

# Universidad Nacional del Litoral

Tesis presentada como parte de los requisitos de la  
Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de  
Doctor en Física

## **Cambios en las propiedades electrónicas y magnéticas de materiales a base de carbono: Nanotubos y Grafeno**

**Carlos Mario Ruiz Tobón**

Director: Dr. Sergio Dalosto

Co-Directora: Dra. Silvia Tinte

Grupo de Modelado Computacional de Nanomateriales

Instituto de Física del Litoral

Santa Fe, Argentina

Junio 2014



*A mi familia, profesores y amigos.*



---

# Agradecimientos

---

Quiero expresar el más profundo agradecimiento a todos aquellos que directa, o indirectamente, hicieron posible que realizara este logro:

Especialmente a mi director Sergio Dalosto por su paciencia, diligencia y disponibilidad para orientarme en todo el transcurso del doctorado y a mi codirectora Silvia Tinte que siempre me ayudó cuando la necesitaba.

Estaré siempre agradecido con la Señora Graciela Lucca (GACHI) y todo el personal administrativo de la FBCB. Me ayudaron más de lo que sus funciones les exigían. Siempre con amabilidad y eficiencia.

Al Comité Académico del Doctorado en Física de la FBCB, dirigido por la Dra Edith C. Goldberg.

A mis compañeros de oficina Marcelo de Greef, Betzabeth Morero, Alejandro Ontiveros, María Eugenia Retamar, Marina Flores, Cecilia Gómez, Gustavo Belletti, Helena Ramírez y Rocío Vicentín. Con quienes compartí semanas enteras estos cuatro años. De ellos aprendí todo lo que pude sobre la cultura, modo de vida y costumbres argentinas.

A toda mi familia en Colombia. Especialmente a mi Madre, mi hermano Jhon Jairo y mi prima Mónica. No pude compartir con ellos muchos momentos felices. También a Catalina Martellini por todo su apoyo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), a la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, a la Facultad de Ingeniería Química, al Instituto de Física del Litoral (IFIS) y a la Universidad Nacional del Litoral.

A las fuentes de financiamiento: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FonCyT) PICT- 2007-317 que financió mi Beca de posgrado tipo I, CONICET que financió mi Beca de posgrado tipo II, PICT-PRH-195 y PICT-PRH-99, CAI+D-UNL-2013.



---

## Resumen

---

Los materiales a base de carbono como el grafeno y los nanotubos de carbono han despertado un gran interés en la comunidad científica y tecnológica por sus características físicas y químicas únicas, p.e. conductividad eléctrica y térmica extremadamente alta, resistencia mecánica superior a la mayoría de los materiales conocidos, reactividad química, o simplemente como base en nanomateriales funcionalizados para obtener cualidades específicas. Desde un punto de vista teórico estas propiedades pueden modelarse con métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) aunque a un nivel de teoría que incluya adecuadamente las interacciones, en particular, la interacción electrón-electrón.

En este trabajo se estudió (i) como el campo eléctrico producido por moléculas de agua cambia las propiedades electrónicas y magnéticas de nanotubos de carbono cortos (CNT-LF). Específicamente analizamos los cambios en el gap electrónico HOMO-LUMO, la posibilidad de llevar el CNT-LF de semiconductor a semimetálico, la densidad de espín, la polarización electrónica y magnética. También, (ii) se estudió en estos CNT-LF la posibilidad de cambiar el estado fundamental antiferromagnético (AFM) a un estado ferromagnético (FM) mediante distorsiones estructurales buscando nanomagnetismo. Esto se realizó para un CNT de 0.56 nm de diámetro y longitudes de hasta  $\sim 3.3$  nm. En estos estudios usamos métodos de primeros principios en el formalismo de DFT combinados con campos de fuerza clásicos conocido como QM/MM y complementado con simulaciones de Dinámica Molecular clásica.

Además, (iii) estudiamos el transporte de moléculas de agua a través de nanocanales, con dimensiones de 0.6 a 1.5 nm de ancho, construidos con fragmentos de grafeno (NCG). Se analizaron la difusión, permeación y como son las interacciones entre las moléculas de agua y los fragmentos de grafeno. Para eso se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular clásica.

Los resultados del trabajo (i) son la predicción de que el gap electrónico HOMO-LUMO de un CNT-LF embebido en una caja de moléculas de agua, que es degenerado en vacío, se rompe y fluctúa siguiendo las fluctuaciones de esas moléculas. Examinamos en detalle como es el campo eléctrico producido por las moléculas de agua confinadas en el interior del CNT y las no confinadas. Las moléculas confinadas producen un campo eléctrico que apunta principalmente en la dirección del eje axial y presenta una baja dispersión, mientras que el campo eléctrico de las aguas no confinadas toma orientaciones aleatorias y fluctúa en forma importante. El máximo campo eléctrico producido por las moléculas de agua es de  $1.7 \pm 0.2$  V/nm. En (ii) buscando predecir un cambio del estado fundamental AFM a uno FM, distorsionamos radialmente, estiramos y torsionamos el CNT-LF, y encontramos que la diferencia de energía entre los estados FM y AFM ( $\Delta E$ ) decrece desde  $1 k_B T$  sin distorsión radial a  $0.01 k_B T$  para una distorsión radial del 14%. Mientras que para un estiramiento axial y de torsión, al principio  $\Delta E$  decrece y luego superado el 7% de distorsión  $\Delta E$  vuelve a crecer. Esto indica que al menos

mediante distorsión radial podría ser posible observar ferromagnetismo a temperaturas tan bajas como 20 K. Esperamos que estos resultados puedan tener relevancia cuando los nanotubos de carbono sean empleados en dispositivos nanotecnológicos, donde las moléculas del solvente presentes y los cambios en las propiedades electrónicas son de importancia. Además, tengan relevancia para la teoría básica de nanomagnetismo basado en carbono.

Para los nanocanales NCG usando simulaciones de Dinámica Molecular clásica con un potencial de Van der Waals para describir la interacción entre las moléculas de agua y los fragmentos de grafeno, encontramos que la difusión de moléculas de agua dentro del canal es a través de un potencial que presenta máximos y mínimos alternados. De esa forma la difusión de las aguas dentro del nanocanal tiene un carácter pulsado. A medida que el ancho del NCG aumenta, la difusión se va pareciendo más a la observada para agua en volumen. Estos resultados son comparables a la difusión y permeación observada en CNT y contribuyen al entendimiento de fenómenos básicos de transporte de agua en nanocanales y son de importancia en dispositivos usados, por ejemplo, para desalinizar agua.



---

# Abstract

---

The carbon-based materials such as graphene and carbon nanotubes have attracted great interest in the scientific and technological community for their unique chemical and physical features, e.g. extremely high electrical and thermal conductivity well above most of the known materials, chemical reactivity, mechanical strength or simply as base for functionalized nanomaterials with specific qualities. From a theoretical point of view, these properties can be modeled with the Density Functional Theory (DFT) but including a well treatment of the electron-electron interaction.

In this work, we study (i) how the electric field produced by water molecules changes the electronic and magnetic properties of finite-sized carbon nanotubes (CNT-LF). Specifically we analyze the changes in the electronic HOMO-LUMO gap and the possibility to change the electronic ground state of CNT-LF from semiconductor to semimetal, the spin density, electronic and magnetic polarization. (ii) it was also studied in these CNT-LF, the possibility to change the antiferromagnetic ground state (AFM) to a ferromagnetic state (FM) by introducing structural distortions looking for nanomagnetism. This was done for a CNT with diameter of 0.56 nm and lengths that go to  $\sim 3.3$  nm. We have performed first-principles calculations in the DFT formalism combined with classical force fields known as QM/MM, and supplemented by classical Molecular Dynamics simulations. Also, (iii) we study the transport of water molecules through nanochannels, with dimensions between 0.6 to 1.5 nm wide, built with fragments of graphene (NCG). We analyze diffusion, permeation and how the water-water and the water-graphene interaction is. For these studies we performe classical Molecular Dynamics.

The results of work (i) are the prediction that the HOMO-LUMO gap of CNT-LF embedded in a box of water molecules, which is degenerate in vacuum breaks and fluctuates following the fluctuation of these molecules. We analyze in detail how the electric field produced by the water molecules confined inside and unconfined outside of the CNT is. The confined water molecules produce an electric field pointing mainly in the axial direction and presents low dispersion, while the electric field produced by the unconfined water molecules takes random orientations and fluctuates significantly. The maximum electric field produced by the water molecules is  $1.7 \pm 0.2$  V/nm. Seeking (ii) to predict a change of the AFM ground state to a FM state, we applied radial, stretching and twisting distortions, and found that the energy difference between these states ( $\Delta E$ ) decreases from  $1 k_B T$  without radial distortion to  $0.01 k_B T$  with radial distortion of 14 %. Whereas for an axial and twisting distortion, initially  $\Delta E$  decreases and then after 7 % of distortion  $\Delta E$  grows. This indicates that at least with radial distortion might be possible to observe ferromagnetism at temperatures as low as 20 K. We hope that these results may have relevance when carbon nanotubes are used in nanotechnology

devices where solvent molecules are present and the changes in the electronic properties are of importance. In addition, they might be also relevant to the basic theory of carbon-based nanomagnetism.

---

# Objetivos

---

## Generales

- Estudiar los cambios en las propiedades electrónicas y magnéticas de nanotubos de carbono de dimensión finita embebidos en agua.
- Buscar la posibilidad de inducir cambios en el estado magnético de un nanotubo de carbono, aplicando deformaciones mecánicas.
- Analizar el transporte e interacción de moléculas de agua a través de nanocanales formados por fragmentos de grafeno.

## Específicos

- Que ocurre con el gap HOMO-LUMO al solvatar un nanotubo de carbono de dimensión finita en una caja de moléculas de agua.
- Como influyen las fluctuaciones del campo eléctrico producido por las moléculas de agua en las propiedades magnéticas y electrónicas del nanotubo de carbono.
- Como responde la densidad de espines a las fluctuaciones del campo eléctrico producido por las moléculas de agua.
- Como se ve afectada la polarización eléctrica y el momento dipolar inducido en el nanotubo por la influencia de las moléculas de agua.
- Como cambia la diferencia de energía entre el estado ferromagnético y el estado antiferromagnético de un nanotubo de carbono, cuando se aplican esfuerzos axiales, radiales y de torsión en su estructura.
- Investigar la posibilidad de obtener un nanotubo de carbono de longitud finita en estado ferromagnético.
- Investigar las propiedades de permeación y difusión de moléculas de agua cuando fluyen por nanocanales de grafeno con bordes zigzag y armchair.
- Como se afectan las propiedades de transporte de moléculas de agua al incrementar la dimensión de los canales, la densidad de agua y el tipo de borde.

---

# Publicaciones

---

En el transcurso de la presente tesis se publicó el artículo:

- Electronic and magnetic changes in a finite-sized single-walled zigzag carbon nanotube embedded in water  
*Journal of Physical Chemistry C* **117**, 633 (2013).  
Ruiz, C. M. and Dalosto, S. D.

# Contenido

Dedicatoria . . . . .	3
Agradecimientos . . . . .	5
Resumen . . . . .	7
Abstract . . . . .	9
Objetivos . . . . .	11
Publicaciones . . . . .	12
Tabla de contenidos . . . . .	15
<b>1 Grafeno y Nanotubos de Carbono</b>	<b>16</b>
1.1 Grafeno . . . . .	16
1.1.1 Estructura . . . . .	17
1.1.2 Propiedades electrónicas . . . . .	18
1.1.3 Propiedades mecánicas y termodinámicas . . . . .	20
1.2 Nanotubos de carbono . . . . .	21
1.2.1 Propiedades eléctricas . . . . .	21
1.2.2 Propiedades electrónicas . . . . .	22
1.2.3 Nanotubos de carbono de longitud finita . . . . .	24
<b>Bibliografía</b>	<b>28</b>
<b>2 Métodos Computacionales</b>	<b>31</b>
2.1 Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	31
2.2 El Teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	31
2.3 Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	33
2.4 Aproximaciones al Funcional de Intercambio y Correlación . . . . .	35
2.4.1 Aproximación de la Densidad Local . . . . .	36
2.4.2 Aproximación de Gradiente Generalizado . . . . .	37
2.4.3 Funcionales Híbridos y HSE . . . . .	39
2.5 Métodos Clásicos . . . . .	41
2.6 Dinámica Molecular . . . . .	43
2.7 QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) . . . . .	43
2.8 Orbitales de tipo gaussiano . . . . .	45
<b>Bibliografía</b>	<b>46</b>

<b>3 Cambios en las Propiedades Electrónicas y Magnéticas de Nanotubos de Carbono cortos embebidos en Agua</b>	<b>49</b>
3.1 Detalles computacionales . . . . .	50
3.2 Interacción entre una molécula de agua y un nanotubo de carbono . . . . .	52
3.3 Resultados de la Dinámica Molecular . . . . .	53
3.4 Análisis del momento dipolar generado por la moléculas de agua . . . . .	57
3.4.1 Efecto del campo eléctrico producido por las moléculas de agua en el Gap HOMO-LUMO . . . . .	59
3.4.2 Momento dipolar inducido y su relación con el gap HOMO-LUMO . . . . .	61
3.4.3 Fluctuaciones en la polarización de espín . . . . .	65
3.5 Conclusiones . . . . .	67
<b>Bibliografía</b>	<b>68</b>
<b>4 Estabilidad del estado fundamental AFM en el nanotubo CNT(7,0,L) ante deformaciones estructurales</b>	<b>73</b>
4.1 Resultados y discusión . . . . .	76
4.2 Interacción espín-espín . . . . .	78
4.3 Cambio en la energía $\Delta E$ para el caso de deformación radial . . . . .	82
4.4 Conclusiones . . . . .	87
<b>Bibliografía</b>	<b>88</b>
<b>5 Transporte de agua a través de Nanocanales de Grafeno</b>	<b>91</b>
5.1 Introducción . . . . .	91
5.2 Nanocanales estudiados . . . . .	91
5.3 Detalles computacionales . . . . .	93
5.4 Diferentes interacciones entre una molécula de agua y los fragmentos de grafeno	95
5.4.1 Interacciones electrostáticas y de van der Waals entre una molécula de agua y los fragmentos de grafeno para diferentes anchos de canal . . . . .	99
5.4.2 Energía potencial total entre una molécula de agua y los fragmentos de grafeno . . . . .	102
5.5 Resultados y discusión . . . . .	102
5.6 Análisis de la Dinámica Molecular cuando sólo consideramos interacción de van der Waals en los fragmentos . . . . .	104
5.6.1 Ocupación en los canales . . . . .	104
5.6.2 Eventos de permeación en función del ancho del nanocanal . . . . .	105
5.6.3 Enlaces por puentes de hidrógeno . . . . .	105
5.6.4 Enlaces por puentes de hidrógeno en la región donde el agua se encuentra en volumen . . . . .	109
5.6.5 Enlaces de hidrógeno en el interior del canal . . . . .	111
5.6.6 Orientación de las moléculas de agua en el interior del NCG . . . . .	113
5.7 Análisis de la Dinámica Molecular cuando consideramos las interacciones de van der Waals y Coulombiana en los fragmentos . . . . .	116

5.7.1	Efecto de la interacción electrostática entre las moléculas de agua y los fragmentos cargados . . . . .	116
5.7.2	Formación de defectos cuando los fragmentos tienen carga eléctrica . .	117
5.7.3	Eventos de permeación . . . . .	118
5.8	Conclusiones . . . . .	120

<b>Bibliografía</b>		<b>121</b>
Anexos . . . . .		124

# Capítulo 1

## Grafeno y Nanotubos de Carbono

### 1.1 Grafeno

El grafeno es una capa bidimensional de un solo átomo de espesor, formada por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal y unidos por medio de enlaces covalentes con una distancia de separación de  $\sim 1.42 \text{ \AA}$ , que semeja un panal de abeja (figura 1.1). Fue descubierto en el año 2004 por K.S Novoselov y A.K Geim usando el método de *exfoliación micromecánica*[1], el cual consistió en extraer la capa más externa del grafito (que es un apilamiento de capas de grafeno unidas por interacción de Van der Waals y separadas una distancia de  $\sim 3.35 \text{ \AA}$ ). En la figura 1.2 se muestra un fragmento de grafeno obtenido por esta técnica.

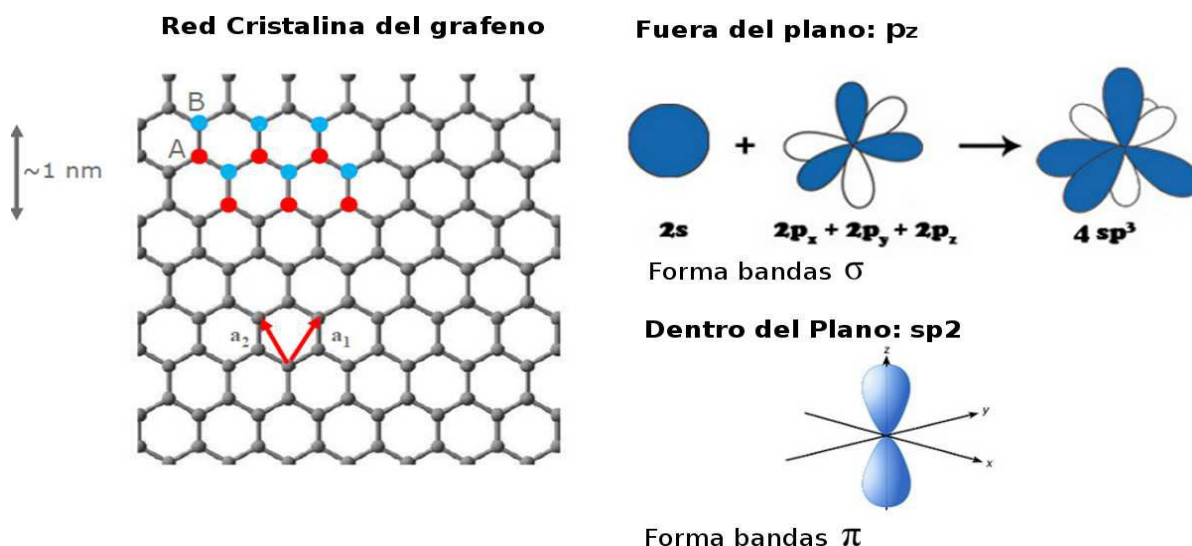


Figura 1.1: A la izquierda se muestra la estructura cristalina del grafeno con sus respectivos vectores de la celda unidad  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  (en rojo). El grafeno es una red bipartita con dos átomos (A y B) por celda unidad. Los orbitales s y p que forman las bandas  $\sigma$  y  $\pi$  se muestran a la derecha.

Como el átomo de carbono tiene una estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , en el grafeno el orbital



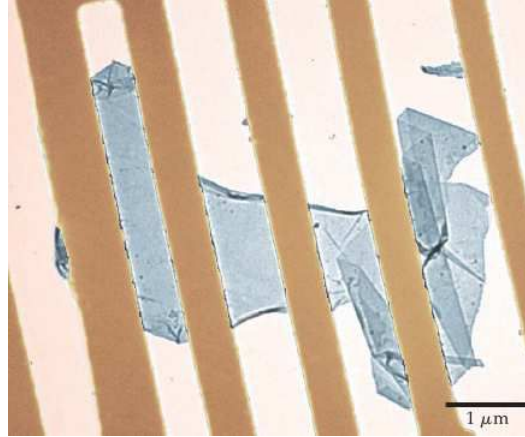


Figura 1.2: Muestra de grafeno adherida a una estructura de alambres de oro, visualizada utilizando la técnica de microscopía de transmisión electrónica. En gris se aprecia el grafeno y las cintas paralelas corresponden al oro. Imagen tomada de [2]

atómico 2s se mezcla con dos orbitales 2p, generando tres orbitales moleculares  $\sigma$ , dispuestos en forma trigonal con *hibridación*  $sp^2$ . El orbital pz da origen al orbital  $\pi$  que es perpendicular a los orbitales  $\sigma$ . El electrón que se encuentra en el orbital  $\pi$  está débilmente ligado y por lo tanto puede saltar entre orbitales  $\pi$  haciendo posible muchas de las propiedades electrónicas de baja energía para este sistema.

El grafeno también es la estructura básica con la cual se pueden construir otras formas moleculares de la familia del carbono (Figura 1.3). Por ejemplo, envolviéndolo esféricamente se puede obtener un fullereno, enrollándolo se puede construir un nanotubo y apilándolo se obtiene el grafito.

### 1.1.1 Estructura

El grafeno tiene una estructura hexagonal perteneciente al grupo espacial  $P6/mmm$  que se puede describir como una red triangular con una base de dos átomos de carbono por celda unidad (figura 1.4 izquierda), cuyos vectores están dados por

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad \text{y} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad (1.1)$$

donde  $a$  es la distancia entre átomos vecinos ( $\sim 1.42 \text{ \AA}$ [3]), haciendo que  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2.46 \text{ \AA}$ . Los correspondientes vectores de la red en el espacio recíproco están dados por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \text{y} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}), \quad (1.2)$$

como se pueden ver en la figura 1.4 (derecha).

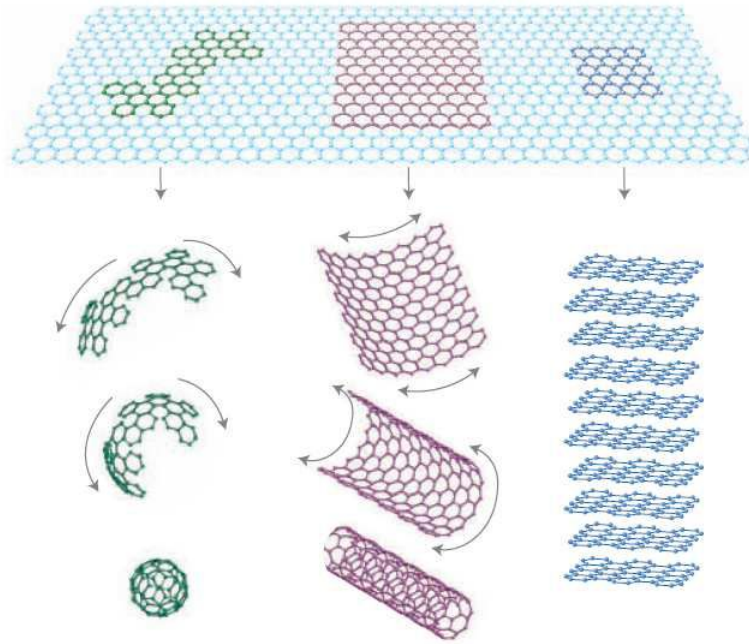


Figura 1.3: De izquierda a derecha: Fullerenos (C60), Nanotubos, Grafito. Figura tomada de la referencia [4]

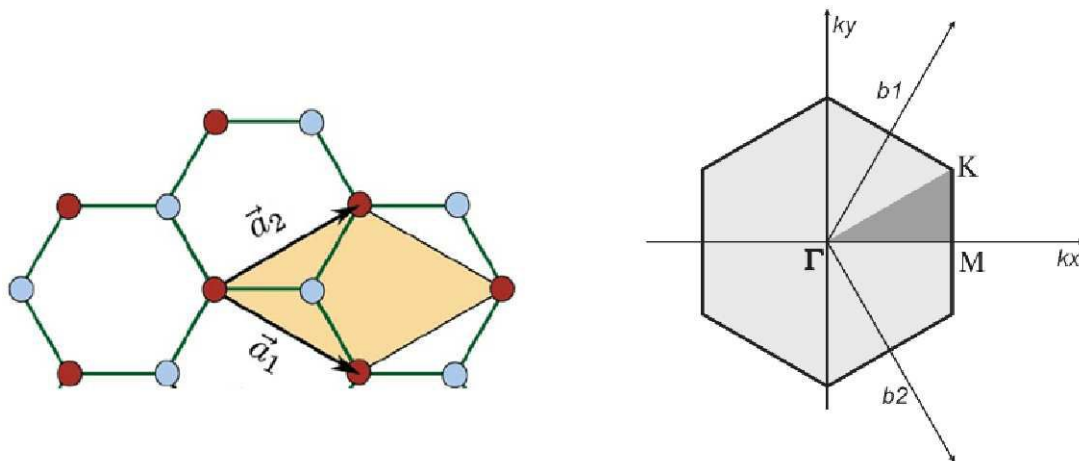


Figura 1.4: Vectores primitivos para la red del grafeno y su primera zona de Brillouin.

### 1.1.2 Propiedades electrónicas

Los electrones en el grafeno se comportan como partículas relativísticas sin masa en reposo (fermiones de Dirac) viajando a una velocidad de  $\sim 10^6$  m/s.[5] Estos electrones sólo son descritos correctamente si se considera la ecuación relativista de Dirac.[6]

En la figura 1.4 (derecha) se pueden apreciar los puntos de alta simetría (puntos de Dirac)  $\Gamma$ , M

y K, dados en coordenadas cartesianas como

$$\Gamma = (0, 0, 0), \quad K = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{1}{3} \right), \quad M = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{\sqrt{3}}{3}, 0 \right), \quad (1.3)$$

formando un triángulo que se utiliza para calcular la relación de dispersión de la energía.[7] Para describir las propiedades electrónicas del grafeno (y poder saber si es aislante, metal o semiconductor) es necesario estudiar tanto la estructura de bandas como su respectiva densidad de estados. Esto fue hecho por primera vez en 1947 por P. R. Wallace [8] usando el método de Tight Binding a primeros vecinos. Wallace obtuvo una expresión para las bandas de energía de la forma

$$E(\vec{K}) = E_p \pm V \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{3}{2}ak_x\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right)}, \quad (1.4)$$

que se muestran en la figura 1.5, donde  $E_p$  se ha redefinido llevando el origen de energías a 0 eV.

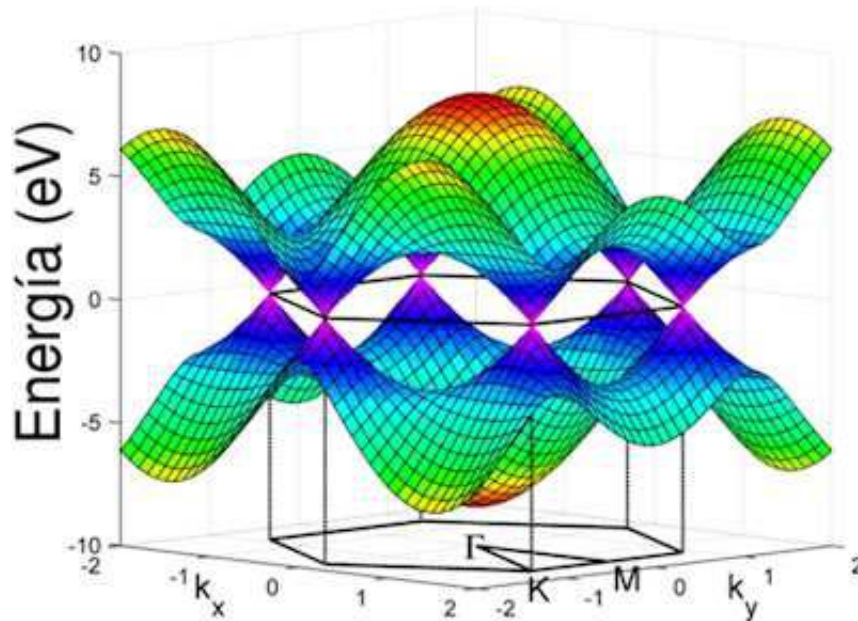


Figura 1.5: Estructura de bandas del grafeno en toda la primera zona de Brillouin. Imagen tomada de [9]

Como puede verse en la figura 1.5, las bandas de valencia y de conducción, representadas por las soluciones  $E(\vec{k}) < 0$  y  $E(\vec{k}) > 0$  respectivamente, se cruzan en seis puntos, correspondientes a las esquinas de la primera zona de Brillouin (puntos de alta simetría de Dirac).

Ahora, como cada átomo de carbono aporta un electrón del orbital 2p a las bandas, se tiene

que la banda de valencia estará totalmente llena, mientras que la de conducción estará vacía, haciendo que el nivel de Fermi esté exactamente al nivel de energía correspondiente al plano que contiene los puntos de Dirac.

Por otro lado, la densidad de estados para el grafeno está dada por[10]

$$\rho(E) = \frac{2A_c}{\pi} \frac{E}{v_F^2}, \quad (1.5)$$

donde  $A_c = 3\sqrt{3}a^2/2$  es el área de la celda unidad. Esta densidad de estados se muestra en la figura 1.6 donde se aprecia que el grafeno tiene un band gap igual a cero entre la banda de

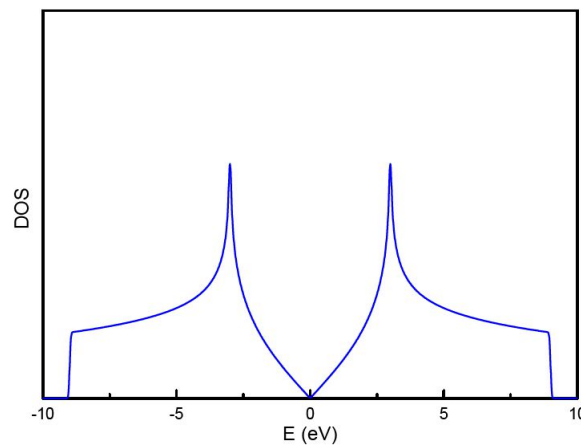


Figura 1.6: Densidad de estados para la estructura del grafeno.

valencia y la banda de conducción. Como tampoco se encuentra gap en la estructura de bandas (figura 1.5), se llega a la conclusión de que el grafeno es un material semiconductor sin gap, que posee una alta movilidad electrónica a temperatura ambiente que le permite transportar electrones 100 veces más rápido que el silicio.[11]

### 1.1.3 Propiedades mecánicas y termodinámicas

El grafeno es uno de los materiales más fuertes conocidos hasta el momento. Es unas 200 veces más resistente a la rotura que el acero. Se puede estirar hasta un 10% de su tamaño normal sin presentar deformaciones permanentes, mientras que en la mayoría de los sólidos el límite es del 3%. Esto se debe principalmente a la poca densidad de impurezas o defectos en su red cristalina.[12],

Su modulo de Young es de 1100 GPa, 5 veces más que el acero o el silicio. Por ser un material bidimensional, o sea, con un solo átomo de espesor, es bastante flexible a esfuerzos perpendiculares al plano. Esta propiedad también permite que pueda ser utilizado como membrana de soporte en experimentos de microscopía de transmisión electrónica o membranas para almacenamiento de hidrógeno dada su tendencia a absorber moléculas de  $H_2$  u otras moléculas

mayores.

Posee una conductividad térmica de  $5000 \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [13], que es el valor más alto conocido para un sólido y unas 10 veces mayor que el de metales como el aluminio y el cobre. Haciéndolo útil en la fabricación de dispositivos tecnológicos que requieran de alta disipación de calor como los transistores. Esto ofrece la posibilidad de fabricar circuitos integrados de alta densidad.

## 1.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) fueron descubiertos experimentalmente en 1991 por S. Iijima [14], y están constituidos por redes hexagonales de átomos de carbono, como se muestra en la figura 1.3. Son sistemas ligeros y huecos que tienen alta resistencia mecánica. Muestran una relación longitud/diámetro muy elevada, debido a que su diámetro puede ser del orden de los nanómetros y la longitud puede llegar a variar desde unas micras hasta varios milímetros.[15]

Los CNT se han utilizado en un amplio rango de aplicaciones que incluyen catálisis,[16] electrónica, detección molecular[17] y almacenamiento de hidrógeno.[18]

Dependiendo del tipo de enrollamiento y de la orientación inicial en que se toma la lámina grafeno, se pueden generar CNT de diferente diámetro y geometría. Si se parte de una capa de grafeno para formar el CNT, este se denomina nanotubo monocapa. Por el contrario, si se parte de varias capas apiladas de grafeno, se tiene como resultado una serie de nanotubos concéntricos llamados nanotubos multicapa.

Los CNT pueden ser descriptos por el *vector chiral*

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (1.6)$$

donde  $n$  y  $m$  son enteros. Estos valores de  $(n,m)$  determinan la forma en la que se enrolla la capa básica de grafeno que se utiliza para formar el nanotubo, dando cuenta de la cantidad de vectores unitarios que se consideran en la monocapa cristalina. Si  $m = 0$ , el nanotubo es de tipo *zigzag* y si  $m = n$  el nanotubo es de tipo *armchair* (figura 1.7). Estos índices también determinan el estado magnético del nanotubo, siendo metálico para valores  $n = m$ , semi-metálico si la suma  $2n + m$  es múltiplo de 3 y semiconductor (cuyo gap puede variar entre 0 y 2 eV) para el resto de los CNT que no cumplan las anteriores condiciones.

### 1.2.1 Propiedades eléctricas

El transporte de electrones en CNT de tipo metálico se produce en régimen balístico, incluso en longitudes del nanotubo que pueden alcanzar escalas de nivel micrométrico.[19] El transporte balístico supone que los electrones no sufren dispersión a lo largo de su recorrido.

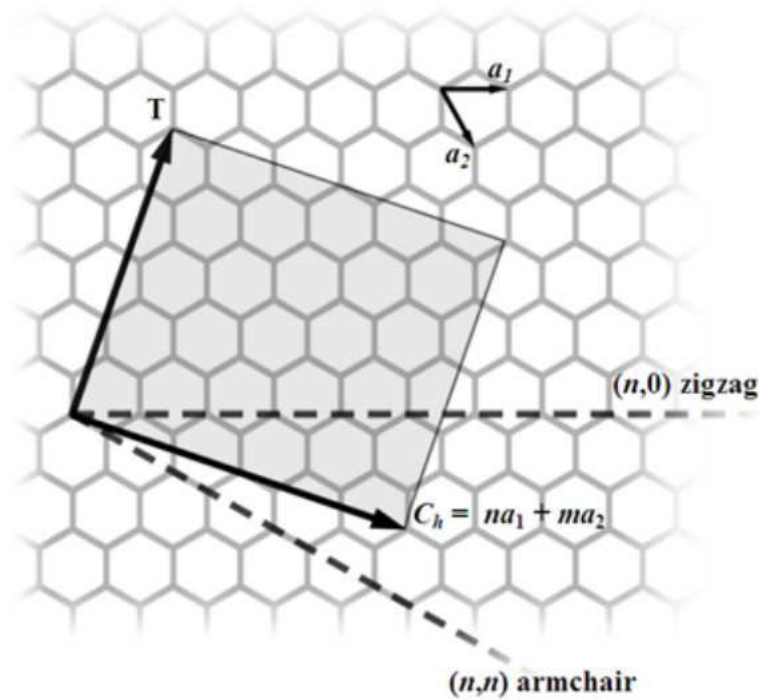


Figura 1.7: Vectores que determinan el tipo de nanotubo dependiendo de las direcciones de corte en la lámina de grafeno.

Esto es posible, porque la dispersión generada por los fonones acústicos (que son estados cuantizados de los modos normales de vibración de un sólido) es muy débil en la dirección axial del conductor, presentando momentos menores al de los electrones en el nivel de Fermi.

Dado el carácter unidimensional del nanotubo, las desviaciones en la trayectoria de los electrones son mínimas y para altos voltajes, los electrones tienen energía necesaria para emitir fonones ópticos, haciendo que los electrones interactúen fuertemente con dichos fonones. Estos modos de vibración cuantizados tienen la energía necesaria (mayores que 200 meV[20]) para desviar la trayectoria de los electrones que viajan a través del nanotubo.

## 1.2.2 Propiedades electrónicas

La estructura de bandas de los CNT se puede deducir a partir de la del grafeno. Como explicamos antes, para el grafeno, en el nivel de Fermi hay dos bandas cercanas, una ocupada y otra vacía (banda de conducción y banda de valencia, respectivamente).

Cuando se forma un nanotubo, queda una condición impuesta en la dirección de la circunferencia, lo que provoca un fuerte confinamiento de los electrones en la dirección perpendicular al eje del tubo, ver figura 1.8. Por ello, los electrones que viajan a lo largo de la circunferencia del nanotubo quedan cuantizados de acuerdo a la expresión[21]

$$\pi DK_{\perp} = 2\pi J \quad (1.7)$$

donde  $D$  es el diámetro del nanotubo,  $K_{\perp}$  son los momentos perpendiculares al eje del nano-

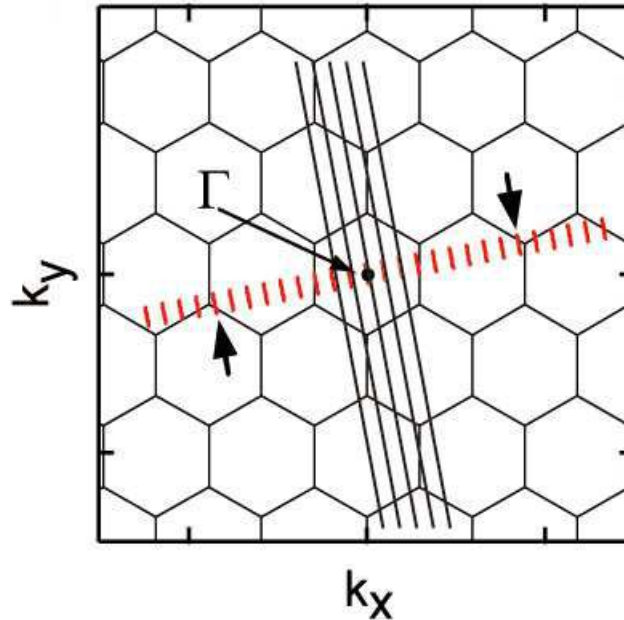


Figura 1.8: Estructura de bandas de los nanotubos de carbono partiendo de una lámina de grafeno.

tubo y  $J$  es un número entero. Esto reduce el número de estados asequibles, es decir, solo hay un cierto número de estados de la lámina de grafeno permitidos para los CNT. Cuando estos estados incluyen el punto K de la PZB, el sistema es de carácter metálico, de modo que el CNT presenta un ancho de banda prohibida (gap) igual a cero.

Aunque el diámetro de un nanotubo de una sola capa puede ser menor a 1 nm, el espaciado entre los momentos  $K_{\perp}$  es considerable. La función de onda electrónica perpendicular al eje del tubo está cuantizada como  $K_{\perp}$  y las bandas de energía están limitadas a una serie de sub-bandas con unos valores constantes de  $K_{\perp}$ . Sin embargo en la dirección a lo largo del eje del tubo, los electrones no están cuantizados, es decir, viajan libremente, lo que hace que la componente  $K_{\parallel}$  sea continua. Este continuo de estados  $K_{\parallel}$  para cada  $K_{\perp}$  se denominan bandas de energía unidimensionales.

La línea discontinua representada en la figura 1.8 a lo largo de la dirección de  $K_{\parallel}$  y el ángulo que forma con K es el ángulo quiral  $\theta$ . Las líneas continuas, las cuales son perpendiculares a la línea discontinua son valores constantes de  $K_{\perp}$ . La energía de estas sub-bandas se rige por el alineamiento de  $K_{\perp}$  con los puntos K de la lámina de grafeno. Si una de estas  $K_{\perp}$  pasa por encima de un punto K el nanotubo es metálico. Las líneas paralelas representadas en la figura 1.8 representan los estados permitidos en un CNT. Cada línea es una sub-banda unidimensional diferente.

### 1.2.3 Nanotubos de carbono de longitud finita

Los nanotubos de carbono de longitud finita de unos pocos nanómetros y bordes terminados con hidrógenos (CNT-LF-H), pueden ser producidos en estado metálico, cuasimetálico, o semiconductor. Se los denomina CNT( $n,m,L$ ) agregando el índice  $L$  que se refiere al número de anillos de átomos de carbono que determinan su longitud. Presentan interesantes propiedades que se predijeron teóricamente[22]. Por ejemplo, en el vacío, el gap HOMO-LUMO siempre está degenerado, es decir, el valor del gap electrónico correspondiente al espín *up* (en adelante gap alfa) es igual al del espín *down* (gap beta). Si los bordes del CNT son de tipo armchair, el gap decrece oscilando a medida que se incrementa la longitud, en cambio si los bordes son de tipo zigzag, el decrecimiento es monótono respecto a la longitud. En particular en la figura 1.9 se muestra como varía el gap HOMO-LUMO en función de la longitud para algunos CNTs finitos de tipo zig-zag. En esta tesis estamos interesados en estudiar CNT finitos del tipo zig-zag y por eso nos concentraremos en las propiedades de ese tipo de nanotubos. Por

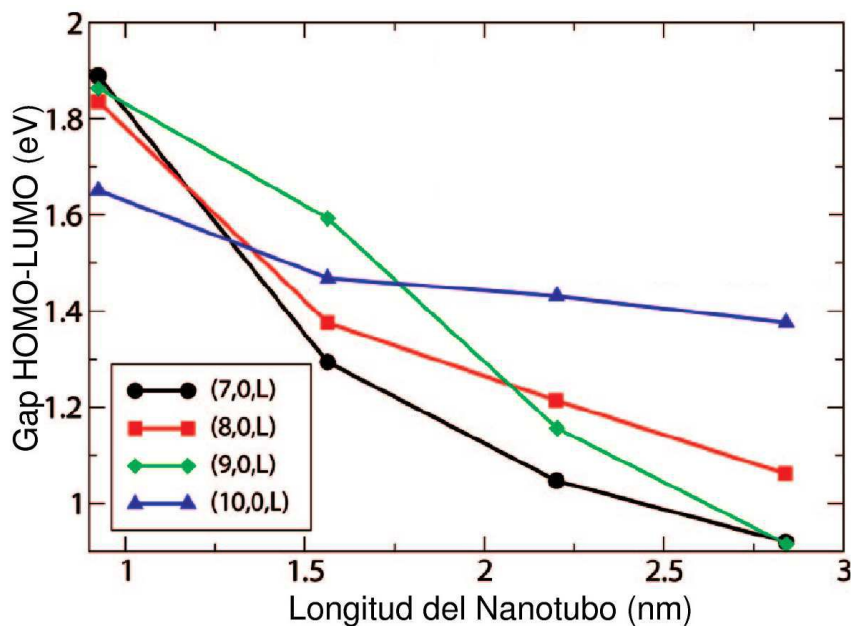


Figura 1.9: Valores del gap HOMO-LUMO en función de longitud del CNT-LF-H. Se puede observar que, para todos los nanotubos, el gap es inversamente proporcional a su longitud. Figura tomada de [22]

otro lado, la degeneración en el gap HOMO-LUMO se puede romper[22] convirtiendo al CNT-LF-H en semi-metálico, mediante la aplicación de un campo eléctrico externo a lo largo de la dirección axial del tubo. La figura 1.11 muestra como cambia el gap HOMO-LUMO para el caso particular del CNT( $7,0,L$ ) cuando un campo eléctrico uniforme es aplicado a lo largo del eje axial del tubo. Para otros CNT-LF-H, cuanto mayor(menor) sea su longitud menor(mayor) es la intensidad de campo eléctrico necesaria para llevarlo al estado semimetálico. Si el campo eléctrico externo se orienta en la dirección perpendicular al eje axial, la degeneración del gap



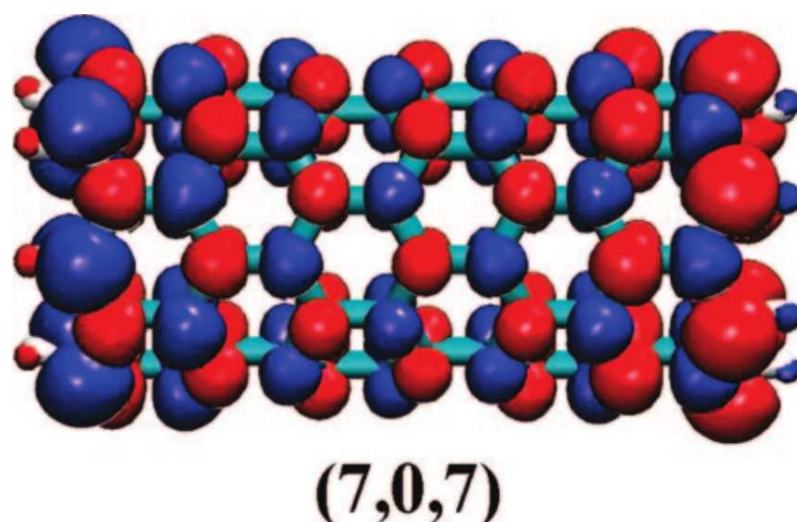


Figura 1.10: Densidades de espín para el estado antiferromagnético del CNT(7,0,7). El color rojo representa el espín *up* y el azul, el espín *down*. Se puede apreciar que los bordes del nanotubo están polarizados con densidades de carácter opuesto. Es decir, uno de los bordes tiene espín *up*, mientras que el otro tiene espín *down*. Para todos los CNT-LF-H con mayor o menor diámetro (y/o longitud) se presenta la misma configuración de espines en su estado fundamental.[22]

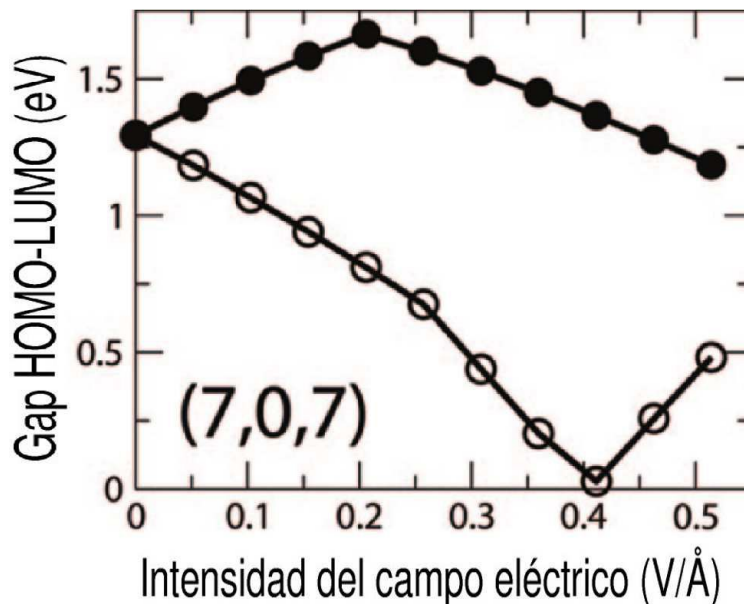


Figura 1.11: gap HOMO-LUMO, para el CNT-LF-H (7,0,7), como función de un campo eléctrico externo y uniforme aplicado a lo largo del eje axial del nanotubo. Los círculos llenos corresponden al gap  $\alpha$  y los vacíos al gap  $\beta$ . Para cierto valor de la intensidad de campo eléctrico, el CNT cambia de estado semiconductor a semi-metálico. Figura tomada de [22]

no se rompe pero se lo puede llevar a un estado metálico. La posibilidad de cambiar el estado semiconductor a semi-metálico da la oportunidad de tener una corriente polarizada de espines, que es de interés fundamental en aplicaciones de espintrónica.[23]

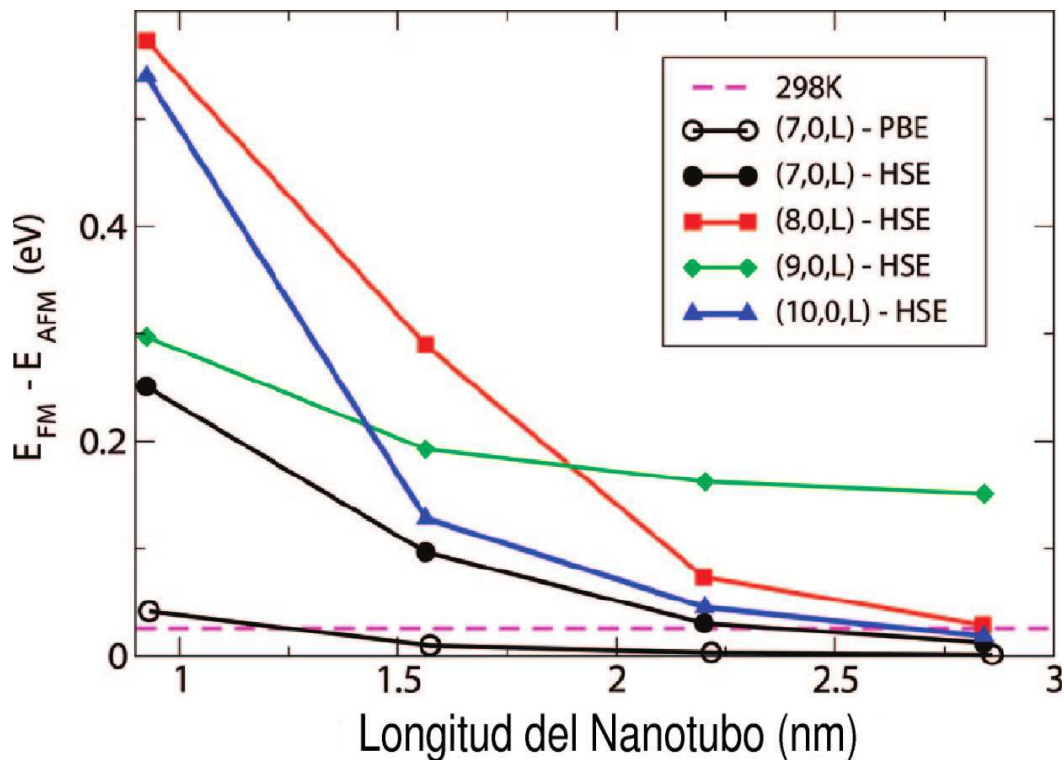


Figura 1.12: Diferencias de energía entre el estado fundamental AFM y el estado con energía inmediatamente mayor FM. La línea discontinua indica el valor de  $k_B T$  a temperatura ambiente. Figura tomada de [22]

Debido a la estructura hexagonal bipartita del segmento de grafeno que se utiliza para formar el CNT-LF-H con bordes zigzag, el estado fundamental de éstos se caracteriza por tener una configuración de espín de carácter antiferromagnético, de forma similar a lo que ocurre para nanocintas y puntos de grafeno.[22, 24, 25, 26, 27]

De esta forma presentan espines opuestos en sus extremos (figura 1.10), de modo que si uno de los bordes está polarizado con espín *up*, el borde opuesto estará polarizado con espín *down*. Por el contrario, en el estado ferromagnético (correspondiente al estado excitado con energía inmediatamente mayor), el CNT tiene ambos extremos polarizados con el mismo espín. En la figura 1.12 se muestra como cambia la diferencia de energía entre el estado antiferromagnético y el ferromagnético  $\Delta E = (E_{FM} - E_{AFM})$ . El estado AFM para los CNT con longitud de  $\sim 1.0$  nm es considerablemente más estable en  $\sim 20k_B T$  que el estado ferromagnético FM. Para longitudes mayores que  $\sim 3.0$  nm,  $\Delta E$  es menor que  $\sim 1k_B T$ . En particular para el CNT(7,0,L)

con longitud mayor a 2.3 nm,  $\Delta E$  es menor que  $1 k_B T$  a temperatura ambiente.[27] También en la figura 1.12 se muestran resultados usando el funcional PBE que tiene en su formulación un tratamiento no adecuado de la interacción electrón-electrón y por eso da valores de energía menores que el funcional HSE (en el capítulo 2 se discute esto).

