that were the case, what is the range of edge effects? And the most important question, do these effects have any important consequences in the geometry and electronic structure of nanotubes?

The aim of the present work is answering some of these questions, by means of the current computational techniques, knowing if carbon nanotubes are uniform structures or not, and determining the extent of its implications.

7.1.1.1 Structure

A carbon nanotube consists of a graphene sheet wrapped into a cylinder with a nanometer-scale diameter. Its structure is unequivocally defined by a *chiral vector* $\mathbf{C} = i \cdot \mathbf{a}_1 + j \cdot \mathbf{a}_2$, where $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ are the lattice vectors of the graphene sheet, and (i, j) are a pair of integers called the carbon nanotube indices. This vector links the two equivalent carbon positions matched together after the cylinder formation. Depending on their chirality, closely related to the specific indices (i, j) , carbon nanotubes are classified as *zig-zag* ($j = 0$), *armchair* ($i = j$) and *chiral* types ($i \neq j \neq 0$). The importance of the values of the indices arises from the fact that carbon nanotubes may behave as metallic or semiconductors depending on their chirality.

Geometrically, carbon nanotubes are extremely long, with diameter/length ratio of about 1:1000 and even 1:28000000. Due to these proportions, they are generally considered to be monodimensional crystals, and are usually modelled accordingly by periodic boundary conditions (PBC) calculations. These models have provided an enormous amount of information, offering an understanding of their main properties. Hence, if carbon nanotubes are considered infinite, their C-C bonds can be only distinguished by their relative orientation with respect to the nanotube's longitudinal axis. Actually, this differentiation arises from a symmetry break in the graphite sheet after rolling it into a cylinder, which, for the higher-symmetry *armchair* and *zig-zag* nanotubes, turns out to discriminate only two different bonds. Tight-binding calculations reveal how the two different C–C bond lengths are arranged in the *armchair* and *zig-zag* infinite nanotubes. *Zig-zag* nanotubes are characterized by trans-polyethylene chains encircling the nanotube, connected through shorter C-C bonds, while in *armchair* CNTs the trans-polyethylene chains run along their tubular structure, bonded through longer bonds.

Nevertheless, some *ab initio* and DFT studies applied to CNT fragments have pointed out some differences between infinite and finite models, as we discuss in this thesis.

7.1.1.2 Defects

A topological defect that occurs in a nanotube, not only induces a deformation in the nanotube, but also creates a structural alteration, which generally results in the appearance of a nanotube with different indices close to the defective region. The changes may cause not only a variation in the tube width but even in chirality of the following nanotube, depending on the orientation of the defects. As a result, the geometry of the whole structure, which is governed by a single defect pair, could be described as being composed by two different nanotubes joined together, and therefore it is called heterojunction. These carbon nanotube heterojunctions have been demonstrated to behave as diodes.

Topologically, in a hexagonal graphitic network, two types of topological defects (pentagons and heptagons) may appear, each of them inducing disclinations of different types. While pentagons generate positive Gaussian curvature surfaces,

heptagons cause negative curvature, the latter being characterized by an opposed curvature in two perpendicular directions at a certain point of the surface. In both cases, it is known that their insertion in a graphitic plane disturbs the electronic properties of the network. Given the positive curvature induced by pentagons, they are widely present on any closed surface structure, like fullerenes, for which Euler's theorem states that 12 of these are needed to completely close their surface. In addition, the *isolated pentagon rule* (IPR) states that the most stable structures (for neutral fullerenes) are those where the pentagons do not share any edge and appear maximally separated. Indeed, any structure with fused pentagons undergoes increased local strain and it is said to violate the IPR, although there have been reports of some IPR-violating structures. Given that nanotube heterojunctions are also constituted by non-hexagonal rings, we may wonder whether carbon nanotubes also obey a similar rule.

In the case of carbon nanotubes, according also to Euler's theorem, we cannot have either one pentagon or a heptagon alone, but rather the number of pentagons and heptagons must be equilibrated, in order to retain the tubular shape of the structure. Since a pentagon and a heptagon introduce opposite 60° disclinations at the surface, their contrary effects cancel each other, leaving a single dislocation into the cylindrical shape, producing a certain geometric distortion. The amount of dislocation introduced by a heptagon-pentagon pair defect depends on the distance between them, as do the indices of tubes forming the heterojunction. Thus, the final global deformation in the structure depends on the relative positions of the pentagon and heptagon rings in the hexagonal lattice, and therefore, defect placement is crucial as it determines both the energy stability of the structure and its structural characteristics.

7.1.1.3 Aromaticity

Benzene is the archetype of aromaticity, and it is the reference system for all studies regarding this phenomenon. In Lewis bond theory terms, aromaticity is viewed as a conjugation of an alternating sequence of single and double bonds, yielding the same C–C bond for the whole ring, presenting electronic and geometric parameters in

between of the values of single and double bonds, and therefore, the aromatic C-C bond can be seen as an average of single and double ones.

