

Cuantificación geométrica de la quiralidad de nanotubos de carbono Geometric quantification of chirality of carbon nanotubes

J. J. Pelayo-Cárdenas ^a, A. Sánchez-Castillo ^a

^aEscuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, CP 43920, Chimalpa Tlalayote, Apan, Hidalgo, México.

Resumen

La quiralidad es una propiedad muy importante en los nanomateriales debido a las posibles implicaciones que tiene en los procesos de catálisis asimétrica y fenómenos quirópticos. Los nanotubos de carbono pueden clasificarse de acuerdo con su vector quiral y algunas de sus propiedades cambian con respecto a este. En este trabajo utilizamos la medida de la quiralidad de Hausdorff (HCM) para cuantificar geoméricamente la quiralidad de nanotubos de carbono con distintos vectores quirales. Los valores del HCM calculados se usan para predecir de manera preliminar la respuesta óptica de los nanotubos de carbono.

Palabras Clave: hcm, quiralidad, geométrica, nanotubos.

Abstract

Chirality is a very important property in nanomaterials due to its possible implications in processes such as asymmetric catalysis and chiroptical phenomena. Carbon nanotubes can be classified according to their chiral vector and some of their properties change depending on the values of that vector. In this work we use the Hausdorff chirality measure (HCM) to geometrically quantify the chirality of carbon nanotubes with different chiral vectors. The calculated HCM values can be used to make preliminary predictions regarding the optical response of carbon nanotubes.

Keywords: hcm, chirality, geometrical, nanotubes.

1. Introducción

A medida que pasa el tiempo, la quiralidad adquiere mayor importancia en el estudio de todo tipo de sistemas, ampliándose su utilidad a la comprensión de fenómenos biológicos, químicos, físicos, entre otros. El origen de la quiralidad, así como sus implicaciones más profundas, es aún un problema abierto, pero existen teorías que le relacionan incluso con el origen de la vida (Guijarro and Yus, 2009). Concretamente la quiralidad se ha relacionado con la asimetría existente en sistemas tales como moléculas, partículas elementales e incluso galaxias, por mencionar algunos (Wagnière, 2007). El estudio de la quiralidad en nanoestructuras adquiere mucha importancia en áreas como catálisis asimétrica o fenómenos quirópticos (Kitaev, 2008), considerando que gran parte de ellas son quirales. Existen diversas formas de estudiar la quiralidad presente en nanoestructuras, siendo las más precisas aquellas relacionadas con la respuesta óptica de las mismas, concretamente su dicroísmo circular. Desde un punto de vista experimental se han hecho avances en la identificación de nanotubos de carbono dependiendo de su quiralidad, por medio de técnicas tales como espectroscopía

Raman, absorción óptica polarizada, dispersión Rayleigh, entre otras (Yang et al., 2020). Recientemente se ha avanzado mucho en la comprensión de la quiralidad a escala atómica y en nanocúmulos, descomponiendo adecuadamente los sistemas y utilizando diversos métodos complementarios (Zeng and Jin, 2017; Li et al., 2020; Zhu et al., 2021). Uno de los métodos disponibles para estudiar de manera preliminar la quiralidad de las nanoestructuras es la medida de quiralidad de Hausdorff, la cual permite obtener información sobre la quiralidad de un sistema desde un punto de vista geométrico. Concretamente, la medida de quiralidad de Hausdorff ha demostrado su utilidad para entender la quiralidad de cúmulos atómicos protegidos con ligandos (Pelayo et al., 2015), aunque también ha sido usada en estructuras cristalinas (Fecher et al., 2022). En este trabajo utilizamos este último método para obtener una medida geométrica de la quiralidad de los siguientes nanotubos de carbono de una capa: (6,4), (6,5), (7,2), (7,3) y (8,1).

1.1. Quiralidad geométrica

Una de las propiedades más interesantes de las nanoestructuras es su quiralidad, la cual depende de la geometría de las

*Autor para correspondencia: josedejesus_pelayo@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: josedejesus_pelayo@uaeh.edu.mx (José de Jesús Pelayo-Cárdenas), ariadna_sanchez@uaeh.edu.mx (Ariadna Sánchez-Castillo).