Existe en la literatura una gran cantidad de trabajos experimentales y teóricos que describen las propiedades de los nanotubos de carbono y del grafeno, en este capítulo hemos resumido la información que es relevante para los objetivos propuestos.

# Bibliografía

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Science*, 306, 666 (2004).
- [2] A. K. Geim and A. H. Mac Donald, *Physics Today*, 35, 60, (2007).
- [3] A. K. Geim, *Science*, 324, 1530 (2009).
- [4] A. K. Geim and K. S. Novosolov, *Nature Materials*, 6, 183 (2007).
- [5] A. K. Geim, *Nature Materials*, 438, 165 (2005).
- [6] P. A. M. Dirac, *Principles of Quantum Mechanics*, 4th edition, Clarendon (1982).
- [7] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial college press, Singapur, 2a (1998).
- [8] P. R. Wallace, *Phys Rev B*, 71, 622 (1947).
- [9] C. Winter, *Time-resolved electron spectroscopy in Graphene with High Harmonic radiation*. Wilhelms Universitat (2011).
- [10] A. H. Castro Neto, F. Guinea, *Reviews of Modern Physics*, 81, 109 (2009).
- [11] J. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, *Nature Nanotechnology*, 3, 206 (2008).
- [12] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. Van Der Zande, P. McEuen, *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 25, 2558 (2007).
- [13] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, *Nano Letters*, 8, 907 (2008).
- [14] S. Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991).
- [15] V. N. Shanov, Y. Yun, Y. Tu, M. J. Schulz, *IEEE-NANO*, 1, 215 (2006).
- [16] P. Serp, E. Castillejos, *ChemCatChem*, 2, 41 (2010).

- 
- [17] D. T. Mitchell, S. B. Lee, A. Atrofian, A. Ni, T. K. Devanen, H. S. Soderlund, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 11864 (2002).
- [18] A. C. Dillon, K. M Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature*, 386, 377 (1997).
- [19] P. Sundqvist, F. J. Garcia-Vidal, F. Flores, M.M. Moreno, C.G. Navarro, J.S. Bunch, J.G. Herrero, *Nano Letters*, 7, 2568 (2007).
- [20] P. McEuen, J. Y. Park, *Mrs Bulletin*, 29, 272 (2004).
- [21] A. Dergan, R. Podgornik, *Electronic and transport properties of carbon nanotubes*, University of Ljubljana, (2010).
- [22] O. Hod, G. E. Scuseria, *ACS Nano* 2008, 2, 2243 (2008).
- [23] I. Zutic, J. Fabian, S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, 76, 323 (2004).
- [24] M. Ezawa, *Phys. Rev. B*, 76, 245415 (2007).
- [25] M. Ezawa, *Phys. E*, 40, 1421 (2008).
- [26] J. Fernandez-Rossier, J. J. Palacios, *Phys. Rev. Lett.*, 99, 177204 (2007).
- [27] O. Hod, J. E. Peralta; G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B*, 76, 233401 (2007)



# Capítulo 2

## Métodos Computacionales

### 2.1 Teoría del Funcional de la Densidad

En 1964 Walter Kohn y Pierre Hohenberg[1] formularon un teorema que estableció las bases matemáticas de la Teoría del Funcional de la Densidad, probando que la energía total y todas las demás propiedades electrónicas del sistema están determinadas unívocamente por la densidad. Así, en lugar de trabajar con la función de onda, que depende de  $3n$  coordenadas espaciales y  $n$  coordenadas de espín, se considera la densidad electrónica como variable principal. Esta solo depende de 3 coordenadas espaciales y puede ser observada experimentalmente.

### 2.2 El Teorema de Hohenberg-Kohn

Para un sistema de  $N$  electrones interactuantes descrito por el Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{W}_{ee}, \quad (2.1)$$

donde  $T_e$  es la energía cinética de los electrones,  $V_{ne}$  el potencial externo y  $W_{ee}$  el potencial de interacción electrón-electrón[2]. El Teorema de Hohenberg-Kohn establece que:

*El valor esperado del estado fundamental de un observable  $\hat{O}$  es un funcional único de la densidad electrónica ( $n(r)$ ) exacta del estado fundamental:*

$$\langle \psi[n(r)] | \hat{O} | \psi[n(r)] \rangle = O[n(r)]. \quad (2.2)$$

*Donde  $\psi$  es la función de onda del estado fundamental.*

La segunda declaración del Teorema de Hohenberg-Kohn da cuenta del carácter variacional

del funcional de energía[3]

$$\begin{aligned} E[n(r)] &= \langle \psi[n(r)] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_0 | \psi[n(r)] \rangle \\ &= F_{HK}[n(r)] + \int d^3r v_0(r)n(r), \end{aligned} \quad (2.3)$$

con

$$F_{HK}[n(r)] = \langle \psi[n(r)] | \hat{T} + \hat{W} | \psi[n(r)] \rangle, \quad (2.4)$$

donde  $\hat{V}_0$  es el potencial externo correspondiente a un sistema con densidad del estado fundamental  $n_0(r)$  y energía del estado fundamental  $E_{gs}$ . El funcional  $F_{HK}$ , por no depender del potencial  $\hat{V}_0$ , es *universal* en el sentido de que es el mismo para todos los sistemas.

Además, por el principio de Rayleigh-Ritz,  $E[n(\mathbf{r})]$  cumple la condición

$$E_{gs} = E[n_0(r)] < E[n(r)], \quad (2.5)$$

de modo que la energía total tiene un mínimo correspondiente a la densidad electrónica del estado fundamental. Indicando, de esta forma, un método para encontrar la energía exacta del estado fundamental minimizando el funcional  $E[n(r)]$ :

$$E_{gs} = \min_{n \in \mathcal{N}} E[n(\mathbf{r})], \quad (2.6)$$

donde  $\mathcal{N}$  es el conjunto de todas las densidades del estado fundamental.

El difícil problema de encontrar el mínimo de la energía respecto a la función de onda, se sustituye por uno mucho más simple: encontrar el mínimo del funcional (2.3) respecto a una función de prueba tridimensional, como lo es la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ .



## 2.3 Ecuaciones de Kohn-Sham

La realización práctica del Teorema anterior tiene su origen en el segundo artículo [4] más importante de DFT, que apareció alrededor de un año después de la contribución de P. Hohenberg y W. Kohn. En él, Kohn y Sham sugieren un método para tratar el funcional universal 2.4, hasta ahora completamente desconocido, considerando que si no es posible describir exactamente la energía cinética a través de un funcional explícito de la densidad electrónica, entonces se debe tratar de encontrar al menos la mayor parte de ella de manera exacta y el resto manejarlo de forma aproximada [5]. Para tal fin consideran un problema auxiliar de  $N$  electrones no interactuantes y proponen que para cualquier sistema de electrones interactuantes, existe un potencial local  $v_s$  (del sistema no interactuante), tal que la densidad exacta del estado fundamental  $n(\mathbf{r})$  del sistema interactuante sea igual a la densidad del estado fundamental del sistema no-interactuante  $n_s(\mathbf{r})$ .

Kohn y Sham, a partir de la solución del sistema no-interactuante (que se conoce exactamente), propusieron una función de onda antisimétrica con la forma de un *determinante de Slater* compuesto por orbitales de una partícula

$$\Phi_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.7)$$

que representa los autoestados correspondientes al Hamiltoniano del sistema de referencia no-interactuante

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (2.8)$$

Los orbitales de una partícula  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , conocidos como *orbitales de Kohn-Sham* para diferenciarlos de los utilizados en la Teoría de Hartree-Fock, son obtenidos resolviendo la ecuación de Schrödinger para una partícula

$$\hat{H}_{ks} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

donde se define el Hamiltoniano de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{ks} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Ignorando la dependencia del espín, la densidad de este sistema no-interactuante está dada por

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.11)$$

y el término de la energía cinética correspondiente es

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.12)$$

Utilizando  $T_s(n)$ , el funcional universal 2.4 puede ser escrito en la forma

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.13)$$

donde la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$ , que contiene todo aquello que se desconoce y por lo tanto debe ser aproximado, se define como

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= (T[n] - T_s[n]) + (W[n] - J[n]) \\ &= T_c[n] + E_{nc}[n], \end{aligned} \quad (2.14)$$

siendo  $T_c$  la parte residual de la energía cinética del sistema interactuante y  $E_{nc}$  las contribuciones no clásicas de auto-interacción, intercambio y correlación.

Substituyendo la expresión para  $F[n]$  en el funcional de energía total  $E_v[n]$  se obtiene el *funcional de Kohn-Sham*

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.15)$$

Para conocer la forma del potencial  $v_s(\mathbf{r})$ , que asegure que la densidad del sistema de referencia no interactuante es igual a la densidad del sistema interactuante, se minimiza  $E_{KS}$  respecto a la densidad electrónica, bajo la condición de que el número de partículas se debe conservar. Con este fin se considera la ecuación de Euler-Lagrange

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left( E_{KS}[n(\mathbf{r})] - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right) = 0, \quad (2.16)$$

donde  $\mu$  es un multiplicador de Lagrange asociado a la conservación del número de partículas. Aplicando las reglas para la diferenciación de funcionales se llega a la expresión

$$\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} d\mathbf{r}'' + \frac{E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \right\} = 0, \quad (2.17)$$

donde

$$v_s(\mathbf{r}) = v_0(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n(\mathbf{r}); \mathbf{r}], \quad (2.18)$$

y

$$v_{xc}[n(\mathbf{r}); \mathbf{r}] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.19)$$

En resumen, el problema de minimizar la densidad electrónica se enfrenta resolviendo la ecuación de Schrödinger para una partícula

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right) \varphi_i = 0, \quad (2.20)$$

con

$$v_s(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n(\mathbf{r}); \mathbf{r}], \quad (2.21)$$

y

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.22)$$

Las ecuaciones (2.20-2.22) representan el esquema de las *ecuaciones de Kohn-Sham*. Ya que el potencial de una partícula depende de la densidad, el conjunto entero de ecuaciones debe ser resuelto autoconsistentemente. La energía del estado fundamental estaría dada, entonces, por la expresión

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int d^3r v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Es importante señalar que si se conociera la forma exacta del funcional  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ , la Teoría de Kohn-Sham produciría también la energía en forma exacta, pero como este no es el caso, el desarrollo práctico de la Teoría del Funcional de la Densidad depende por completo de las aproximaciones hechas para el funcional de intercambio y correlación.

## 2.4 Aproximaciones al Funcional de Intercambio y Correlación

La estrategia presentada en la sección previa para atacar el problema electrónico de muchos cuerpos consiste, entonces, en dividir el funcional de energía total en diferentes contribuciones:

$E[n] = T_s + V_0 + E_H + E_{xc}$ , que representan, , respectivamente, la energía cinética del sistema no interactuante, la interacción electrón-electrón (término de Hartree), la interacción de los electrones con el campo externo (creado por el núcleo) y por último los efectos de intercambio y correlación. El segundo y el tercer término se conocen como funcionales de la densidad electrónica, mientras que el primero es un funcional de la densidad del sistema no interactuante. El problema radica en el último término, que es totalmente desconocido, y por ende se deben utilizar diferentes aproximaciones, lo que representa uno de los mayores retos en la teoría del funcional de la densidad. A continuación se describen las aproximaciones más simples y ampliamente usadas.

### 2.4.1 Aproximación de la Densidad Local

Como se necesita una forma explícita del funcional  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, se recurre a ciertas aproximaciones donde la más sencilla de todas corresponde a la *Aproximación de la Densidad Local* (LDA, por sus siglas en inglés) propuesta por Kohn y Sham en 1965 [4]. Ellos mostraron, que si la densidad electrónica varía suavemente con la posición, el funcional de intercambio y correlación se puede expresar, en términos de una función, de la siguiente manera

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) d^3r, \quad (2.24)$$

donde  $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$  representa la energía de intercambio y correlación, por partícula, de un gas homogéneo de electrones con densidad  $n(\mathbf{r})$ . De esta manera, LDA aproxima el funcional de intercambio y correlación de un sistema espacialmente inhomogéneo en cada punto  $\mathbf{r}$ , por el de un gas homogéneo de electrones. De este modo, el potencial de intercambio y correlación queda

$$\begin{aligned} v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

La función  $\varepsilon_{xc}$  se puede dividir en dos partes que den cuenta, por separado, de las contribuciones de intercambio y correlación

$$\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n), \quad (2.26)$$

donde la parte de intercambio fue originalmente encontrada por Dirac [6]

$$\varepsilon_x(n) = -C_x n(\mathbf{r})^{1/3}, \quad (2.27)$$

con

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.28)$$

Para el término de correlación no se conoce una expresión explícita pero pueden utilizarse diferentes parametrizaciones como las de Hedin and Lundqvist [7] y von Barth and Hedin [8]. Sin embargo, resultados muy precisos obtenidos por Ceperly and Alder [9] por medio de simulaciones Monte-Carlo, han permitido encontrar expresiones analíticas para la energía de correlación, basadas en sofisticados esquemas de interpolación [10].

Esta aproximación se espera que sea válida para sistemas cuya densidad electrónica varíe suavemente con la posición y puede dar resultados bastante exactos debido a cancelación de errores, pues sobreestima  $\varepsilon_x$  y subestima  $\varepsilon_c$ .

Para átomos y moléculas simples se obtienen buenos resultados en cantidades geométricas, frecuencias vibracionales y potenciales de ionización. Para átomos que no tengan sus capas completamente llenas, LDA sobreestima la energía del estado fundamental comparada con los valores experimentales. La energía de disociación (o atomización) en moléculas usualmente se sobreestima en un 20% y algunas veces se llega al 100%.

## 2.4.2 Aproximación de Gradiente Generalizado

Una mejor aproximación se logra expresando la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad electrónica y el gradiente de ésta. Se conoce como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) y describe mejor la no-homogeneidad en la densidad electrónica de un sistema real[11]

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \varepsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (2.29)$$

Hay muchas formas de seleccionar la función  $\varepsilon_{xc}^{GGA}(n, \nabla n)$  y su construcción obedece al tipo de sistema bajo consideración. Los funcionales GGA pueden ser separados en sus correspondientes contribuciones de intercambio y de correlación, facilitando hacer combinaciones de diferentes formas funcionales. Como ocurre, por ejemplo, en el funcional BLYP. Que es una combinación de la parte de intercambio de Becke del año 1988[12] con la parte de correlación del funcional de Lee, Yang y Parr (LYP) del mismo año[13], ajustando los valores por medio de datos experimentales.

Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) propusieron un funcional de intercambio y correlación que satisface varias propiedades formales[14]

$$E_{xc}^{PBE} = E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (2.30)$$

donde las formas funcionales de estas contribuciones son

$$E_x^{PBE}[n(r)] = \int n(r)\epsilon_x(r)dr = \int n(r)\epsilon_x^{LDA}(r)F_x(s(r))dr, \quad (2.31)$$

con

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (2.32)$$

y

$$s(r) = \frac{|\nabla n(r)|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}} \quad (2.33)$$

y el parámetro  $k$  ajustado a un valor de referencia de 0.804. En este funcional, el término de correlación es representado por

$$E_c^{PBE}[n(r)] = \int n[\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)]dr \quad (2.34)$$

con

$$H(r_s, \zeta, t) = \gamma\phi^3 \ln \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right) \quad (2.35)$$

y

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ -\epsilon_c^{unif} / \gamma\phi^3 \right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (2.36)$$

Los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$  son ajustados a los valores de 0.046 y 0.025, respectivamente.

Otro tipo de funcionales para la energía de intercambio y correlación que van más allá de los anteriores desarrollos son los Meta-GGAs, que incorporan además de la densidad y sus derivadas, la energía cinética en términos de los orbitales de Kohn-Sham

$$\tau(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla\varphi(r)|^2, \quad (2.37)$$

entonces el funcional  $E_{xc}$  puede ser escrito como  $E_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})]$ . En varios test se ha comprobado la superioridad de este método comparando sus resultados con los obtenidos en LDA y GGA [15, 16].

### 2.4.3 Funcionales Híbridos y HSE

En los funcionales híbridos se considera una combinación de términos de Hartree-Fock y DFT para el funcional de intercambio y correlación de la forma

$$E_{xc}^{hyb} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (2.38)$$

donde el coeficiente  $\alpha$  puede tomar algún valor específico, como por ejemplo 1/2, o ser fiteado de acuerdo a las propiedades del sistema en consideración. Un ejemplo de esta aproximación es el funcional B3LYP

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + \frac{1}{5}(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0.72(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + 0.81(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (2.39)$$

propuesto por Becke [17]. Que tiene la ventaja de requerir bajo costo computacional comparado con métodos perturbativos o Configuración de Interacciones, y reproduce muy bien las geometrías, energías de enlace y energías de disociación en sistemas moleculares[18].

En las aproximaciones anteriores no está descrita adecuadamente la interacción electrón-electrón, por lo cual fallan al utilizarlas en sistemas donde éstas interacciones son importantes. Dando lugar a un estado fundamental incorrecto.

Como solución, J. Heyd, E. Scuseria y M. Ernzerhof proponen un nuevo funcional híbrido para calcular la porción de intercambio de la energía de intercambio y correlación,[19] basado en un potencial de coulomb apantallado, en términos de la función error de Gauss (figura 2.1)

$$\text{erf}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r \exp^{-t^2} dt \quad (2.40)$$

separando la componente de intercambio de la interacción electrón-electrón en una parte de corto rango ( $SR$ ) y otra de largo rango ( $LR$ )

$$v(r) = \frac{\text{erfc}(wr)}{r} + \frac{\text{erf}(wr)}{r} = v^{SR}(r) + v^{(LR)}(r) \quad (2.41)$$

con  $w$  como único parámetro ajustable y  $\text{erfc}(wr) = 1 - \text{erf}(wr)$ . Para  $w = 0$ , el término de largo rango tiende a cero y el de corto rango es equivalente al operador de coulomb. Por el contrario, si  $w \rightarrow \infty$ , es el término de corto rango el que tiende a cero y el de largo rango se convierte en el operador de coulomb. Al incluir de forma exacta el intercambio de corto rango, este funcional permite tratar adecuadamente los efectos de localización electrónica.

En este funcional, la contribución de correlación electrónica se toma de la formulación estándar del funcional PBE y la expresión general sería

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4} E_x^{HF,SR} + \frac{3}{4} E_x^{PBE,SR} + E_x^{PBE,LR} + E_c^{PBE}, \quad (2.42)$$

donde el primer y segundo término indican que una porción de la energía de intercambio (en el corto rango) es tratada con el funcional de intercambio exacto Hartree-Fock y la otra porción con el funcional PBE

$$E_x^{PBE,SR} = \int dr n(r) \epsilon_x^{PBE,SR}(n(r), s(r)). \quad (2.43)$$

En el tercer término, toda la parte del intercambio correspondiente al largo rango, es calculada con el funcional PBE

$$E_x^{PBE,LR} = \int dr n(r) [\epsilon_x^{PBE}(n(r), s(r)) - \epsilon_x^{PBE,SR}(n(r), s(r))], \quad (2.44)$$

donde

$$\epsilon_x^{PBE,SR}(n(r), s(r)) = \epsilon_x^{LDA}(n(r)) F_x^{PBE,SR}(n(r), s(r)). \quad (2.45)$$

El funcional HSE da resultados, al menos para los primeros estados excitados, similares a

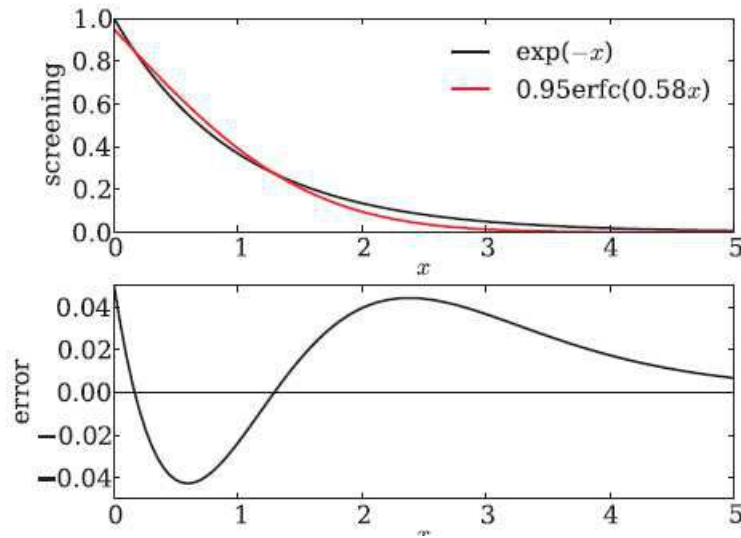


Figura 2.1: Aproximación de la porción de intercambio con una función exponencial (en negro) y con la función error (en rojo). En la parte inferior se muestra la diferencia entre ambas. Figura tomada de [22]

métodos de muchos cuerpos como GW pero tiene un costo computacional mucho menor[20, 21].



## 2.5 Métodos Clásicos

La mecánica molecular permite describir la estructura, las propiedades e interacciones del conjunto de átomos que forman una molécula, considerando a éstos como si fueran partículas puntuales gobernados por una serie de potenciales clásicos. Estas partículas se rigen de acuerdo a la ecuación de movimiento Newtoniana [23]

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U_{Total}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.46)$$

donde  $m_i$  es la masa del átomo  $i$ ,  $\vec{r}_i$  su posición y  $U$  la energía potencial total del sistema de átomos, que está compuesta a su vez por un conjunto de cinco interacciones (mostradas en la figura 2.2):

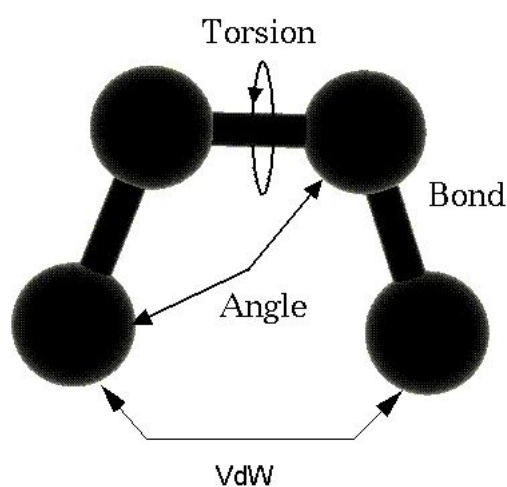


Figura 2.2: Diferentes interacciones entre los átomos que se consideran para diseñar un campo de fuerza.

$$U_{Total} = U_{Bond} + U_{Angle} + U_{Dihedral} + U_{VdW} + U_{Coulomb}. \quad (2.47)$$

donde el primer término da cuenta de la interacción entre pares de átomos relacionados por un enlace covalente

$$U_{Bond} = \sum_{Bond} k_i^{Bond} (r_i - r_{0i})^2 \quad (2.48)$$

el segundo describe la interacción entre tres átomos consecutivos

$$U_{Angle} = \sum_{Angles} k_i^{Angle} (\theta_i - \theta_{0i})^2 \quad (2.49)$$

y el tercero la interacción entre cuatro átomos también consecutivos

$$U_{Dihedral} = \sum_{Dihedral} k_i^{Dihedral} \{[1 + \text{Cos}(n_i \phi_i - \gamma_i)], n_i \neq 0\} \quad (2.50)$$

Los dos últimos términos describen las interacciones no enlazantes entre pares de átomos, debidas a las fuerzas de van der Waals (que se aproxima por un potencial tipo Lennard-Jones)

$$U_{VdW} = \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.51)$$

donde la fuerza repulsiva representada por el término  $r^{-12}$  (que en verdad debe depender exponencialmente con la distancia) ha sido elegida por la facilidad y eficiencia de calcular  $r^{-12}$  como el cuadrado del término que da cuenta de la interacción atractiva  $r^{-6}$ . Su origen físico está relacionado con el principio de exclusión de Pauli, porque dos partículas cargadas que se empiezan a superponer hacen que la energía del sistema diverja abruptamente.

Por último, se considera la respectiva interacción electrostática entre dos átomos

$$U_{Coulomb} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.52)$$

donde se asume que son cargas puntuales, lo que no es del todo correcto al ignorar los efectos de la distribución electrónica.

Otra deficiencia de estos métodos es que, al no ser métodos cuánticos, no pueden detectar enlaces químicos y hay que incluirlos explícitamente en la geometría inicial. Ecuaciones como la 2.47 se conocen como *campo de fuerza* y son la expresión matemática usada para calcular la energía total de un sistema de átomos en función de parámetros de la estructura molecular. La determinación de todos los parámetros incluidos en la ecuación 2.47 requiere, a menudo, la combinación de técnicas empíricas y cálculos de mecánica cuántica que permitan reproducir

las propiedades estructurales, mecánicas y termodinámicas de los sistemas estudiados, acorde a la caracterización experimental que de los mismos se hacen.

El punto más delicado en la determinación de un campo de fuerza es la parametrización. Esta consiste en tomar un sistema de moléculas como referencia (de geometría y energía conocidas experimentalmente) e ir modificando los parámetros que aparecen en los diferentes potenciales (mostrados anteriormente) hasta reproducir lo mejor posible esa geometría, energía y otros valores de ese modelo. Posteriormente, una vez parametrizado el campo de fuerza, se podrán predecir propiedades de otras moléculas.

En este procedimiento es muy importante la elección adecuada del conjunto de moléculas. Si este sistema es relativamente pequeño, un valor experimental erróneo puede producir distorsiones en los resultados. Esto se puede evitar si se emplean sistemas muy grandes, donde los errores se promedian y disminuye su importancia.

## 2.6 Dinámica Molecular

La simulación de Dinámica Molecular consiste en generar las trayectorias atómicas de un sistema de  $N$  partículas mediante la integración numérica de la ecuación de movimiento de Newton para un potencial interatómico específico como el descrito antes. Esto se puede hacer en el ensamble NVT, donde se mantiene fijo el número de partículas, el volumen del sistema y la temperatura de este.[24]

## 2.7 QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics)

La aproximación QMMM (quantum mechanics/molecular mechanics) es un método híbrido que combina la alta precisión de los cálculos de mecánica cuántica (bastante costosos en recursos de cómputo) que generalmente escalan como  $O(N^3)$ , donde  $N$  es el número de átomos en el sistema, y la rapidez de los cálculos de mecánica molecular, que escalan como  $O(N)$ . Fue introducida en 1976 por A. Warshel y M. Levitt [25], permitiendo el estudio de procesos o propiedades químicas y físicas de sistemas con gran número de átomos como las proteínas. Consiste en particionar el sistema completo en dos regiones: Un sitio activo, conformado por pocos átomos que son tratados de forma cuántica, y un entorno que comprende el resto del sistema, y es tratado de forma clásica, como se ilustra en la Figura 2.3, De esta forma, el Hamiltoniano combinado del sistema en consideración está dado por

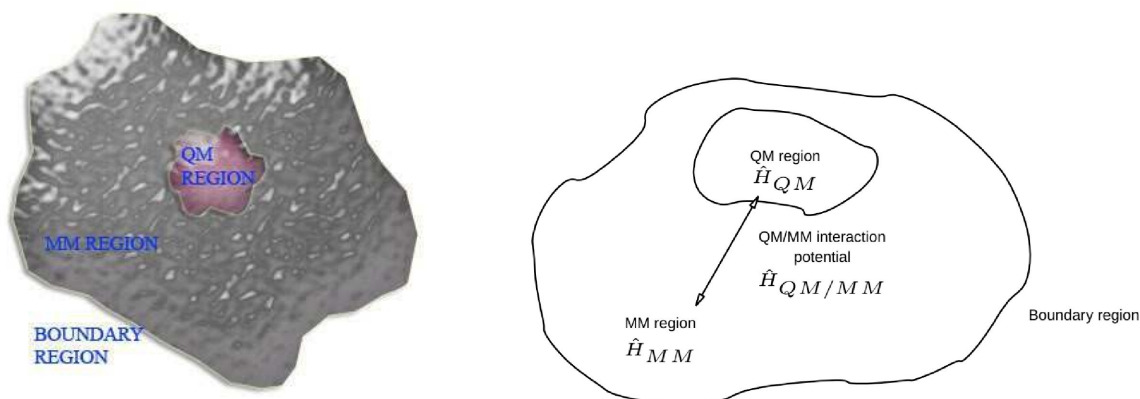


Figura 2.3: División del sistema en sus respectivas regiones a ser tratadas cuántica y clásicamente.

$$\hat{H}_{Total} = \hat{H}_{QM} + \hat{H}_{MM} + \hat{H}_{QM/MM} \quad (2.53)$$

donde el primer término se refiere a la parte tratada de forma cuántica con la teoría del funcional de la densidad. El segundo término se refiere a la parte tratada de forma clásica acorde a la ecuación 2.47. Mientras que el tercer término es el que garantiza la continuidad de las condiciones de frontera entre las partes QM y las MM, representando adecuadamente la interacción entre las dos regiones. Está dado por

$$\hat{H}_{QM/MM} = - \sum_i^{\text{Electrones}} \sum_j^{\text{Átomos}} \frac{Q_j}{r_{ij}} + \sum_m^{\text{Núcleos}} \sum_j^{\text{Átomos}} \frac{Z_m Q_j}{r_{j,m}} + \sum_i^{\text{Núcleos}} \sum_j^{\text{Átomos}} \left[ \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right]$$

donde el primer término representa la interacción entre la densidad electrónica y las cargas parciales MM. El segundo término, es la forma estándar de la interacción Coulombiana entre los núcleos QM y las cargas MM, y el tercer término es la expresión de Van der Walls, con la cual se modelan las interacciones de repulsión y dispersión electrónicas, que no existen entre los átomos QM y MM porque los átomos MM no poseen electrones explícitos[26, 27].

Si las regiones QM y MM están separadas, basta con incluir las interacciones no enlazantes, pero si las regiones comparten enlaces, es necesario describir las interacciones de esos enlaces entre las dos regiones, de la misma forma en que se hace para la parte MM, es decir, incluyendo las contribuciones angulares, de torsión y de enlace.

## 2.8 Orbitales de tipo gaussiano

El programa Gaussian09 [28] que utilizaremos para realizar cálculos QM y QM/MM emplea combinaciones lineales de funciones gaussianas para representar los orbitales moleculares, de la forma

$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2}, \quad (2.54)$$

donde  $N$  es una constante de normalización,  $\alpha$  controla la amplitud del orbital y los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  controlan el momento angular  $L = a + b + c$ . Sus valores se modifican independientemente entre ellos, de forma que garanticen que la energía total del sistema sea mínima.

Una de las propiedades más importantes de los orbitales de tipo gaussiano (GTO), es que el producto de dos funciones gaussianas es otra gaussiana centrada en la mitad de las dos anteriores (como se muestra en la figura 2.4) y su integral es, también, otra gaussiana. Lo que facilita los cálculos al momento de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

En todos los cálculos de primeros principios se usó la base gaussiana 6-31G(d,p) que contiene funciones gaussianas extras con orbitales p y d para los átomos del sistema a considerar. Esta base es suficientemente completa y da resultados muy buenos a un costo computacional aceptable para los recursos computacionales que tenemos.

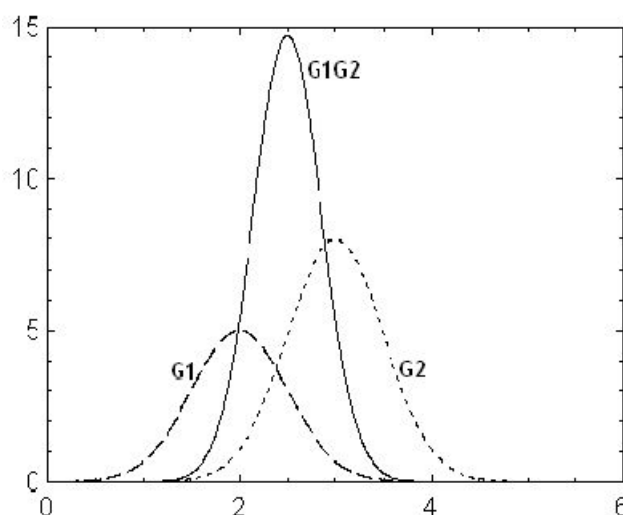


Figura 2.4: El producto de dos funciones gaussianas ( $G_1$  y  $G_2$ ), es otra función gaussiana  $G_1G_2$

# Bibliografía

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, B864 (1964).
- [2] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Fuctional Theory An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag (1991).
- [3] R. G. Parr and W. Yang, *Density Fucntional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford university Press, (1989).
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 14, A1133 (1965).
- [5] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, *Rev of Mod. Phys.* 71, 1253 (1999).
- [6] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26 (3): 376385 (1930).
- [7] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C*, 4, 2064 (1971).
- [8] U. Von Barth and L. Hedin, *I. J. Phys. C*, 5, 1629 (1972).
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23, 5048 (1981).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 44, 13298 (1991).
- [12] A. D. Becke, *Phys rev A*, 38, 3098 (1988).
- [13] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys Rev. B*, 37, 785 (1988).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 77, 3865 (1996).
- [15] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* 91, 146401 (2003); *J. Chem. Phys.* 119, 12129 (2003); *J. Chem. Phys.* 120, 6898 (2004); *Phys. Rev. B* 69, 075102 (2004).
- [16] J. Tao and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* 122, 114102 (2005).

- 
- [17] A. D. Becke, Density-Functional Thermochemistry. III, The role of exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, (1986).
- [18] J. Paier, M. Marsman, G. Kresse, *J. Chem. Phys.*, 127, 2 (2007).
- [19] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003).
- [20] E. N. Brothers, A. F. Izmaylov, J. O. Normand, V. Barone, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 129, 011102 (2008).
- [21] V. Barone, O. Hod, J. E. Peralta, and G. E. Scuseria, *Acc. Chem. Res.* 44, 269 (2011).
- [22] J. E. Moussa, P. A Schultz, J. R. Chelikowsky, *J. of Chem Phys.*, 136, 20, (2012).
- [23] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, K. Schulten, *J. of Comp Chem*, 26, 1781, (2005).
- [24] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Second Edition, San Diego, Academic Press (2002).
- [25] A. Warshel, M. Levit, *J. Mol. Biology*, 103, 227 (1976).
- [26] D. Estrin. *Hybrid QM-MM Simulations*. Universidad de Buenos Aires, Argentina (2010).
- [27] A. Crespo, D. A. Scherlis, M. A. Martí, P. Ordejón, A. E. Roitberg, D. A. Estrin, *J of Phy Chem B*, 107(49), 13728 (2003).
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian 09, Revision C.1. (2009).





## Capítulo 3

# Cambios en las Propiedades Electrónicas y Magnéticas de Nanotubos de Carbono cortos embebidos en Agua

En el Capítulo 1 vimos que teóricamente se predijo que en vacío, los CNTs de longitud finita, de bordes zigzag y terminados con átomos de hidrógeno (CNT-LF-H) tienen un estado fundamental con ordenamiento de espines antiferromagnético. Además, el gap electrónico para espines  $\alpha$  y para espines  $\beta$  está degenerado y su valor es inversamente proporcional a la longitud del nanotubo. También vimos que la degeneración del gap electrónico se puede romper y llevar el CNT a un estado semimetálico, al aplicar un campo eléctrico uniforme en la dirección axial del CNT.

Motivados por esos resultados teóricos, decidimos estudiar los cambios en esas propiedades cuando el campo eléctrico es no uniforme y fluctúa en el tiempo, particularmente el producido por moléculas de agua. Para ello, elegimos CNTs cuyo diámetro permite la entrada de moléculas de agua formando una sola fila o cadena en su interior (figura 3.1). Se consideraron nanotubos CNT(11,0,L) que tienen un diámetro de 0.87 nm y con  $L = 4, 7$  y  $10$  con longitudes de 0.93 nm, 1.56 nm y 2.20 nm, respectivamente, como se muestran en la Figura 3.1 a la izquierda. Además, estos CNTs tienen bien definido su estado fundamental antiferromagnético, dado que  $\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$  es de varios  $k_B T$  a temperatura ambiente[1]. Por ejemplo, para el CNT(11,0,7) esta diferencia es de 0.16 eV ( $\sim 6k_B T$ ). El tamaño del CNT y el número de moléculas de agua es tal que nos permite llevar adelante los objetivos propuestos con los recursos computacionales que tenemos.

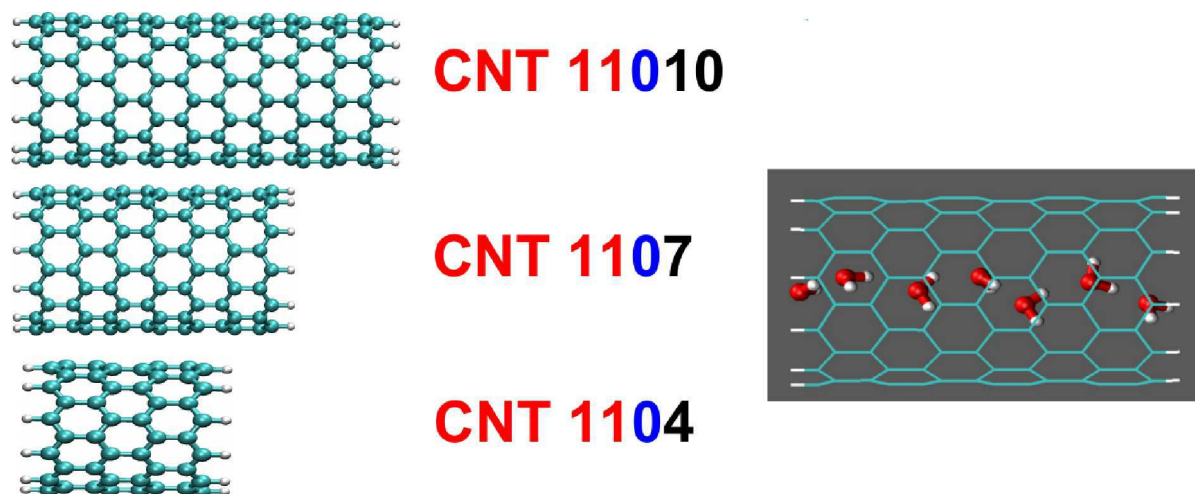


Figura 3.1: Nanotubos estudiados del tipo CNT(11,0,L) con L según el texto. A la derecha se muestra al CNT(11,0,7) con una fila de moléculas de agua transitando por su interior.

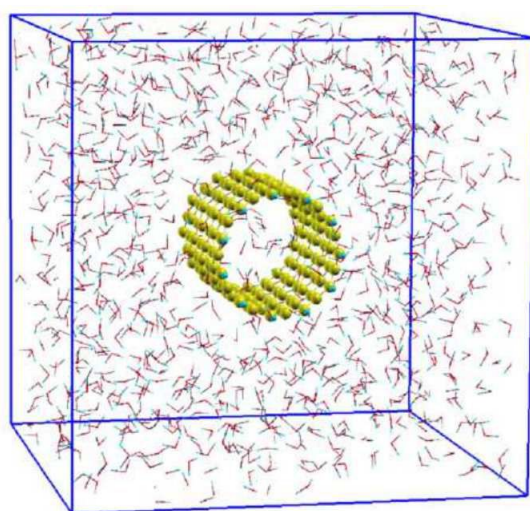


Figura 3.2: CNT embebido con 1034 moléculas de agua en una caja de  $3.2 \times 3.2 \times 3.2$  nm. En los cálculos QM/MM se considera el nanotubo (en color amarillo) en forma cuántica y las moléculas de agua en forma clásica. El eje  $z$  de la caja es paralelo al eje axial del CNT.

### 3.1 Detalles computacionales

Los cálculos fueron realizados usando dos códigos computacionales: NAMD[2] para las simulaciones de Dinámica Molecular clásica y Gaussian09 para los cálculos de teoría del funcional de la densidad combinada con Mecánica Molecular, QM/MM.[3]

El procedimiento realizado para cada uno de los tres CNTs fue el siguiente:

- Primero se optimizó la estructura del CNT en vacío usando primeros principios y fijando el estado AFM ( $m_s = 0$ ) en la configuración electrónica inicial, esto nos asegura que

la estructura optimizada final tenga ese estado magnético. El estado AFM se preparó usando Broken Symmetry mezclando los orbitales HOMO y LUMO. Para obtener el  $\Delta E$ , se calculó la energía para el estado FM con  $m_s = 1,2,3,4,5$  usando la estructura optimizada previamente en el estado AFM.