However, aromaticity is more than a resonating mixture of two bond types. As a result of the conjugation, additional effects that appear are the enhanced energetic stability, which can be quantified with Aromatic Stabilization Energy (ASE), and an additional magnetic shielding in areas inside the aromatic ring, shielding measurable with the Nuclear Independent Chemical Shifts (NICS). Therefore, the step from drawing a Kekulé configuration in a benzene-like ring, with three double bonds, towards drawing a circle inside the ring, denoting an electronic sextet (Clar sextet) has energetic and magnetic implications. In general, aromaticity is a kind of electronic arrangement that stabilizes the whole system, achieved by moving part of the electronic charge from the inter-nuclear regions towards the centre of the ring. Hence, we may affirm that Clar sextet presence enhances the stability of a particular system, so it is a key factor for both the electronic and geometric configuration of any system capable of holding a Clar sextet.

For single-ring systems, aromaticity concept is quite clear, but as soon as we have two or more rings fused, as in naphthalene, the situation becomes more complicated. For example, in naphthalene we may draw four Kekulé configurations, and two Clar configurations, but it is not possible to draw two Clar sextets, as there are not enough electrons to form two sextets, and even more, the meaning of a bond shared by two vicinal aromatic rings might be confusing. As a result, aromaticity in naphthalene is not as remarkable as in benzene. If we continue adding more and more hexagonal rings to the system, we will increase the size of the system, together with the number of possible Kekulé and Clar configurations, as happens with nanotubes. Thus, the study of Clar configurations in systems like nanotubes, is a difficult task, and it is actually one of the aims of these Thesis.

7.1.2 Objectives

This work deals with the study of an adequate molecular modelling of carbon nanotubes in order to get an insight into the basic knowledge of these striking structures. Thus, a detailed structural characterization, the interaction with other

nanostructures, and the construction of complex structures based on nanotubes, are carried out.

Concerning the detailed description of the nanotube geometry, several questions arise. The commonly assumed equal C–C bond distances along the structure, the edge effects, the relation between geometry and electronic distribution, the aromaticity, and indirectly other chemical properties, are some of the key points to be considered.

Consequently, the objectives of the present work could be summarized as follows:

1. To set an optimal level of theory, within DFT methodology, that allows a computationally-affordable modelling of carbon nanotubes.
2. To analyze edge effects, finiteness, electronic arrangement, and presence of defects, as main factors in the generation of different C–C bond distances along the geometry of carbon nanotubes.
3. To study the relation between electronic structure and geometry in carbon nanotubes, by means of theoretical aromaticity-related parameters as NICS.
4. To determine the relative stability of the different possible heterojunctions depending on the number of defects, and to find out the relation between geometry deformations and energetic stability.
5. To ascertain if Carbon nanotubes follow the *Isolated Pentagon Rule* (IPR), as fullerenes do.
6. Studying the interaction between nanotubes and metallic nanoparticles to determine the basics of the attachment, and to clarify the bond nature between these two systems.
7. To contribute to the development of the algorithms needed to construct symmetric 3-nanotube junctions, and to collaborate in the implementation of these algorithms in a computational tool that allow the easy construction of such structures.

7.1.3 Conclusions

According to the results already presented, it can be concluded:

11. Finite models, considering edge effects and electronic confinement, are needed to describe in detail the geometry and electronic structure of carbon nanotubes.
12. Within a finite-model description of nanotubes, B3LYP/STO-3G level of theory is presented as a proper approximation, and computationally affordable, to obtain conclusions good enough about geometry and electronic arrangement of carbon nanotubes.
13. Carbon nanotubes are not geometrically homogeneous, but they present periodic bond alternation patterns along the structure. Such patterns are related to Clar or Kekulé-like arrangements, and they are strongly connected to the chirality and nanotube length. Edge effects, electronic confinement, and presence of defects are the main factors to generate this non-uniformity. Furthermore, nanotubes with Clar and/or Kekulé arrangements are found to present higher energetic stability related to those with a uniform structure.
14. A direct correspondence exists between geometry patterns and aromaticity NICS patterns.
15. It is suggested the use of periodic boundary conditions with extended unit cell (that one which include the patterns already found by finite model calculations), as a new step into a better modelling of carbon nanotubes.
16. It is develop a new nomenclature to describe with no confusion the length of carbon nanotubes using two indices u and v .
17. It is found that structures with only one pair of defects (pentagon - heptagon) are more stable that those with more than one pair. Nevertheless, when more than one pair of defects are presented, they appear as more separate as possible in the most of the cases, which is in accordance with the *Isolated Pentagon Rule* (IPR) already describe for fullerenes.

18. A close correlation between energy and geometry deformation has been found in all cases for the heterojunctions studied, using a global parameter that includes all the different geometry deformations.
19. The platinum nanoparticles – carbon nanotubes attachment is based mainly in a charge transfer from the nanotube to the nanoparticle, which is in accordance with the different work function values for these materials.
20. It has been contribute to the development of the algorithms needed to construct symmetric 3-nanotube junctions, and the implementation of these algorithms in CoNTub software. Even more, it has been develop the TubeAnalyzer software, a computational tool to analyze the geometry of graphitic structures.

HEXAGONS FOR DOODLING