mismas. Una forma de cuantificar de manera preliminar la quiralidad desde un punto de vista completamente geométrico es por medio de la medida de quiralidad de Hausdorff (HCM: *Hausdorff chirality measure*), que se construye a partir de la distancia de Hausdorff entre conjuntos:

$$h(Q, Q') = h(Q', Q) = \text{máx} \{ \rho(Q, Q'), \rho(Q', Q) \}, \quad (1)$$

en donde:

$$\rho(Q, Q') = \sup_{q \in Q} \left\{ \inf_{q' \in Q'} \{ d(q, q') \} \right\}, \quad (2)$$

y $d(q, q')$ es la distancia entre dos puntos $q \in Q$ y $q' \in Q'$. La medida de quiralidad de Hausdorff es:

$$H(Q) = \frac{\text{mín}_{u,v,w,\phi,\theta,\omega} \{ h(Q, Q', u, v, w, \phi, \theta, \omega) \}}{d(Q)}, \quad (3)$$

donde el mínimo se toma sobre el conjunto de distancias de Hausdorff entre Q y Q' , el enantiómero ajustable a través de los parámetros traslacionales u, v, w y rotacionales ϕ, θ, ω , y $d(Q)$ es la distancia más grande contenida en Q . El HCM depende solamente de la geometría del objeto estudiado y se anula cuando este no es quiral (Buda and Mislow, 1992). En el caso de cristales se ha encontrado que incluso pequeñas variaciones en las posiciones atómicas generan cambios en el HCM (Fecher et al., 2022).

1.2. Nanotubos de carbono

Un nanotubo es una estructura compuesta por una hoja de grafeno enrollada en un cilindro hueco, con un diámetro nanométrico y una longitud micrométrica. Según el número de capas de grafeno que los forman, existen nanotubos de capa simple (SWCNT) y de capa múltiple (MWCNT); en la Figura 1 se ilustra la construcción de los SWNTs y MWNTs.

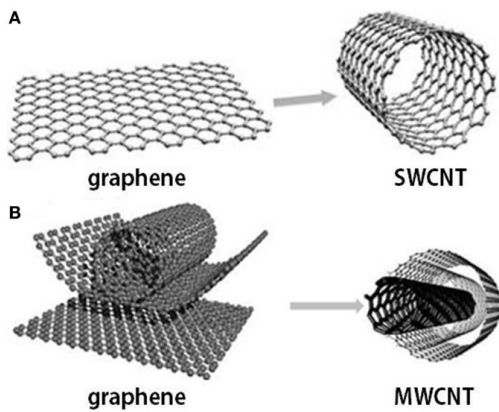


Figura 1: Nanotubo de carbono de capa simple (SWCNT) (A) y de capa múltiple (MWCNT) (B) (Vidu et al., 2014).

Así mismo, dependiendo de la orientación de la hoja de grafeno se tienen distintos tipos de nanotubos, caracterizados por medio de un *vector quiral* C_h :

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2,$$

$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2},$$

donde \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son los vectores unitarios de la red hexagonal, a es su constante de red correspondiente y d_t es el diámetro del nanotubo (Charlier et al., 2007). En la Figura 2 se muestra un nanotubo (5,3), antes y después de enrollar, para ilustrar el vector quiral correspondiente.

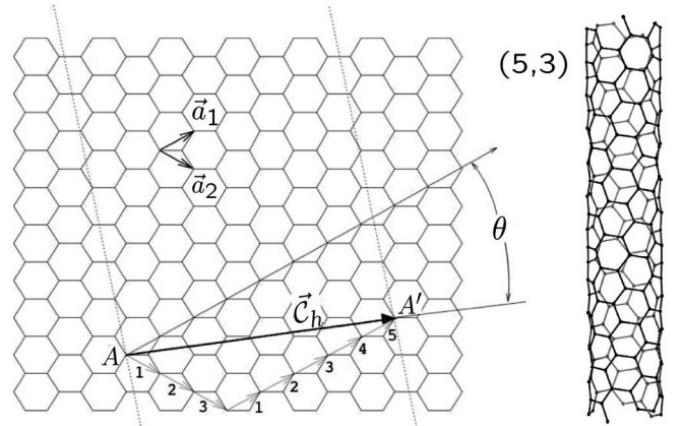


Figura 2: Nanotubo de una capa (5,3), ilustrando el vector quiral (Charlier et al., 2007).

Dependiendo del vector quiral, los nanotubos pueden clasificarse dentro de tres categorías: *zig zag*, *armchair* y *quirales*, dentro de cada una de las cuales varían ciertas propiedades de los nanotubos, como son la conductividad eléctrica y la resistencia mecánica (Thamaraikannan et al., 2019). Los nanotubos de carbono son estructuras en las cuales solo una dimensión se encuentra fuera de la escala nanométrica, pudiendo extenderse de manera periódica solamente a lo largo de ese 'eje'. En la Figura 3 se muestran nanotubos representativos de cada categoría: zig zag (12,0), armchair (6,0) y quiral (6,4).