- Luego, el CNT optimizado se solvató con 1034 moléculas de agua en una caja con dimensiones de  $3.2 \times 3.2 \times 3.2$  nm con el eje axial del CNT orientado en la dirección  $z$ , como se muestra en la figura 3.2. La densidad del agua resultante para esas condiciones es de 0.99 g/l.
- Para obtener un conjunto de configuraciones de moléculas de agua alrededor y en el interior del CNT se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular clásica. Inicialmente se relajó la estructura de las moléculas de agua y luego se termalizó por 5 ns manteniendo fijo el CNT y las dimensiones de la celda. Luego se realizaron simulaciones durante 12 ns en las mismas condiciones.
- Se seleccionaron en forma aleatoria 150 configuraciones de la Dinámica Molecular.
- Para cada una de esas configuraciones, se calcularon las propiedades electrónicas y magnéticas del CNT solvatado usando métodos QM/MM, donde el CNT es tratado en forma cuántica y todas las moléculas de agua, en forma clásica.
- Finalmente se analizaron los resultados de los cálculos.

Dentro de esta metodología, para los cálculos QM se utilizó el funcional HSE con la base polarizable 6-31G(d,p) descrita en el capítulo 2. Las simulaciones de Dinámica Molecular se realizaron con el ensamble NVT, a una temperatura de 300 K controlada por el termostato de Langevin. Las fuerzas electrostáticas de largo rango fueron incluidas usando *particle-mesh Ewald approach*. Las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando un paso de tiempo de 1 fs. El campo de fuerza clásico utilizado para describir la interacción entre los átomos de carbono e hidrógeno del nanotubo, con los átomos de oxígeno e hidrógeno pertenecientes a las moléculas de agua, fue previamente reportado en la referencia [4] al estudiar la interacción de fragmentos de grafeno con moléculas de agua. Las moléculas de agua las describimos utilizando la parametrización TIP3P.[5] Los átomos del CNT siempre permanecen fijos y sin carga durante la simulación de Dinámica Molecular. Esta restricción impide la polarizabilidad del CNT, que podría alterar las condiciones de llenado y transporte de moléculas de agua en su interior, sin embargo no altera los resultados reportados a lo largo de la tesis. Los parámetros del potencial de interacción se resumen en la tabla 3.1.

	C	O	H <sub>V</sub>	H <sub>W</sub>
$\epsilon$	-0.070	-0.152	-0.022	-0.046
$r_{min}$	1.998	1.768	1.320	0.224

Tabla 3.1: Parámetros considerados en la simulación de dinámica clásica.

### 3.2 Interacción entre una molécula de agua y un nanotubo de carbono

La polarizabilidad de los nanotubos de carbono se debe a los electrones  $\pi$  deslocalizados[30, 35, 36], ya que a diferencia de los orbitales  $\pi$  del grafeno que son simétricos y perpendiculares al plano, la curvatura del CNT introduce una asimetría en dichos orbitales como se muestra en la figura 3.3. Acercando los segmentos del orbital situados dentro de la cavidad formada por la curvatura y alejando los que se encuentran fuera. Por lo tanto, la repulsión coulombiana dentro de la cavidad incrementa con la curvatura y redistribuye la carga mediante una transferencia de la región concava a la convexa. Y son éstos electrones  $\pi$  los que responden sensiblemente a la presencia de campos externos.

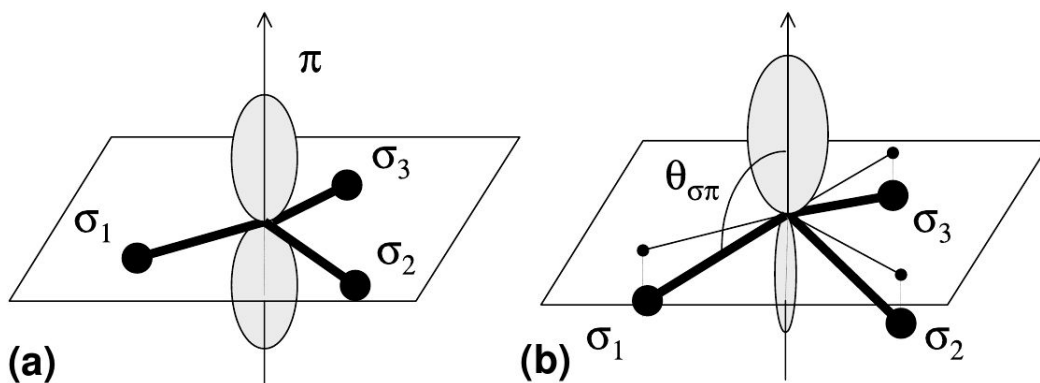


Figura 3.3: a) En el grafeno, los orbitales  $\pi$  son simétricos y perpendiculares a los enlaces  $\sigma$  entre átomos de carbono, que están en un mismo plano. b) En un nanotubo de carbono, por efecto de la curvatura, cada enlace  $\sigma$  es desviado un ángulo  $\theta_{\sigma\pi}$  del plano rompiendo la simetría de la distribución de carga.

M. Arab et al.[37] mostraron que el campo eléctrico creado por una sola molécula de agua polariza un nanotubo de carbono y que el campo eléctrico creado por el nanotubo polarizado interactúa con el momento dipolar de la molécula de agua, interacción que da cuenta de aproximadamente el 45% de la energía total, ya que la mayor contribución es debida a la interacción de van der Waals[38]. Aunque en los bordes del CNT domina la interacción electrostática entre

las cargas de la molécula de agua y las cargas inducidas por ésta en el CNT. En la figura 3.4 mostramos, para los tres CNT estudiados por nosotros, las diferentes interacciones que experimenta una molécula de agua que se mueve por el eje axial de cada CNT (como se muestra en la figura 3.5). Se puede apreciar que la interacción de van der Waals  $U_{LJ}$  (color negro) es un pozo simétrico con un mínimo ubicado justo en el centro del CNT correspondiente a  $-4.1$  kcal/mol. La interacción electrostática (color azul)  $U_{Coulomb}$  entre las cargas de la molécula de agua y las cargas del CNT es una curva antisimétrica con un pequeño pozo de  $-0.36$  kcal/mol ubicado  $5 \text{ \AA}$  antes de llegar al borde del CNT, seguido por un máximo de  $2.2$  kcal/mol en la entrada del CNT, después la interacción se hace insignificante en el centro del CNT porque la carga migra casi completamente a los bordes. En el extremo opuesto aparece un mínimo de  $-2.2$  kcal/mol seguido por un máximo local de  $0.7$  kcal/mol,  $5 \text{ \AA}$  fuera del CNT.

Por otra parte, la interacción coulombiana  $U_{Ind}$  (color verde) entre las cargas inducidas en el CNT y las cargas de la molécula de agua, tiene una forma similar a la interacción de van der Waals ( $U_{LJ}$ ) pero aproximadamente un orden de magnitud menor ( $-0.6$  kcal/mol).

Al sumar todas las anteriores contribuciones, se encuentra que el perfil de energía total  $U_{Total} = U_{LJ} + U_{Coulomb} + U_{Ind}$  (que se muestra en color rojo) está definida principalmente por la interacción de van der Waals, excepto en los bordes del CNT donde domina la interacción coulombiana ( $U_{Coulomb}$ ). En ésta curva se puede apreciar que se preserva la forma de la interacción de van der Waals pero con alteraciones en cada uno de los bordes del CNT debido a la transferencia de carga de los átomos de carbono a los átomos de hidrógeno. Estas alteraciones juegan un papel importante en el transporte moléculas de agua a través de los CNT, haciendo que el flujo de éstas se presente en forma de rafagas. [22].

De éste modo, en resumen, una molécula de agua que se aproxima a un CNT por el lado izquierdo siguiendo una línea recta que pasa por el centro del CNT, se ve atraída inicialmente a un pequeño pozo de potencial de  $-0.36$  kcal/mol, ubicado  $5 \text{ \AA}$  antes de llegar al CNT. Después debe sortear una barrera de aproximadamente  $0.35$  kcal/mol (que es inferior a un  $kT$  a temperatura ambiente, línea punteada color violeta en la figura 3.4) para ingresar al CNT, en cuyo interior la interacción es completamente atractiva con un mínimo de  $-4.9$  kcal/mol en el centro. Al llegar a las inmediaciones del extremo opuesto, la molécula de agua experimenta otro mínimo de energía adicional de  $-5.25$  kcal/mol para después remontar una barrera que llega aproximadamente a  $0.71$  kcal/mol, abandonando así el CNT por completo. De ésta forma, el agua fluye por el CNT limitada por las barreras de energía potencial ubicadas en la entrada y salida del mismo.

### 3.3 Resultados de la Dinámica Molecular

El transporte de agua confinada dentro del CNT puede ser impulsado por un campo electrostático externo, por presión o por deformaciones estructurales, entre otras.[22, 7] La estruc-

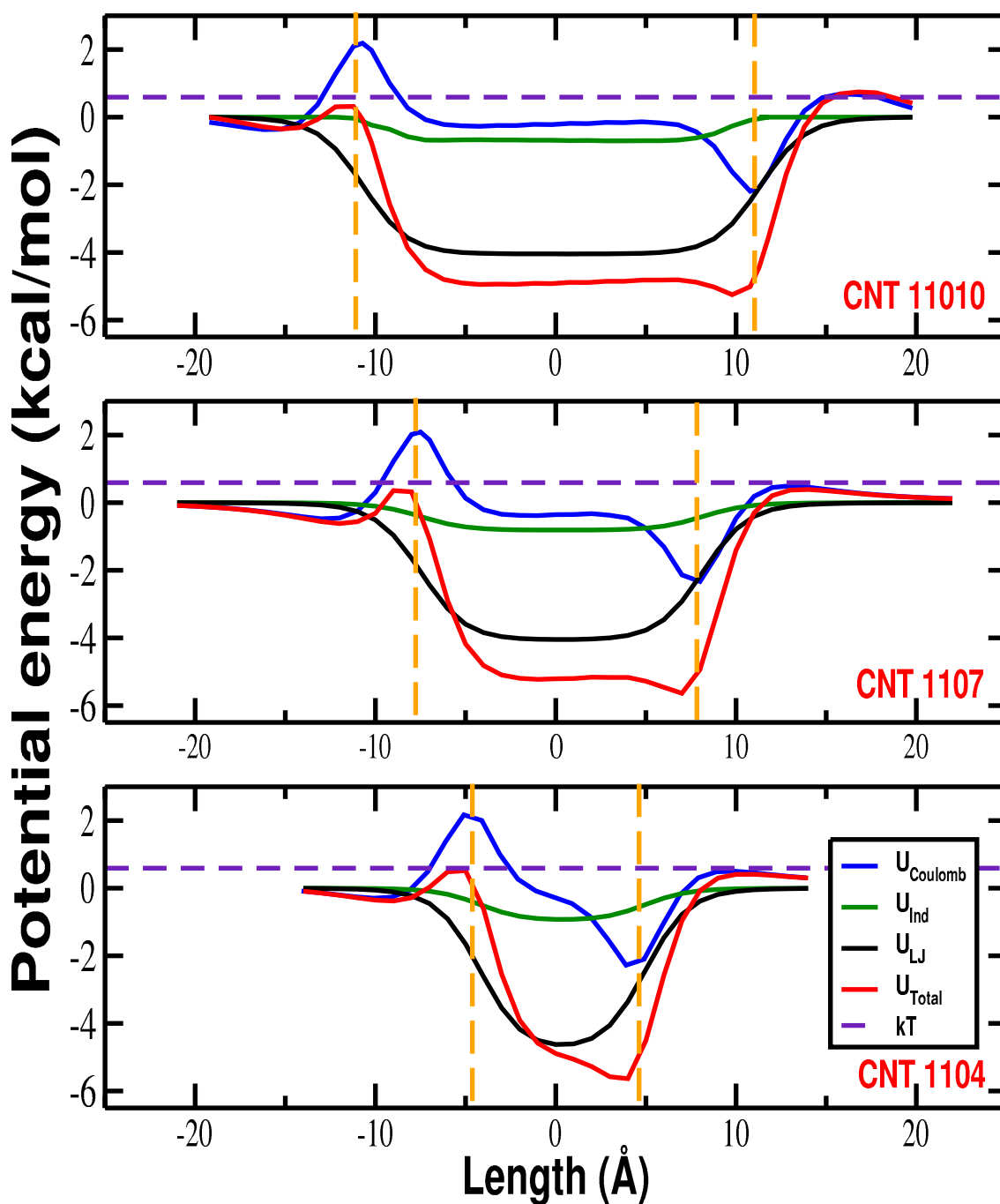


Figura 3.4: Potencial de interacción entre un CNT y una molécula de agua que se mueve por el eje axial (de izquierda a derecha), para cada una de las longitudes estudiadas. Las líneas discontinuas indican los extremos de cada CNT. En cada paso tanto los átomos de la molécula de agua como del CNT permanecen fijos.

tura de las moléculas de agua confinadas (que fluyen por el CNT) cambia drásticamente cuando el diámetro del CNT se achica.[8] Para CNT de diámetros mayores a 2 nm, la estructura del agua confinada se comporta en el centro del CNT como si no lo estuviera, mientras que para

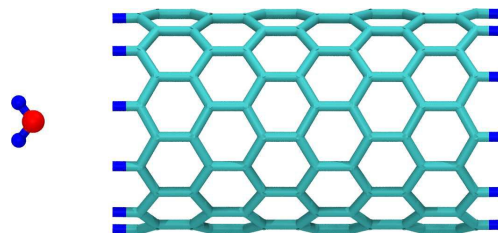


Figura 3.5: Molécula de agua que se mueve por el eje axial del CNT (de izquierda a derecha).

diámetros del orden de 1 nm, las moléculas de agua confinadas pueden fluir, formando una única cadena simple de moléculas de agua en fila, que transitan por un camino bien definido, interactuando por medio de enlaces de hidrógeno entre ellas.[9, 10, 11, 12]. A pesar de ello, el perfil de densidad de las moléculas de agua que están fuera del nanotubo es casi invariante con el diámetro de éste.

Para el diámetro del CNT elegido en este trabajo  $\sim 1$  nm, las aguas confinadas se disponen formando una sola fila, unidas por enlaces de hidrógeno y fluyen de un extremo al otro.[9, 10, 11, 12] Se presentan aproximadamente 25 eventos de permeación por nanosegundo, es decir, 25 moléculas de agua ingresan al nanotubo por un extremo y salen por el extremo opuesto cada nanosegundo. Estos eventos de permeación tienen la misma escala temporal de nuestras simulaciones de Dinámica Molecular, permitiendo así capturar todos los eventos posibles en este sistema y además pueden ser tratado después con métodos QM/MM con los recursos computacionales disponibles.

El número de moléculas de agua confinadas dentro del nanotubo es directamente proporcional a su longitud  $L$  o equivalentemente a la cantidad de anillos zigzag que lo conforman. Tal número fluctúa como se muestra en la tabla 3.2 y en la figura 3.6, donde presentamos los resultados para las diferentes longitudes. En particular, para el caso del nanotubo (11,0,7), ver gráfica central en la figura 3.6, encontramos que siempre hay entre 4 y 8 moléculas de agua confinadas en su interior, donde el 70% del tiempo de simulación se observan 6 y en el 25%, 7 moléculas. El 5% restante corresponde a los casos en los que hay 4, 5 y 8 moléculas de agua confinadas. La difusión de las moléculas de agua confinadas dentro del CNT es aproximadamente la misma para todas las longitudes de nanotubos estudiados. Esto es debido, principalmente, a la interacción por medio de enlaces de hidrógeno entre las mismas moléculas.[13]

CNT	# de moléculas de agua	Abundancia	
(11,0,4)	entre 2 y 5	3 (39)	4 (58)
(11,0,7)	entre 4 y 8	6 (70)	7 (25)
(11,0,10)	entre 7 y 10	8 (26)	9 (66)

Tabla 3.2: Número de moléculas de agua que fluyen a través de los diferentes nanotubos en todo momento de la Dinámica Molecular y la cantidad más abundante de éstas. El número entre paréntesis expresa el porcentaje de veces en que el número más abundante de moléculas de agua es observado durante la simulación, ver figura 3.6.

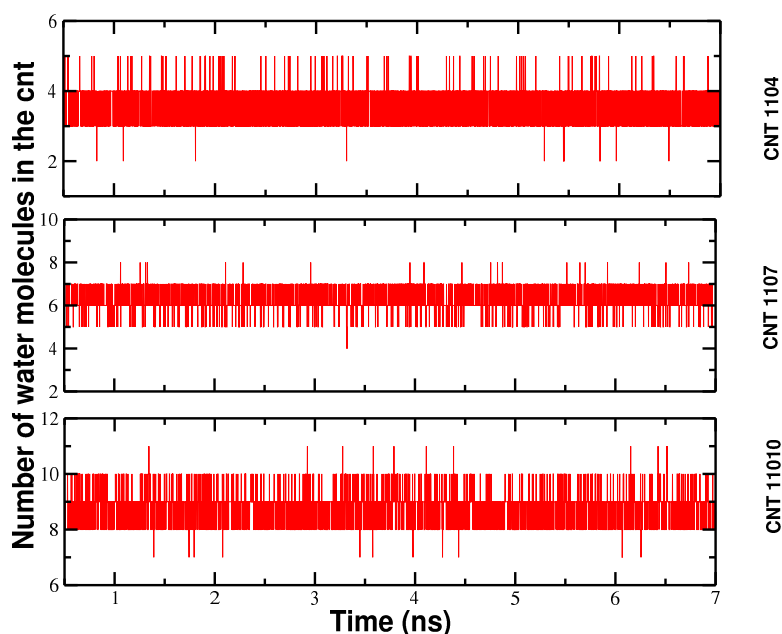


Figura 3.6: Evolución temporal de la cantidad de moléculas de agua que se encuentran confinadas dentro de cada uno de los nanotubos estudiados durante toda la simulación de Dinámica Molecular. En la tabla 3.2 se reportan los datos pormenorizados de tal ocupación.

Por otra parte, las moléculas de agua que no quedan confinadas presentan un perfil de densidad que varía espacialmente de forma oscilante como la mostrada en la figura 3.7, con una zona de exclusión, siempre presente en estos sistemas, en la que no se encuentran moléculas de agua. Esta zona es de unos  $\sim 0.25$  nm definidos como la distancia entre la superficie (o pared) de átomos de carbono y la molécula de agua más cercana. Inmediatamente después de esta zona de exclusión aparece un máximo de densidad a  $\sim 0.38$  nm de la pared del tubo, que decae de forma oscilante hasta converger a la densidad de volumen a partir de los  $\sim 0.9$  nm. Un comportamiento similar fue reportado en la referencia [22].



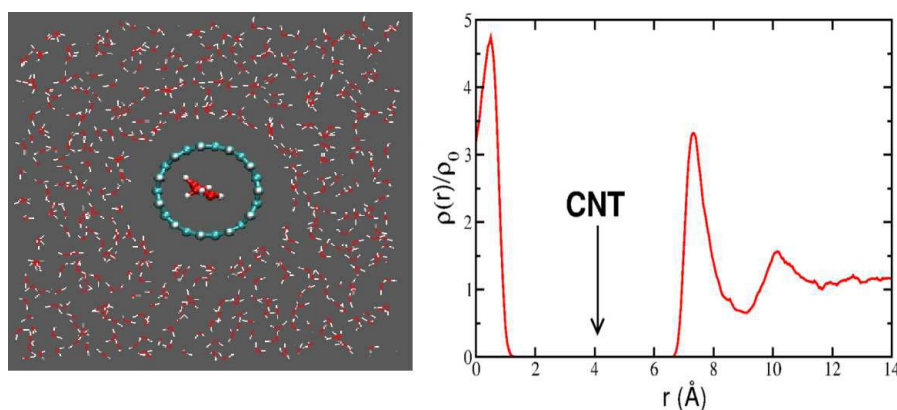


Figura 3.7: Proyección vista a lo largo del eje axial en el CNT(11,0,7) solvatado. A la izquierda, el CNT está en color azul los átomos de carbono y blanco los átomos de hidrógeno. Se pueden ver las moléculas de agua confinadas y su zona de exclusión. A la derecha se muestra el perfil de densidad radial de moléculas de agua. El centro del CNT está en el origen y la pared se encuentra en  $\sim 4$  Å.

### 3.4 Análisis del momento dipolar generado por la moléculas de agua

En la sección anterior nos enfocamos en la estructura y las propiedades de transporte de las moléculas de agua que se encuentran confinadas en el interior y afuera del CNT. Ahora, analizaremos como el momento dipolar eléctrico de esas moléculas de agua fluctúa durante las simulaciones de Dinámica Molecular.

Debido a la naturaleza polar de la molécula de agua (a causa de la distribución asimétrica de los electrones en sus átomos), ésta posee un momento dipolar eléctrico de  $\sim 1.8$  Debye (1 Debye es equivalente a  $\sim 0.208$  eÅ). Colectivamente un ensamble de moléculas de agua puede tener un momento dipolar que puede valer 0 Debye o varios cientos de Debye según la configuración que adquiera. Así, el campo eléctrico producido por esas moléculas de agua también depende de su configuración en el ensamble y puede hacer que el CNT embebido en agua responda cambiando sus propiedades electrónicas y magnéticas.

El momento dipolar total ( $\mu_{all}^{water}$ ) producido por todas las moléculas de agua en la caja de simulación, fluctúa tanto en dirección como en magnitud, alrededor de un valor promedio cercano a cero durante la simulación de Dinámica Molecular. La figura 3.8 muestra la componente de este momento dipolar total proyectada a lo largo del eje axial del CNT ( $\mu_{z,all}$ ) en función del tiempo de simulación. También muestra el momento dipolar producido solamente por las moléculas de agua que se encuentran confinadas en el interior del CNT ( $\mu_{z,in}$ ).

Se puede apreciar que  $\mu_{z,in}$  es aproximadamente 20 veces más pequeño que  $\mu_{z,all}$ , y permanece casi constante durante toda la simulación, tanto en dirección como en magnitud. Las componentes transversales  $\mu_{x,in}$  y  $\mu_{y,in}$  son un orden de magnitud menor que la componente axial debido a que las aguas confinadas viajan a través del CNT formando una sola fila y con

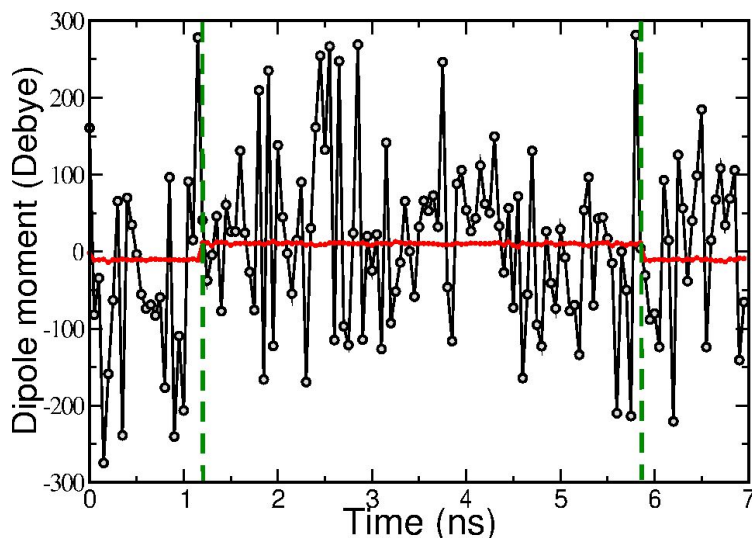


Figura 3.8: Momento dipolar eléctrico proyectado a lo largo del eje axial del CNT(11,0,7): producido por todas las moléculas de agua de la caja de simulación (color negro), y generado solamente por las moléculas de agua que se encuentran confinadas dentro del CNT(en rojo). Las dos líneas discontinuas (en verde) indican el instante de tiempo en el que las moléculas de agua invierten la dirección de flujo dentro del CNT.

el momento dipolar apuntando casi en la dirección  $z$ . Por el contrario, para las aguas no confinadas, tanto la componente axial  $\mu_{z,all}$  como las transversales  $\mu_{x,all}$  y  $\mu_{y,all}$  (no mostradas) cambian fuertemente a lo largo de la simulación.

En la misma figura 3.8 también se aprecia que  $\mu_{z,in}$  cambia de signo, justo en los instantes señalados por las líneas discontinuas de color verde, indicando un cambio en la dirección del flujo de las moléculas de agua confinadas en el CNT. Esta característica tiene una importante contribución en la respuesta electrónica y magnética del CNT que se discutirá más adelante.

En resumen, de la Dinámica Molecular encontramos resultados similares a los reportados previamente por otros autores para sistemas similares (ver referencia [13]) que resumimos aquí:

- El CNT se llena con moléculas de agua que forman un cadena con interacciones de puente de hidrógeno. La densidad de moléculas de agua no confinadas muestra características típicas para estos sistemas, es decir, zona de exclusión, un primer pico y luego convergencia a densidad en volumen.
- Se observaron eventos donde el agua confinada invierte su dirección de flujo.
- El número de moléculas confinadas dentro del nanotubo es proporcional al número de anillos del nanotubo (longitud).
- Dependencia temporal del momento dipolar producido por las aguas confinadas dentro del nanotubo y cambios de sentido seguidos por la dirección del flujo.

- El momento dipolar de todas las moléculas de agua, que no están confinadas dentro del nanotubo muestran un comportamiento aleatorio durante la simulación.

Por lo tanto, asumimos en lo sucesivo que la interacción agua-CNT está bien descrita por el potencial que usamos, y ahora podemos enfocarnos en el estudio de los cambios en las propiedades magnéticas y electrónicas inducidas por las moléculas de agua.

### 3.4.1 Efecto del campo eléctrico producido por las moléculas de agua en el Gap HOMO-LUMO

Primero analizamos como es el gap electrónico HOMO-LUMO en función de la longitud en vacío y luego como cambia debido a las fluctuaciones del campo eléctrico producido por las moléculas de agua para los tres CNT elegidos. La figura 3.9 muestra el gap HOMO-LUMO para los CNT(11,0,L) en función de la longitud. Como puede verse, en vacío los CNT(11,0,L) son de carácter semiconductor, los gaps  $\alpha$  y  $\beta$  están degenerados y muestran una dependencia inversamente lineal con respecto a la longitud del CNT. Estos resultados son similares a los publicados en la referencia[15] para otros CNT en vacío con  $L < 3.0$  nm, tales como CNTs (7,0), (8,0), (9,0) y (10,0). Nuestros resultados no arrojan información suficiente que permita extrapolar los valores del gap para longitudes infinitas, sin embargo puede verse que se aproximan a él como se indica en la figura. En ella, se ha marcado un valor experimental (1.19 eV)[16] reportado para CNT(11,0) de longitudes mayores a unos pocos cientos de nanómetros, y también un valor teórico (1.05 eV) para un CNT infinito calculado con el mismo funcional usado por nosotros.[17]

Ahora, inspeccionamos el efecto que las moléculas de agua tienen en el gap electrónico HOMO-LUMO para cada uno de los CNT. La figura 3.9 muestra que las aguas rompen la degeneración del gap (triángulos rojos y cuadrados azules) de los CNT estudiados, es decir ahora los dos estados de espín se pueden resolver. La evolución temporal del gap HOMO-LUMO para el caso particular del CNT(11,0,7) se muestra en el recuadro interno en la figura 3.9. Puede verse que los gaps fluctúan en el tiempo y a partir de ellos podemos obtener el valor medio y su dispersión. Las barras indican la desviación estándar en el gap  $\sigma_\alpha$  y  $\sigma_\beta$ , que varían entre 50 y 120 meV, con un valor promedio de  $\sim 80$  meV. El gap HOMO-LUMO para cada espín se puede resolver mucho mejor para el caso CNT(11,0,10), que tiene la mayor longitud estudiada.

Estos resultados teóricos pueden ser útiles para ayudar a entender un espectro de absorción medido experimentalmente para CNTs con longitudes del orden de unos pocos nanómetros, tanto en vacío como cuando interaccionan con moléculas que producen un campo eléctrico fluctuante como el caso de moléculas de agua. Para ilustrar la propuesta, primero la explicamos para el caso de un solo CNT, para luego regresar a nuestros sistemas (figura 3.9 panel derecho). A la

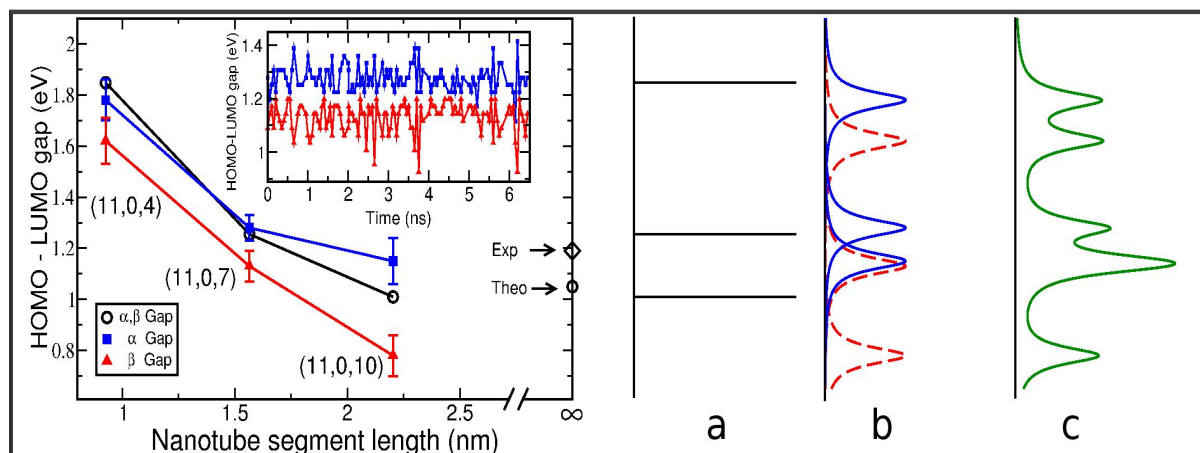


Figura 3.9: Gap HOMO-LUMO para el CNT(11,0,L) en función de su longitud. Los resultados para el CNT en vacío se muestran con círculos negros, y para el CNT solvatado, con cuadrados azules (gap  $\alpha$ ) y triángulos rojos (gap  $\beta$ ). Las barras indican la desviación estándar para cada espín. Las flechas en el eje derecho indican el cálculo teórico (círculo abierto) y la medida experimental del gap correspondiente a un nanotubo con longitud infinita (diamante abierto). El recuadro interno: gap HOMO-LUMO en función del tiempo para el CNT(11,0,7). A la derecha se muestra esquemáticamente el espectro de absorción propuesto que se observaría en vacío (líneas negras), solvatado (líneas roja y azul) y la convolución de los espectros en color (color verde).

izquierda del esquema 3.10 se muestran los niveles de energía degenerados HOMO y LUMO para los espines  $\alpha$  y  $\beta$  en vacío. Así, un solo espectro de absorción debería observarse correspondiente a transiciones entre esos estados degenerados. Mientras que si esa degeneración se rompe, como es el caso de un CNT interaccionando con agua, se pueden resolver dos niveles de energía HOMO y LUMO (esquema a la derecha). En este caso, se observarían dos transiciones, una para estados  $\alpha$  y otra para estados  $\beta$ . Los espectros correspondientes se muestran ensanchados para incluir las fluctuaciones del campo eléctrico producido por las aguas. Para visualizar estos resultados para una muestra que contenga tres CNTs con las longitudes consideradas en este trabajo, mostramos el espectro óptico en la parte derecha de la figura 3.9. En vacío (a), se espera encontrar un solo pico de absorción electrónica para cada CNT (líneas en negro), debido a que los gaps  $\alpha$  y  $\beta$  están degenerados. Para el caso de los CNTs en presencia de agua (b), se espera encontrar dos picos para cada nanotubo, uno correspondiente a cada espín (se muestran en color rojo y azul). En color verde se muestra la convolución de los espectros mostrados en (b). Hemos usado un ensanchamiento gaussiano de 80 meV para representar la dispersión de absorciones, como se obtiene a partir de los cálculos QM/MM.

Presumiblemente, en una muestra que contenga CNT con longitudes mayores a las estudiadas aquí se observaría una señal intensa alrededor del valor experimental.[18] Solo cuando la abundancia en la muestra contenga CNT de longitudes menores a 1.5 nm sería posible resolver su señal y así identificar las transiciones provenientes de espines  $\alpha$  y  $\beta$ .

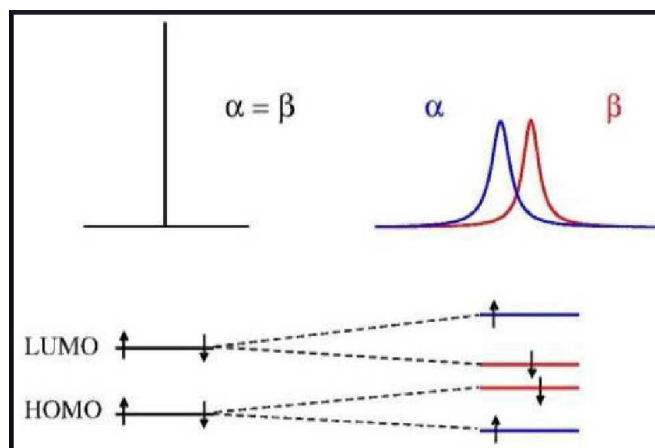


Figura 3.10: Niveles de energía HOMO-LUMO degenerados para el caso en vacío (izquierda) y no degenerados en presencia de un campo eléctrico (derecha).

### 3.4.2 Momento dipolar inducido y su relación con el gap HOMO-LUMO

Ahora mostramos como es el momento dipolar inducido en el CNT por las moléculas de agua que fluctúan y su correlación con el valor del gap HOMO-LUMO. En vacío y ausencia de un campo eléctrico externo, no hay momento dipolar neto en los CNT estudiados debido a que la carga se distribuye simétricamente alrededor del centro de CNT. Pero apenas el nanotubo es solvatado, como las moléculas de agua producen un campo eléctrico, la densidad de carga eléctrica no es más simétrica y entonces aparece un momento dipolar inducido neto ( $\mu_{ind}^{all}$ ) sobre el CNT como respuesta a ese campo eléctrico. Aquí  $\mu_{ind}^{all}$  se refiere al momento dipolar inducido por todas las moléculas de agua confinadas  $\mu_{confinada}^{water}$  y no confinadas  $\mu_{unconfinada}^{water}$ .

En el esquema 3.11 se muestra (con flechas) el momento dipolar de las aguas confinadas dentro del nanotubo  $\mu_{confinada}^{water}$  y el de las aguas no confinadas  $\mu_{unconfinada}^{water}$ , así como los respectivos momentos dipolares inducidos con que el CNT responde,  $\mu_{ind}^{confinada}$  y  $\mu_{ind}^{unconfinada}$ . Es importante remarcar que las fluctuaciones de las moléculas de agua durante las simulaciones de Dinámica Molecular causan que el momento dipolar inducido  $\mu_{ind}^{all}$  también fluctúe.

Las moléculas de agua confinadas dentro del nanotubo tienen un momento dipolar neto,  $\mu_{confinada}^{water}$  proporcional a su cantidad. En particular, para el CNT(11,0,7), como se mostró en la tabla 3.2 y la figura 3.6, se observó que durante la simulación de Dinámica Molecular, siempre hay entre 4 y 8 moléculas de agua confinadas dentro del CNT. Así, a partir de las simulaciones de Dinámica Molecular, en promedio  $\mu_{confinada}^{water}$  es  $15.1 \pm 1.3$  D, dirigido casi por completo a lo largo del eje  $z$ . Estas moléculas de agua inducen en el CNT un momento  $\mu_{confinada}^{ind} = 7.9 \pm 0.9$  D, principalmente apuntando a lo largo del eje  $z$ , pero en dirección opuesta a  $\mu_{confinada}^{water}$ . Estos momentos dipolares son mostrados en rojo y rosa en el esquema 3.11.

Mientras tanto, las aguas que no están confinadas (alrededor de 1030 moléculas de agua) tienen un momento dipolar  $\mu_{unconfinada}^{water} = 189 \pm 78$  D, que es una magnitud varias veces mayor que

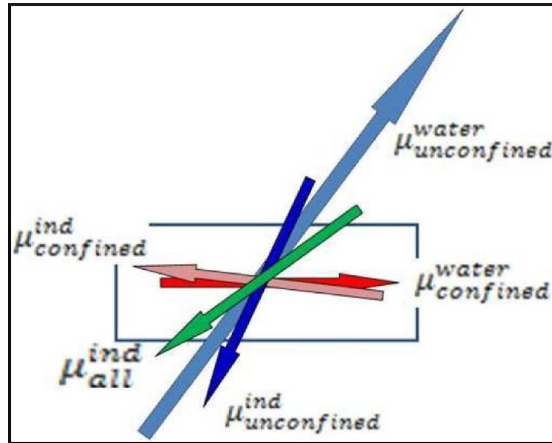


Figura 3.11: Diferentes momentos dipolares debidos a las moléculas de agua y los inducidos en el CNT por esas aguas.

para el agua confinada dentro del CNT y con una dirección aleatoria (flechas de color azul en el esquema 3.11).

Sin embargo, a pesar de la diferencia de magnitud entre  $\mu_{confined}^{water}$  y  $\mu_{unconfined}^{water}$ , hemos encontrado que  $\mu_{unconfined}^{ind}$  es  $9.6 \pm 5$  Debye. Por lo tanto, el momento dipolar total inducido ( $\mu_{all}^{ind}$ , en verde) sobre el CNT para ésta longitud particular, puede tomar valores entre 0 D, cuando  $\mu_{confined}^{ind}$  está apuntando en la dirección opuesta a  $\mu_{unconfined}^{ind}$ , y 24 Debye cuando  $\mu_{confined}^{ind}$  está apuntando en la misma dirección que  $\mu_{unconfined}^{ind}$  (flecha azul en esquema 3.11). Es interesante observar que  $\mu_{confined}^{ind}$  es diferente de cero la mayoría de las veces, excepto cuando el CNT está vacío, lo cual ocurre durante pequeños intervalos de tiempo, y como consecuencia  $\mu_{confined}^{ind}$  define una polarización de fondo casi constante.

En la figura 3.12 ilustramos, con el mismo color usado en el esquema 3.11, los diferentes momentos dipolares para dos situaciones durante la simulación de Dinámica Molecular para el caso del CNT discutido anteriormente:

- (a) el momento dipolar inducido en el CNT es máximo,  $\mu_{all}^{ind} \sim 24$  Debye, debido a que  $\mu_{confined}^{ind} \sim 8$  Debye y  $\mu_{unconfined}^{ind} \sim 16$  Debye tiene la misma dirección.
- (b) el momento dipolar inducido toma el valor mínimo,  $\mu_{all}^{ind} \sim 0.7$  Debye debido a que  $\mu_{confined}^{ind} \sim 8$  Debye y  $\mu_{unconfined}^{ind} \sim 9$  Debye tienen direcciones opuestas entre sí.

Ahora mostramos la correlación entre el momento dipolar inducido y el correspondiente gap HOMO-LUMO para las tres longitudes de CNT estudiadas. En la figura 3.13, se muestra el gap HOMO-LUMO en función de la componente axial del momento dipolar inducido en el CNT por todas las moléculas de agua presentes y calculado con QM/MM para los tres CNT

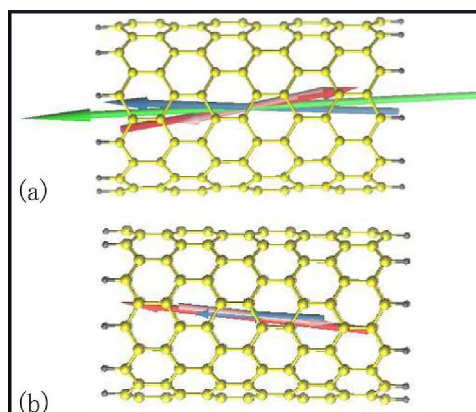


Figura 3.12: Momento dipolar de las aguas confinadas (rojo), no-confinadas (azul) y momento dipolar inducido en el CNT(verde). El momento dipolar de las moléculas de agua no confinadas es omitido porque su magnitud es 20 veces más pequeño que los otros momentos. **(a)** Máximo momento dipolar inducido (24 Debye) y **(b)** mínimo momento dipolar inducido ( $\sim 1$  Debye). Las moléculas de agua fueron omitidas para mayor claridad.

estudiados. Como se esperaba, el nanotubo más largo, CNT(11,0,10), responde con una mayor polarización al campo eléctrico producido por las moléculas de agua llegando a valores de  $\sim 40$  D.[19]

Como se observa de la figura 3.13, el gap HOMO-LUMO tiene una dependencia aproximadamente lineal con el momento dipolar inducido y presenta una respuesta similar a la aplicación de un campo eléctrico externo y uniforme a lo largo del eje axial. Esto es, un espín se incrementa, mientras el otro espín decrece. Mientras que el gap HOMO-LUMO para ambos espines permanece degenerado y disminuye con respecto a la componente transversal del momento dipolar inducido (no se muestra aquí).

Para entender la relación entre el momento dipolar inducido en el CNT y el campo eléctrico producido por las moléculas de agua, calculamos el momento dipolar inducido como función de un campo eléctrico uniforme aplicado tanto en dirección axial como transversal, para cada uno de los CNT estudiados. La figura 3.13 muestra en color negro el momento dipolar inducido en el CNT cuando se aplica un campo eléctrico uniforme a lo largo del eje axial. Se observa una clara dependencia lineal con valores del campo eléctrico menores que  $2$  V/nm. Encontramos que tanto un campo eléctrico uniforme como el producido por las aguas tienen una respuesta similar en el CNT que se refleja en el  $\mu^{ind}$ .

Sobre la base de esa dependencia lineal y usando el máximo momento dipolar mostrado en la figura 3.13, hemos encontrado que al máximo  $\mu^{ind}$  a lo largo de la dirección axial le corresponde un campo eléctrico uniforme de  $\sim 1.7 \pm 0.2$  V/nm. Lo que permite concluir que

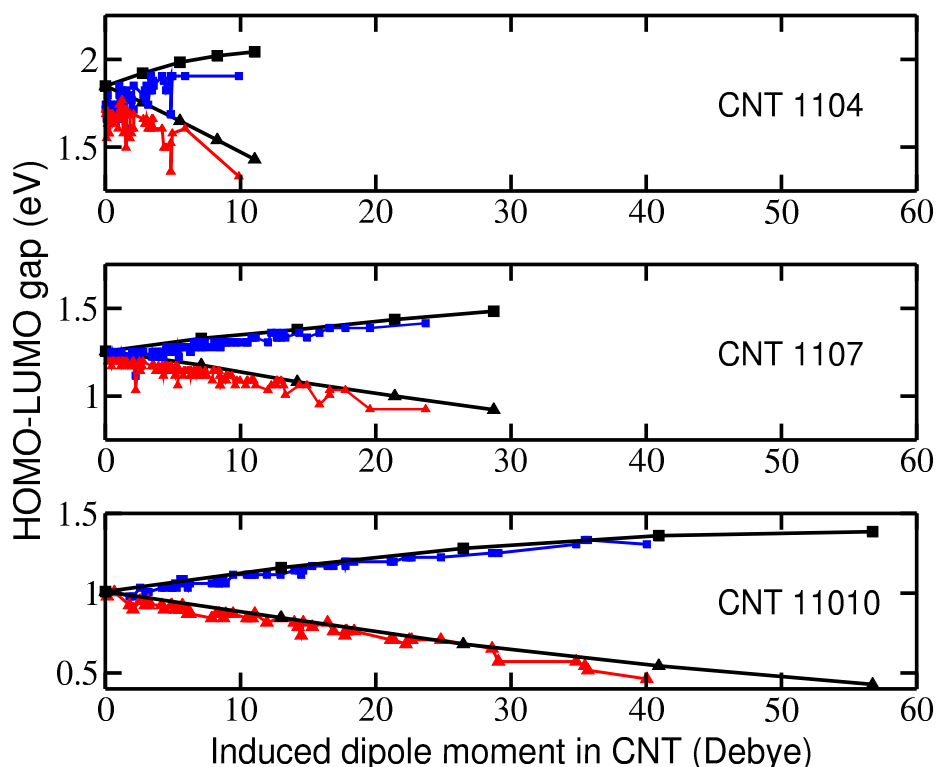


Figura 3.13: Variación del gap HOMO-LUMO en función del momento dipolar inducido en el nanotubo para los CNT(11,0,4), (11,0,7) y (11,0,10). La curva de color azul corresponde al espín  $\alpha$  y la roja, al espín  $\beta$ . El máximo momento dipolar inducido para cada longitud es 10 Debye, 24 Debye y 40 Debye. Las curvas y símbolos en negro representan el gap en función del campo eléctrico constante a lo largo del eje axial del CNT, para las intensidades de 0, 0.51, 1.03, 1.54 y 2.07 V/nm.

el máximo campo eléctrico producido por las moléculas de agua debería ser similar a este valor. Además, el campo eléctrico producido por las moléculas de agua confinadas dentro del nanotubo es equivalente a un campo eléctrico externo y uniforme con un valor medio de 0.56 eV/nm y una fluctuación de  $\pm 0.05$  V/nm. Al mismo tiempo, el agua que no está confinada en el interior del nanotubo produce un campo eléctrico aleatorio, equivalente a un campo eléctrico externo y uniforme con un valor medio de 0.7 V/nm, con fluctuación de  $0.4 \pm$  V/nm. El máximo campo eléctrico observado es  $\sim 3$  veces más pequeño que el necesario para cambiar el estado semiconductor del CNT a semi-metálico, y puede ser comparado, por ejemplo, con valores observados en el sitio activo de proteínas, que es de 1.1 V/nm.[20], o para un fragmento de grafeno embebido en agua, que es de 1.6 V/nm.[4] Una representación complementaria a la anterior se muestra en la figura 3.14. donde se muestra al momento dipolar inducido ahora en función de un campo eléctrico uniforme aplicado tanto en dirección axial. Para campo eléctrico menor a 4.0 V/nm se puede ver que la relación es aproximadamente lineal. Las líneas horizontales indican el máximo momento dipolar mostrado en la figura 3.13. La intersección de la línea horizontal y el momento dipolar inducido, nos permite obtener un campo eléctrico promedio



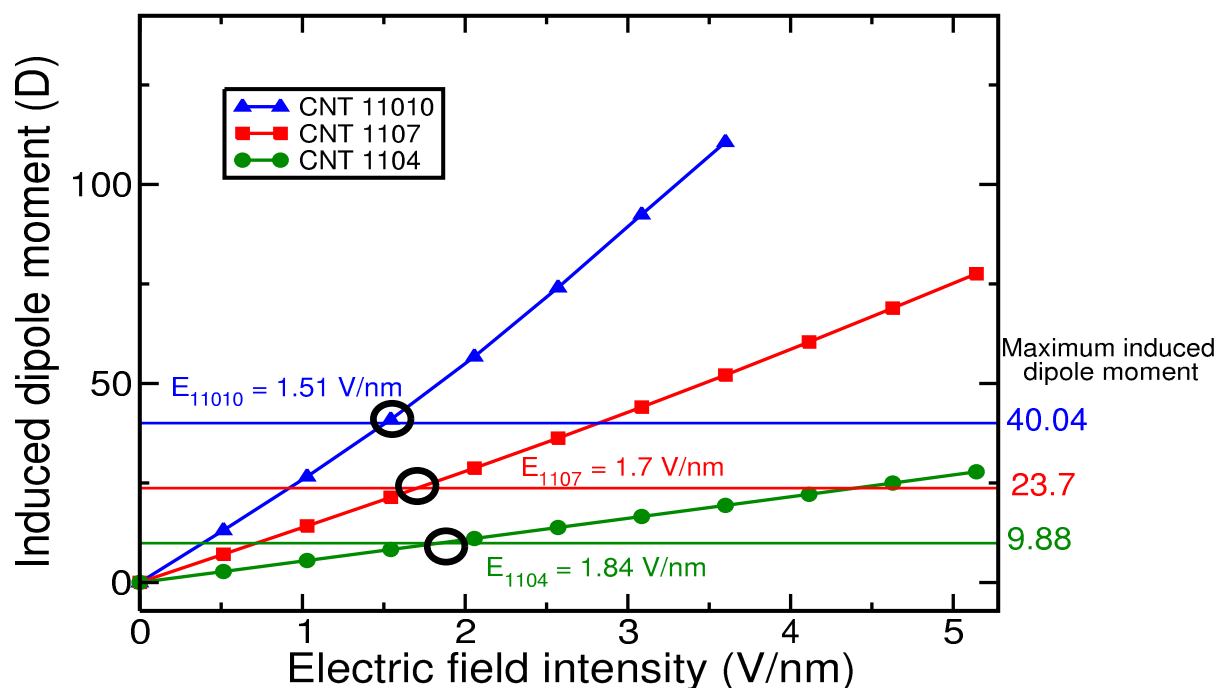


Figura 3.14: Componente axial del momento dipolar inducido para los CNT(11,0,4), (11,0,7) y (11,0,10) en función del campo eléctrico externo y uniforme. El número a la derecha indica el máximo momento dipolar inducido obtenido en la simulación Dinámica Molecular y los cálculos QM/MM. Los círculos abiertos indican el valor máximo del campo eléctrico que se obtiene.

que pueden llegar a producir las moléculas de agua de  $1.7 \pm 0.2$  V/nm.

### 3.4.3 Fluctuaciones en la polarización de espín

Como se mencionó anteriormente, en vacío el estado fundamental de los CNT(11,0,L) es antiferromagnético, con uno de los bordes teniendo alta población de densidad de espín  $\alpha$ , mientras que el borde opuesto tiene polarización con espín  $\beta$ . El estado AFM sigue siendo energéticamente más estable que un estado FM aún en presencia de moléculas de agua. Si es posible observar que la densidad de espín fluctúa respondiendo a las fluctuaciones del campo eléctrico de las moléculas de agua que rodean al nanotubo. Para ilustrar esta fluctuación en la densidad de espín, en la figura 3.15 se muestra la densidad de espín (azul para  $\alpha$  y rojo para  $\beta$ ) del CNT(11,0,10) en dos configuraciones distintas, a la izquierda cuando el momento dipolar inducido tiene un valor máximo y a la derecha un valor mínimo. Para resaltar el cambio en la densidad de espín se muestra, en el centro la diferencia entre éstas dos situaciones.

Como puede verse, hay un incremento en la densidad de espín  $\alpha$  y  $\beta$  en los bordes del CNT y una disminución aún menor localizada en el centro del nanotubo.[21] El cambio en la po-

larización electrónica surge de los orbitales  $2\pi$ , que apuntan en dirección perpendicular a la superficie del CNT y están polarizados por las moléculas de agua circundantes. En particular, para el caso (11,0,7), la diferencia  $E_{FM}-E_{AFM}$  es 0.53 eV ( $\sim 20 k_B T$ ) con  $m_s = 4$ , y para el caso (11,0,10),  $E_{FM}-E_{AFM}$  es 0.16 eV ( $\sim 6 k_B T$ ), con  $m_s = 4$ .

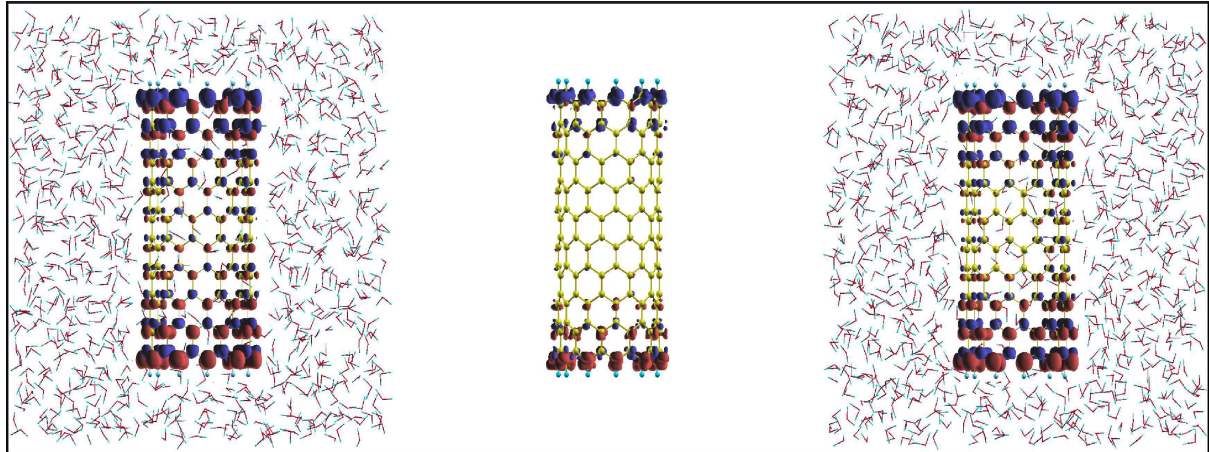


Figura 3.15: Mapa de la densidad de espín para el CNT(11,0,10) en dos configuraciones diferentes correspondientes al momento dipolar inducido más pequeño (izquierda) y más grande (derecha). La densidad de espín en el panel central es la diferencia de esas dos densidades. Las moléculas de agua no son mostradas por claridad. La densidad de espín  $\alpha$  está en azul, y la  $\beta$  en rojo.

### 3.5 Conclusiones

Se han estudiado los cambios en las propiedades electrónicas de FS-CNT-H embebidos en una caja de moléculas de agua usando métodos QM/MM complementados con simulaciones de Dinámica Molecular clásica. Considerando que en CNTs cortos la energía de auto-interacción tiene que ser calculada de la forma más precisa posible, hemos usado el funcional híbrido HSE para nuestro trabajo. Esto nos ha permitido calcular correctamente el estado fundamental y el gap electrónico del CNT en vacío y embebido en agua. Nuestros resultados pueden ser resumidos como sigue:

(i) La degeneración observada en el gap HOMO-LUMO del CNT cuando está en vacío, se rompe al ser embebido en agua.

(ii) El gap HOMO-LUMO decrece cuando la longitud del CNT se incrementa.

(iii) Tanto el gap  $\alpha$  como el  $\beta$  responden a las fluctuaciones de la moléculas de agua, durante la simulación de Dinámica Molecular, pero aún así se pueden resolver.

(iv) Como respuesta a la fluctuación del campo eléctrico producido por el solvente, se observa en el CNT un momento dipolar inducido fluctuante.

(v) El máximo campo eléctrico producido por el solvente es  $1.7 \pm 0.2$  V/nm y resulta de la adición del campo eléctrico producido por las moléculas de agua confinada dentro del nanotubo y el producido por las que no están confinada.

(vi) Las moléculas de agua confinadas producen en el CNT un campo eléctrico constante y casi en la dirección axial del nanotubo, mientras que las no confinadas producen un campo eléctrico de magnitud y dirección aleatoria.

No se ha observado un cambio en el estado fundamental antiferromagnético debido a la solvatación para los nanotubos de diferentes longitudes estudiados. Pero suponemos que para un CNT de longitud mayor a 3 nm, la diferencia  $E_{FM} - E_{AFM}$  es menor que  $1k_B T$  y por eso podría observarse ferromagnetismo a temperatura ambiente.

Esperamos que estos resultados sean relevantes cuando CNTs cortos sean empleados en dispositivos nanotecnológicos, donde las moléculas del solvente están presentes y podrían producir cambios importantes en sus propiedades electrónicas.

# Bibliografía

- [1] O. Hod, G. E. Scuseria, *ACS Nano*, 2, 2243 (2008).
- [2] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, K. Schulten, *Journal of Computational Chemistry*, 26, 1781-1802 (2005).
- [3] M. J. Frisch, G. W Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Jr. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian 09, Revision C.1. (2009).
- [4] S. Dalosto, S. Tinte, *J. Phys. Chem. C*, 115, 4381 (2011).
- [5] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 79, 926 (1983).
- En ésta parametrización, el oxígeno y los hidrógenos son tratados como masas puntuales con carga por el potencial de Van der Waals, e interaccionando con un potencial armónico para los enlaces y los ángulos H-O-H.
- [6] J. Li, X. Gong, H. Lu, D. Li, H. Fang, R. Zhou, *Proc. Natl. Acad. Sci*, 104, 3687 (2007).
- L. Liu, Y. Qiao, X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 92, 101927 (2008).
- G. Zuo, R. Shen, S. Ma, W. Guo, *ACS Nano*, 4, 205 (2010).

- 
- [7] H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, S. J. Iijima, *Chem. Phys.*, 134, 244501 (2011).
- [8] J. A. Thomas, A. J. H. McGaughey, *J. Chem. Phys.*, 128, 084715 (2008).
- [9] H. J. Wang, X. K. Xi, A. Kleinhammes, Y. Wu, *Science*, 322, 80 (2008).
- [10] S. Joseph, N. R. Aluru, *Nano Lett.*, 8, 452 (2008).
- [11] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, *Science*, 312, 1034 (2006).
- [12] J. C. Rasaiah, S. Garde, G. Hummer, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59, 713 (2008).
- [13] J. Kofinger, G. Hummer, C. Dellago, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 15403 (2011).
- A. Berezhkovskii, G. Hummer, *Phys. Rev. Lett.* 89, 064503 (2002).
- [14] G. Hummer, J. C. Rasaiah, J. P. Noworyta, *Nature*, 414, 188 (2001).
- [15] O. Hod, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B*, 76, 233401 (2007).
- [16] Y. Z. Ma, L. Valkunas, S. M. Bachilo, G. R. J. Fleming, *Phys. Chem. B*, 109, 15671 (2005).
- [17] E. N. Brothers, G. E. Scuseria, K. N. Kudin, *J. Phys. Chem. B*, 110, 12860 (2006).
- [18] O. Hod, G. E. Scuseria, *ACS Nano*, 2, 2243 (2008).
- [19] Es importante mencionar que los nanotubos están fijos durante toda la simulación de Dinámica Molecular y así la polarización inducida es enteramente electrónica. Sin embargo, si se permite relajar la estructura del nanotubo para tomar en cuenta la contribución estructural al momento dipolar eléctrico, los cambios que encontramos son solamente del 4%.
- [20] A. T. Fafarman, P. A. Sigala, J. P. Schwans, T. D. Fenn, D. Herschlag, S. G. Boxer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109, E299 (2012).
- [21] Esta mejora puede ser cuantitativamente diferente si se utiliza el funcional LSDA, debido a su pobre descripción de la autointeracción, lo cual es parcialmente resuelto con el funcional HSE, utilizado en éste trabajo.

- [22] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, *Science*, 312, 1034 (2006).
- A. Kalra, S. Garde, G. Hummer, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 100, 10175 (2003).
- K.D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.*, 104, 4637 (2004).
- B. J. Corry, *Phys. Chem. B*, 112, 1427 (2008).
- [23] J. A. Fagan, J. R. Simpson, B. J. Bauer, S. H. D. P. Lacerda, M. L. Becker, J. Chun, K. B. Migler, A. R. H. Walker, E. K. J. Hobbie, *Am. Chem. Soc.*, 129, 10607 (2007).
- [24] X. Huang, R. S. Mclean, M. Zheng, *Anal. Chem.*, 77, 6225 (2005).
- [25] H. Cathcart, V. Nicolosi, J. M. Hughes, W. J. Blau, J. M. Kelly, S. J. Quinn, J. N. J. Coleman, *Am. Chem. Soc.*, 130, 12734 (2008).
- [26] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. McLean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, *Nat. Mater.*, 2, 338 (2003).
- [27] M. J. O'Connell, S. H. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science*, 297, 593 (2002).
- [28] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. J. Ernzerhof, *Chem. Phys.*, 118, 8207 (2003).
- [29] D. Lu, Y. Li, S. V. Rotkin, U. Ravaioli, K. Schulten, *Nano Lett.*, 4, 2383 (2004).
- [30] L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 52, 8541 (1995).
- [31] B. Weisman. *Applied NanoFluorescence*, Rice University. 2007.
- [32] T. Vreven, K. J. Morokuma, *Chem. Phys.*, 113, 2969 (2000).
- [33] V. A. Barone, O. B. Hod, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, *Accounts of Chemical Research*, 44, 269 (2011).
- [34] A. I. Kolesnikov, J. Zanotti, C. Loong, P. Thiyagarajan, A. P. Moravsky, R. O. Loutfy, C. J. Burnham. *Physical Review Letters*, 93 (3), 035503-1 (2004).
- [35] T. Dumitrica, C. M. Landis, B. I. Yakobson. *Chemical Physics Letters*, 360(1-2), 182 (2002).
- [36] G. Y. Guo, K. C. Chu, D. Wang, C. Duan, *Computational Materials Science*, 30, 269 (2004).

- 
- [37] M. Arab, F. Picaud, M. Devel, C. Ramseyer, C. Girardet. *Physical Review B*, 69 (16), 165401-1 (2004).
- [38] D. Lu, Y. Li, U. Ravaioli, K. Schulten. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (23), 11461 (2005).





## Capítulo 4

# Estabilidad del estado fundamental AFM en el nanotubo CNT(7,0,L) ante deformaciones estructurales

Este capítulo es un estudio preliminar sobre la estabilidad del estado fundamental AFM en nanotubos de carbono con dimensiones finitas ante deformaciones estructurales y la posibilidad de encontrar FM y complementa al capítulo anterior en aspectos magnéticos que no habíamos tratados. El nanomagnetismo en materiales a base de carbono tales como grafeno o nanotubos de carbono puede ser inducido mediante diferentes metodologías: (a) produciendo defectos topológicos como vacancias o enlaces colgantes[1],[2], (b) decorándolos con átomos como Nitrógeno[3][4], o átomos magnéticos como Co, Fe, (c) decorándolos externamente o usándolos para encapsular nanopartículas magnéticas como óxidos de Fe, Co, Ti. [5],[6] En el caso (a) el magnetismo es debido a la aparición de estados electrónicos localizados que se manifiestan con magnetismo local que tiene su origen en la frustración de orbitales  $p$ . En el caso (b) esas estructuras híbridas muestran una gran polarización de espín en la vecindad de la interfase átomo-CNT que muestra un momento magnético local y que puede incrementarse proporcionalmente al número de átomos que decoran. (c) En este caso el sistema CNT-nanopartícula magnética muestran un aumento en la coercitividad magnética CNT-nanopartícula, que se define como el aumento en el campo magnético que debe aplicarse para anular su magnetización, que la poseía la nanopartícula en forma aislada.

No tenemos referencias de la literatura que indiquen que se pueda obtener un estado FM en CNT de longitud finita y con estructura libre de defectos. Como se mostró en el Capítulo 1 en la figura 1.12, la diferencia de energía  $\Delta E$  entre el estado AFM y uno FM decrece con la longitud del nanotubo y para el caso CNT(7,0,L) cuando  $L < 2.3$  nm,  $\Delta E$  es del orden de  $1 k_B T$ . Además, se conoce de la literatura que la curvatura del CNT no afecta el antiferromagnetismo[7]. Así, el estado AFM se mantiene para CNT(n,m,L) con  $n = 4$  hasta 30 y con  $L$  que van de 3 a 30.

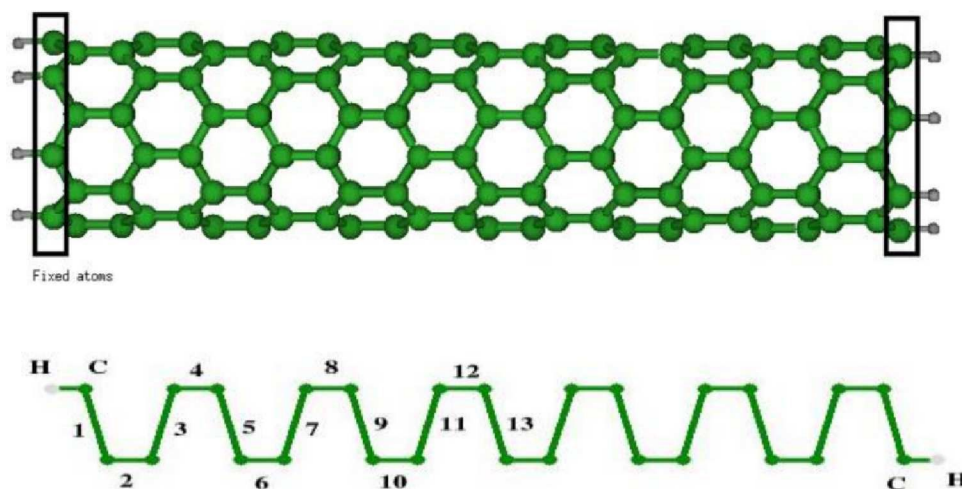


Figura 4.1: CNT(7,0,13) con los átomos de carbono en color verde y los de hidrógeno en color gris. Los dos rectángulos en negro muestran los átomos de carbono más externos que se fijan durante la optimización en el caso de deformación longitudinal. En la parte inferior se muestra la celda unidad longitudinal para ese CNT, con los correspondientes enlaces numerados.

Entonces nos propusimos buscar la posibilidad de cambiar en un nanotubo corto y terminado con átomos de hidrógeno como en el CNT(7,0,L) su estado fundamental AFM cambia a un estado FM mediante deformaciones estructurales como: estiramiento longitudinal y deformación radial. Para eso usamos métodos de primeros principios basados en DFT con el funcional HSE y la base 6-31G(d,p) para los CNT con  $L = 4, 7, 13$ , y con la base 6-31G para  $L = 10, 16$  y  $20$ , según se mostró en el capítulo 2.

Con el objetivo de estudiar la estabilidad del estado AFM ante deformaciones estructurales en el CNT(7,0,L), hemos elegido los CNT-LF-H(7,0,L), con  $L = 4, 7, 10, 13, 16$  y  $20$  anillos zigzag en la dirección del eje axial, a los que corresponden longitudes ( $L_{co}$ ) de 0.93, 1.56, 2.20, 2.85, 3.38 y 4.33 nm, respectivamente, y un diámetro de 0.555 nm. Para fines ilustrativos se presenta, en la parte superior de la figura 4.1, el caso particular del CNT(7,0,13) y en la parte inferior su celda unidad longitudinal. Entonces, 7 de estas celdas unidad son necesarias para completar el CNT. En la figura 4.2 se muestra la numeración por átomo  $j$  ( $j$  comienza en 0), y por celda  $i$  ( $i$  comienza en 1), el átomo de hidrógeno tiene índice  $j=0$

Los cálculos se hicieron con el programa Gaussian09 y el procedimiento seguido se describe brevemente a continuación:

- Para cada longitud  $L$ , se optimizó la estructura del correspondiente CNT en vacío usando primeros principios, hasta que las fuerzas fueran menores que  $10^{-6}$  Hartree/Bohr y los cambios en la energía fueran menores que  $10^{-8}$  Hartree ( $10^{-8}$  eV). El estado AFM se preparó usando la metodología de *BrokenSymmetry* [14] mezclando los orbitales

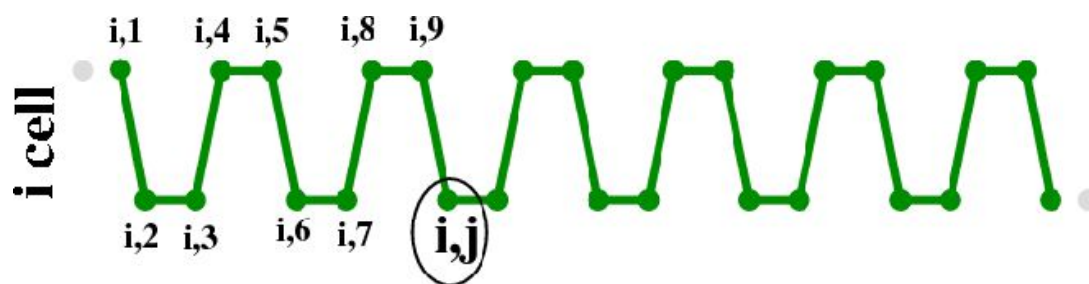


Figura 4.2: Celda unidad (i) y átomo (j), para el CNT(7,0,13) mostrado en la figura anterior, los índices corren para i de 1 a 7 y para j de 0 a 28.

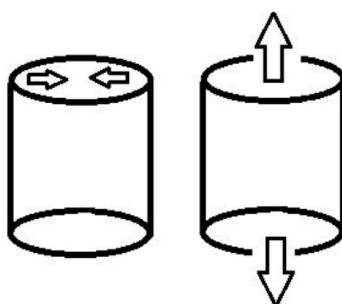


Figura 4.3: Diferentes deformaciones a las que se someten los CNT estudiados en este capítulo. Deformación radial (izquierda) y deformación axial de estiramiento y compresión (derecha).

HOMO y LUMO. Se fijó el estado AFM ( $m_s = 0$ ) en la configuración electrónica inicial, lo que nos asegura que la estructura optimizada final tenga ese estado magnético. La energía para el estado AFM la denominamos,  $E_{AFM}$ . El cálculo de la energía para el estado FM con  $m_s = 1, 2, 3, 4$  y 5 se realizó usando la estructura optimizada en el estado AFM sin ninguna optimización posterior. La energía para el estado FM se denomina  $E_{FM}$ .

- Para las deformaciones de estiramiento y compresión axial ( $\epsilon_L$ ) se estiró el CNT a lo largo del eje axial y luego se relajó su estructura con la condición de que los átomos de carbono más externos de los extremos estén fijos, ver la figura 4.1.  $\epsilon_L$  se varió hasta 20 % para estiramiento y 5 % para compresión, ver figura 4.3. Definimos  $\epsilon_L = (L_c - L_{c0})/L_{c0}$  donde  $L_{c0}$  es el largo antes de aplicar la deformación.
- Las deformaciones radiales ( $\epsilon_R$ ) se realizaron reduciendo o agrandando el diámetro del CNT pero sin relajación, hasta un máximo de reducción del 14 % y 1 % de agrandamiento, ver figura 4.3. Definimos  $\epsilon_R = (r - r_0)/r_0$  con  $r_0$  el radio antes de deformar.

En todos los casos las deformaciones son pequeñas de modo de no producir enlaces colgantes o promover defectos del tipo Stone-Wales que involucran la ocurrencia de la rotación en  $90^\circ$  de dos átomos de carbono enlazados.

## 4.1 Resultados y discusión

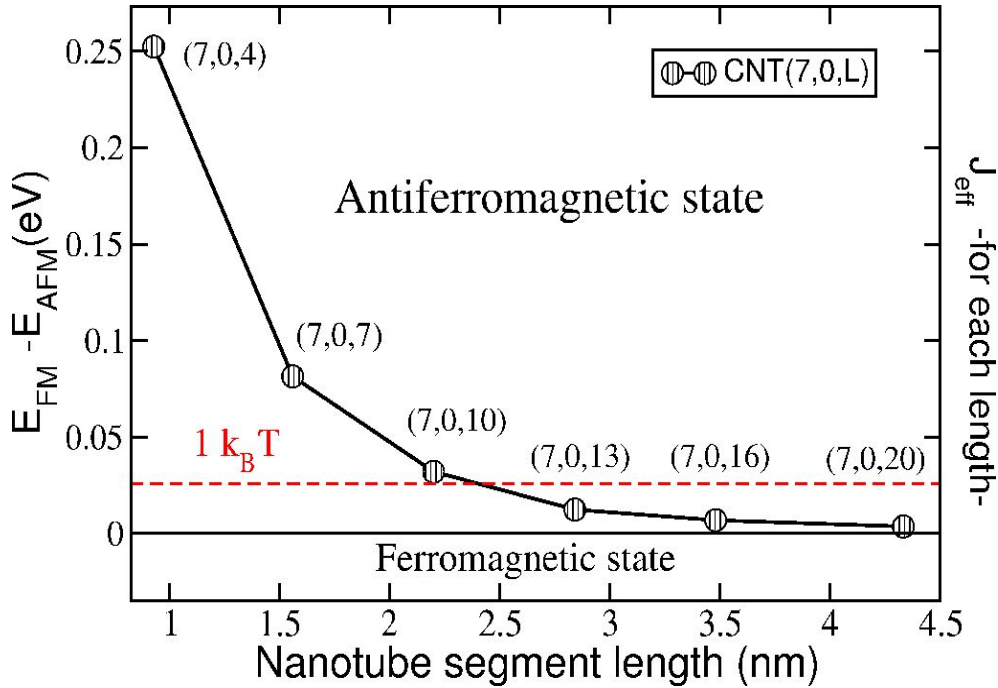


Figura 4.4: Diferencias de energía entre el estado fundamental AFM y el estado FM excitado con energía inmediatamente mayor, en función de la longitud del CNT(7,0,L). La línea discontinua indica el valor de  $k_B T$  a temperatura ambiente. Se indican las dos regiones AFM y FM separadas por la línea con energía cero

Inicialmente presentamos como cambia la diferencia de energía entre los estados AFM y FM,  $\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$  con la longitud para el CNT(7,0,L) que usamos como modelo. Como puede verse en la figura 4.4,  $\Delta E$  disminuye con la longitud, y para longitudes mayores a  $\sim 2.4$  nm es menor que  $1 k_B T$  (con  $T = 300$  K) indicado por la línea de puntos en la figura 4.4. El cambio en  $\Delta E$  es importante pasando de 0.25 eV para el nanotubo CNT(7,0,4) a 0.0036 eV para el nanotubo CNT(7,0,20). Esta figura es similar a la reportada en la referencia [8] con el agregado de dos energías para los nanotubos CNT(7,0,16) y CNT(7,0,20). El espín correspondiente al estado FM inmediatamente más alto en energía que el estado AFM, tiene  $m_s = 2$  para todas las longitudes. Los estados FM con  $m_s = 1, 3, 4$  y  $5$  tienen energía varios cientos de meV por encima del estado con  $m_s = 2$  y no se muestran aquí. No se estudiaron estados FM con  $m_s$  mayor que 5, pero se espera completar esos cálculos en el futuro.

La figura 4.4 muestra las dos regiones magnéticas de interés, por encima de 0 eV el CNT(7,0,L) es antiferromagnético y por debajo de 0 eV es ferromagnético. Como puede verse hasta la máxima longitud estudiada, el CNT(7,0,L = 20) preserva el estado antiferromagnético como el estado fundamental. No fue posible estudiar longitudes mayores debido a limitaciones computacionales y complicaciones técnicas (imposibilidad de producir un estado AFM usando la

metodología *Broken Symmetry*) pero se espera lograrlo en el futuro.

La distancia carbono-carbono que caracterizan la estructura de los nanotubos CNT(7,0,L) estudiados para los distintos largos, y antes de aplicar cualquier deformación se resumen en la figura 4.5. Se observa que las distancias de los enlaces carbono-carbono muestran un comportamiento en los bordes diferente a las del centro del nanotubo, el cual es particular de CNTs de longitud finita. Es importante recordar que en el caso de CNTs infinitos, la distancia de los enlaces carbono-carbono se alternan entre dobles y simples, es decir enlaces dobles son más cortos que los simples, en promedio la distancia C-C medida experimentalmente es 1.415 Å. [11, 12] Pero en el caso de CNTs de longitud finita, los bordes presentan un comportamiento particular. Así, en la figura 4.5 se observa que los primeros enlaces presentan efectos de borde y que a medida que nos movemos hacia el centro del CNT se comportan con un orden alternado, típico de enlaces dobles y simples. Esta alternancia de enlaces corto y largo es más clara en el centro del CNT cuanto mayor es su longitud. Los CNTs calculados con la base 6-31G(d,p) muestra distancias más cortas que usando la base 6-31G. Esto no parece tener un efecto importante en los resultados encontrados en cuanto al cambio del estado AFM a FM. La distancia carbono-hidrógeno es  $\sim 0.109$  nm para todos los casos.

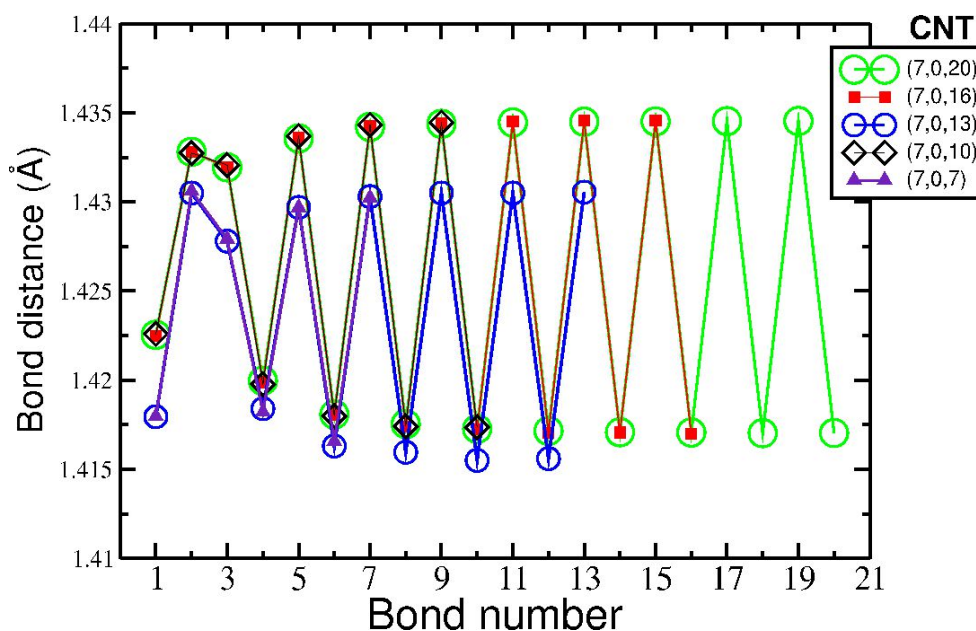


Figura 4.5: Distancia carbono-carbono para los nanotubos CNT(7,0,7) al CNT(7,0,20) según su número de enlace sin deformación. Dado que se observa simetría de reflexión por un plano que pasa por el centro del CNT, sólo se muestran las distancias hasta el centro.

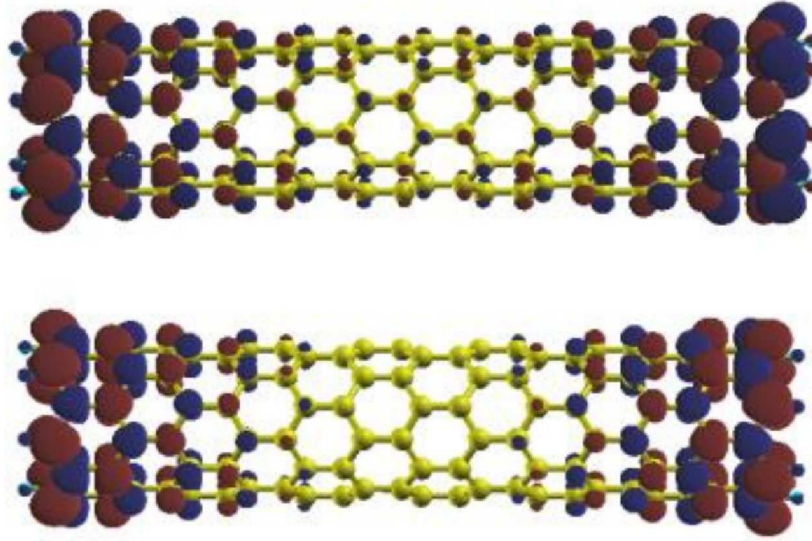


Figura 4.6: Distribución de la densidad de espín en el CNT(7,0,13) para el estado AFM (arriba) y para el estado FM (abajo).

## 4.2 Interacción espín-espín

Ahora, nos enfocamos en el análisis de la distribución de la densidad de espín para el CNT(7,0,13), pero el análisis es similar para los otros casos estudiados. La distribución de densidad de espines ( $\rho^\uparrow$  y  $\rho^\downarrow$ ) correspondientes al estado AFM y al estado FM con  $m_s = 2$ , para el CNT(7,0,13) se muestra en la figura 4.6. El estado AFM implica una densidad de espín que se alterna entre espines *up* y espines *down*, empezando en el borde izquierdo del CNT con  $\rho^\uparrow$  (rojo) y terminando en el lado derecho con  $\rho^\downarrow$  (azul). En el centro del CNT, la densidad de espín es  $\sim 0.049$ , un orden de magnitud menor que en los extremos que es  $\sim 0.45$  para el carbono  $j = 1$ . El estado FM con  $m_s = 2$  (figura 4.6 inferior), tiene ambos bordes con la densidad de espín  $\rho^\uparrow$  (rojo) y en el centro del CNT la densidad de espín es mucho menor que en los bordes, similar a lo observado en el caso AFM. Para ambos estados magnéticos la magnitud de la densidad de espines decae en forma similar hacia el centro del CNT.

Una representación alternativa de la distribución de densidad de espines mostrada anteriormente es presentada en la figura 4.7 para el estado AFM (flechas en color rojo) y para el estado FM (flechas en color negro), donde se muestra la población de densidad de espines de Mulliken por celda ( $i$ ) y átomo ( $j$ ),  $M_{ij}$ , para el caso de una celda unidad. El valor de  $M_{ij}$  se obtiene de promediar el valor de  $M_j$  para todas las celas  $i$  desde 1 a 7 (la dispersión de valores de  $M_{ij}$  es menor al 1 %). Así, la longitud de las flechas es proporcional a  $M_{ij}$  y decae desde los bordes rápidamente hacia el centro del CNT. Sumando la densidad de espín por celda unidad se obtuvo que para el caso AFM la densidad de espín es cero, porque  $\sum \rho^\uparrow + \sum \rho^\downarrow = 0$ , mientras que para

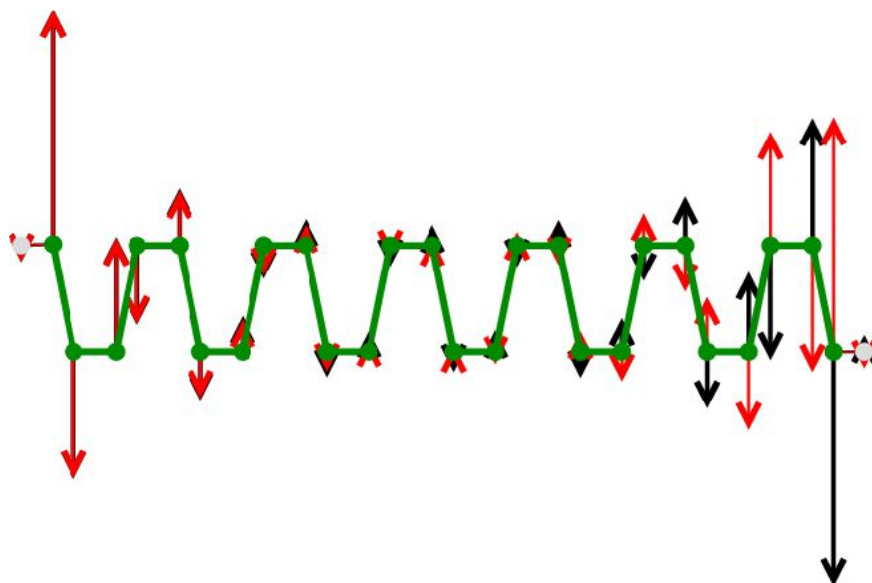


Figura 4.7: Densidades de espín de Mulliken en una celda unidad longitudinal como la indicada en la figura 4.1, para el CNT(7,0,13) en el estado AFM (rojo) y en el estado FM (negro). El largo de cada flecha es proporcional a la intensidad de  $M_{ij}$ .

el estado FM con  $m_s = 2$  inmediato en energía al AFM, se tiene una densidad de espín de  $2/7$  dado que sumando para las 7 celdas  $\sum \rho^\uparrow + \sum \rho^\downarrow = 2$ . Es interesante indicar que el estado FM con  $m_s = 2$  resulta de una configuración donde la densidad de espín para una dada polarización p.e.  $\rho^\uparrow$  es mayor en 2 a la polarización de espín  $\rho^\downarrow$  y está distribuida en todo el CNT. Además,  $M_{ij} = M_{i+1j}$  para todos los índices debido a condiciones de traslación según definimos la celda unidad. Las características estructurales del CNT de longitud finita presentadas en la figura 4.5 y la densidad de espín  $M_{ij}$  presentadas en la figura 4.7 muestran correlación. En el centro del CNT las distancias carbono-carbono son similares y la  $M_{ij}$  es casi cero. Mientras que en los bordes (átomos con índices  $j = 1$  al 6) la distancia de los primeros enlaces (enlaces 1, 2 y 3) y  $M_{i1}$  al  $M_{i6}$  cambian en forma importante.

Recordando brevemente que el magnetismo es inducido en un material a través del acoplamiento de los momentos de espín presentes en él, y que esos momentos magnéticos pueden interactuar mediante un intercambio directo, indirecto, doble y superintercambio y de acuerdo a como sea ese intercambio así será la naturaleza magnética del material. Es posible cuantificar la interacción de intercambio, cualquiera sea esta, mediante el hamiltoniano fenomenológico de Heisenberg–Dirac– van Vleck (HDVV)[9, 10]

$$\hat{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (4.1)$$

donde  $\hat{S}_i$  y  $\hat{S}_j$  son los operadores de momento angular de espín en los sitios magnéticos  $i$  y

$j$  y  $J_{ij}$  es la constante de acoplamiento de intercambio entre ellos. Como el acoplamiento magnético entre sitios proviene de la interacción electrónica local entre dos sitios magnéticos específicos, [13] es posible estimar en forma precisa la constante de acoplamiento  $J$  usando métodos de primeros principios. En particular, en el formalismo de DFT se relaciona la constante  $J$  con la diferencia de energía entre un estado ferromagnético y un estado singlete antiferromagnético obtenidos usando la metodología denominada *Broken Symmetry* (BS).[14] Entonces, la constante de acoplamiento  $J$  esta determinada por el solapamiento entre orbitales magnéticos obtenido de primeros principios, y siguiendo a Yamaguchi, expresamos  $J$  de la forma

$$J_Y = \frac{E_{BS}^{DFT} - E_{HS}^{DFT}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}} \quad (4.2)$$

que es valida para cualquier grado de interacción entre orbitales magnéticos. En sistemas con múltiples momentos magnéticos que interaccionan mediante diferentes formas de intercambio si se conoce la topología de espines es posible inferir su magnetismo. McConnell[17] propuso para el caso particular de dos fragmentos de radicales aromáticos (A y B), la siguiente representación de la densidad de espín para la interacción de intercambio:

$$\hat{H} = -\hat{S}^A \cdot \hat{S}^B \sum_{ij} J_{ij}^{AB} \rho_i^A \rho_j^B \quad (4.3)$$

aquí  $\hat{S}^A$  y  $\hat{S}^B$  son los operadores de espín por fragmento, y  $\rho_i^A$  y  $\rho_j^B$  son las densidades de espín de los átomos  $i$  y  $j$  de los fragmentos A y B, respectivamente. Esta forma de relacionar la topología de los espines y la naturaleza magnética de un sistema se ha utilizado en numerosos trabajos con éxito. Aquí,  $J_{ij}^{AB}$  se obtiene como describíamos antes, como diferencia energética entre estados AFM y FM. [18] Por otro lado sabemos de la literatura [24] que  $J$  depende con la distancia entre centros magnéticos y de una forma  $J_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = J_0(f(\mathbf{r}_{ij}, r_c))$  donde  $J_0$  y  $r_c$  dependen del sistema particular y  $\mathbf{r}_{ij}$  es la distancia entre centros magnéticos. En las referencias [24] [25] se usó una  $f(\mathbf{r}_{ij}, r_c)$  de la forma  $(1 - r_{ij}/r_c)^3$  para ajustar datos reportados en la referencia [25]. Básicamente, para usar esta forma de modelar  $J_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$  se varia la distancia  $r_{ij}$  entre los centros magnéticos  $i$  y  $j$  y se computa la diferencia de energía entre los estados AFM y FM para cada  $r_{ij}$ , luego se ajustan  $J_0$  y  $r_c$  para ese par  $i, j$ .

Usando esta modelización de la interacción espín-espín para el caso de nuestros CNTs de longitud finita, encontramos que para conocer todas las constantes de acoplamiento que describen este sistema de multicentros magnéticos tendríamos que desplazar cada átomo y computar  $\Delta E$ . Esto escapa a los objetivos de la tesis, sin embargo se quiere dejar abierto como tema para futuros trabajos. Podemos de todas maneras evaluar un  $J$  efectivo o global ( $J_{eff}^L$ ) para cada longitud  $L$ , simplemente como proporcional a  $\Delta E$ , como se muestra en la figura 4.4



sobre el eje derecho. Entonces, por simplicidad podemos asumir como primera aproximación que si dos pares de átomos de carbono dentro del CNT están a la misma distancia, entonces tendrán el mismo  $J$ . Por ejemplo, los pares de átomos  $j$  y  $j + 1$  en la celda unidad  $i$  tendrán el mismo  $J$  de intercambio que los pares  $j$  y  $j + 1$  de la celda unidad  $i + 1$ .

Ahora analizaremos las interacciones entre espines para cada átomo en el CNT siguiendo un esquema de primeros vecinos y basado las ideas expuestas antes. En la figura 4.8 mostramos al CNT (izquierda) y descompuesto por anillos (centro) y en forma de diagrama de interacciones reducido a dos celdas unidades (derecha). Este tipo de esquema para describir las interacciones, se ha usado en la literatura [27] [28] [29] para describir las interacciones relevantes para el magnetismo y que luego se traducen en un Hamiltoniano. Aquí solo esbozamos un posible esquema de interacciones sin intentar resolverlo.

Las flechas en color en la figura 4.8 indican la polarización de espín  $\rho^\uparrow$  en color rojo y  $\rho^\downarrow$  en color azul. Dado que las densidades de espín para los átomos de carbono con igual índice  $j$  y para todo índice de celda  $i$ , son iguales y además que las distancias carbono-carbono dentro del anillo son iguales, ver figura 4.5, asumimos que  $J_{j,j+1}^i = J_{j,j+1}^{i+1}$ , por otro lado, entre anillos la distancia, carbono de un anillo -y- carbono del anillo contiguo también es la misma, entonces tendremos  $J_{j,j+1}^i$  para  $j$  entre anillos =  $J_{j,j+1}^{i+1}$  con  $j$  entre anillo. Por simplicidad definimos la interacción entre espines dentro de un anillo como  $J_{intra}^i$  y entre anillos  $J_{entre}^i$ . Como puede verse en la figura 4.6 y su equivalente en la figura 4.7, cada anillo presenta un sistema de espines acoplados antiferromagnéticamente. La interacción entre anillos es también antiferromagnética pero dejando ausente una interacción de por medio. Esta interacción faltante se debe a la ausencia de enlace entre esos espines.

Un análisis de este esquema de interacciones nos permite sugerir la respuesta del CNT a distintos tipos de deformaciones. Si deformamos el CNT radialmente, por compresión o expansión, los enlaces dentro de un dado anillo disminuyen o aumentan según la deformación. Eso cambia las interacciones que llamamos  $J_{intra}^i$  pero deja invariante los enlaces entre anillos, y por ende invariante a las interacciones  $J_{entre}^i$ . Mientras que en el caso de una deformación axial, tanto los enlaces dentro de un mismo anillo como los enlaces entre anillos cambia, y por lo tanto  $J_{intra}^i$  y  $J_{entre}^i$  cambiarán.