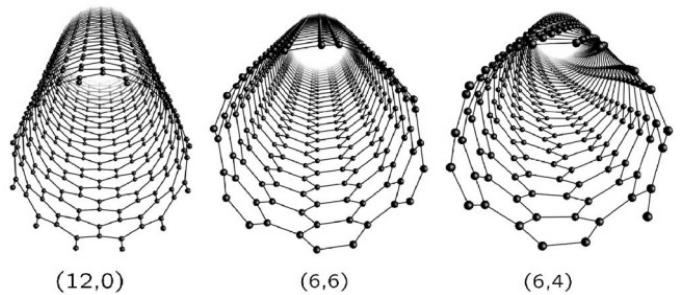


Figura 3: Nanotubos tipo zig zag (12,0), armchair (6,0) y quiral (6,4), representativos de las quiralidades de los nanotubos utilizados (Charlier et al., 2007).

1.3. Nanotubos cerrados

Por lo general los nanotubos de carbono se consideran como estructuras abiertas en los extremos, con periodicidad sobre su eje longitudinal, sin embargo existen técnicas tanto experimentales como computacionales que permiten obtener nanotubos cerrados en los extremos. Desde un punto de vista experimental se pueden usar técnicas de recocido al vacío para cerrar nanotubos de carbono (Geng et al., 2004), mientras que desde un punto de vista computacional se emplean técnicas de minimización para construir *tapas* que no solo tienen sentido físico, sino que

ayudan a minimizar la energía del nanotubo resultante (Robinson et al., 2013). El método seleccionado para crear las tapas de los nanotubos utiliza un algoritmo que no solo busca distribuir uniformemente puntos en una superficie, sino que lo hace resolviendo el *problema de Thomson*, consistente en encontrar una superficie que permita distribuir N electrones de modo que se minimice su energía potencial electrostática ϕ :

$$\phi = \sum_{i=1}^{N_T} \sum_{j=i+1}^{N_T} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (4)$$

donde N_T es el número total de electrones a acomodar y \mathbf{r}_i el vector de posición del electrón i . Existen soluciones exactas conocidas para la ecuación (4), correspondientes a ciertos valores de N_T , las cuales dan lugar a los *sólidos platónicos*. La minimización de la ecuación (4) es no trivial para valores grandes de N_T (> 400), por lo que hacen falta técnicas de optimización avanzadas.

El método utilizado (Robinson and Marks, 2014) hace uso de redes duales, en este caso la correspondiente al grafeno, para generar un arreglo de puntos con la topología adecuada para complementar la red existente e incluso adaptarla a cambios en la curvatura. La Figura 4 muestra la red correspondiente al grafeno y su red dual de triángulos equiláteros:

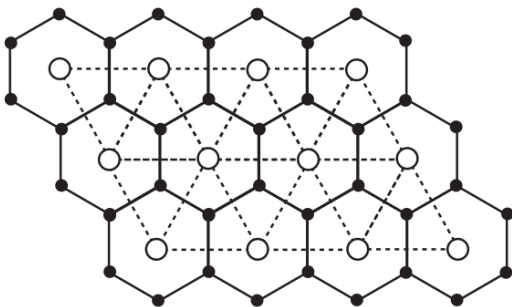


Figura 4: Red del grafeno (línea sólida) y red dual de triángulos equiláteros (línea punteada) (Robinson et al., 2013).

Un aspecto importante del método para cerrar nanotubos es que la técnica de optimización para resolver el problema de Thomson debe confinar en todo momento los átomos de la tapa a la superficie de una semiesfera, generando la otra capa al final, aprovechando la simetría del nanotubo.

En la Figura 5 se muestra de manera esquemática el proceso que sigue el algoritmo para cerrar un nanotubo de carbono: se inicia con un nanotubo abierto de quiralidad arbitraria (a), se construye la red dual de triángulos equiláteros, produciendo N_T^{tube} puntos de Thomson (b), se descartan los átomos originales y se colocan al azar N_T^{cap} puntos de Thomson en la superficie de una semiesfera sobre el nanotubo (c), se optimiza el conjunto completo de puntos $N_T^{\text{tube}} + N_T^{\text{cap}}$ de acuerdo con la ecuación (4) (d), se construye una nueva red dual a partir de los puntos optimizados (e) y finalmente se eliminan los puntos de Thomson para dejar el nanotubo con tapa (f).