Estudiamos a continuación como contribuyen  $J_{intra}^i$  y  $J_{entre}^i$  a la estabilidad del estado AFM y como deberíamos deformar el CNT para llevarlo a un estado FM. Comenzamos con el caso de la deformación radial que implica cambios solo en  $J_{intra}^i$  dentro de cada anillo y luego seguimos con deformaciones axiales.

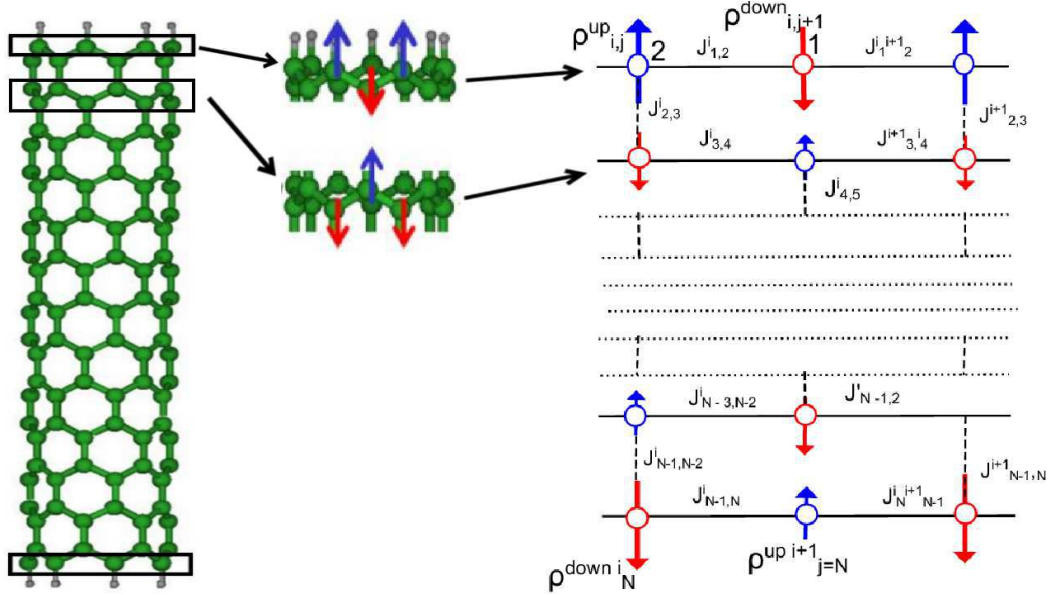


Figura 4.8: Interacción de intercambio entre espines localizados en los átomos de carbono. La polarización de espín  $\rho^{\uparrow}$  (azul) y  $\rho^{\downarrow}$  (rojo), se muestra con flechas. La interacción espín-espín entre sitios dentro de un anillo es  $J_{intra}^i$  (línea llena) y entre anillos  $J_{entre}^i$  (líneas discontinuas).

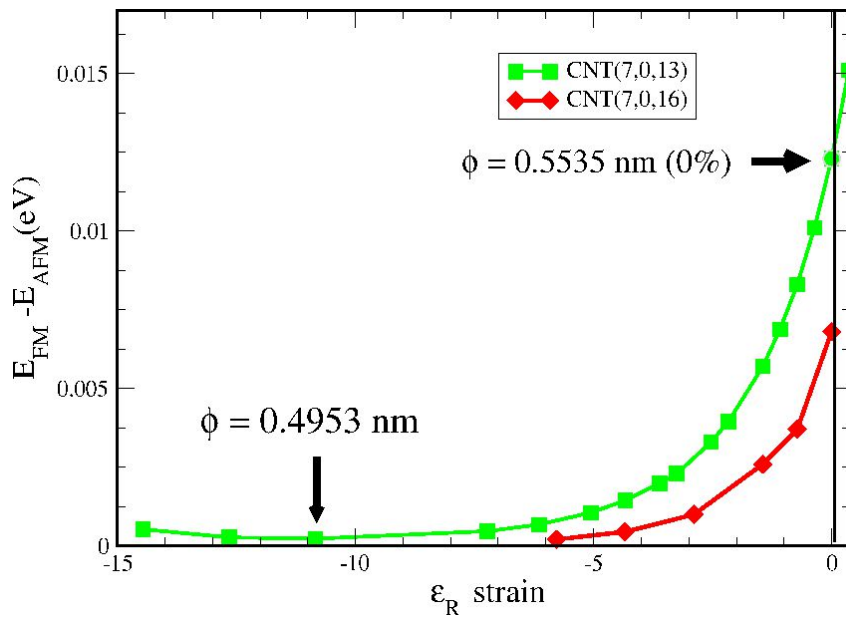


Figura 4.9: Variación de  $\Delta E$  en función del cambio en el radio para los CNT(7,0,13) y CNT(7,0,16). La línea vertical en 0 indica el valor de  $\Delta E$  en el sistema libre de deformación.

### 4.3 Cambio en la energía $\Delta E$ para el caso de deformación radial

En la figura 4.9 se muestra el cambio de  $\Delta E$  ante una deformación radial para dos casos representativos, CNT(7,0,13) y el CNT(7,0,16). La misma tendencia se observa para las otras

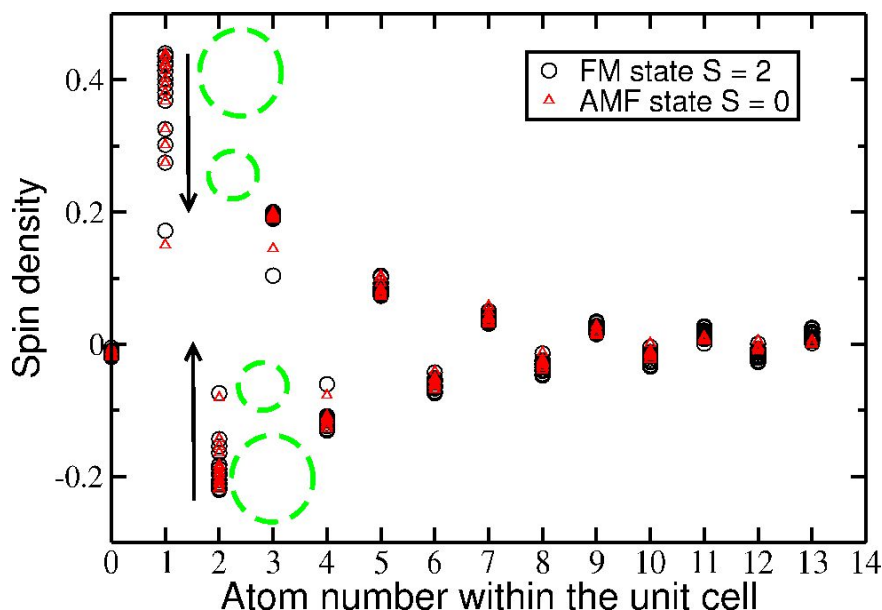


Figura 4.10: Cambio en la densidades de espín de Mulliken en una celda unidad ante deformaciones radiales para el CNT(7,0,13). El eje de las abscisas indica el numero del átomo ( $j$ ) en el estado AFM (rojo) y en el estado FM (negro). Los círculos en color verde indican como es la dirección de deformación y la  $M_{ij}$ .

longitudes estudiadas. Es interesante que el  $\Delta E$  disminuye ante una deformación radial de compresión hasta valores tan pequeños como 0.5 meV, que corresponden a una temperatura de  $\sim 5$  K, aunque nuestros cálculos no muestran un *spin-crossover* entre los estados AFM y FM. Sin embargo, al ser  $\Delta E$  tan pequeño, se especula que se podría observar ferromagnetismo con  $m_s = 2$  a bajas temperaturas. Ante deformaciones de expansión radial, el  $\Delta E$  aumenta, indicando un incremento en la estabilidad del estado AFM y por eso no se continuó explorando esta dirección de deformación.

Es interesante mostrar como cambia la densidad de espín de Mulliken  $M_{ij}$  cuando el CNT es deformado radialmente, esto tiene relación con la ecuación 4.3 donde se indica como las densidades de espín por centro magnético intervienen en el Hamiltoniano magnético. La figura 4.10 muestra para cada átomo  $j$  en una dada celda unidad, el correspondiente  $M_{ij}$  para el caso del CNT(7,0,13) ante deformación radial. Los círculos verdes y las flechas en la figura indican que para diámetros mayores  $M_{ij}$  es mayor que para diámetros menores (la flecha refuerza esa indicación). Vemos que por ejemplo, para los átomos  $j = 1$  y 2 más cercanos al borde del CNT,  $M_{ij}$  es máxima y tiende a cero a medida que el diámetro disminuye tanto para el caso AFM como el FM.

Vemos que una deformación de compresión radial cambia la distancia carbono-carbono intra anillo afectando al intercambio  $J_{intra}^i$  y dejando sin cambio la distancia entre anillos o bien sin cambio a  $J_{entre}^i$ , y eso hace que los estados AFM y FM sean energéticamente equivalentes.

Entonces, el estado FM es más accesible energéticamente cuando se reduce el diámetro del CNT, mostrando un posible camino para obtener ferromagnetismo en nanotubos cortos sin defectos.

## Cambio en la energía $\Delta E$ para el caso de deformación axial

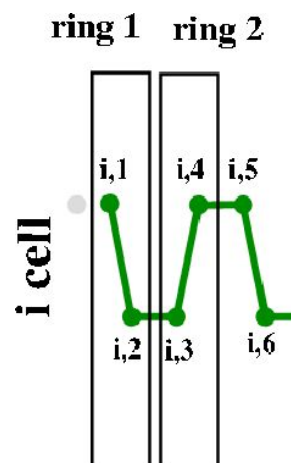


Figura 4.11: Detalle de la celda unidad. Los rectángulos indican los anillos 1 y 2.

Ante una deformación axial, tanto los enlaces en un anillo como entre anillos cambian. La figura 4.11, muestra un detalle de la celda unidad  $i$  con los anillos 1 y 2 y sus respectivos átomos. Entonces, esperamos contribuciones a  $\Delta E$  provenientes de interacciones intra anillos y entre anillos. En la figura 4.12 se muestra como  $\Delta E$  cambia ante una deformación axial para los CNT(7,0,10), (7,0,13) y (7,0,16). Para una deformación de compresión, se observa un aumento en la estabilidad del estado AFM por lo que no se continuo su estudio en esa dirección.

En cambio cuando se estira el CNT,  $\Delta E$  inicialmente disminuye indicando que el estado FM comienza a ser más accesible. Sin embargo, para todos los casos estudiados al alcanzar un estiramiento del  $7 \pm 1\%$ ,  $\Delta E$  empieza a aumentar, ver figura 4.12. Estos resultados sugieren que el acoplamiento de intercambio intra anillo  $J_{intra}^i$  y entre anillos  $J_{entre}^i$ , responden en forma opuesta, compitiendo según el valor de la deformación expansiva. Es decir, para estiramientos menores al 7%,  $J_{intra}^i$  reduce  $\Delta E$  más de lo que  $J_{entre}^i$  lo aumenta, pero cuando el estiramiento es mayor al 7%,  $J_{entre}^i$  domina y  $\Delta E$  se incrementa estabilizando el estado AFM. Al estirar el CNT se aumentan las distancias de los enlaces dentro de cada anillo y también entre anillos, y eso parecería dominar la energética que domina el magnetismo en esta condiciones.

La variación de las distancias carbono-carbono para los diferentes estiramientos se muestra en la figura 4.13 para el CNT(7,0,13). A medida que el estiramiento crece, las fuerzas sobre los átomos crece superando a la fuerza magnética de tal forma que todos los enlaces, incluidos

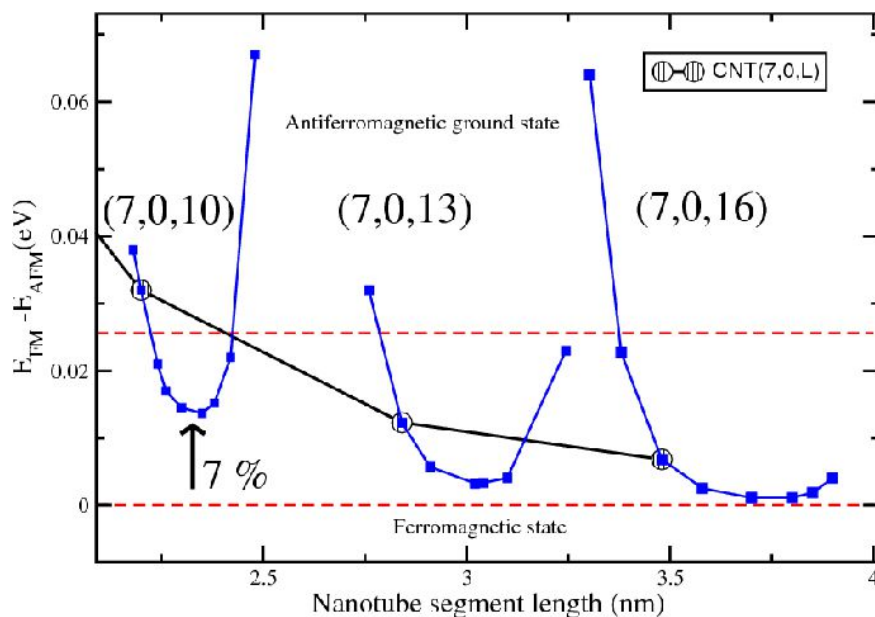


Figura 4.12: Diferencia de energía entre el estado fundamental AFM y el estado FM más próximo en energía para tres longitudes de CNT: (7,0,10), (7,0,13) y (7,0,16). La línea en negro que une los círculos vacíos corresponde al CNT en equilibrio libre de deformación. En símbolos y línea azul se muestra, para cada CNT, como  $\Delta E$  cambia al estirarlo o comprimirlo. La flecha indica el punto de inflexión que ocurre en 7%. Las líneas discontinuas en rojo corresponden a los valores de cero y  $1k_B T$  con  $T = 300$  K.

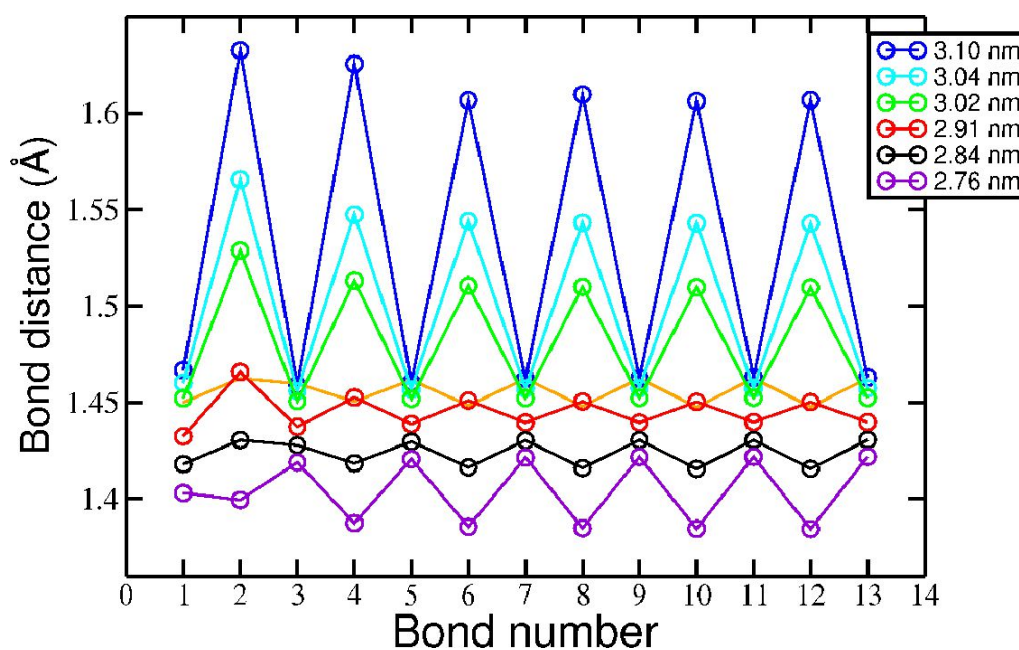


Figura 4.13: Distancia por enlace en función del estiramiento para el CNT(7,0,13).

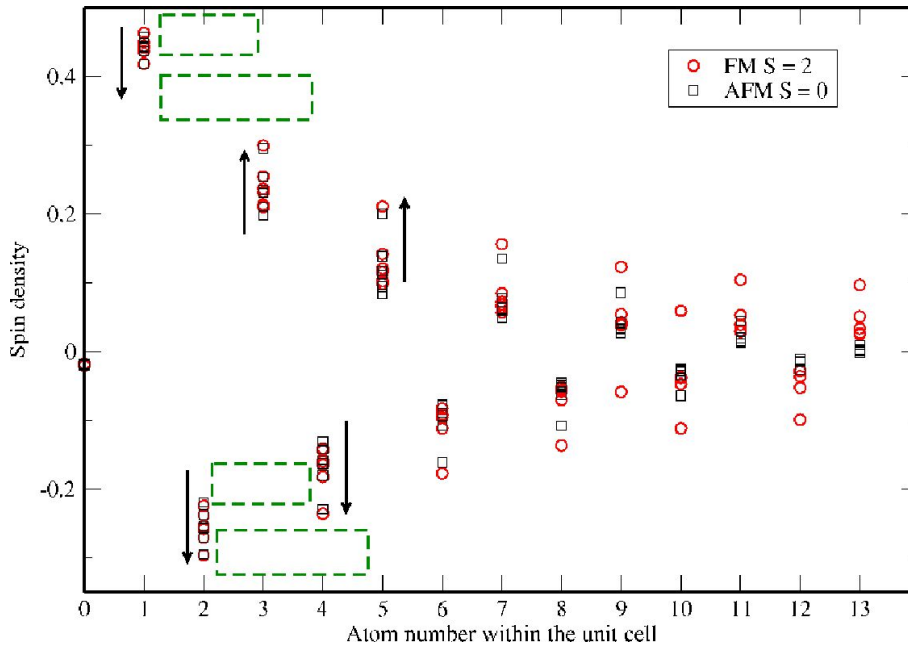


Figura 4.14: Cambio en la densidades de espín de Mulliken en una celda unidad ante deformación longitudinal. El eje de las abscisas indicada el numero del átomo  $j$  para el CNT(7,0,13) en el estado AFM (rojo) y en el estado FM (negro).

los cercanos a los bordes, muestran ese arreglo alternado entre enlaces cortos (doble enlace) y largos (simple enlace). El punto de inflexión (7 %) indicado en la figura 4.12 corresponde a los puntos 3.02 nm y 3.04 nm en la figura 4.13 y para esos puntos el ordenamiento alternado de enlaces se ha alcanzado.

La densidad de espín  $M_{ij}$  cambia ante un estiramiento axial en forma diferente que en el caso de deformación radial. La figura 4.14 muestra que para el átomo 1 disminuye hacia cero (lo mismo se observa para deformación radial), pero para todos los demás átomos aumenta. Los rectángulos insertos en la figura indican que estiramos el CNT y las flechas la dirección de cambio de  $M_{ij}$  al estirar. Este es un comportamiento que no se pudo terminar de entender y será motivo de futuros trabajos.

## **4.4 Conclusiones**

Hemos investigado la posibilidad de cambiar el estado AFM en nanotubos cortos sin defectos, a un estado FM, mediante deformaciones estructurales pequeñas. Encontramos que habría un balance tanto entre las interacciones de espín dentro de cada anillo, como en las que hay entre anillos distintos, que dominan energéticamente cada estado magnético. En investigación básica de nanomagnetismo, creemos que hemos encontrado (aunque en forma incompleta todavía) resultados interesantes con gran importancia para nanomagnetismo molecular por sus aplicaciones tecnológicas que deben ser explorados mucho más.

# Bibliografía

- [1] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, J. M. Gómez-Rodríguez, *Phys.Rev.Lett.* 104, 096804 (2010).
- [2] V. M. Pereira, F. Guinea, J. M. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, A.H.Castro Neto, *Phys.Rev.Lett.* 96,036801 (2006).
- [3] M. Yuchen, A. S. Foster, A. V. Krasheninnikov, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* 72, 205416 (2005).
- [4] I. Hagiri, N. Takahashi, K. Takeda, *J. Phys. Chem. A* 108, 2290 (1994).
- [5] Z. Zheng, B. Xu, L. Huang, L. He, X. Ni, *Solid State Science*, 10, 316, (2008).
- [6] C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Lolseau, H. Pascard, *Nature* 372, 761 (1994).
- [7] J. Wu, F. Hagelberg, *Chem Phys Chem.* 14, 1696 (2013).
- [8] O. Hod, G. E. Scuseria, *ACS Nano*, 2, 2243 (2008).
- [9] W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik* 49, 619 (1928).
- [10] P. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* 112, 661 (1926).
- [11] "High Resolution TEM Observations of Single-Walled Carbon Nanotubes", Tara Spires and R. Malcolm Brown, Jr. Department of Botany, The University of Texas at Austin, Austin,Tx., 78713 [1996] Location: <http://www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown/ongres/tspires/nano.htm>
- [12] J. W. G. Wilder; L. C. Venema; A. G. Rinzler; R. E. Smalley; C. Dekker; *Nature* 391, 6662, 59-62 (1998).
- [13] I. P. R. Moreira, F. Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, N. B. Amor, D. Maynau, *Phys. Rev. B*, 59, R6593 (1999).
- [14] L. Noodleman, D. A. Case, *Adv. Inorg. Chem.* 38, 423 (1992).
- [15] M. E. Ali, S. N. Datta, *J. Phys. Chem. A*, 110, 2776 (2006).



- [16] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, *Applied Quantum Chemistry*; V. H. Smith, D. Riedel: Dordrecht, The Netherlands, page 155 (1986);  
T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 319, 223 (2000).  
K. Yamaguchi, Y. Toyoda, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.* 159, 459 (1989).
- [17] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 39, 1910 (1963); H. M. McConnell, *Magnetic Properties of Organic Materials*; P. M. Lahti, Marcel Dekker Inc. New York (1999);
- [18] A. Izouka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 1786 (1985).  
A. Izouka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 2631 (1987).  
H. Iwamura, H. Adv. *Phys. Org. Chem.* 26, 179 (1999).  
D. Bhattacharya, A. Misra, *J. Phys. Chem. A* 113, 5470 (2009).
- [19] M. F. Yu, *Science*, 287, 637 (2000).
- [20] Q. Zhao, M. Buongiorno Nardelli, J. Bernholc, *Phys. Rev. B, Condensed Matter and Materials Physics*, 65, 1441051 (2002).
- [21] Y. H. Yang, W. Z. Li, *Applied Physics Letters*, 98, 041901 (2011).
- [22] S. Belluci, *Physica Status Solidi (c)*, 2, 3447 (2005).
- [23] C. Zhu, W. Guo, T. X. Yu, C. H. Woo, *Nanotechnology*, 16, 1035 (2005).
- [24] M. Pui-Wai, C. H. Woo, *Phys. Rev. B* 78, 024434 (2008).
- [25] S. Morán, C. Ederer, M. Fähnle, *Phys. Rev. B* 67, 012407 (2003).
- [26] S. V. Halilov, H. Eschrig, A. Y. Perlov, P. M. Oppeneer, *Phys. Rev. B* 58, 293 (1998).
- [27] J. A. Riera, *Phys. Rev. B.* 33. 7790 (1986).
- [28] Y. J. Kim, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. S. Lee, Y. Endoh, G. Shirane, K. Yamada, *Phys. Rev. B.* 60, 3294 (1999)
- [29] S. Dalosto, J. Riera, *Phys. Rev. B.* 62, 928 (2000).



## Capítulo 5

# Transporte de agua a través de Nanocanales de Grafeno

### 5.1 Introducción

Comprender como es el transporte de fluidos a escala nanométrica en dispositivos como transistores[1], nanoresonadores, nanobombas, nanobiosensores, nanoreactores, nanomotores, nanoactuadores, y lab-on-chips basados en láminas de grafeno es importante para su diseño y fabricación.[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Estos dispositivos tienen aplicaciones potenciales, por ejemplo, en desalinización de agua, lubricación, liberación de drogas, almacenamiento de combustibles, super capacitores y nanofiltración.[8, 9, 10, 11] Un nanocanal se define como el canal que tiene una dimensión del orden de 100 nm, pero puede ser tan pequeño como 1 nm.[5, 12]

En este capítulo estudiamos como cambian las propiedades de permeación y difusión de moléculas de agua dentro de nanocanales de grafeno (NCG) usando simulaciones de Dinámica Molecular clásica. En particular discutimos como cambian las interacciones entre las moléculas de agua (que son principalmente a través de puentes de hidrógeno), las orientaciones angulares de esas interacciones y también las interacciones con las paredes de los nanocanales. Además, analizamos como el número de moléculas de agua afecta a esas propiedades.

### 5.2 Nanocanales estudiados

Un NCG es el espacio entre fragmentos de grafeno. Nosotros estudiamos los NCGs que resultan de un arreglo de fragmentos de grafeno, terminados en los bordes con átomos de hidrógeno, de 150 átomos cada uno (120 átomos de carbono y 30 átomos de hidrógenos en los bordes) con dimensiones de  $18 \text{ \AA} \times 19 \text{ \AA}$ , o de 120 átomos sin hidrógenos en los bordes con dimensiones de  $15.7 \text{ \AA} \times 17.3 \text{ \AA}$ . Desde un punto de vista constructivo, los NCGs

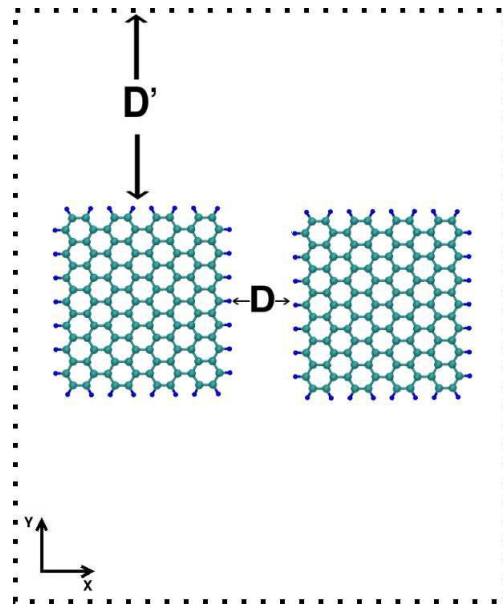


Figura 5.1: Arreglo de fragmentos de grafeno para nanocanales zigzag con átomos de hidrógeno. Se indica la distancia  $D$  que define el ancho del canal (en este caso entre átomos de hidrógeno), y la zona donde el agua se comporta como en volumen  $D'$ . En color verde se muestran los átomos de carbono y en azul los hidrógenos con que se saturan los bordes. Las líneas punteadas indican la celda unidad usada en la simulación.

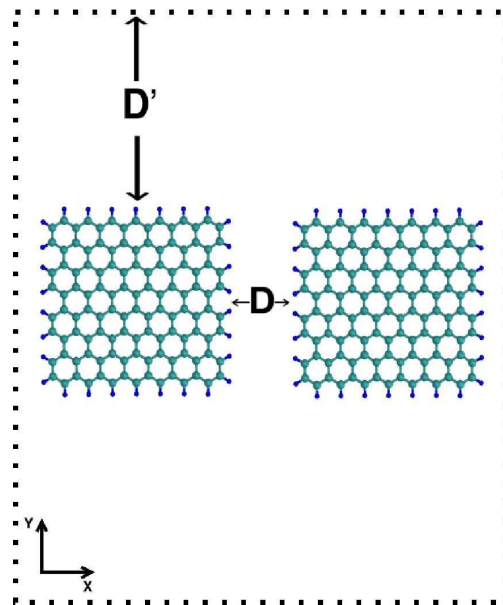


Figura 5.2: Arreglo de fragmentos de grafeno para nanocanales armchair con átomos de hidrógeno. Idem figura anterior.

pueden ser producto de realizar un corte rectangular de una lámina de grafeno.[13, 10] Cada fragmento tiene dos bordes zigzag y dos bordes armchair. Aquí estudiamos el transporte de

agua en nanocanales con un mismo tipo de borde: nanocanales con bordes zigzag (figura 5.1) y con bordes armchair (figura 5.2). Los fragmentos de grafeno están dispuestos en forma de baldosas periódicas separados por dos distancias  $D$  y  $2D'$ . La distancia  $D$ , ver figura 5.1, determina el ancho del nanocanal medido entre átomos de hidrógeno o entre los átomos de carbono cuando no hay hidrógenos. La distancia  $2D'$  entre fragmentos es de  $30 \text{ \AA}$ , y asegura tener una zona en la que el agua se comporta como en volumen. De esta forma el sistema es periódico en 2 dimensiones. Para estudiar el efecto del ancho del nanocanal en el transporte de agua por ellos, variamos sistemáticamente la distancia  $D$  en el rango entre  $6 \text{ \AA}$  y  $15 \text{ \AA}$ , mientras que  $2D'$  siempre se mantiene fija.

En la dirección perpendicular del arreglo periódico de fragmentos, se incorporan dos grandes láminas de grafeno, que denominamos tapas, por encima y por debajo de los fragmentos, a una distancia de  $3.35 \text{ \AA}$  de estos (similar a la observada entre capas de grafeno en el grafito [14]). Esta distancia garantiza que ninguna molécula de agua se filtre por el intersticio que hay entre los fragmentos y las tapas que los cubren, restringiendo así el movimiento de las moléculas de agua estrictamente a los canales. La figura 5.3 muestra en perspectiva a los fragmentos y a las tapas que los encierran. Las moléculas de agua, debido a que su confinamiento es aproximadamente planar, interaccionarán con los bordes de los fragmentos y con la superficie de las tapas. En la zona que no contiene fragmentos la distancia entre las tapas es de  $6.7 \text{ \AA}$ .

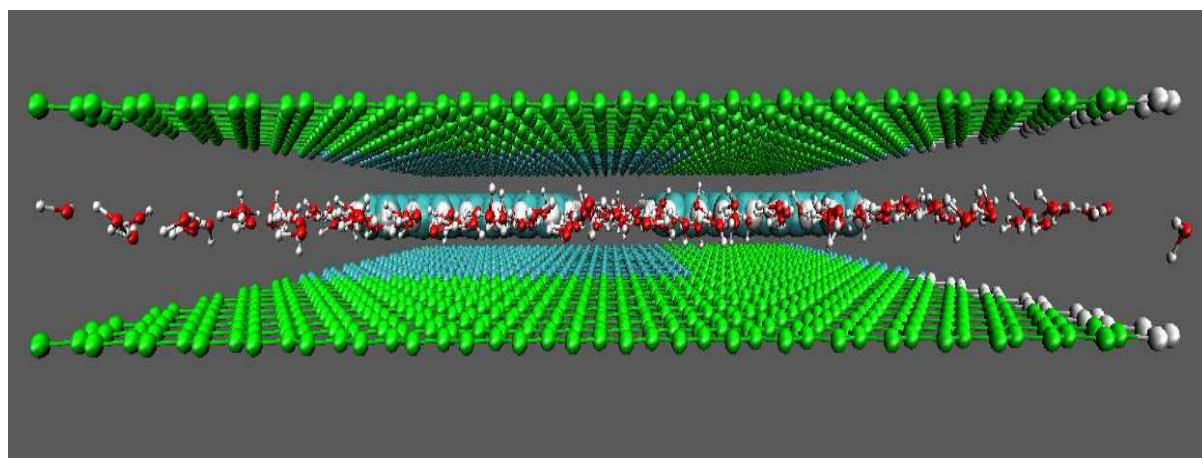


Figura 5.3: Vista lateral del sistema completo: fragmentos de grafeno (celeste), moléculas de agua (rojo y blanco) y las dos tapas de grafeno (verde).

### 5.3 Detalles computacionales

Los fragmentos de grafeno con átomos de hidrógeno en los bordes fueron inicialmente optimizados usando primeros principios con el código Gaussian09 usando el funcional HSE y la base 6-31G(d,p) como en los capítulos anteriores. La interacción de van der Waals es según Grimme. [15] Encontramos (como O. Hod et al. [16]) que el estado fundamental para este sis-

tema está caracterizado por tener orientaciones de espín opuestas en cada uno de sus bordes zigzag (como se muestra en la figura 5.4), los cuales se acoplan a través toda la estructura por medio de un arreglo alternado de orientaciones de espín entre sitios atómicos adyacentes. Así el estado fundamental es semiconductor con un gap de 1.12 eV y antiferromagnético. Una completa descripción de las características electrónicas y magnéticas de este fragmento puede verse en las referencias [16] y [17]. Para preparar las tapas que cubren los fragmentos de

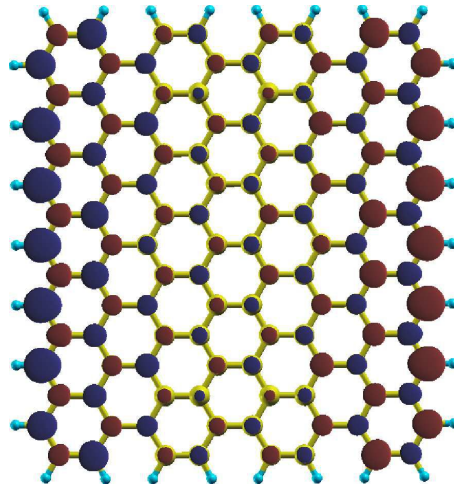


Figura 5.4: Fragmento de grafeno de 150 átomos y su correspondiente densidad de espín para el estado fundamental antiferromagnético. Las isosuperficies (isovalor =  $0.0015 \text{ e a}_0^{-3}$ ) de color rojo y azul representan las orientaciones de espín *up* y espín *down*, respectivamente.

grafeno se tomó la distancia C-C igual a  $1.42 \text{ \AA}$  correspondiente a la distancia C-C en el centro del fragmento. Las tapas de grafeno tienen el tamaño suficiente para cubrir los fragmentos y los canales, y dejar las distancias  $D$  y  $D'$  para definir las condiciones periódicas.

El sistema se llena con moléculas de agua como, por ejemplo, se muestra en la figura 5.5. El número de moléculas de agua depende del volumen del sistema particular y se describe en detalle más adelante.

La interacción entre moléculas de agua se modela con la parametrización TIP3 [18], mientras que la interacción agua-grafeno se describe con un potencial de Lennard-Jones como el mostrado en el capítulo 2, ec. 2.51 y los parámetros son similares a los presentados en el capítulo 3, tabla 3.1. Sólo las moléculas de agua están libres durante la simulación, mientras que los átomos de los fragmentos y de las láminas de grafeno están fijos.

En los casos donde además de la interacción de van der Waals, se incluyó interacción de Coulomb entre los fragmentos de grafeno y las moléculas de agua, a los átomos de carbono e hidrógeno de los fragmentos se les puso la correspondiente carga eléctrica ESP obtenida mediante primeros principios. No se realizaron simulaciones computacionales para el caso de fragmentos sin átomos de hidrógeno en los bordes, debido a que no fue posible obtener las

cargas ESP mediante primeros principios para esos fragmentos.

Sólo las moléculas de agua están libres durante la simulación, mientras que los átomos de los fragmentos y de las tapas de grafeno están fijos. Las simulaciones de Dinámica Molecular se realizaron con el código NAMD [19] en el ensamble NVT, a una temperatura de 300 K controlada por dinámica de Langevin. Las fuerzas electrostáticas de largo rango fueron incluidas usando *particle-meshEwaldapproach*. Las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando un paso de tiempo de 1 fs. Para todos los casos estudiados, inicialmente se minimizaron las posiciones de las moléculas de agua, luego se realizó una termalización por 5 ns, seguido por una Dinámica Molecular durante 20 ns. Finalmente se analizó el movimiento de las moléculas de agua por los nanocanales de grafeno.

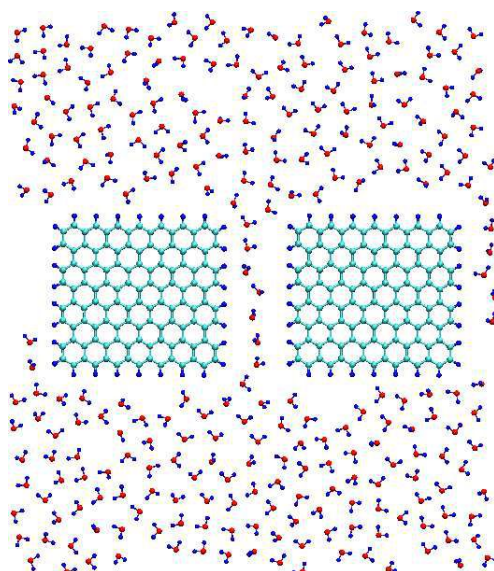


Figura 5.5: Típico arreglo de fragmentos de grafeno y moléculas de agua. Las tapas fueron removidas del dibujo para visualizar mejor el nanocanal. La cantidad de moléculas de agua depende del tamaño del sistema.

## 5.4 Diferentes interacciones entre una molécula de agua y los fragmentos de grafeno

En el capítulo 3 (sección 3.4) mostramos que las interacciones entre una molécula de agua y un nanotubo pueden describirse adecuadamente si se incluye la interacción de van der Waals y los efectos electrostáticos inducidos. Para evaluar la importancia de esas interacciones en el caso de moléculas de agua y fragmentos de grafeno, calculamos, usando primeros principios, la energía total para diferentes posiciones de una molécula de agua a lo largo de una trayectoria que atraviesa el canal como la indicada en la figura 5.7. Sólo estudiamos el NCG con  $D =$

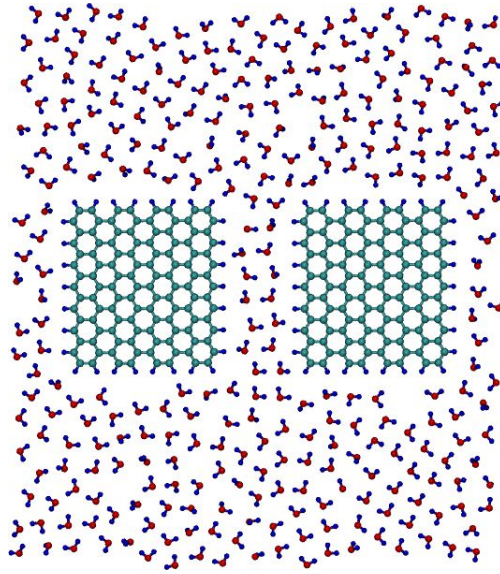


Figura 5.6: NCG de 8 Å de separación con dos filas de moléculas de agua en su interior.

7 Å y con bordes zigzag y lo usaremos para verificar los parámetros para el potencial de van der Waals y de Coulomb. Cada fragmento antiferromagnético se dispone de forma que los bordes opuestos que definen el canal tengan polarización de espín opuesta (borde izquierdo *up* y el de la derecha con espín *down*). Este arreglo es energéticamente el más favorable y no se discute en esta tesis.

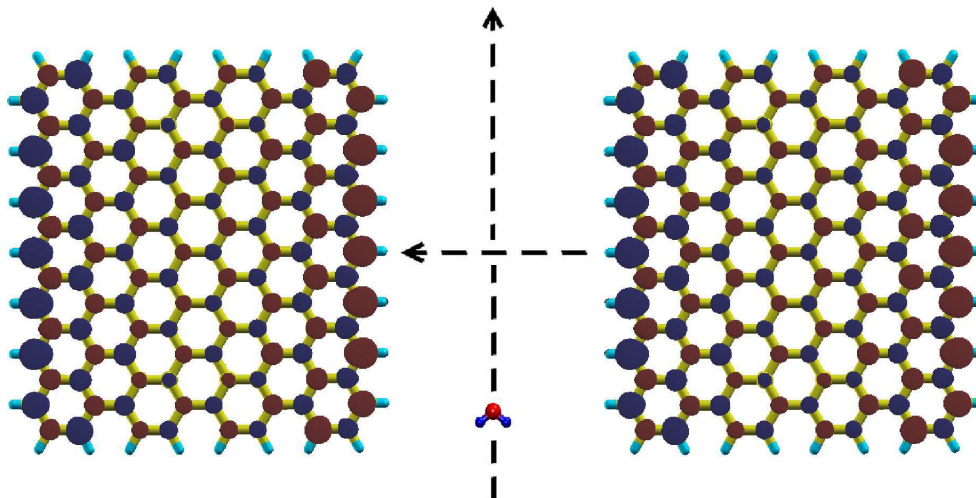


Figura 5.7: Se muestra el arreglo de dos fragmentos de grafeno y una molécula de agua. Los fragmentos son antiferromagnéticos (color rojo y azul representan densidades de espín *up* y *down*). La línea de puntos indica el camino por el cual se computan las interacciones.

En la figura 5.8 se muestran las diferentes interacciones que experimenta una molécula de agua que se mueve por el eje central del NCG. A la derecha de la misma repetimos la figura 3.4



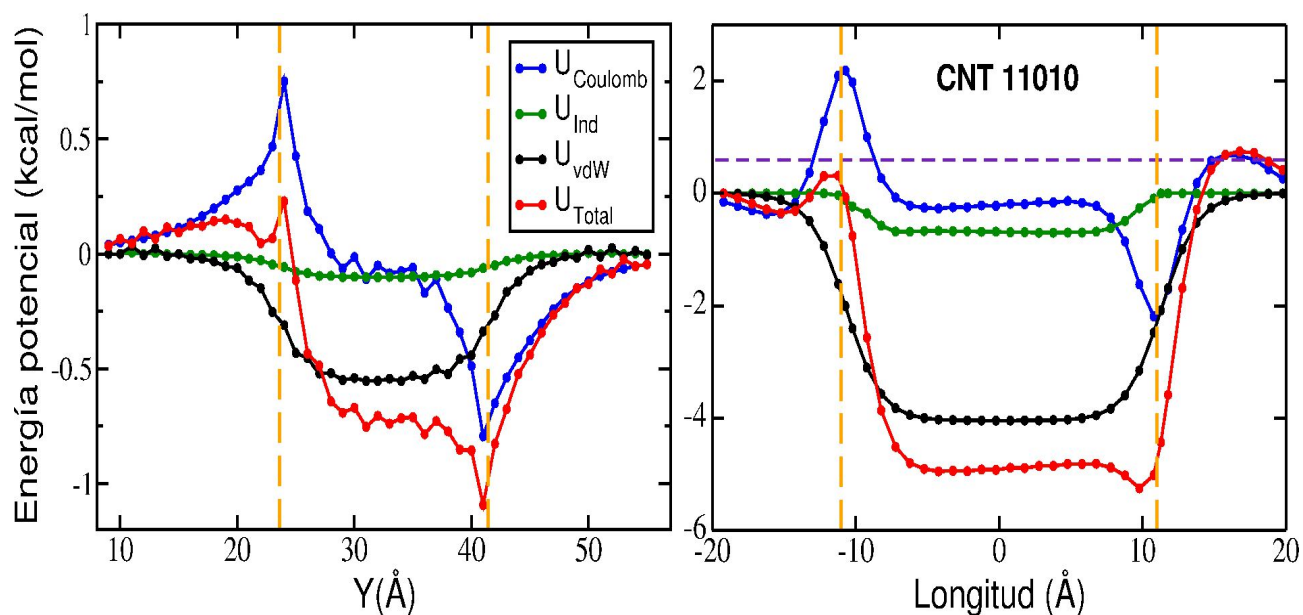


Figura 5.8: Derecha: Potencial de interacción entre los fragmentos de grafeno y una molécula de agua que se mueve por el eje central del NCG (línea punteada). Las líneas discontinuas verticales indican los extremos del NCG. Izquierda: Potencial de interacción entre un CNT y una molécula de agua que se mueve por el eje axial (ver capítulo 3, sección 3.2, figura 3.4). Las líneas discontinuas de color naranja indican las fronteras del NCG y los extremos del CNT.

que presentamos en el capítulo 3 para el caso de moléculas de agua y un nanotubo. Se observa que de forma similar a lo que sucede en los nanotubos de carbono, la interacción de van der Waals (en color negro) es un pozo simétrico pero ahora con un perfil ondulado por valles y crestas, con un mínimo de  $-0.57$  kcal/mol en el centro del NCG. La diferencia de energía entre cada cresta y el valle consecutivo es de  $0.05$  kcal/mol. En color azul se muestra la interacción Coulombiana entre las cargas de la molécula de agua y las respectivas cargas de los fragmentos de grafeno. Es una curva antisimétrica que empieza en cero cuando la molécula está lo suficientemente lejos de los bordes del NCG ( $10$  Å) de forma que la interacción electrostática no es apreciable. Pero a medida que la molécula de agua se acerca al borde inferior del NCG, esta interacción se incrementa hasta llegar a un valor máximo de  $0.75$  kcal/mol cuando se encuentra justo en la frontera que delimita el canal. A medida que continúa moviéndose hacia adentro del canal, la interacción electrostática disminuye hasta llegar a un valor de  $-0.16$  kcal/mol en el centro del NCG, alrededor del cual se presentan una serie de ondulaciones que siguen la forma de la interacción de van der Waals. El centro del NCG también marca un punto de inflexión luego del cual desciende hasta alcanzar un valor mínimo de  $-0.69$  kcal/mol cuando la molécula de agua se encuentra sobre el borde superior que define el NCG. Sobrepasando este borde, la interacción tiende a cero rápida y suavemente hasta hacerse casi despreciable a una distancia de unos  $10$  Å.

Al sumar todas las contribuciones consideradas, se encuentra que el perfil de energía total  $U_{Total} = U_{LJ} + U_{Coulomb} + U_{Ind}$  (que se muestra en color rojo) está definido principalmente por la interacción de van der Waals en el centro del canal. En la entrada y salida del canal es importante la interacción coulombiana ( $U_{Coulomb}$ ). Esto es similar a lo que ocurre en los CNTs [20, 21] (derecha de la figura 5.8), (ver capítulo 3). De esta forma, la energía total presenta alteraciones en las cercanías de los bordes del NCG debido a la transferencia de carga de los átomos de carbono a los átomos de hidrógeno.

En detalle, las cargas eléctricas que dan origen al potencial electrostático tienen una distribución muy particular en cada fragmento. La figura 5.9 muestra las cargas ESP en dos líneas de átomos: una línea que va desde un borde zigzag a otro zigzag y otra línea que va de un borde armchair a otro armchair indicadas a la derecha de la figura 5.9. Como puede verse (a la izquierda de la figura) la mayor carga positiva está sobre los átomos de hidrógeno y luego disminuye hacia el centro del fragmento hasta casi anularse para ambos casos. Las alteraciones en el potencial total son debidas a la contribución electrostática que junto con van der Waals juegan un papel importante en el transporte moléculas de agua a través de los NCG, haciendo que el flujo de éstas se presente en forma de ráfagas [22].

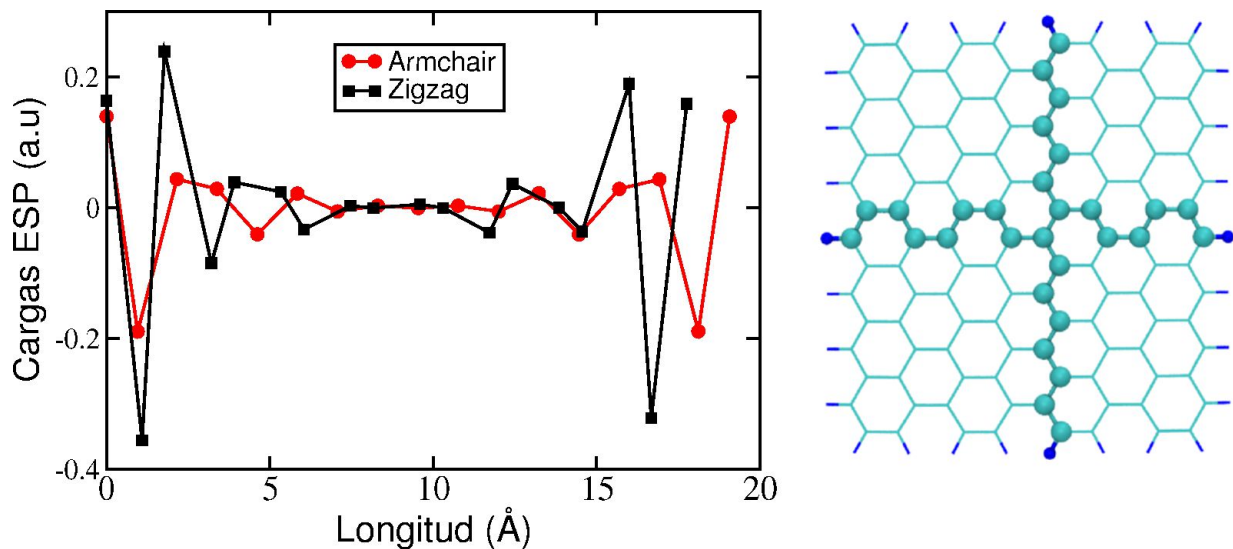


Figura 5.9: Izquierda: Distribución de cargas para átomos seleccionados entre bordes zigzag y bordes armchair que pasan por el centro del fragmento de grafeno (resaltados a la derecha).

En resumen, una molécula de agua que se aproxima a un NCG por el borde inferior, siguiendo una línea recta que pasa por el centro del NCG como se muestra en la figura 5.8, debe sortear una barrera de aproximadamente 0.5 kcal/mol (que es inferior a  $1 kT$  a temperatura ambiente, línea punteada color violeta en la figura 5.8) para ingresar al NCG, en cuyo interior la interacción tiene forma oscilante y completamente atractiva con un mínimo de -0.75 kcal/mol en el centro. Al llegar a las inmediaciones del extremo opuesto (borde superior) la molécula de agua experimenta otro mínimo de energía adicional de -1.1 kcal/mol, luego del cual puede abandonar

completamente el NCG. De ésta forma, el agua fluye por el NCG limitada por las barreras de energía potencial ubicadas en la entrada y salida del mismo.

Comparando las interacciones relevantes entre moléculas de agua-NCG y moléculas de agua-CNT, vemos que la diferencia más notable es que en el centro del NCG la interacción electrostática no se hace cero debido a que los átomos que definen el canal siempre están cargados, mientras que en el centro del CNT los átomos de carbono tienen carga un orden de magnitud más pequeña.

### 5.4.1 Interacciones electrostáticas y de van der Waals entre una molécula de agua y los fragmentos de grafeno para diferentes anchos de canal

#### Interacción electrostática

La figura 5.10 muestra el potencial electrostático a lo largo de una línea que pasa por el eje central, para canales de tipo zigzag (izquierda) y armchair (derecha) para cuatro distancias de separación representativas. En todos los nanocanales estudiados de diferentes anchos, se observa el mismo comportamiento de carácter antisimétrico, con valores máximo y mínimo ubicados en cada una de las fronteras que definen el canal. También se observa que a medida que la distancia de separación del NCG aumenta, la interacción electrostática disminuye desde 0.91 kcal/mol para el caso de 6 Å, hasta 0.28 kcal/mol para 7 Å (tomando como referencia el primer borde del NCG zigzag). Este potencial se calculó usando las cargas ESP obtenidas por primeros principios para un sistema formado por dos fragmentos aislados (como se muestra en la figura 5.7).

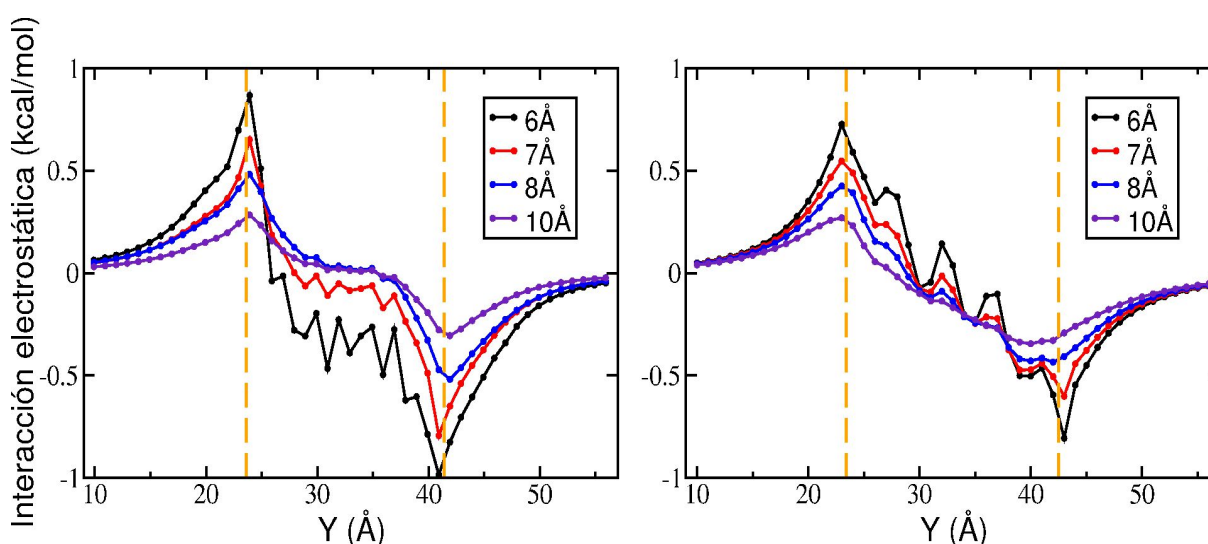


Figura 5.10: Interacción electrostática entre la molécula de agua y los dos fragmentos de grafeno que forman un canal tipo zigzag (izquierda) y armchair (derecha). Las líneas discontinuas de color naranja indican las fronteras del NCG.

### Interacción de van der Waals

La figura 5.11 muestra la interacción de van der Waals para canales armchair y zigzag, con distinta terminación, y para diferentes anchos de canal. El potencial es evaluado sobre una línea que pasa por el eje central del canal y en una dirección transversal como el indicado en la figura 5.7, y se incluye la contribución de van der Waals de las tapas que cubren los fragmentos. Por eso las curvas están desplazadas respecto a lo mostrado antes (aproximadamente unos  $-3.2$  kcal/mol). En el panel de la izquierda, correspondiente a canales zigzag y armchair terminados con átomos de hidrógeno, se observa que la interacción de van der Waals disminuye a medida que el canal se ensancha. Esto es principalmente debido a que la interacción de van der Waals decae como  $1/r^6$ . En el panel de la derecha, correspondiente a canales sin terminar con hidrógenos, en particular para el menor ancho ( $D = 6$  Å) los máximos y mínimos presentan una gran variación de aproximadamente 2 kcal/mol. Para mayores anchos, el potencial se comporta en forma similar al caso de canales terminados con átomos de hidrógeno.

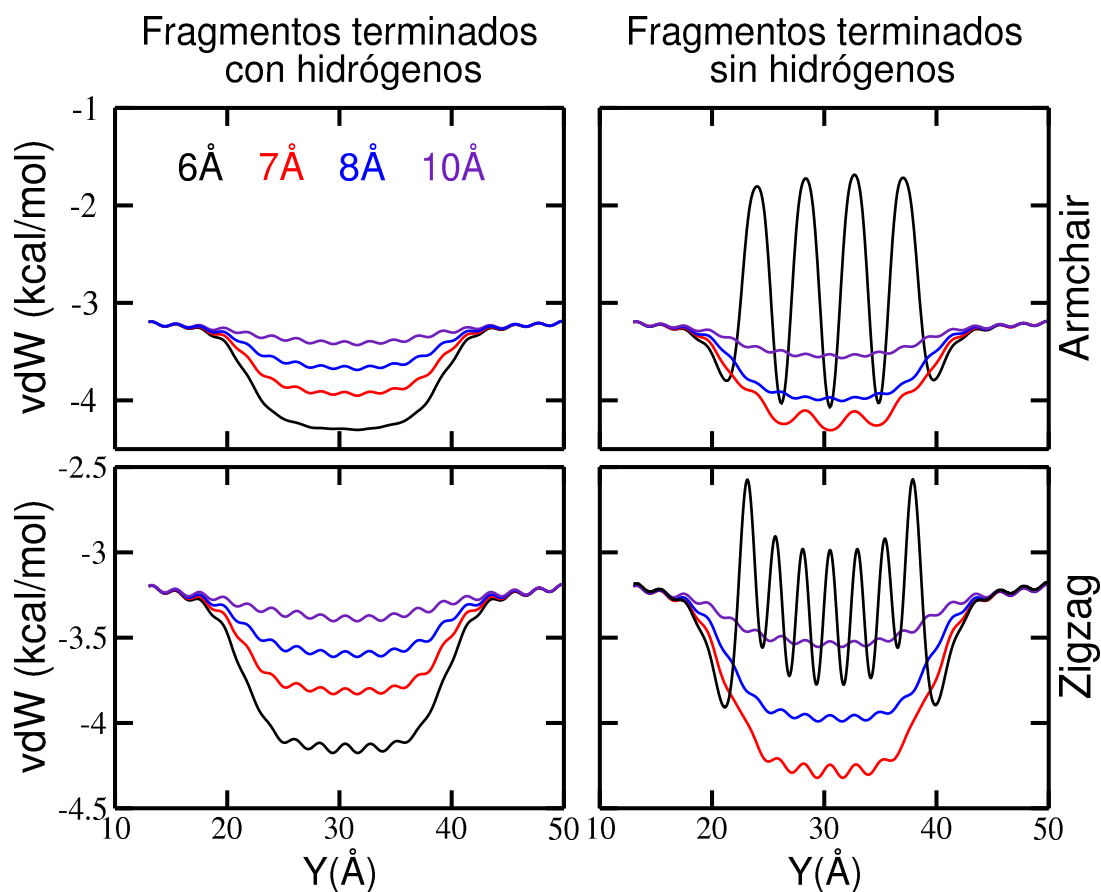


Figura 5.11: Interacción de van der Waals entre las moléculas de agua, los fragmentos y las tapas de grafeno para canales de distinto tipo: armchair (arriba) y zigzag (abajo), diferente terminación en los bordes: con y sin H (izq. y der., respectivamente), y diferentes anchos (6, 7, 8 y 10 Å).

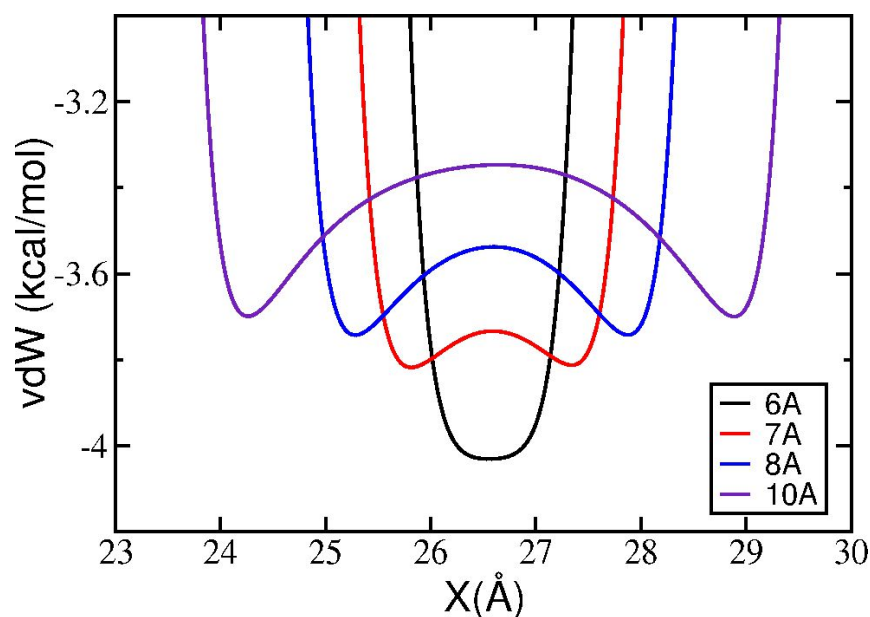


Figura 5.12: Interacción de van der Waals entre las moléculas de agua, los fragmentos y las tapas de grafeno para canales tipo zigzag, con diferente separación entre fragmentos de grafeno ( $D = 6, 7, 8$  y  $10 \text{ \AA}$ ). Las curvas se calcularon siempre por una línea recta que recorre el canal por el eje transversal.

Este cambio importante en la interacción de van der Waals con el ancho del nanocanal tiene consecuencias importantes influyendo en que las moléculas de agua entren al canal y tengan más eventos de permeación o mayor flujo dentro del canal como veremos luego.

En la figura 5.12 se muestra el potencial de van der Waals en la dirección transversal que encuentra una molécula de agua que transita por el canal. La forma del potencial permite o impide que se formen una, dos o más filas de moléculas dependiendo del ancho del canal. Por ejemplo, para un ancho de  $6 \text{ \AA}$  se observa un mínimo en el centro del canal, y por eso no se permite la formación de más de una fila de moléculas de agua. Para un canal de  $7 \text{ \AA}$ , aunque aparecen dos mínimos separados por una barrera de  $0.084 \text{ kcal/mol}$  no se forman dos cadenas de agua porque el ancho del canal no lo permite. Las moléculas de agua sólo zigzaguean de un lado a otro en el interior del canal. Para canales de  $8$  y  $10 \text{ \AA}$  de ancho, con barreras de  $0.205$  y  $0.353 \text{ kcal/mol}$  respectivamente, sí se observan dos cadenas de moléculas de agua transitando el canal (por ejemplo figura 5.6). Como la barrera de potencial que tienen que sortear las moléculas en el canal de  $10 \text{ \AA}$  es más grande que en el de  $8 \text{ \AA}$ , las cadenas formadas están más definidas. Es decir, es menor la posibilidad que una molécula de agua pase de una cadena a otra, porque dicha barrera se lo impide. Para canales de anchos mayores a  $10 \text{ \AA}$ , se observan dos mínimos similares a los casos de  $8 \text{ \AA}$  y  $10 \text{ \AA}$  y no se muestran aquí. También observamos que para un mismo ancho, la interacción de van der Waals es menor en los nanocanales terminados con átomos de hidrógeno, debido a que los átomos de carbono están más alejados de las

moléculas de agua.

### 5.4.2 Energía potencial total entre una molécula de agua y los fragmentos de grafeno

Habiendo discutido la naturaleza de las interacciones electrostáticas y de van der Waals por separado entre una molécula de agua que recorre el canal, ahora mostramos en la figura 5.13 el potencial total de ambas interacciones para diferentes anchos de canal. La imagen de la izquierda corresponde a los NCG de tipo zigzag y la de la derecha a los armchair. En estas curvas se puede apreciar que se preserva la forma de la interacción de van der Waals pero con alteraciones en cada uno de los bordes del NCG debido a la transferencia de carga desde los átomos de carbono a los átomos de hidrógeno.

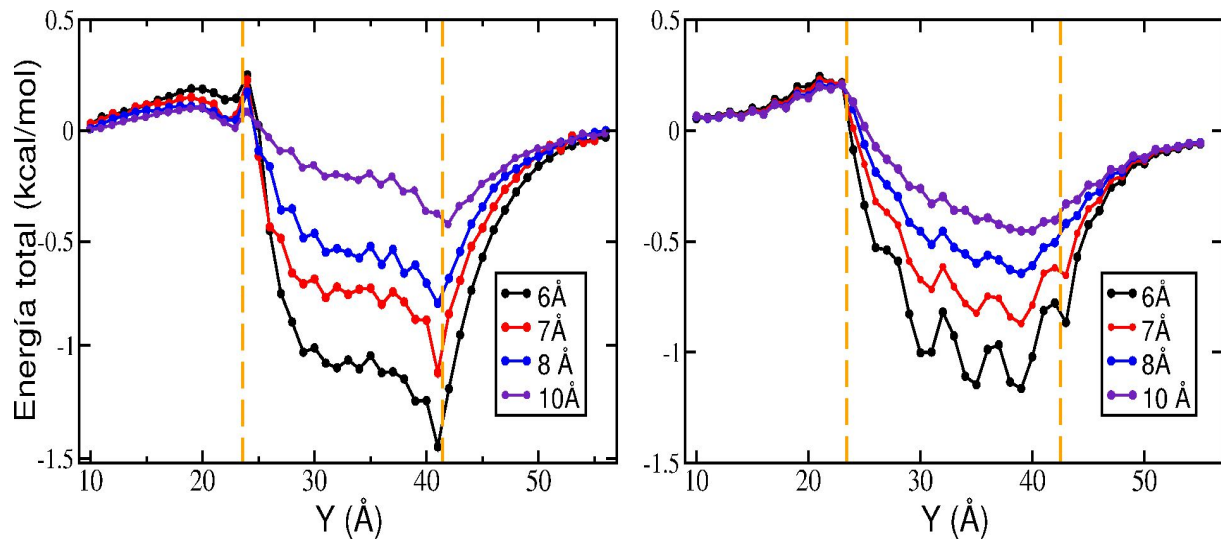


Figura 5.13: Combinación de las diferentes contribuciones con las que interactúa una molécula de agua y los dos fragmentos de grafeno que forman un canal tipo zigzag (izquierda) y armchair (derecha). Las líneas discontinuas de color naranja indican las fronteras del NCG.

## 5.5 Resultados y discusión

Nos interesa modelar el transporte de moléculas de agua en los canales presentados antes, y buscamos que el número de eventos de permeación de esas moléculas (que se define como el evento en el cual una molécula cruza completamente un canal) sea máximo para cada ancho  $D$  del canal. Se sabe que la permeación varía con el número de moléculas de agua presentes en sistemas donde estas están nanoconfinadas. [23, 24, 25, 26, 27] Por eso investigamos como los eventos de permeación dependen del número de moléculas de agua para los canales de

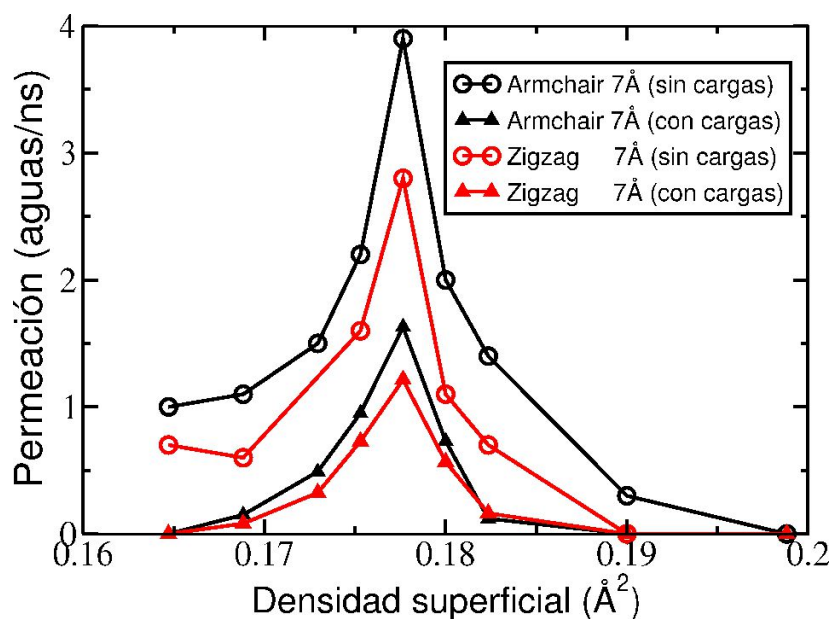


Figura 5.14: Cantidad de eventos de permeación que ocurren por nanosegundo en función de la densidad superficial de moléculas de agua que tiene el sistema. Se muestran los casos correspondientes cuando se consideran las cargas de los fragmentos comparado con el caso en el que éstas no son consideradas.

dimensiones de 6  $\text{\AA}$  y 7  $\text{\AA}$ , y calculamos la correspondiente densidad superficial, que definimos como el cociente entre el área del nanocanal y el número de moléculas de agua presentes en él. La permeación por nanosegundo de simulación en función del área superficial, para el caso donde sólo consideramos interacción de van der Waals, y cuando van der Waals y Coulomb son consideradas juntas, se muestra en la figura 5.14 para el nanocanal de ancho  $D = 7 \text{\AA}$  (para  $D = 6 \text{\AA}$  es similar y no se muestra). Se observa que tanto para nanocanales armchair y zigzag la permeación presenta un máximo  $0.179 \text{\AA}^{-2}$ .

También se observa que la curva no es simétrica respecto a este punto crítico. Es decir, densidades menores favorecen más eventos de permeación porque permiten la presencia de pequeños espacios vacíos dentro y fuera de los canales, que pueden permitir a las moléculas de agua migrar más fácilmente de un punto a otro. Mientras que para densidades mayores, la movilidad de las aguas se ve impedida por la alta saturación del solvente en el sistema. Basado en estos resultados decidimos que el número de moléculas de agua que usaremos para cada sistema, con  $D$  variando desde 6 a 15  $\text{\AA}$ , será tal que su densidad superficial sea igual a  $0.179 \text{\AA}^{-2}$ , de esta forma tendremos mayor permeación en los canales.

## 5.6 Análisis de la Dinámica Molecular cuando sólo consideramos interacción de van der Waals en los fragmentos

### 5.6.1 Ocupación en los canales

En la figura 5.15 se muestra el número de moléculas de agua en el nanocanal en los últimos 5 ns de la simulación de Dinámica Molecular para algunas de las distancias de separación estudiadas. Inicialmente tomamos como sistema representativo de todas las distancias  $D$  al sistema con separación  $D = 7 \text{ \AA}$  entre nanocanales zigzag, y analizamos como es la ocupación (número de moléculas dentro del canal). Para este caso, la ocupación siempre está en el rango entre 6 y 10 moléculas, con valores principales entre 7 y 8, de manera que el canal siempre permanece ocupado. Dicho de otro modo, el 87% del tiempo de la Dinámica Molecular hay 7 u 8 moléculas de agua dentro del canal. La Tabla 5.1 resume la abundancia (número de veces que ocurre por ns) y el porcentaje de tiempo para cada número de moléculas de agua.

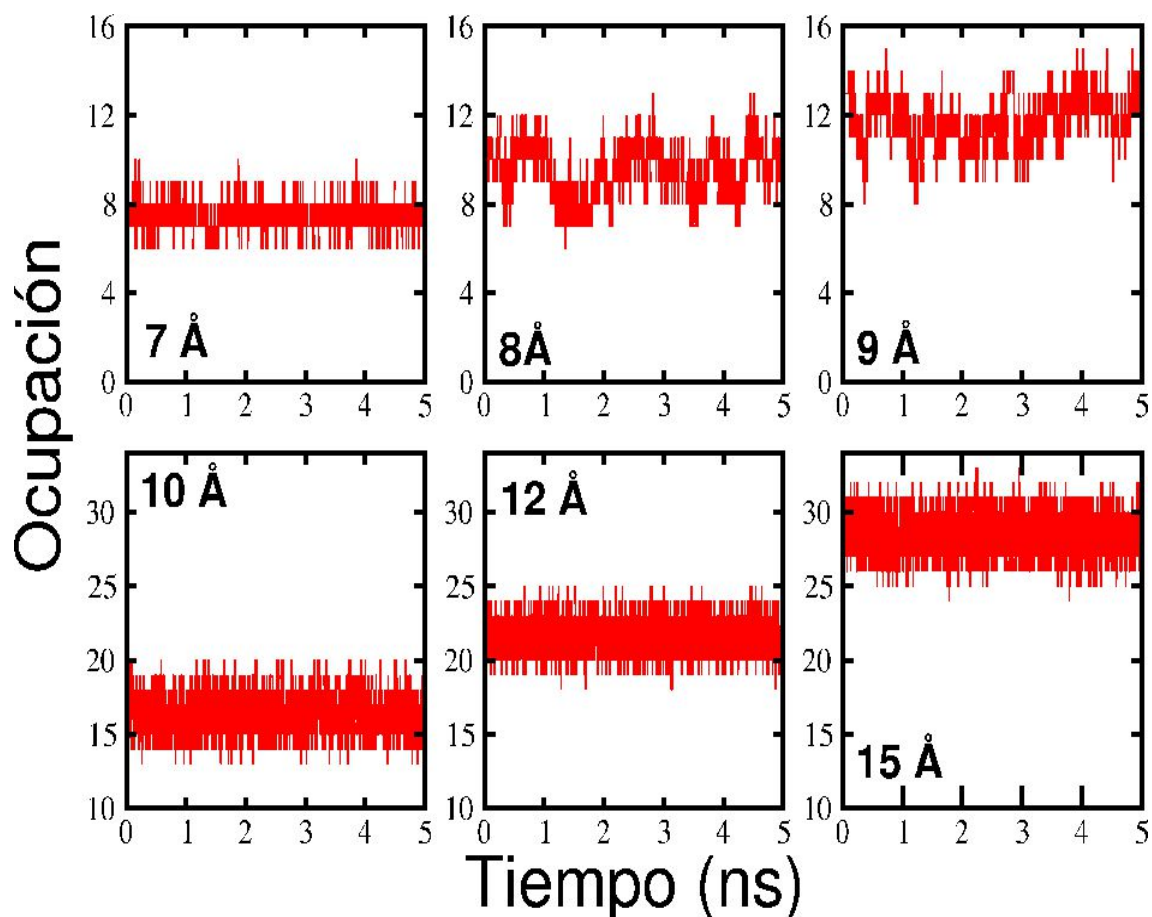


Figura 5.15: Número de moléculas de agua en función del tiempo, correspondiente a sistemas con nanocanales zigzag para algunas de las distancias de separación estudiadas.

Una representación alternativa que refleja el efecto de la interacción de van der Waals en



Aguas dentro	Abundancia	Porcentaje (%)
6	725	5.9
7	5123	41.8
8	5573	45.5
9	786	6.4
10	42	0.3

Tabla 5.1: Cantidad de moléculas de agua que se encuentran dentro del nanocanal con  $D = 7 \text{ \AA}$ , durante toda la simulación de Dinámica Molecular.

las moléculas de agua dentro del nanocanal se muestra en la figura 5.16. Este mapa resulta de contar la cantidad de átomos de oxígenos que residen por unidad de área mientras transitan un nanocanal por cada nanosegundo de la simulación de Dinámica Molecular. Es decir, aquellos lugares del canal donde la repulsión debido a interacción de van der Waals es máxima (un pico en la figura 5.12), las moléculas de agua pasan menos tiempo de la Dinámica Molecular. Mientras que en aquellos lugares donde hay un mínimo de van der Waals, regiones centrales de color rojo en la figura 5.16, las moléculas pasan más tiempo a medida que transitan por el canal.

### 5.6.2 Eventos de permeación en función del ancho del nanocanal

Como vimos antes, cuanto mayor sea la separación de los fragmentos de grafeno, menores son las barreras de potencial y por eso mayor será la cantidad de moléculas de agua que pueden ingresar en el canal, hasta el punto en que para distancias mayores a  $8 \text{ \AA}$  (como se mostró en la figura 5.6) se forman dos o más cadenas paralelas en el interior del canal aumentando la cantidad de eventos de permeación y por lo tanto la difusión.[28]

Las figuras 5.17 y 5.18 muestran como cambia la permeación en función de la separación  $D$  entre nanocanales con bordes zigzag y armchair terminados con átomos de hidrógeno o sin ellos. Se observa que la permeación crece al aumentar la separación entre nanocanales y es mayor cuando los bordes zigzag o armchair están terminados con átomos de hidrógeno. Además, se observa que cuando los bordes son armchair hay mayor permeación que para bordes zigzag con o sin hidrógenos.

### 5.6.3 Enlaces por puentes de hidrógeno

En esta sección se discute como son los enlaces por puentes de hidrógeno cuando las moléculas de agua están en la región de volumen y de los canales. Debido al carácter polar de la molécula de agua, donde los electrones que intervienen en sus enlaces están más cerca del oxígeno (por ser más electronegativo) que de los hidrógenos, se generan dos cargas parciales

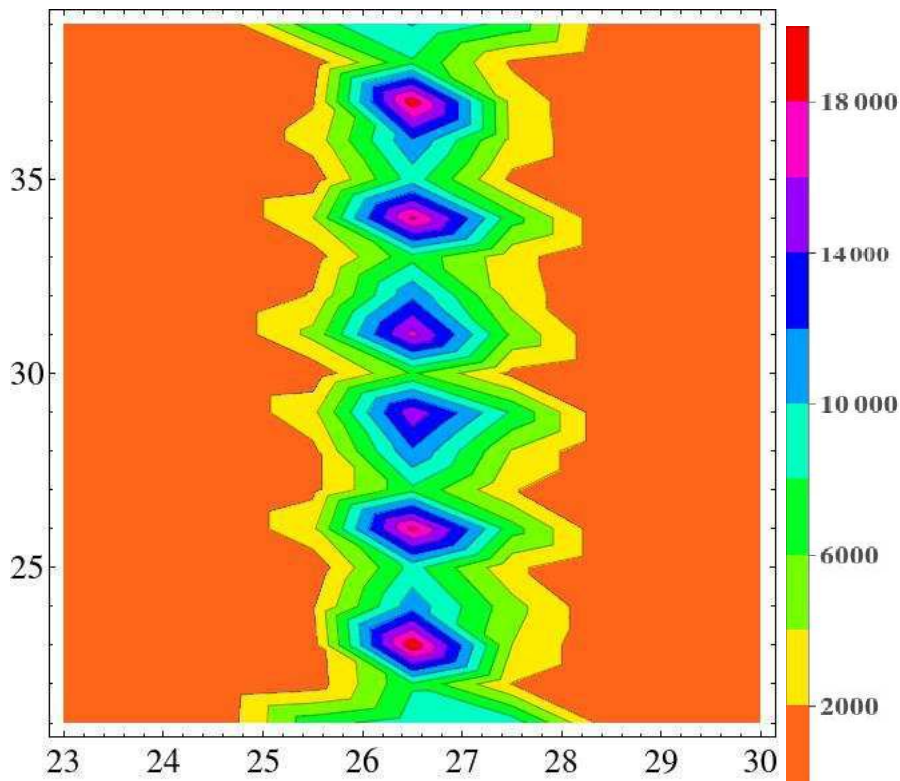


Figura 5.16: Cantidad de átomos de oxígeno que ocupan una región del canal durante un nanosegundo para un NGC de 7 Å de separación. Las moléculas de agua tienden a moverse por las regiones donde puedan fluir más fácilmente (en color rojo) y evitan aquellas de difícil acceso (por ejemplo, zona amarilla).

negativas en el extremo donde está el oxígeno y dos cargas parciales positivas en el extremo donde se encuentran los hidrógenos. De este modo, las cargas parciales (positivas y negativas) que tiene una molécula de agua interactúan con las que tienen las otras moléculas de agua que la rodean. Es decir, las cargas parciales positivas de una molécula de agua atraen las cargas parciales negativas de las otras moléculas, y viceversa. Estas interacciones hacen que la molécula de agua se oriente de tal forma que cada uno de sus hidrógenos apunte en la dirección de un oxígeno de la molécula vecina, formando así lo que se denomina enlace por *punte de hidrógeno*. El enlace por puente de hidrógeno es aproximadamente 20 veces más débil o de menor contenido energético que un enlace normal. En esta interacción se puede distinguir entre una molécula aceptora, que recibe al átomo de hidrógeno de otra molécula (donora).

Muchas de las propiedades termodinámicas del agua, como los puntos de fusión y ebullición, dependen de la cantidad y fortaleza de estos enlaces. El número promedio de enlaces por puentes de hidrógeno por molécula de agua que se encuentre en una región de volumen (bulk) varía aproximadamente entre 2.3 y 3.8 [29, 30, 31, 32, 33] dependiendo tanto del modelo o parametrización utilizada para describir la interacción entre moléculas de agua, como de

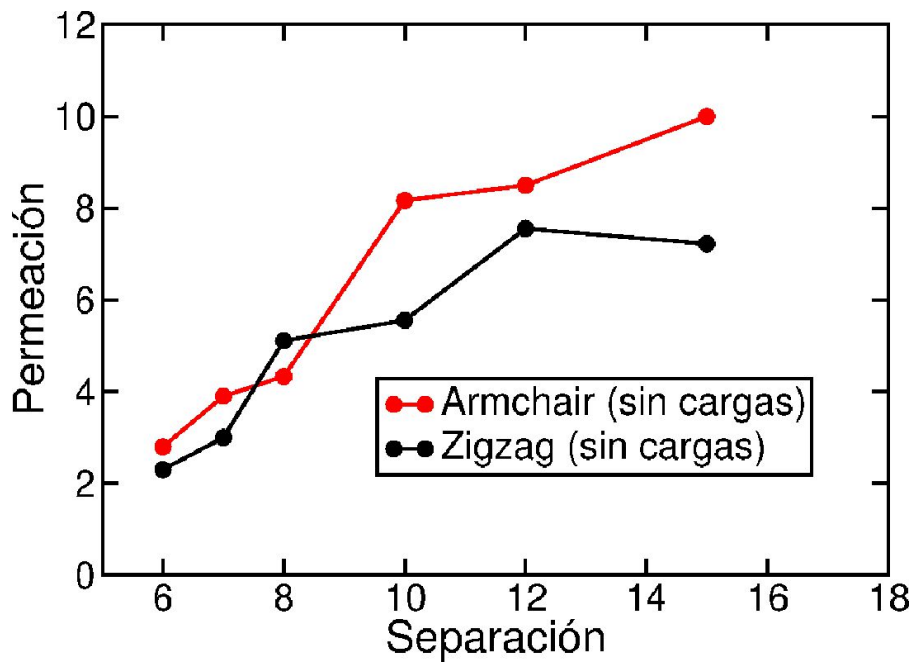


Figura 5.17: Variación de la cantidad de eventos de permeación por nanosegundo respecto a la distancia de separación de los nanocanales con bordes armchair y zigzag terminados con átomos de hidrógenos.

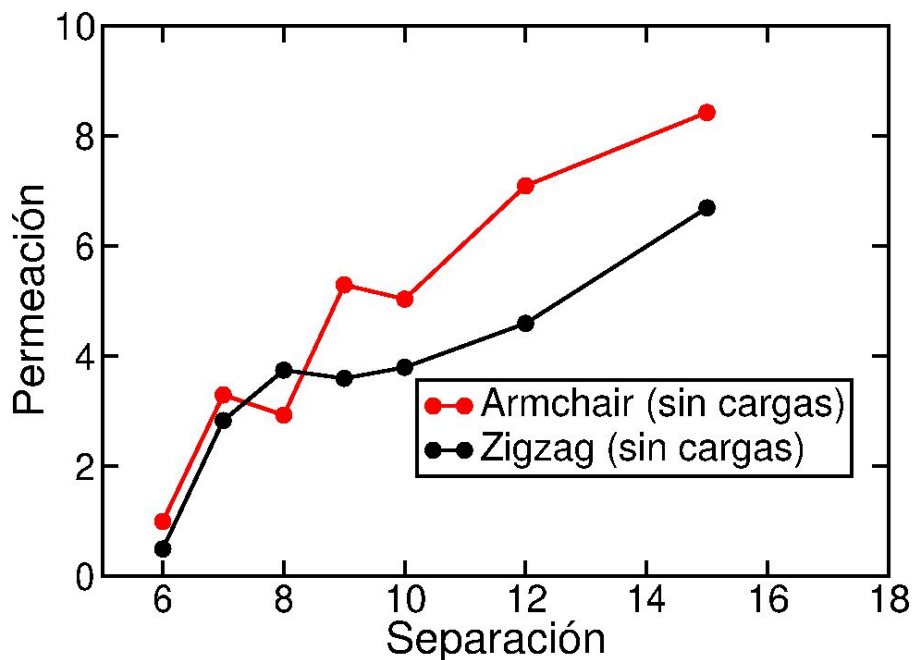


Figura 5.18: Idem figura anterior pero con bordes armchair y zigzag sin terminar con hidrógenos.

los criterios tomados para definir la formación del enlace por puente de hidrógeno. Ahora,

cuando las moléculas de agua están confinadas, la cantidad de puentes de hidrógeno siempre disminuye acorde al volumen de confinamiento [30] (sin importar la parametrización ni el criterio utilizado). Para el caso de los nanotubos de carbono (de radio menor a 1 nm), cuando las moléculas de agua se encuentran en su interior, este valor varía entre 1 y 1.5 puentes de hidrógeno por molécula, debido al bajo número de coordinación al formarse una única fila o cadena de moléculas de agua en su interior (como se vió en el capítulo 3).

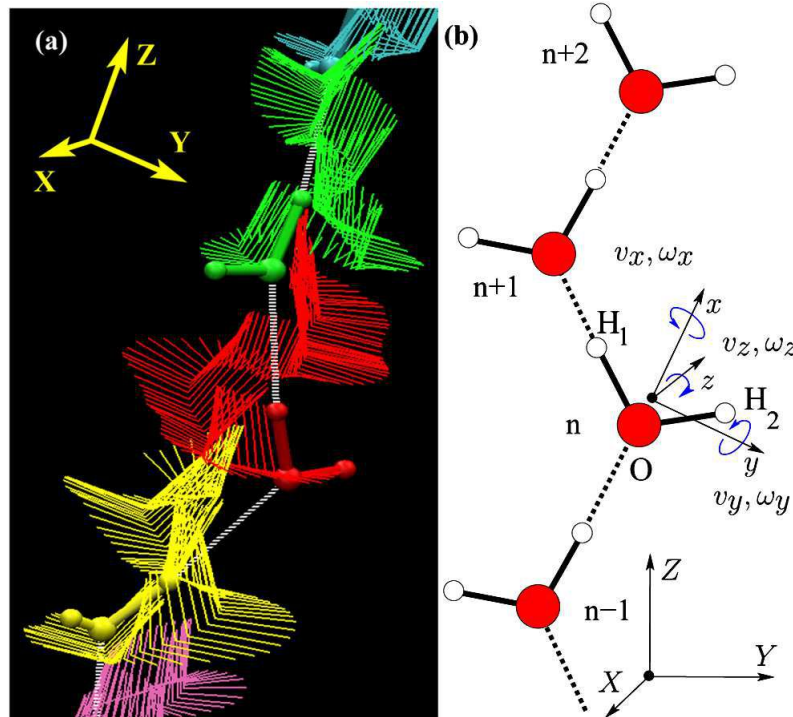


Figura 5.19: (Izquierda) Se muestra la trayectoria helicoidal que sigue una molécula de agua en el interior del NCG debido a la combinación entre su velocidad líneal ( $v$ ) y la velocidad angular ( $\omega$ ). (Derecha) Representación esquemática de la formación de puentes de hidrógeno de la molécula de agua  $n$  con las vecinas inmediatas  $n + 1$  y  $n - 1$ .

En el presente trabajo, para definir si dos moléculas están formando un enlace por puente de hidrógeno, seguimos el criterio de carácter geométrico propuesto por J. Martí[30], que consta de tres condiciones:

1. La distancia ( $R_{OO}$ ) entre los dos átomos de oxígeno de moléculas de agua vecinas es menor que 3.6 Å.
2. La distancia ( $R_{OH}$ ) entre el átomo de oxígeno de la molécula aceptora y el átomo de hidrógeno de la molécula donora es menor que 2.4 Å.
3. El ángulo  $\phi$  entre la dirección O-O y la dirección O-H (donde H es el átomo de hidrógeno que establece el enlace), es menor que 30° (figura 5.19).

Cada molécula puede formar en total cuatro puentes de hidrógeno, como se muestra en la figura 5.20, ya que el átomo de oxígeno se puede enlazar a dos átomos de hidrógeno pertenecientes a otras dos moléculas. A continuación, analizaremos para nuestro sistema (figura 5.1), la es-

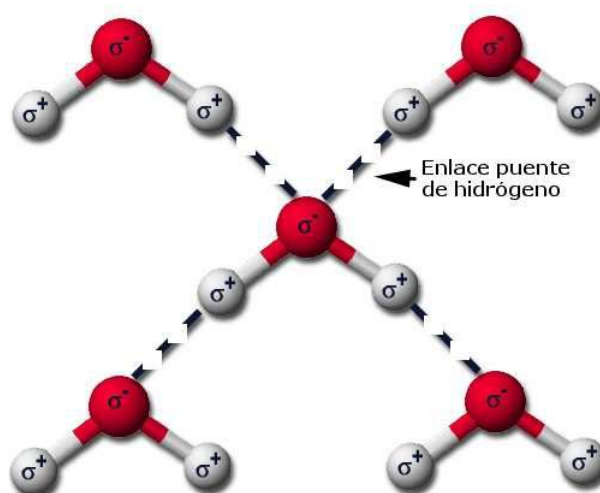


Figura 5.20: Disposición geométrica de las moléculas de agua cuando forman una estructura que tiene cuatro enlaces por puente de hidrógeno (líneas discontinuas).  $\sigma^+$  y  $\sigma^-$  representan las cargas parciales positivas y negativas, respectivamente.

tructura de puentes de hidrógeno que forman las moléculas de agua cuando están en la zona de agua en volumen y cuando se encuentran transitando el canal.

#### 5.6.4 Enlaces por puentes de hidrógeno en la región donde el agua se encuentra en volumen

Para nuestro análisis consideramos que la zona donde las moléculas de agua se encuentran en volumen comienza 5 Å más allá del borde y en la región definida por  $2D'$ . [29] Entonces, cuando las moléculas de agua con las que se solvata el sistema se encuentran en la zona de volumen pueden formar entre cero y cuatro puentes de hidrógeno, como se muestra en la figura 5.21 correspondiente a una separación de 7 Å entre fragmentos.

En la figura 5.22 se muestra la cantidad de veces que se presentan los casos en que una molécula de agua interactúa con sus vecinas por medio de uno, dos, tres o cuatro puentes de hidrógeno durante toda la Dinámica en función de la densidad superficial de moléculas de agua. Como puede verse, para todas las densidades estudiadas predominan los casos en que una molécula interactúa con sus vecinas por medio de 3 o 4 puentes de hidrógeno, con aproximadamente el 40 % y el 35 % respectivamente. Siendo ínfimo (casi esporádico) el caso en que una molécula

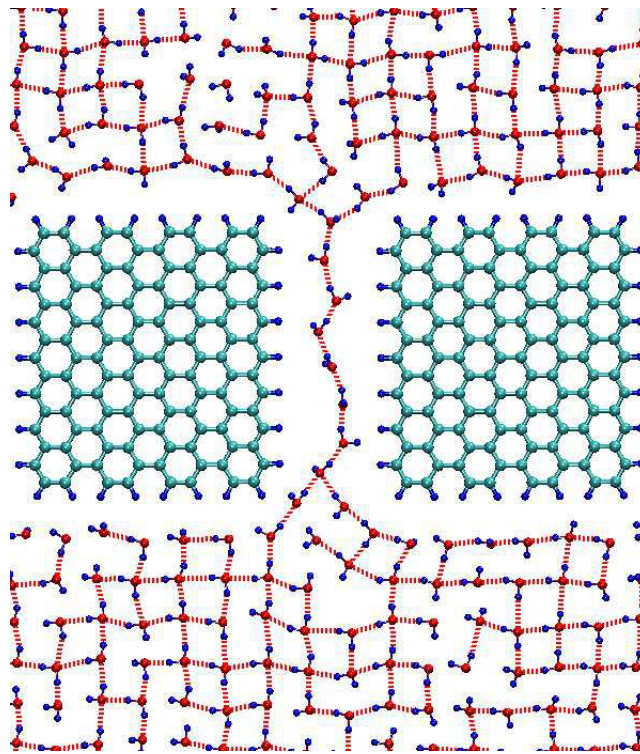


Figura 5.21: Estructura de puentes de hidrógeno que pueden formar las moléculas de agua con las que se solvata el sistema mostrado en la figura 5.1.

de agua se encuentra casi aislada del resto, es decir, sin formar puentes de hidrógeno con las demás (0.33 %, en acuerdo a lo obtenido por J. Martí et al. [34] para moléculas de agua situadas fuera de un CNT, donde tal ocurrencia es menor a 1 %). Si se comparan éstos resultados con el caso de un sistema de 1089 moléculas de agua confinadas entre dos tapas de grafeno separadas por una distancia de 3.1 nm a temperatura ambiente [35] (línea de color negro en la figura 5.22), se puede observar que el caso en que una molécula de agua interacciona con 4 puentes de hidrógeno es 10 % más probable que para 3 puentes de hidrógeno. Esto se debe a que las condiciones de confinamiento permiten que en éste ultimo caso las moléculas de agua que interaccionan entre sí se encuentran en una configuración 3D, mientras que en nuestro caso el confinamiento es planar, es decir, la molécula de agua sólo tiene vecinas en el plano.

También se puede observar que para las densidades más bajas (línea de color naranja por ejemplo) disminuye la cantidad de moléculas de agua con 3 y 4 puentes de hidrógeno en comparación con densidades más altas (línea de color rojo). Pero tal disminución se compensa aumentando los casos en que la molécula de agua establece 1 y 2 enlaces por puente de hidrógeno. Esto se puede explicar en términos de la saturación de moléculas de agua en el sistema, es decir, a medida que aumenta la densidad, las moléculas de agua se encuentran más y más próximas entre sí, aumentado la probabilidad de formar 3 y 4 enlaces por puente de hidrógeno. De la misma forma, a medida que disminuye la densidad aumenta la distancia

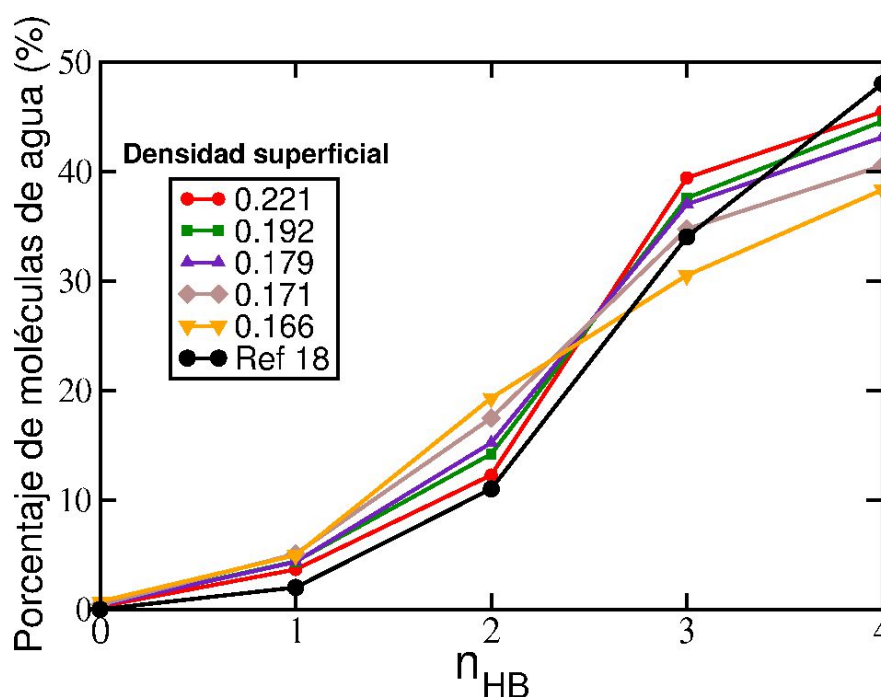


Figura 5.22: Cantidad de enlaces por puente de hidrógeno por molécula de agua en función de la densidad durante toda la Dinámica Molecular, en la región bulk para el sistema formado por dos fragmentos de grafeno que tienen una separación de 7 Å. La curva de color violeta corresponde a la densidad bulk y la curva de color negro corresponde al sistema de 1089 moléculas de agua confinadas entre dos tapas de grafeno[35].

relativa entre las moléculas de agua vecinas, hasta el punto en que se pueden llegar a presentar pequeños espacios vacíos en la región de agua en volumen.[36]

### 5.6.5 Enlaces de hidrógeno en el interior del canal

Ahora, cuando la molécula de agua se encuentra transitando el canal debido a la reducción de espacio de confinamiento no le queda otra posibilidad más que formar un máximo de dos enlaces por puente de hidrógeno con sus dos vecinas inmediatas que se encuentran justo adelante y atrás de ella. Como se muestra en la figura 5.23, la dimensión del canal (en éste caso de 7 Å) impide que haya una tercer o cuarta molécula con la que se pueda establecer puentes de hidrógeno adicionales. En la misma figura puede verse un caso donde todas las moléculas de agua que transitan el canal se encuentran interactuando unas con otras por medio de puentes de hidrógeno, formando una sola fila continua.

En la figura 5.24 se muestra la cantidad de veces que una molécula confinada establece puentes de hidrógeno con las demás, durante toda la dinámica molecular. Se puede apreciar que (de la

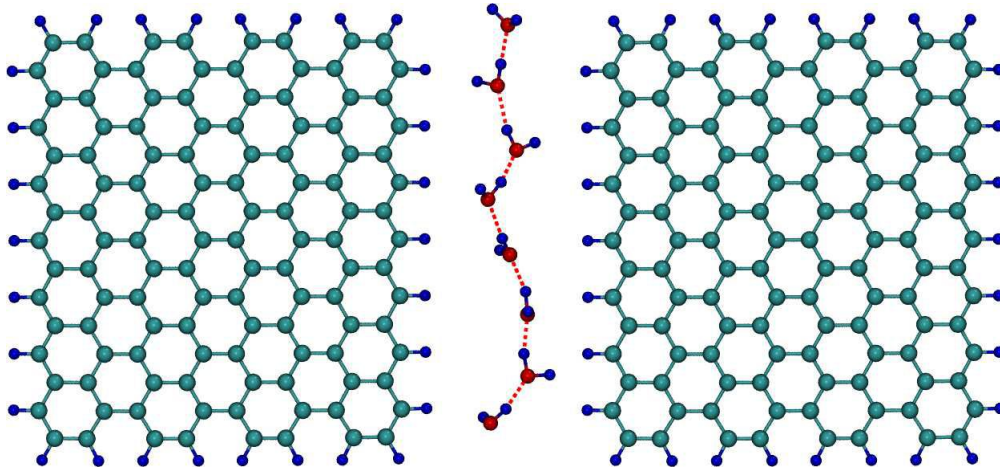


Figura 5.23: Estructura de enlaces por puente de hidrógeno de las moléculas de agua que se encuentran en el interior del canal formado por dos fragmentos de grafeno, que tienen una separación de 7 Å.

misma forma que para los CNT con diámetros menores a 10 Å [22]) los únicos valores posibles corresponden a cero, uno y dos puentes de hidrógeno por molécula, siendo este último el que más se presenta. Y sólo en muy pocos instantes (menores a 1 %) queda alguna molécula aislada, es decir, sin establecer puentes de hidrógeno con otras moléculas dentro del canal.

Aguas dentro del canal	Porcentaje (%)
0	0.72
1	28.73
2	70.51

Tabla 5.2: Porcentaje de enlaces por puente de hidrógeno por molécula de agua, cuando ésta se encuentra dentro del canal formado por dos fragmentos de grafeno que tienen una separación de 7 Å, correspondiente a la figura 5.23.

En la figura 5.25 se muestra la variación del promedio de la cantidad de enlaces por puente de hidrógeno  $\langle n_{HB} \rangle$  en función de la coordenada  $Y$  para cuatro de los NCG estudiados (7 Å, 8 Å, 9 Å y 15 Å). Para la región de agua en volumen, el promedio de enlaces por puente de hidrógeno por molécula de agua se encuentra alrededor de  $\sim 3.1$ , similar a los encontrados por N. Choudhury et al. [37] para un sistema parecido al nuestro (donde se estudiaron moléculas de agua confinadas por dos tapas de grafeno separadas un distancia de 6.8 Å). Cuando la molécula de agua ingresa al NCG ese valor cae a  $\sim 1.28$  para el caso de un NCG de 7 Å de ancho, y a 1.81 para 8 Å, 2.2 para 9 Å y 2.83 para 15 Å. Aunque el costo de energía debido a la pérdida de enlaces por puente de hidrógeno no favorece la formación de una sola cadena de moléculas de agua, la estabilidad de ésta se ve compensada en parte por la ganancia energética debida



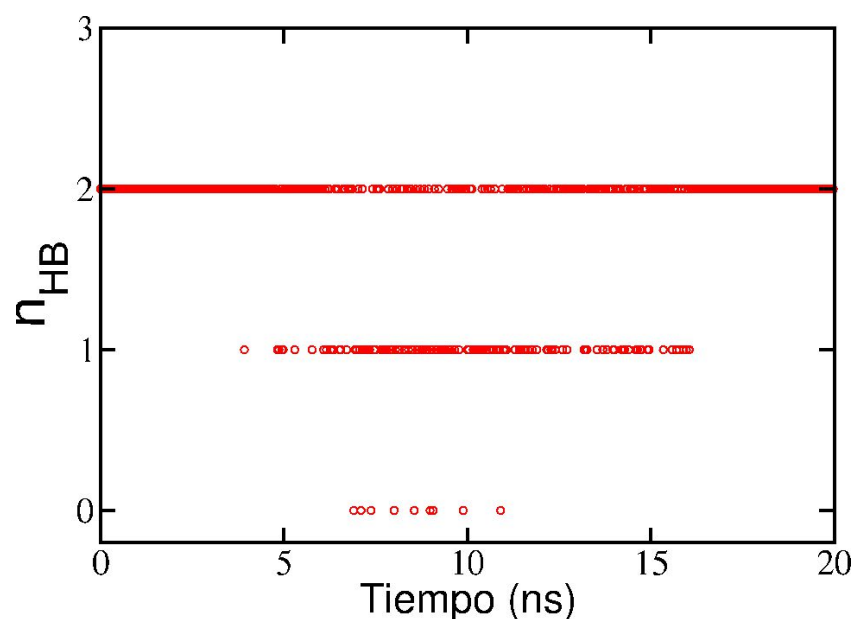


Figura 5.24: Cantidad de enlaces por puente de hidrógeno por molécula de agua en función del tiempo de simulación, en el interior del canal formado por dos fragmentos de grafeno que tienen una separación de 7 Å. Correspondiente a la figura 5.23

a la interacción con los fragmentos de grafeno. El promedio de pérdida de energía por cada enlace de hidrógeno es aproximadamente 2.39 kcal/mol [38, 39], que es menor a la ganancia energética por interacción de van der Waals con los fragmentos de grafeno.

### 5.6.6 Orientación de las moléculas de agua en el interior del NCG

Usualmente se acostumbra (por convención) a definir la orientación de una molécula de agua que transita por el interior de un CNT, en función del ángulo comprendido entre su momento dipolar y la dirección positiva del eje axial, como se muestra en el lado derecho de la figura 5.26. Siguiendo esta misma convención para nuestros sistemas, mostramos en la figura 5.26 la distribución de orientaciones que presenta una molécula que transita por un CNT, para las cinco distancias de separación estudiadas.

De forma similar a lo que sucede en los CNT de diámetro pequeño,[40] el perfil de distribuciones correspondiente a las moléculas de agua que se mueven por el NCG de 7 Å presenta un pico bien definido por el volumen de confinamiento, con ángulos comprendidos casi por completo en el rango de 0° a 60° y un valor máximo alrededor de los 30°. Este resultado depende de la combinación entre las interacciones de van der Waals y electrostática, ya que los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua tienden a localizarse más cerca de los átomos de los bordes del NCG ( $\sigma_{HO_w} > \sigma_{HH_w}$ ), pero al mismo tiempo las fuerzas electrostáticas entre cargas del mismo signo hacen que éstos se alejen tanto como sea posible. Por lo tanto, la molécula de agua se localiza cerca de los bordes del NCG con uno de los enlaces O-H apuntando hacia éste,

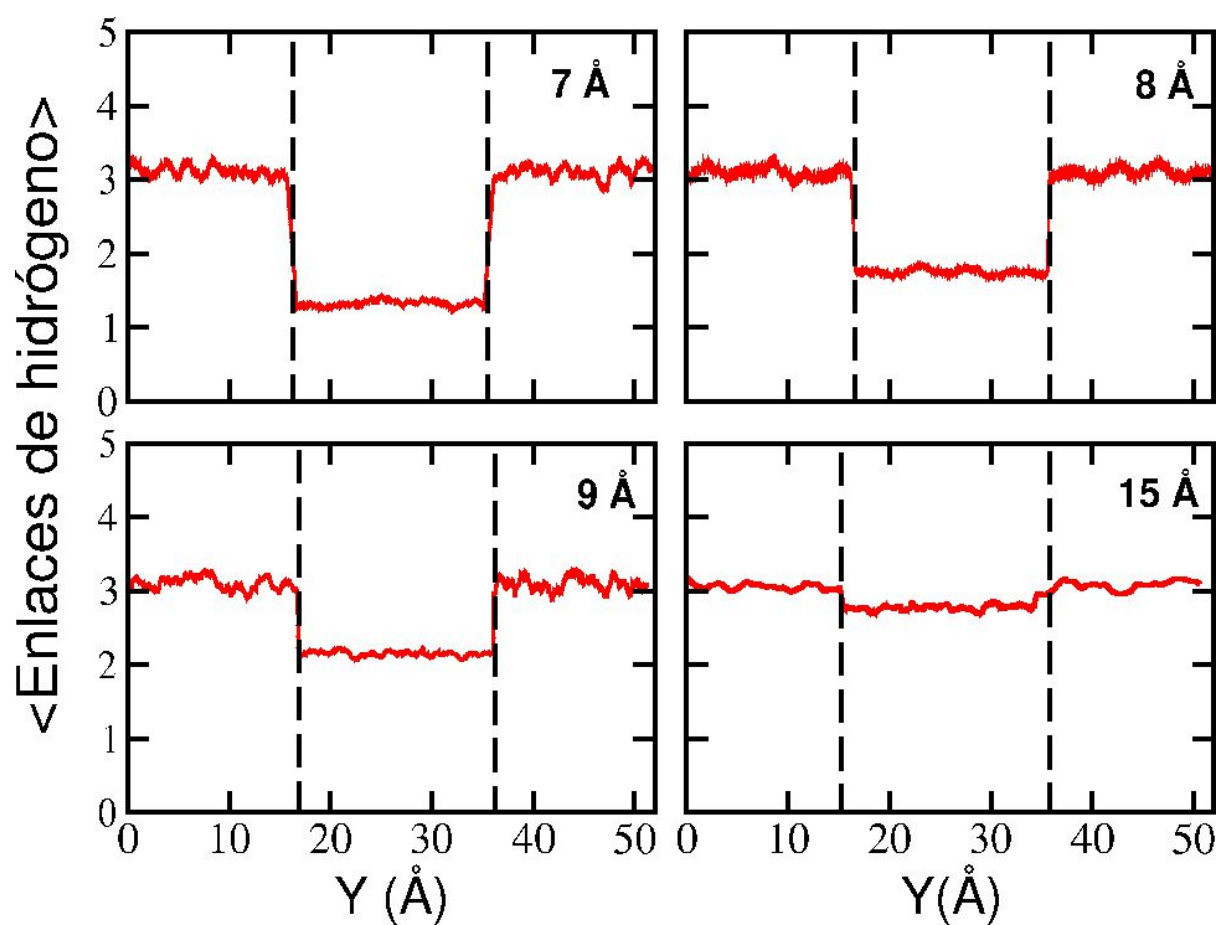


Figura 5.25: Cantidad promedio de enlaces de hidrógeno por molécula de agua en función de la coordenada  $Y$  del NCG. Las líneas discontinuas indican las fronteras que delimitan el NCG, definiendo así las regiones donde se tiene agua confinada y agua en volumen, respectivamente.

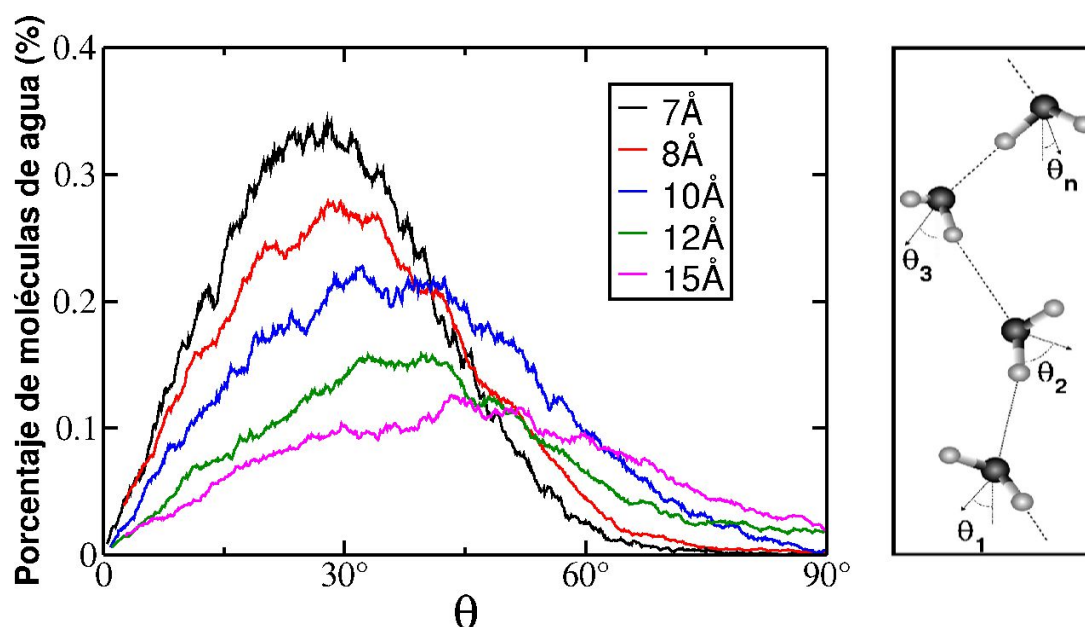


Figura 5.26: Porcentaje de moléculas de agua que forman un ángulo  $\theta$  entre su momento dipolar y el eje axial del NCG. A la derecha se muestra la representación esquemática de la orientación del momento dipolar. Para un ángulo de  $0^\circ$  el momento dipolar de la molécula de agua es paralelo al eje axial, para un ángulo de  $90^\circ$  es perpendicular al eje axial.

mientras que el otro enlace O-H se alinea con la dirección axial del NCG.

A mayores distancias de separación, el perfil disminuye su altura a la vez que se ensancha para comprender ángulos de orientaciones que ahora son accesibles al ampliarse el volumen de confinamiento del NCG. De modo que cuanto mayor sea la distancia de separación, menor será la probabilidad de tener una orientación privilegiada. En el caso límite de una molécula de agua que se encuentre en la región de agua en volumen, el perfil correspondiente sería una recta horizontal entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$ , indicando que todas las direcciones en el espacio tienen la misma probabilidad de presentarse.

## 5.7 Análisis de la Dinámica Molecular cuando consideramos las interacciones de van der Waals y Coulombiana en los fragmentos

### 5.7.1 Efecto de la interacción electrostática entre las moléculas de agua y los fragmentos cargados

La presencia de carga eléctrica en nanoestructuras que transportan moléculas de agua, iones o macromoléculas altera las diferentes propiedades de transporte del nanofluido, como por ejemplo, la distribución de densidad, la orientación polar, la velocidad de vaciado o llenado, etc. [40, 41, 42, 43, 44, 45] Debido a la similitud entre los NCG aquí estudiados y los CNT, a continuación se contextualiza qué es lo que ocurre cuando se le agregan cargas a un CNT, para luego analizar y comparar los resultados de nuestro sistema.

Huang et al. [42] mostraron que adicionando cargas eléctricas en un CNT es posible controlar la velocidad de las moléculas de agua que fluyen en su interior. Por medio de simulaciones de dinámica molecular mostraron que, en un CNT cargado negativamente, las moléculas de agua se encuentran altamente polarizadas con los dos hidrógenos apuntando hacia las paredes del CNT. Por el contrario, si el CNT está cargado positivamente, los átomos de oxígeno son atraídos por las paredes mientras que los átomos de hidrógeno son rechazados, haciendo que el momento dipolar de la molécula de agua apunte en sentido contrario al mantenido en el primer caso, dando lugar a la formación de defectos en la estructura de enlaces por puente de hidrógeno conocidos como *L-defect* y *D-defect*, que se ilustran en la figura 5.27.

De esta forma, cuando no se consideran las cargas en un CNT, su naturaleza es de carácter hidrofóbico y las moléculas de agua entran y fluyen a través de él solamente bajo la interacción de van der Waals. Pero cuando se agregan cargas, éste se convierte en hidrofílico debido a la atracción electrostática de los átomos de oxígeno (o de hidrógeno, según el tipo de carga) con los átomos de la estructura del CNT. Experimentos realizados por Valentini et al. [46] confirman este fenómeno.

En línea con lo anterior, otro hecho importante es que la velocidad de llenado aumenta considerablemente en función de la carga, hasta el punto en que a un CNT (10,10) de 28 Å de longitud, cargado negativamente con  $-0.115 e$ , le toma menos de 10 ps en llenarse por completo,[42] mientras que para el mismo CNT sin cargas se necesitan alrededor de 250 ps, y una vez que las moléculas de agua ingresan al CNT quedan confinadas por la combinación de las interacciones de van der Waals y electrostática, restringiendo tanto el flujo al exterior como el movimiento en

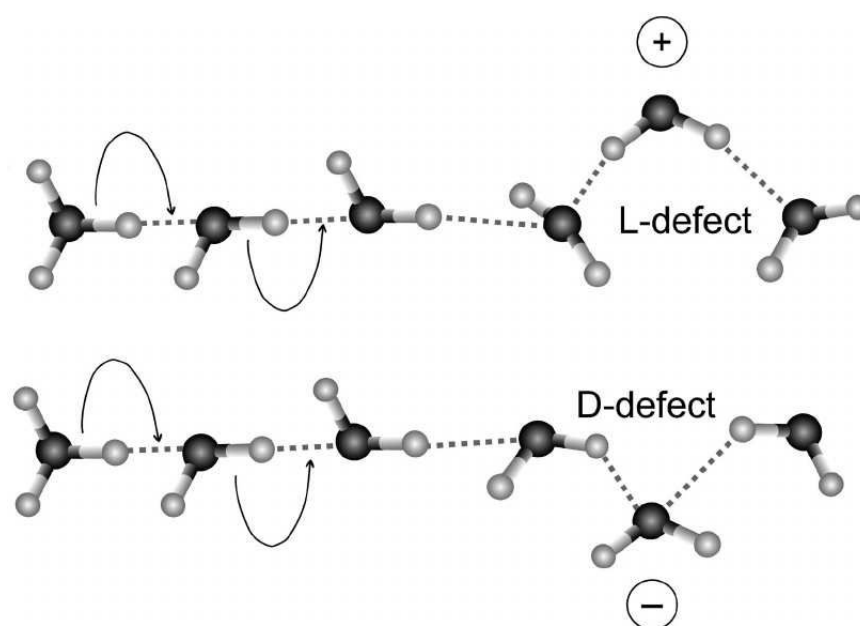


Figura 5.27: Representación esquemática de la formación de los defectos tipo D y tipo L en la estructura de enlaces por puente de hidrógeno, formada por las moléculas de agua al interactuar con los fragmentos de grafeno, que tiene todos los átomos de hidrógeno de sus bordes con carga positiva.

su interior. Es por ésto que los CNT cargados favorecen aquellas aplicaciones tecnológicas en las que se procura almacenar agua y los CNT sin cargas favorecen las que impliquen mayores condiciones de transporte. [40, 41, 42, 43]

### 5.7.2 Formación de defectos cuando los fragmentos tienen carga eléctrica

Como se mostró en la figura 5.9, todos los átomos de hidrógeno que definen el NCG de nuestros sistemas, están cargados positivamente, y por lo tanto los átomos de oxígeno de las moléculas de agua son atraídos por los bordes de los fragmentos que definen el NCG, mientras que los átomos de hidrógeno son repelidos. De tal forma que el único defecto posible que puede formarse en la estructura de enlaces de hidrógeno de las moléculas que transitan el NCG será de tipo *L* (ver figura 5.27). Esto se puede apreciar en la figura 5.28, al considerar las cargas de los fragmentos de grafeno que definen el NCG aparecen dos picos en  $35^\circ$  y  $90^\circ$  (curva de color rojo) correspondientes a las orientaciones más probables que puede tomar el momento dipolar de las moléculas de agua en el interior del NCG de  $7 \text{ \AA}$ , a diferencia del caso de la figura 5.26 en el no se incluían cargas (que se repite aquí en color negro) y solo aparece un pico alrededor de  $35^\circ$ . Es decir, el segundo máximo al rededor de  $90^\circ$  corresponde al caso en que la molécula de agua se ha orientado en dirección a los bordes del NCG (perpendicular al eje axial) formando un *L-defect*.

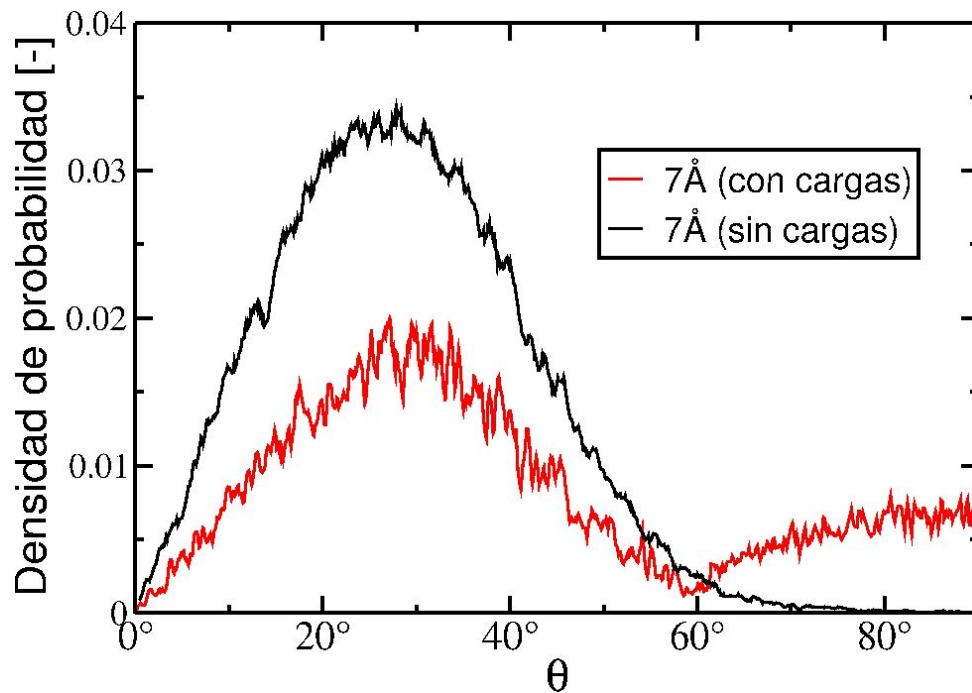


Figura 5.28: Densidad de probabilidad de moléculas de agua que forman un ángulo  $\theta$  entre su momento dipolar y el eje axial del NCG. La asimetría de la curva para el caso de los fragmentos con carga eléctrica (línea de color rojo) es debido a la limitación de la estadística. Para un ángulo de  $0^\circ$  el momento dipolar de la molécula de agua es paralelo al eje axial, para un ángulo de  $90^\circ$  el momento dipolar es perpendicular a éste.

### 5.7.3 Eventos de permeación

En la figura 5.14 se comparó la cantidad de eventos de permeación que se presentan por nanosegundo para diferentes densidades de moléculas de agua. Se puede notar que tanto para NCG tipo armchair como zigzag los eventos de permeación disminuyen al considerar la carga cualquiera que sea la densidad considerada. A diferencia del caso en el no se incluían las cargas de los fragmentos de grafeno y la interacción con las moléculas de agua solo se daba por medio de fuerzas de van der Waals, ahora las cargas de los átomos de hidrógeno que definen el NCG obstaculizan el desplazamiento de las aguas modificando la estructura de enlaces de hidrógeno mediante *L-defects*. En línea con lo mencionado anteriormente, es similar al caso de los CNT, donde al considerar las cargas se potencian aplicaciones tecnológicas que se benefician por el almacenamiento de agua, mientras que al excluir las cargas se favorecen aquellas donde las propiedades de transporte sean primordiales.

El mismo comportamiento descrito anteriormente para la cantidad de eventos de permeación

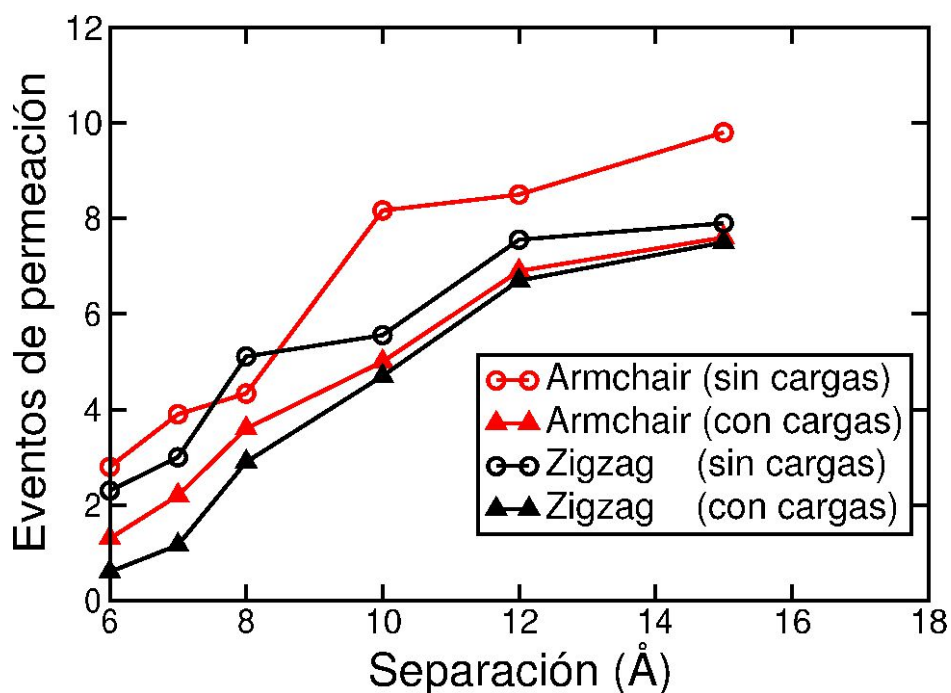


Figura 5.29: Cantidad de eventos de permeación que ocurren por nanosegundo en función de la separación del canal. Se muestran los casos correspondientes cuando se consideran las cargas de los fragmentos comparado con el caso en el que éstas no son consideradas.

en función de la densidad es válido cuando la variable considerada es la separación entre los fragmentos de grafeno, como se observa en la figura 5.29. Para distancias de separación mayores a las estudiadas, la cantidad de moléculas de agua que transitan bordeando los fragmentos de grafeno es mucho menor en comparación con las que lo hacen por regiones más centrales donde la interacción electrostática con los bordes cargados es despreciable, haciendo que las moléculas de agua en la región central se comporten como en volumen.

## 5.8 Conclusiones

Hemos estudiado el comportamiento de las moléculas de agua cuando fluyen por nanocanales de grafeno (NCG) analizando sus propiedades de permeación y difusión por medio de simulaciones de Dinámica Molecular clásica. Hemos considerado dos tipos de NCG con bordes zigzag y bordes armchair para diferentes anchos del canal y número de moléculas de agua. Encontramos que la interacción de van der Waals presenta un comportamiento oscilatorio con barreras y valles que dominan la dinámica de difusión de las moléculas de agua. La intensidad de las barreras disminuyen a medida que se aumenta el ancho del nanocanal, y para anchos mayores a 1.0 nm la difusión es similar a agua en volumen. También encontramos que el número de cadenas moléculas de agua por el canal depende del ancho de éste, y por lo tanto los eventos de permeación son proporcionales al número de cadenas formadas en el canal. La permeación es mayor para los canales con bordes armchair terminados o no con átomos de hidrógeno, independientemente del ancho del canal. Adicionalmente, la inclusión de las cargas en los fragmentos de grafeno obstaculiza el desplazamiento de las moléculas de agua reduciendo la cantidad de eventos de permeación al inducir defectos de tipo  $L$  en la estructura de enlaces de hidrógeno.



# Bibliografía

- [1] R. B. Schoch, J. Han, P. Renaud, *Rev. Mod. Phys.* 80, 839 (2008).
- [2] J. S. Bunch, A. M. Van Der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, P. L. McEuen, *Science*, 315, 490 (2007).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, 306, 666 (2004).
- [4] L. Bocquet, E. Charliax, *Chem. Soc. Rev.* 39, 1073 (2010).
- [5] J. C. T. Eijkel, A. v. d. Berg, *Microfluid. Nanofluid.* 1, 249 (2005).
- [6] J. S. Hansen, B. D. Todd, P. J. Davis, *Phys. Rev. E* 84, 016313 (2011).
- [7] W. Sparreboom, A. v. d. Berg, J. C. T. Eijkel, *New J. Phys.* 12, 015004 (2010).
- [8] W. Xiong, J. Z. Liu, M. Ma, Z. Xu, J. Sheridan, Q. Zheng, *Physical Review E*, 84, 056329 (2011).
- [9] J. H. Park, N. R. Aluru, *Surface Science*, 605, 1616 (2011).
- [10] M. E. Suk, N. R. Aluru, *The Journal of Chemical Physics*, 140, 084707 (2014).
- [11] J. Lee, N.R. Aluru, *Journal of Membrane Science*, 428, 546 (2013).
- [12] N. R. Tas, J. Haneveld, H. V. Jansen, M. Elwenspoek, A. Van Den Berg, *Applied Physics Letters*, 85, 3274 (2004).
- [13] A. Böttcher, D. Löffler, N. Bajales, S. Ulas, R. MacHatschek, S. Malik, M. M. Kappes, *Nanotechnology*, 23, 415302 (2012).
- [14] P. Delhaes, *Graphite and Precursors*. CRC Press. ISBN 90-5699-228-7 (2001).
- [15] <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/index.php?section=downloads&subsection=DFT-D3&lang=english>, mirar las referencias aquí.
- [16] O. Hod, V. Barone, G. E. Scuseria. *Physical Review B*, 77, 035411 (2008).

- [17] S. D. Dalosto, S. Tinte. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 , 4381 (2011).
- [18] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 79, 926 (1983).
- [19] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, K. Schulten, *Journal of Computational Chemistry*, 26, 1781, (2005).
- [20] D. Y. Lu, Y. Li, U. Ravaioli, K. Schulten, *J. Phys. Chem. B*, 109, 11461 (2005).
- [21] D. Lu, A. Aksimentiev, A. Y. Shih, E. Cruz-Chu, P. L. Freddolino, A. Arkhipov, K. Schulten. *Physical Biology*, 3, S40 (2006).
- [22] G. Hummer, J. C. Rasaiah, J. P. Noworyta, *Nature*, 414, 188 (2001).
- [23] M. C. Gordillo, J. Martí, *Journal of Physics Condensed Matter*, 22, 284111 (2010).
- [24] M. C. Gordillo, J. Martí, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 78, 075432 (2008).
- [25] M. C. Gordillo, J. Martí, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 75, 085406 (2007).
- [26] M. C. Gordillo, G. Nagy, J. Martí, *Journal of Chemical Physics*, 123, 054707 (2005).
- [27] M. C. Gordillo, J. Martí, *Journal of Chemical Physics*, 117, 3425 (2002).
- [28] J.K. Holt, H. G. Park, Y.Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, *Science* 312, 1034 (2006).
- [29] G. Cicero, J. C. Grossman, E. Schwegler, F. Gygi, G. Galli, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 1871 (2008).
- [30] M.C. Gordillo, J. Martí, *Chemical Physics Letters*, 329, 341 (2000); J. Martí, *J. Chem. Phys.* 110, 6876 (1999).
- [31] W. L. Jorgensen, J. D. Madura, *Mol. Phys.* 56, 1381 (1985).
- [32] J. J. Zielkiewicz. *Chem. Phys.* 123, 104501 (2005).
- [33] A. Alexiadis, S. Kassinos- *Mol. Simul.* 34, 671 (2008).
- [34] J. Martí, M. C. Gordillo. *Journal of Chemical Physics*, 119, 12540 (2003).
- [35] G. Nagy, M. C. Gordillo, E. Guardia, J. Marti, *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 12524 (2007).

- 
- [36] J. Marti, G. Nagy, M. C. Gordillo, E. Guardia, *Journal of Chemical Physics*, 124, 094703 (2006)
- [37] N. Choudhury, B. M. Pettitt. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 3556 (2005).
- [38] J. A. Roberts, X. Zhang, Y. J. Zheng, *Chem. Phys.* 100, 1503 (1994).
- [39] K. A. T. Silverstein, A. D. J. Haymet, K. A. J. Dill, *Phys. Chem. B*, 107, 11742 (2003).
- [40] U. Zimmerli, P. G. Gonnet, J. H. Walther, P. Koumoutsakos, *Nano Lett.* 5, 1017 (2005).
- [41] C. Y. Won, S. Joseph, N. R. Aluru, *Journal of Chemical Physics*, 125, 11 (2006).
- [42] B. Huang, Y. Xia, M. Zhao, F. Li, X. Liu, Y. Ji, C. Song. *Journal of Chemical Physics*, 122, 084708 (2005).
- [43] S. Banerjee, S. Murad, I. K. Puri, *Chem. Phys. Lett.* 434, 292 (2007).
- [44] M. Whitby, N. Quirke, *Nat. Nanotechnol.* 2, 87 (2007).
- [45] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, B. J. Hinds, *Nature*, 438, 44 (2005).
- [46] L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny. *Diamond Relat. Mater.* 14, 121 (2005).

## **Anexos-Papers**

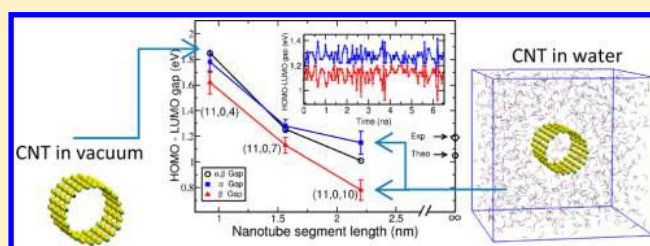
# Electronic and Magnetic Changes in a Finite-Sized Single-Walled Zigzag Carbon Nanotube Embedded in Water

Carlos M. Ruiz and Sergio D. Dalosto\*

INTEC–CONICET and Universidad Nacional del Litoral, Güemes 3450, S3000 Santa Fe, Argentina

## Supporting Information

**ABSTRACT:** In vacuum an open-ended finite-sized zigzag and hydrogen atom terminated carbon nanotube (FS-CNT) has a ground state with antiferromagnetic configuration, and the  $\alpha$  and  $\beta$  gaps are degenerated with a magnitude inversely proportional to the nanotube length. However, when a FS-CNT is embedded in a box of water molecules, a single-file hydrogen bonded chain of water molecules (confined water inside) flows through it from one side to the other, while a spatially varying density profile occurs for the bulk water molecules (unconfined water outside). As a consequence, we have observed for an embedded FS-CNT(11,0, $L$ ) with  $L < 2.0$  nm important changes in its electronic and magnetic properties. The electronic gap degeneracy is broken, and the gap value for each spin state fluctuates around a mean value which depends on the CNT length. We rationalized these changes by decomposing the fluctuating electric field produced by the water molecules as due to molecules of unconfined water outside and confined water inside the FS-CNT. The confined water inside produces an electric field nearly constant in magnitude and pointing almost along the axial axis of the tube, equivalent to an external uniform electric field with a mean value of  $0.56 \pm 0.05$  V/nm. Meanwhile, the unconfined water outside produces an electric field that fluctuates randomly in direction and magnitude, and it is equivalent to an external uniform electric field with a mean value of  $0.7 \pm 0.4$  V/nm. The maximum electric field observed was  $1.7 \pm 0.2$  V/nm which occurs when both confined water inside and unconfined water outside the electric fields have the same direction. The maximum electric field is three times smaller than the one necessary to change the CNT from semiconductor to half-metallic. The findings are important in devices where solvent molecules change the electronic properties of the CNT.



## INTRODUCTION

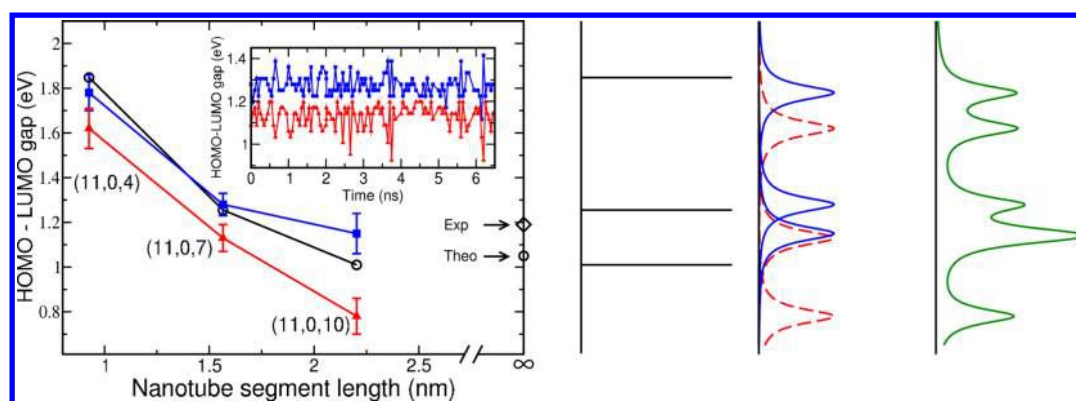
Carbon nanotubes (CNTs) have been used in a wide range of applications including catalysis,<sup>1</sup> electronics, and molecular sensing.<sup>2</sup> In particular, there is a great interest in understanding the structure and transport properties of confined water, ions, and drugs inside of nanometer channels built with CNTs.<sup>3</sup> This is due primarily to the similarity of these properties with those observed in biological systems and also to the important consequences for sensors based on CNTs. In particular, when an open-ended CNT is solvated in a water reservoir, it is spontaneous and continuously filled with water, and the transport of these confined water molecules inside of the CNT occurs. The transport of the confined water inside the CNT can be driven by an external electrostatic field, pressure, and structural deformations among others.<sup>4,5</sup> The structure of the flowing confined water molecules changes drastically as soon as the diameter of the CNT decreases.<sup>6</sup> Specifically, for CNTs with diameters greater than  $\sim 2$  nm, the structure of confined water molecules inside resembles, at the center of the CNT, the unconfined behavior, while for diameters of the order of  $\sim 1$  nm, the confined water molecules can flow, forming a single-file chain with an ordering path and a well-defined hydrogen bond interaction among them.<sup>7–10</sup> At the same time, the density profile of unconfined water molecules outside the wall of the nanotube is almost invariant with the CNT

diameter. Another important aspect of the CNT is its electronic and magnetic properties. In particular, single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) can be produced as metallic, quasimetallic, or semiconducting. For finite-sized single-walled CNTs, new interesting features were theoretically predicted. For instance, the HOMO–LUMO gap is degenerated. It decreases oscillating for CNTs with armchair edges, while it shows a monotonic decrease with the length for zigzag edges. For finite-sized and hydrogen atom terminated zigzag CNTs such as (7,0), (8,0), (9,0), and (10,0), their ground state is antiferromagnetic, similar to what occurs for graphene nanoribbons and graphene nanodots; that is, opposite spins are observed at the edges.<sup>11–15</sup> Besides, the HOMO–LUMO gap degeneracy can be broken and also turn the tube to half-metallic by applying an external electric field along the direction of the tube axis.<sup>12</sup> Applying an external electric field in the direction perpendicular to the axial axis of the tube does not break the gap degeneracy, but it is capable of turning the tube to metallic. The consequence of changing the semiconductor state to half-metallic opens the possibility to have a spin-polarized current of fundamental interest in spintronic

Received: August 16, 2012

Revised: December 10, 2012

Published: December 12, 2012



**Figure 1.** Left: Spin-polarized HOMO–LUMO gap for the case CNT (11,0) as a function of length. The vacuum results are shown with black circles, and solvated results are shown in blue squares and red triangles. The bars indicate the standard deviation for each spin state. Inset: HOMO–LUMO gap as a function of time for the case CNT (11,0,7). The arrows on the right axis indicate the theoretically computed (open circle) and the experimentally measured (open diamond) band gap corresponding to a tube with infinite length. Right: Scheme of the absorption spectra proposed to be observed in vacuum labeled (a) (black lines), solvated labeled (b and c) (blue and red), and the convolution of the solvated spectra (green).

applications.<sup>16</sup> In addition, the energy difference between the antiferromagnetic state and a ferromagnetic state ( $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ ) decreases with the length of the tube, changing from  $\sim 20k_{\text{B}}T$  for  $\sim 1.0$  nm to  $\sim 1k_{\text{B}}T$  for length greater than  $\sim 3.0$  nm ( $T = 298$  K).<sup>12</sup> Another important aspect is that CNTs have remarkable optical absorption and fluorescence transitions, which have been shown to depend on the nanotube chirality, diameter, and length.<sup>17</sup> However, to experimentally observe these optical transitions from an individual nanotube, it is necessary to avoid the nanotube aggregation. This can be achieved by, for example, wrapping the tube with DNA<sup>18–20</sup> or surrounding the tube with a micelle of sodium dodecyl sulfate.<sup>21</sup>

Understanding the details on how the environment affects the electronic structure, e.g., changing the optical gap and the magnetic ordering in the CNT, will help the progress to use them in technological applications. Thus, the findings described before have motivated us to examine how the fluctuations in the environment, produced by the ubiquitous water molecules, influence the electronic properties of open-ended, finite-sized, single-walled zigzag CNTs with hydrogen atoms to passivate the edges (FS-CNT-H) using first-principle and classical molecular dynamics.

The key result of our work is the prediction that the degenerated HOMO–LUMO gap in FS-CNT-H occurring in vacuum is broken as soon as the tube is solvated with water molecules. Besides, the fluctuation during the molecular dynamics of the water molecules induces a fluctuation in the HOMO–LUMO gap. We examine in detail the electric field produced by both the confined water inside and the unconfined water outside of the CNT and how that field contributes to its electronic gap. In particular, we discuss the possibility to observe a change of the ground state of the solvated CNT from the semiconductor to metallic or half-metallic state.

## ■ COMPUTATIONAL DETAILS

We study open-ended finite-length zigzag CNTs terminated with hydrogen atoms, denoted as CNT (11,0, $L$ ), with  $L = 4, 7$ , and 10 zigzag rings along its axial axis with a corresponding length of 0.93, 1.56, and 2.20 nm, respectively, and with a diameter of 0.87 nm.

We first optimize the CNT in vacuum using first principles, and then we solvate the CNT with a box of water molecules

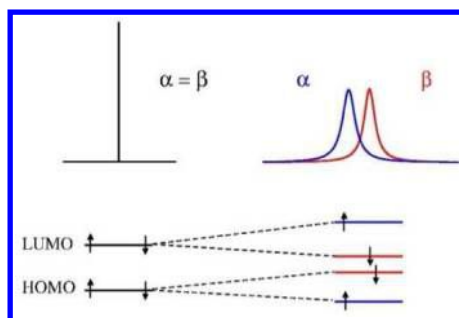
and perform classical molecular dynamics. Finally, for some snapshots randomly selected from the molecular dynamics, we compute with QM/MM methods the electronic and magnetic properties of the solvated CNT. In this methodology, the CNT is treated in the QM part, with the first-principle screened exchange hybrid density functional of Heyd, Scuseria, and Ernzerhof (HSE),<sup>22</sup> and the water molecules in the MM part. In the Supporting Information, there is a complete description of the computational methodology, the results of the classical molecular dynamics of the solvated CNT, and the response of the CNT to the application of a uniform electric field. Overall, we find results similar to those previously reported by other authors (see ref 23 for a recent review), with respect to: (i) The filling of the CNT with water occurs as soon as the nanotube is embedded in a water reservoir. (ii) The transportation of confined water inside the CNT shows pulses (see Table S1 in the Supporting Information), whose direction flips from one open end to the other (see Figure S2 in the Supporting Information). Few flipping events were observed during the time of the molecular dynamics simulation where the confined water inside reverses the flow direction. (iii) The structure of confined water inside the nanotube is defined by hydrogen bond interaction among them, and the number of confined water molecules inside the nanotube is proportional to the number of rings (length) of the nanotube. (iv) Density profile for both bulk unconfined water outside the nanotube shows a depletion zone, followed by the first maximum, and then reaches bulk density. Also, (v) the time dependence of the dipole moment produced by confined water inside the nanotube is nearly along the axis of the nanotube and flips directions following the direction of flow. (vi) The dipole moment of all the unconfined water outside the nanotube shows a random behavior during the simulation. See the Supporting Information for more information. Thus, we assume hereafter that the water–CNT interaction is well described, and we can now focus on the computation of the changes in the electronic and magnetic properties induced by water molecules.

## ■ RESULTS AND DISCUSSION

Because the electronic properties of open-ended finite-sized CNTs depend, among others, on the length of the tube,<sup>14</sup> we analyze here how the HOMO–LUMO gap for each spin state

depends on it. First, we report results for CNT (11,0) in vacuum. We show in Figure 1 the HOMO–LUMO gap for the CNT (11,0) computed for different lengths (open circle). Our open-ended finite-sized CNT (11,0,*L*) is a semiconductor, and the  $\alpha$  and  $\beta$  gaps are degenerated with a clear inverse dependence with the tube length, in agreement with the results published in ref 12 for short segments ( $L < 3.0$  nm) of the CNT in vacuum, such as (7,0), (8,0), (9,0), and (10,0). Our results do not give us enough information to extrapolate to infinite length. We indicate with arrows and symbols the experimental band gap (1.19 eV)<sup>24</sup> reported for lengths of the CNT (11,0) beyond a few hundred of nanometers and also the theoretical value for an infinite CNT (1.05 eV) computed with the same functional used here.<sup>25</sup> As can be seen, for lengths beyond a few nanometers, the gap indeed reaches the value corresponding to infinite length. Now we inspect the solvent effect on the gap for the same tube length. To consider the effect of solvating the CNT on the HOMO–LUMO gap, we use QM/MM methods (see Supporting Information) to compute the electronic properties for a series of snapshots taken from the molecular dynamics simulations. We find that upon solvation the gap degeneracy is broken, and both spin states can be resolved for all the lengths studied. Figure 1 shows the mean value (triangles and squares) and its standard deviation  $\sigma_\alpha$  and  $\sigma_\beta$  (bars) for the HOMO–LUMO gap of each spin state for the solvated CNT. Bars are between 50 and 120 meV with an average of  $\sim 80$  meV. We can inspect in detail the time dependency of the spin-polarized HOMO–LUMO gap computed with the QM/MM methodology. That is shown in the inset of Figure 1 for the particular case CNT (11,0,7). As seen, each spin state fluctuates around its corresponding mean value. The gap for each spin state can be better resolved for the CNT with the longest length studied here CNT (11,0,10). These theoretical results might be useful to understand an experimental optical spectrum of carbon nanotubes with length of the order of a few nanometers in vacuum and upon solvation. For illustrative purposes, we show in Scheme 1, at the

**Scheme 1. HOMO and LUMO Energy Levels for the Vacuum (Left) and Solvated (Right) CNT and the Corresponding Predicted Spectrum<sup>a</sup>**



<sup>a</sup>The broadening is a consequence of the fluctuations in the energy levels.

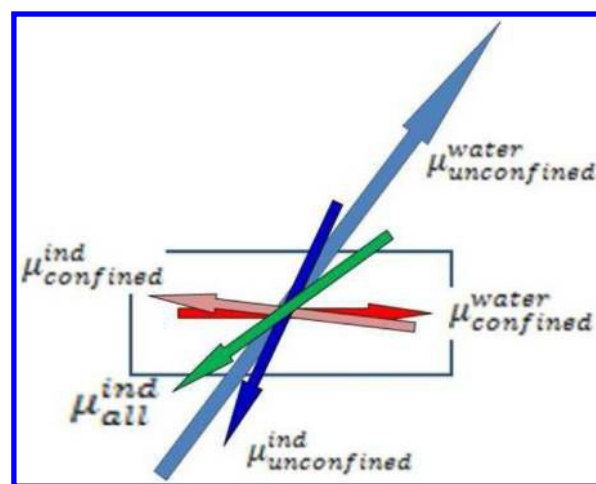
left, the degenerated HOMO and LUMO energy levels for  $\alpha$  and  $\beta$  spin corresponding to the vacuum situation. Thus, a single absorption spectrum would be observed (it is shown without broadening). At the right, the time fluctuation of the solvated molecules induces a fluctuating splitting of the HOMO and LUMO energy levels, and two broad absorptions (80 meV of broadening) would be observed.

To better visualize these results, we displayed at the right panel of Figure 1 the optical spectrum of a hypothetical sample containing three CNTs with the considered lengths. In vacuum (a), it is likely to expect a single electronic absorption peak for each CNT (black line) because  $\alpha$  and  $\beta$  gaps are degenerated (no broadening was included). For the solvated CNTs (b), it is likely to expect for each CNT two peaks, one for each spin state (shown in colors). In green the convolution of the solvated spectra is shown. We used a Gaussian broadening with width of 80 meV to represent the dispersion of absorptions as predicted by the QM/MM methods. Presumably, as soon as the length increases, there will be more transitions around the theoretical value 1.05 eV, and as a consequence, a very intense signal will overlap the signal coming from finite-sized CNTs. This is consistent with the experimental finding that longer single-walled CNTs display stronger optical features.<sup>14</sup>

#### Induced Dipole Moment and the HOMO–LUMO Gap.

We turn our attention now to the induced dipole moment on the CNT by the fluctuating water molecules because of its correlation with the electronic gap. Actually, in vacuum and in the absence of an external electric field, there is no net dipole moment in the studied CNTs, but it does appear upon solvation. In vacuum, a finite-sized CNT presents a non-homogeneous charge distribution where a similar amount of charge has accumulated in the two rings close to the edges and left the center almost uncharged. Thus, due to the symmetry of the charge distribution with respect to the center on the nanotube, the resulting net dipole moment is zero. Upon solvation, the charges on the nanotube move from one edge to the other one, breaking the symmetry in the charge distribution and resulting in a net induced dipole moment on the nanotube by the solvent, which we named  $\mu_{\text{all}}^{\text{ind}}$ . In Scheme 2 we displayed with arrows the dipole moment of the confined water inside  $\mu_{\text{confined}}^{\text{water}}$  and unconfined water outside  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{water}}$  of the CNT and the corresponding response induced on the nanotube,  $\mu_{\text{confined}}^{\text{ind}}$  and  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{ind}}$ , respectively. These are well-known results and can be compared with previous reports (see ref 26). Besides,

**Scheme 2. Rectangle Representing a CNT and Arrows Indicating the Dipole Moment of the Confined Water Inside and Unconfined Water Outside the Nanotube and Also the Corresponding Induced Dipole Moment on a Solvated Nanotube<sup>a</sup>**



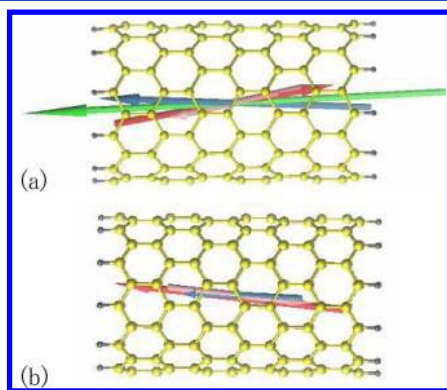
<sup>a</sup>The magnitude of the arrows is out of scale. The water molecules are omitted for clarity.

the fluctuations of the water molecules during the molecular dynamics cause the induced dipole moment on the nanotube to fluctuate as well.

We computed the total induced dipole moment on the CNT,  $\mu_{\text{all}}^{\text{ind}}$ , as the sum of two contributions: one due to confined water inside the CNT,  $\mu_{\text{confined}}^{\text{ind}}$ , and the other from unconfined water outside the CNT,  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{ind}}$ .

The confined water molecules inside the CNT have a net dipole moment,  $\mu_{\text{confined}}^{\text{water}}$ , proportional to their number (see Table S1 in the Supporting Information). Here we discuss, as an example, the case for the CNT (11,0,7). We observe during the MD simulation between 4 and 8 confined water molecules inside the CNT, where 70% of the time we found 6 water molecules and 25% we found 7 water molecules. Thus, in average,  $\mu_{\text{confined}}^{\text{water}}$  is  $15.1 \pm 1.3$  D almost along the  $z$ -axis. These water molecules induce on the CNT  $\mu_{\text{confined}}^{\text{ind}} = 7.9 \pm 0.9$  D, mainly pointing along the  $z$ -axis of the tube but in the opposite direction to  $\mu_{\text{confined}}^{\text{water}}$ . These dipole moments are shown in red and pink in Scheme 2. Meanwhile, the unconfined water outside (around 1030 water molecules) has a dipole moment  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{water}} = 189 \pm 78$  D (see Figure S2 in the Supporting Information) with a magnitude several times bigger than the confined water inside the CNT and with a random direction (blue arrow in Scheme 2). However, in spite of the different magnitude between  $\mu_{\text{confined}}^{\text{water}}$  and  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{water}}$  we found that  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{ind}}$  is  $9.6 \pm 5$  D. Therefore, the total induced dipole moment on the CNT of this particular size,  $\mu_{\text{all}}^{\text{ind}}$ , can take values between 0 D, when  $\mu_{\text{confined}}^{\text{ind}}$  is pointing in the opposite direction of  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{ind}}$ , and 24 D when  $\mu_{\text{confined}}^{\text{ind}}$  is pointing in the same direction of  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{ind}}$  (light blue arrow in Scheme 2). It is interesting to note that  $\mu_{\text{confined}}^{\text{ind}}$  is nonzero most of the time, except when the CNT is empty which occurs within short intervals of time, and as a consequence  $\mu_{\text{confined}}^{\text{ind}}$  defines a nearly constant background polarization.

We illustrate in Figure 2, with the same color used in Scheme 2, two different situations during the MD simulation for the

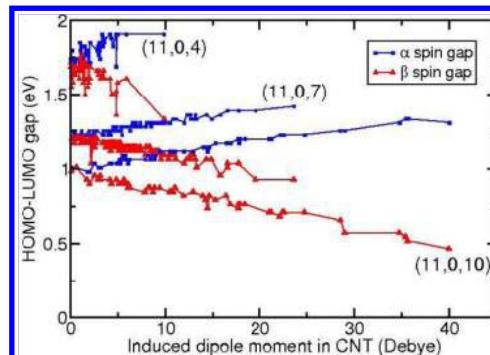


**Figure 2.** Dipole moment of the unconfined (blue), confined (red), and induced on the nanotube (green). The dipole moment of the unconfined water outside is omitted because it is 20 times bigger than the other moments. (a) Maximum induced dipole moment (24 D) and (b) minimum induced dipole moment ( $\approx 1$  D). The water molecules were omitted for clarity.

CNT discussed above which correspond to: (a) a case with the maximum dipole moment induced on the CNT  $\mu_{\text{all}}^{\text{ind}} \approx 24$  D,  $\mu_{\text{confined}}^{\text{ind}} \approx 8$  D,  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{ind}} \approx 16$  D, where the confined and unconfined dipoles have the same direction, and (b) a case with the minimum dipole moment induced on the CNT  $\mu_{\text{all}}^{\text{ind}} \approx 0.7$  D,  $\mu_{\text{confined}}^{\text{ind}} \approx 8$  D,  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{ind}} \approx 9$  D, where the confined dipole

has opposite direction to the unconfined one (see Figure S2 of the Supporting Information). In addition, Figure 2 displays the induced dipole moment produced by the confined water inside the nanotube  $\mu_{\text{confined}}^{\text{ind}}$  and the induced dipole moment of the unconfined water outside of the nanotube  $\mu_{\text{unconfined}}^{\text{ind}}$ .

In Figure 3, we display the HOMO–LUMO gap as a function of the axial component ( $z$ ) of the dipole moment



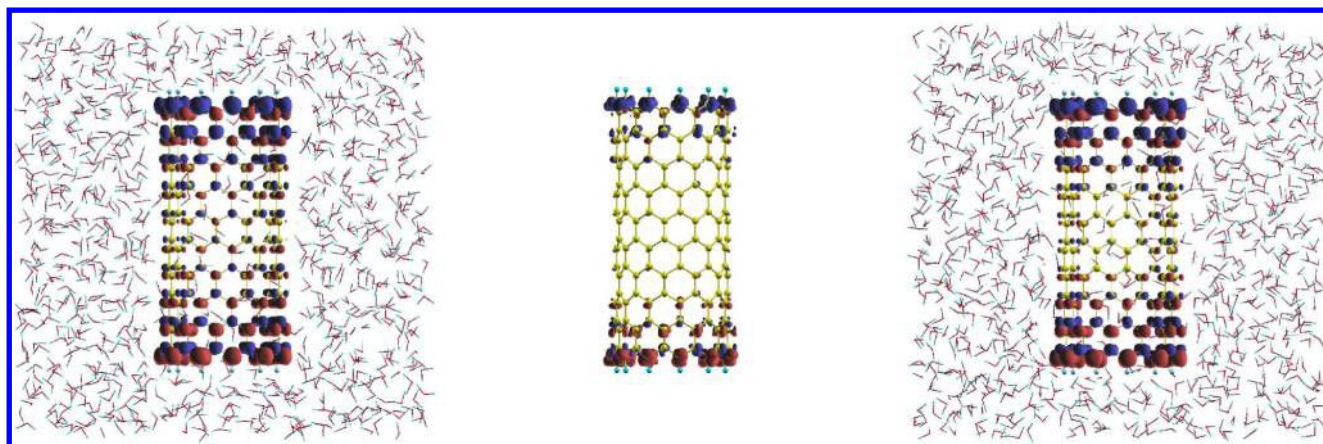
**Figure 3.** Spin-polarized HOMO–LUMO gap of a CNT (11,0) with 4, 7, and 10 zigzag rings as a function of the induced dipole moment projected along the axial axis. The maximum induced dipole moment for each length is 10, 24, and 40 D.

induced on the CNT by all the water molecules present in the simulation box computed with QM/MM methods for the different lengths considered for the three sizes of CNTs. As expected, the longest CNT (11,0,10) responds to the electric field produced by the water molecules with larger polarization.<sup>27,28</sup>

As seen in Figure 3, the HOMO–LUMO gap for both spin states has a nearly linear dependence with the induced dipole moment, presenting a response similar to the application of a uniform external electric field along the axial axis.<sup>12</sup> That is, one spin state increases, whereas the other spin state decreases (see Figure S5 in the Supporting Information). Meanwhile, the HOMO–LUMO gap for both spin states remains degenerated with the transverse component of the induced dipole moment (data not shown). To rationalize the relation between the induced dipole moment on the CNT and the electric field produced by the water molecules, we compute (see Figure S5 in the Supporting Information) the induced dipole moment as a function of a uniform electric field applied along the axial and transverse axis for each CNT studied here. We observe a linear dependence between the induced dipole and the external electric field for both axial and transverse directions for values of the electric field lower than 2 V/nm.

On the basis of that linear relation and using the maximum induced dipole moment shown in Figure 3 (also Figures S4 and S5 in the Supporting Information), we found that the maximum induced dipole moment along the axial axis corresponds to the application of a uniform electric field of  $\sim 1.7 \pm 0.2$  V/nm. We then conclude that the maximum electric field produced by the water molecules should be similar to that value. In addition, the electric field produced by the confined water inside the nanotube is equivalent to an external uniform electric field with a mean value of 0.56 V/nm with a fluctuation of  $\pm 0.05$  V/nm. Meanwhile, the unconfined water outside the nanotube produces a random electric field, equivalent to an external uniform electric field with a mean value of 0.7 V/nm with a fluctuation of  $\pm 0.4$  V/nm. The maximum electric field observed is  $\sim 3$  times smaller than the one needed to turn the





**Figure 4.** Spin density maps of the (11,0,10) for two different snapshots corresponding to the smaller (left) and bigger (right) induced dipole moment. The spin density map at the center is the difference of the two previous densities, and the water molecules are not shown for clarity. The  $\alpha$  spin density is in blue, and  $\beta$  spin density is in red.

CNT to half-metallic (see Figure S6 in the Supporting Information) and can be compared with the observed values at the active site of proteins which is around 1.1 V/nm and for a fragment of grapheme embedded in water which is 1.6 V/nm.<sup>29,30</sup>

**Spin Polarization at the Edges.** As mentioned before in vacuum, the ground state of the finite-sized CNT (11,0,*L*) studied here is antiferromagnetic with one edge having high population of spin density  $\alpha$  and the opposite edge having high population of spin density  $\beta$ . This also occurs after solvating the CNT, but in addition, the spin density fluctuates responding to the fluctuations of the electric field of the surrounding molecules. To illustrate that, in Figure 4 we show the spin density (blue  $\alpha$  and red  $\beta$  spin) of the CNT (11,0,10) for two different snapshots, when the induced dipole moment has a minimum (left panel) and a maximum value (right panel). To emphasize the change in the spin density, we show in the center panel the difference of those situations. As can be seen, there is an enhancement of the  $\alpha$  and  $\beta$  spin density at the edges, while the spin density located at the center of the tube remains almost unchanged.<sup>31</sup> The change in the electronic spin polarization arises from the carbon  $2\pi$  orbitals which are pointing perpendicular to the CNT surface and are polarized by the surrounding water molecules. In particular, for the case (11,0,7),  $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$  is 0.53 eV ( $\sim 20 k_{\text{B}}T$ ) with the  $m_{\text{s}} = 4$ , and for the case (11,0,10),  $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$  is 0.16 eV ( $\sim 6k_{\text{B}}T$ ), with the  $m_{\text{s}} = 4$  as the above lying ferromagnetic state in vacuum and solvated ( $T = 298$  K). Figure S3 in the Supporting Information shows  $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$  as a function of length for different  $m_{\text{s}}$ .

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

We have studied the changes in the electronic properties of open-ended zigzag finite-sized hydrogen-terminated CNTs embedded in water molecules within density functional theory combined with molecular mechanics and classical molecular dynamics. Considering that in short CNTs the self-interaction energy has to be computed as precise as possible, we have used the screened hybrid functional HSE for our work. This has allowed us to compute the correct ground state magnetization and a reliable electronic band gap in vacuum, and the embedded CNT for a set of randomly selected snapshots was taken from the classical molecular dynamics simulations. Our results can be summarized as follows: (i) the degenerated

HOMO–LUMO gap observed in vacuum is broken when the CNT is solvated with water molecules; (ii) it decreases when the CNT length increases; (iii) the  $\alpha$  and  $\beta$  gaps fluctuate in response to the fluctuations of the water molecules during the molecular dynamics simulation but still can be resolved; (iv) in response to the fluctuating electric field produced by the solvent, a fluctuating induced dipole moment is observed; (v) the maximum electric field produced by the solvent is  $1.7 \pm 0.2$  V/nm which results from the addition of the electric field produced by the confined water inside and unconfined water outside the CNT; and (vi) confined water molecules produce on the tube a nearly constant electric field and nearly along the *z*-axis of the nanotube, while the unconfined water produces an electric field with random magnitude and direction.

We did not observe a change due to the solvation in the ground state magnetic polarization for the tubes of different lengths studied here, but we speculate that for a length of 3 nm for which the  $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$  is of the order of  $1k_{\text{B}}T$ , a change in the magnetic polarization could be observed.

We hope that these findings may have some relevance when open-ended finite-sized CNTs are employed in nanotechnological devices where solvent molecules are present and changes in the electronic properties are relevant.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Complete description of the computational methods and classical molecular dynamics. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [dalosto@intec.unl.edu.ar](mailto:dalosto@intec.unl.edu.ar).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by grants No. PICT-2007-317, PICT-PRH-195, and PICT-PRH-99 from ANPCyT Argentina. C.M.R. acknowledges a fellowship from ANPCyT- PICT-2007-317. We thank Silvia Tinte (INTEC) for the proofreading of the manuscript.

## REFERENCES

- (1) Serp, P.; Castillejos, E. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 41–47.
- (2) Mitchell, D. T.; Lee, S. B.; Trofin, L.; Li, N.; Nevanen, T. K.; Söderlund, H. S.; Martin, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11864–11865.
- (3) Holt, J. K.; Park, H. G.; Wang, Y.; Stadermann, M.; Artyukhin, A. B.; Grigoropoulos, C. P.; Noy, A.; Bakajin, O. *Science* **2006**, *312*, 1034–1037. Kalra, A.; Garde, S.; Hummer, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, *100*, 10175–10180. Kreuer, K.-D.; Paddison, S. J.; Spohr, E.; Schuster, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637–4678. Corry, B. J. *Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1427–1434.
- (4) Li, J.; Gong, X.; Lu, H.; Li, D.; Fang, H.; Zhou, R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 3687–3692. Liu, L.; Qiao, Y.; Chen, X. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 101927. Zuo, G.; Shen, R.; Ma, S.; Guo, W. *ACS Nano* **2010**, *4*, 205–210.
- (5) Kyakuno, H.; Matsuda, K.; Yahiro, H.; Inami, Y.; Fukuoka, T.; Miyata, Y.; Yanagi, K.; Maniwa, Y.; Kataura, H.; Saito, T.; Yumura, M.; Iijima, S. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 244501.
- (6) Thomas, J. A.; McGaughey, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084715.
- (7) Wang, H. J.; Xi, X. K.; Kleinhammes, A.; Wu, Y. *Science* **2008**, *322*, 80–83.
- (8) Joseph, S.; Aluru, N. R. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 452–458.
- (9) Holt, J. K.; Park, H. G.; Wang, Y.; Stadermann, M.; Artyukhin, A. B.; Grigoropoulos, C. P.; Noy, A.; Bakajin, O. *Science* **2006**, *312*, 1034–1037.
- (10) Rasaiah, J. C.; Garde, S.; Hummer, G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 713–740.
- (11) Ezawa, M. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 245415.
- (12) Hod, O.; Peralta, J. E.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 233401.
- (13) Ezawa, M. *Phys. E* **2008**, *40*, 1421–1423.
- (14) Hod, O.; Scuseria, G. E. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2243–2249.
- (15) Fernandez-Rossier, J.; Palacios, J. J. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 177204.
- (16) Žutić, I.; Fabian, J.; Das Sarma, S. *Rev. Mod. Phys.* **2004**, *76*, 323–410.
- (17) Fagan, J. A.; Simpson, J. R.; Bauer, B. J.; Lacerda, S. H. D. P.; Becker, M. L.; Chun, J.; Migler, K. B.; Walker, A. R. H.; Hobbie, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10607–10612.
- (18) Huang, X.; Mclean, R. S.; Zheng, M. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 6225–6228.
- (19) Cathcart, H.; Nicolosi, V.; Hughes, J. M.; Blau, W. J.; Kelly, J. M.; Quinn, S. J.; Coleman, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12734–12744.
- (20) Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; McLean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 338–342.
- (21) O’Connell, M. J.; Bachilo, S. H.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E. *Science* **2002**, *297*, 593–596.
- (22) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207–8215.
- (23) Kofinger, J.; Hummer, G.; Dellago, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15403–15417. Berezhkovskii, A.; Hummer, G. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 064503.
- (24) Ma, Y.-Z.; Valkunas, L.; Bachilo, S. M.; Fleming, G. R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15671.
- (25) Brothers, E. N.; Scuseria, G. E.; Kudin, K. N. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12860.
- (26) Lu, D.; Li, Y.; Rotkin, S. V.; Ravaioli, U.; Schulten, K. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2383–2387.
- (27) Benedict, L. X.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 8541–8549.
- (28) It is worth mentioning that the CNTs are fixed during the simulations, thus the induced polarization is entirely electronic. However, allowing the relaxation of the CNT, in order to take into account the structural contribution to the induced dipole moment, only changes 4%.
- (29) Fafarman, A. T.; Sigala, P. A.; Schwans, J. P.; Fenn, T. D.; Herschlag, D.; Boxer, S. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, E299–E308.
- (30) Dalosto, S.; Tinte, S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4381–4386.
- (31) This enhancement could be quantitatively different if the LSDA functional is used because of its poor description of the self-interaction which is partially solved with the hybrid functional HSE used in our work.

## Supporting Information

# Electronic and Magnetic changes in finite-sized single-walled zigzag carbon nanotube embedded in water.

Carlos M. Ruiz and Sergio D. Dalosto\*

INTEC-CONICET and Universidad Nacional del Litoral, Güemes 3450, S3000 Santa Fe, Argentina

*KEYWORDS* Carbon nanotubes, magnetism at the nanoscale

dalosto@intec.unl.edu.ar

### Computational methods

The calculations are performed using two computer codes, NAMD<sup>1</sup> to carry out classical molecular dynamics, and Gaussian g09 to perform computation with density-functional theory combined with molecular mechanics (QM/MM).<sup>2</sup>

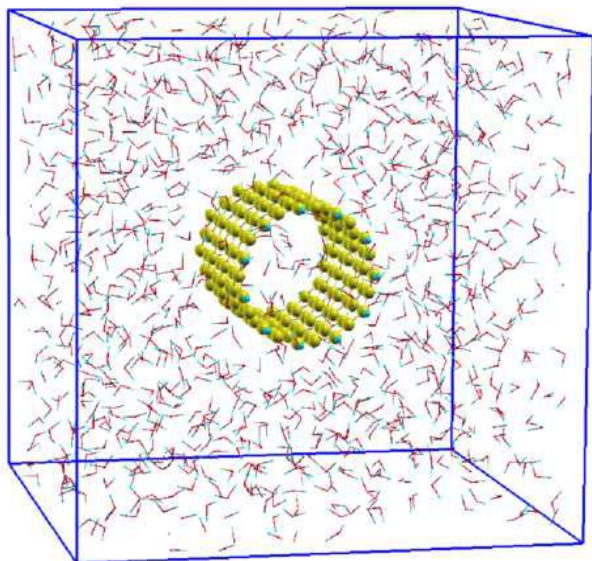
We first optimize the CNT in vacuum using first principles, then we solvate the CNT with a box of water molecules and perform classical molecular dynamics. Finally, for some snapshot randomly selected from the molecular dynamics, we compute with QM/MM methods the electronic and magnetic properties of the solvated CNT. We describe first the considered systems and then summarize the methodology used for each mentioned step. We study finite-length zigzag CNT terminated with hydrogen atoms, denoted as (11,0,L), with L = 4, 7 and 10 zigzag rings along its axial axis with corresponding length of 0.93, 1.56 and 2.20 nm, respectively, and with a diameter of 0.87 nm. We have selected these lengths and diameter because they allow the entrance of water molecules with a single-file structure, and the observation of permeation event in the time frame of our classical simulations and at the same time can be treated with QM/MM methods with the computational resources we have. Also, these CNT have a well-defined antiferromagnetic ground state, i.e., the energy difference between the antiferromagnetic and ferromagnetic state,  $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ , of several  $k_{\text{B}}T$  at room temperature.<sup>3</sup> In particular, for the case (11,0,7)  $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$  is 0.53 eV ( $\approx 20 k_{\text{B}}T$ ) with the  $m_s = 9$ , and for the case (11,0,10)  $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$  is 0.16 eV ( $\approx 6 k_{\text{B}}T$ ) with the  $m_s = 9$  as the above lying ferromagnetic state.

The CNT (11,0,4), (11,0,7) and (11,0,10) were fully optimized in vacuum with the first principle screened exchange hybrid density functional of Heyd, Scuseria, and Ernzerhof (HSE),<sup>4</sup> with the double- $\zeta$  polarized 6-31G\*\* basis set. In all cases, we found an antiferromagnetic ordering ground state with the spin density similar to the one shown in Figure 2 of Ref.3, that is, spin up at one edge and spin down at the other edge. To obtain a series of conformations of water surrounding the CNT from classical molecular dynamics (MD) we have placed the previously optimized CNTs in the center of a simulation cell with dimensions 3.2 x 3.2 x 3.2 nm and with its axial axis oriented along the z-axis of the simulation cell. The number of water molecules in the simulation cell is 1034 which corresponds to a density of 0.99 g/l. The classical force field to describe the interaction between the carbon and hydrogen atoms of the CNT and the oxygen and hydrogen atoms of the water molecules was previously reported in reference 5 to study graphene dots and water interaction and it is similar to the one used in ref. 6, 7 We describe water molecules with the TIP3P parametrization.<sup>8</sup> The atoms of the CNT are uncharged and are kept fixed during the molecular dynamics simulations. This constrain prevents the polarizability of CNT and consequently would affect its filling and water transport properties.<sup>9</sup> We believe that our results are qualitatively similar that if we include a polarized CNT. We perform NVT simulations at 300 K controlled by the Langevin dynamics. Long-range electrostatic forces were included using the particle-mesh Ewald approach. The equations of motion were integrated using a time step of 1 fs. All the studied systems are equilibrated for several ns and followed by 12 ns of production. We then have taken between 100 to 150 snapshots, depend-

ing on the case, from the MD simulation to use with QM/MM methods. In order to compute the induced dipole moment on the CNT due to the inside (out) water molecules, a QM/MM setup was used, similar to the one previously presented, but this time, the unconfined water outside (confined water inside) water molecules were removed and only the confined water inside (unconfined water outside) were included in the MM part. The QM/MM method, in the electronic embedding approach (ONIOM-EE)<sup>10</sup> is used to compute in each of the snapshot mentioned before, the electronic and magnetic changes in the CNT due to fluctuations in the surrounding water molecules. In this approach the CNT is treated (QM part) with first principles with the same level of theory mentioned before. The water molecules (MM part) are treated with the TIP3P parametrization.

This methodology allows us to obtain a mean gap value and its deviation for each spin flavor during the molecular dynamics simulation. It is worth to mentioning that the functional HSE is less computationally demanding compared to GW approximation and was shown to describe adequately well the electron-electron interaction which is important at the edges in finite-sized CNT.<sup>11</sup>

In Figure S1 the simulation cell with the CNT and the surrounding water molecules is presented. The Quantum Mechanics part is shown as tubes and balls, while the Molecular Mechanics part is shown in wire frame.



**Figure S1.** FS-CNT-H embedded in a periodic box of water molecules. The Quantum Mechanics part is shown as tubes and balls, and the Molecular Mechanics part is shown in wire frame. The axial axis of the tube is along the z-axis of the simulation cell.

### Molecular dynamics

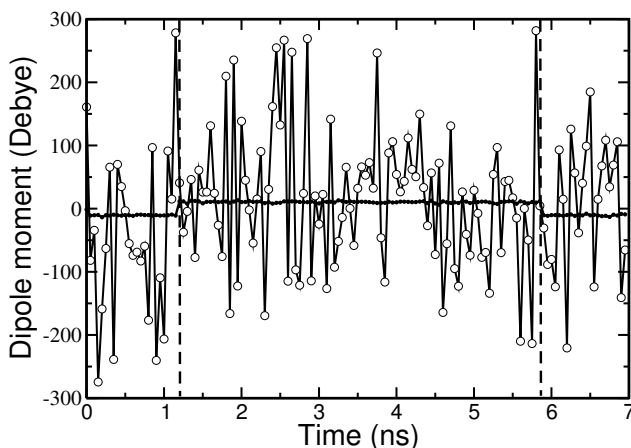
We focus first on the transportation and the structure of confined water inside and unconfined water outside of the

surface of the CNT, because this will help us to validate the use of classical MD to produce the snapshots used later in

**Table S1.** Number of water molecules flowing through the CNT and the most abundant number of water molecules. The numbers between brackets express the % of times that the most abundant number of molecules is observed during the simulation.

CNT	Numb. of water molecules	Abundance Number (%)
(11,0,4)	2 to 5	3 (39) 4 (58)
(11,0,7)	4 to 8	6 (70) 7 (25)
(11,0,10)	7 to 10	8 (26) 9 (66)

the QM/MM computation. Then, we present how the dipole moment is produced by all the water molecules and its relation with the changes in the electronic and magnetic responses of open-ended finite-sized CNT. The density of unconfined water molecules surrounding the external surface of the CNT presents an oscillating radial distribution (not shown here), with the typical depletion zone of  $\approx 0.25$  nm defined as the distance between the nearest water layer and the carbon wall, and followed by the first maximum at 0.38 nm and reaching the bulk density at  $\approx 0.90$  nm. Meanwhile, the confined water molecules inside the CNT are transported with a single file structure showing hydrogen bond interaction between them, and producing 25 permeation events<sup>12</sup> per  $\approx 1$  ns. The number of confined water inside the CNT is nearly proportional to the length of the tube or to the number of rings, and fluctuates as in Table S1 where we present result for CNT with different length. For the case (11,0,7) one can find between 4 to 8 water molecules, where 70 % of the time it is possible to observe 6 water molecules.



**Figure S2.** Dipolar moment projected along the axial axis of the CNT for the case (11,0,7) produced by all water molecules in the simulation cell (open circle) and for the confined water inside the CNT (closed circle). The dashed lines indicate the

time frame where the confined water inside invert the flowing direction.

The diffusion of the confined water molecules inside the CNT remains approximately the same for the length of the tubes studied here. This is mainly due to the hydrogen bond interaction among the water molecules them self and the surface of the CNT.<sup>13</sup>

As we are interested in how the fluctuations of the electric field produced by water molecules affect the electronic and magnetic properties of a CNT, we now focus on the water dipole moment projected along the axial axis of the CNT and also the transverse component. The dipole moment produced by all water molecules in the simulation box,  $\mu_{all}^{water}$ , fluctuates in direction and magnitude around an average of nearly zero value during the molecular dynamics simulation.

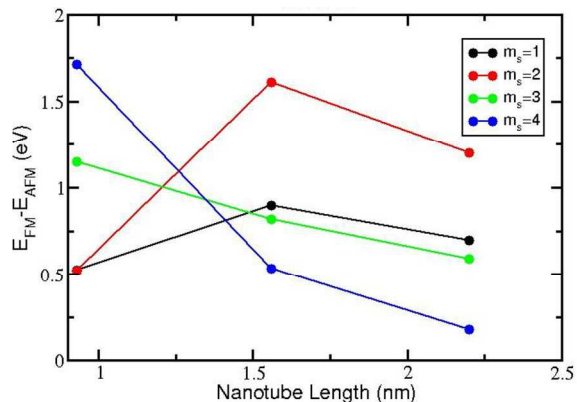
Figure S2 we shows the component of the dipole moment projected along the axial axis ( $\mathbf{z}$ ) of the CNT as a function of time produced by all water molecules present in the simulation box,  $\mu_{z,all}$ , (open circles joined with lines) and also the one produced by the confined water inside the CNT,  $\mu_{z,in}$ , (filled line). As seen, the  $\mu_{z,in}$  is  $\approx 20$  times smaller than  $\mu_{z,all}$  and remains almost constant in magnitude and direction for some time, contrary to  $\mu_{z,all}$  which changes rapidly. The transverse components of the water dipole moment ( $\mu_{x,all}$  and  $\mu_{y,all}$ ) fluctuate in magnitude similar than the axial component (not shown here). Because, the confined water inside the CNT are traveling with a single file structure and with the individual dipole moment points almost along the z-axis, the  $\mu_{z,in}$  component is bigger than  $\mu_{x,in}$  and  $\mu_{y,in}$  (data not shown).

Besides note that the direction of the flow of the water inside the CNT changes the sign during the molecular dynamics simulation indicated by dashed lines in Figure S2, thus the sign of  $\mu_{z,in}$  changes as well. This feature has an important contribution to the electronic and magnetic responses of CNT and will be discussed later.

Overall we find similar results than previously reported by other authors,<sup>13,14</sup> thus we assume hereafter that the water-CNT interaction is well described and we can now focus in the computation of the changes in the electronic and magnetic properties induced by the water molecules.

### Magnetic state

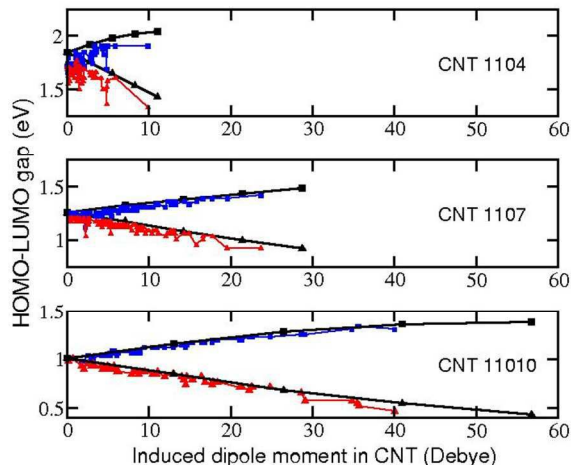
We computed in vacuum for CNT(11,0,L) the differences between the antiferromagnetic ground state and higher multiplicity ( $E_{FM} - E_{AFM}$ ). In Figure S3 we summarize the computation of  $E_{FM} - E_{AFM}$  for some length and  $m_s$ . The results can be compared with the previously reported by Hod et al. in Ref.3 for CNT (7,0), (8,0), (9,0) and (10,0). Our larger nanotube (11,0,10) present a ferromagnetic state which is 6  $K_B T$  above the antiferromagnetic ground state. For the solvated CNT we computed  $E_{FM} - E_{AFM}$  for CNT (11,0,10) for few snapshots and the  $m_s = 2$  was the higher multifermagnetic



**Figure S3.**  $E_{FM} - E_{AFM}$  is the energy differences between the higher multiplicity ferromagnetic state and the antiferromagnetic ground state for the case CNT (11,0,L) with L = 4, 7, 10.

### Gap vs. induced dipole moment

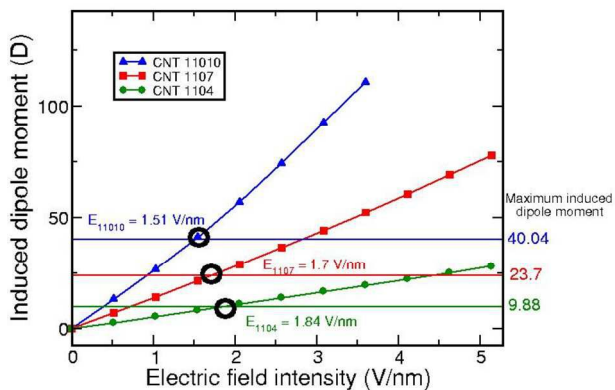
Figure S4 shows the HOMO-LUMO gap as a function of the axial component of the induced dipole moment on the CNT (red and blue colors) computed using QM/MM methods and also the gap as a function of the axial component of the induced dipole moment computed applying a uniform external electric field along the axial axis of the CNT. A linear relation it is found between them.



**Figure S4.** Gap vs. axial component of the induced dipole moment for CNT (11,0,4), CNT (11,0,7) and CNT (11,0,10). Back symbols and lines is the gap vs. an external electric field along the axial axis of the CNT for 0, 0.51, 1.03, 1.54, 2.07 V/nm.

Besides, we show in Figure S5 the induced dipole moment on the on the CNT (11,0,L) in vacuum as a function of an external electric field applied along the axial axis of the nanotube. As seen, there is quasi linear relation among them for electric fields lower than 4.0 V/nm. The horizontal lines indicate the maximum induced dipole moment obtained from the QM/MM methods and Figure S4. The intersection of the horizontal line and the computed dipole allow us to get the

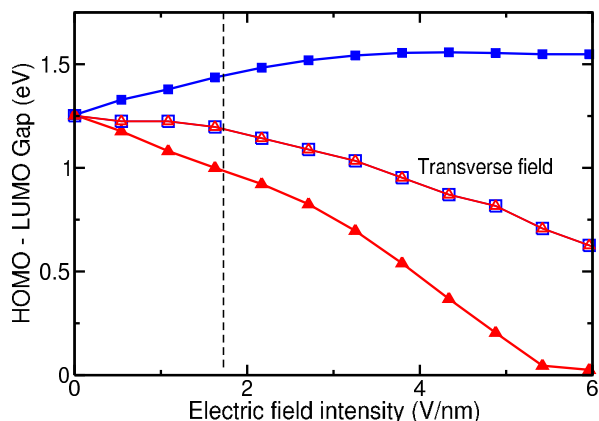
maximum electric field produced by the water molecules. In average we obtain  $1.7 \text{ V/nm} \pm 2 \text{ V/nm}$ .



**Figure S5.** Axial component of the induced dipole moment for CNT (11,0,4), CNT (11,0,7) and CNT (11,0,10) vs external uniform electric field. The numbers at the right indicate the maximum induced dipole moment obtained from the molecular dynamics simulation and the QM/MM methods. The open circles indicate the maximum electric field observed obtained from the intersection of the horizontal dipole moment and the induced dipole moment on the CNT.

#### Electric field effect on the HOMO-LUMO gap

We report in Figure S6 the HOMO-LUMO gap for the CNT(11,0,7) as function of an external and uniform electric field when it is applied along and also perpendicular to the axial axis of the tube. The results are similar to the previously reported by Hod et al. see Ref. 3 where for certain electric field, the CNT changes to half-metallic. The dot line at  $1.7 \text{ V/nm}$  indicates the maximum value of the electric field produced by the water molecules.



**Figure S6.** Spin polarized HOMO-LUMO gap as a function of the strength of an external electric field for the CNT (11,0,7). Blue closed (open) squares and red closed (open) triangles correspond to the electric field oriented along (perpendicular)

the axial axis. The dotted line indicates the maximum value of the electric field observed during the simulations. The fully relaxed geometry obtained in absence of electric field was used.

#### REFERENCES

- (1) Phillips, C.; Braun, R.; Wang, W.; Gumbart, J.; Tajkhorshid, E.; Villa, E.; Chipot, C.; Skeel, R. D.; Kale, L.; Schulten, K. *J. Comp. Chem.* 2005, 26, 1781-1802.
- (2) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; 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.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. Gaussian 09, Revision C.1.*
- (3) Hod, O.; Scuseria, G. E. *ACS Nano* 2008, 2, 2243-2249.
- (4) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 8207-8215.
- (5) Dalosto, S.; Tinte, S. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 4381-4386.
- (6) Hummer, G.; Rasaiah, J. C.; Noworyta, J. P. *Nature* 2001, 414, 188-190.
- (7) Gordillo, M. C.; Martin, J.; *Chem. Phys. Lett.* 2000, 329, 341-345.
- (8) Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L.; *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 926-935.
- (9) Lu, D.; Li, Y.; Rotkin, S. V.; Ravaioli, U.; Schulten, K.; *Nano Lett.* 2004, 4, 2383-2387.
- (10) Vreven, T.; Morokuma, K. J.; *Chem. Phys.* 2000, 113, 2969.
- (11) Maseras, M.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* 1995, 16, 1170-1179.
- (12) Barone, V. A.; Hod, O. B.; Peralta, J. E.; Scuseria, G. E.; *Accounts of Chemical Research* 2011, 44, 269-279.
- (13) There is a permeation event if a given water molecule enters to the tube from one side and leave it from the other side.
- (14) Kofinger, J.; Hummer, G.; Dellago, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 15403-15417.
- (15) Berezhkovskii, A.; Hummer, G.; *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89, 064503.