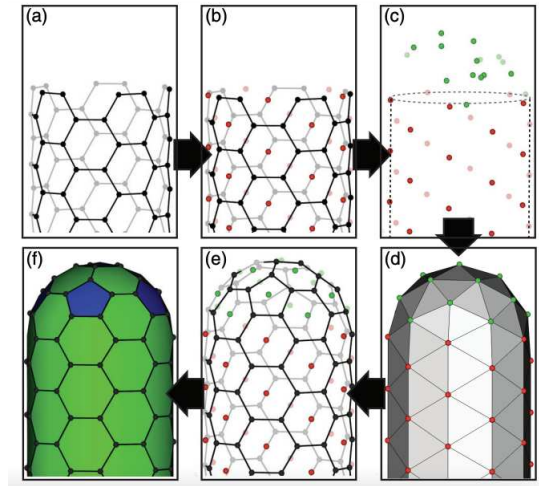


Figura 5: Representación esquemática del método que permite cerrar nanotubos de carbono; las flechas indican el proceso (Robinson et al., 2013).

1.4. Nanotubos utilizados

En la Figura 6 se muestran dos orientaciones de la versión cerrada de los nanotubos de una capa utilizados en este trabajo: (6,4), (6,5), (7,2), (7,3) y (8,1).

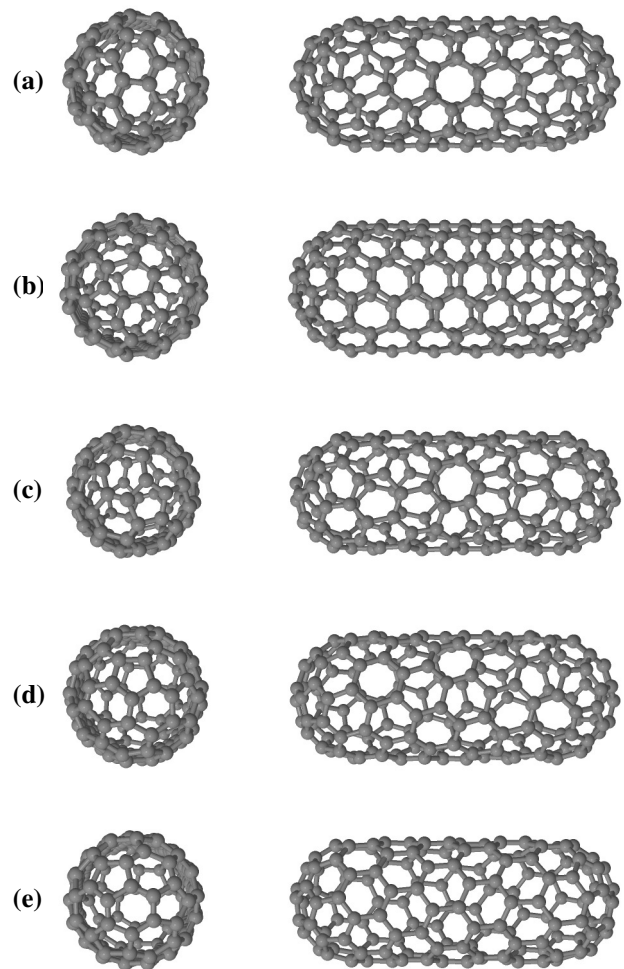


Figura 6: Nanotubos utilizados, se muestran las versiones cerradas de los extremos con mitades de fulerenos: (a): (6,4), (b): (6,5), (c): (7,2), (d): (7,3) y (e): (8,1).

2. Métodos computacionales

La obtención de las versiones cerradas de los nanotubos se realizó utilizando la implementación computacional de la técnica expuesta para colocar mitades de fulerenos como tapas (Robinson and Marks, 2014). El cálculo de la medida de quiralidad de Hausdorff se realizó usando un programa elaborado en Fortran, el cual se encarga de calcular el máximo traslape entre la estructura original y su imagen espejo, por medio de la distancia de Hausdorff entre conjuntos de coordenadas atómicas.

3. Resultados

Se calculó la medida de quiralidad de Hausdorff para los nanotubos de una capa, tanto abiertos como cerrados de los extremos con mitades de fulerenos, que se muestran en la Figura 6. En el caso de los nanotubos abiertos se tomaron en cuenta solamente las coordenadas de una celda unitaria para utilizar en el programa del HCM. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de la medida de quiralidad de Hausdorff así como diámetro de cada nanotubo utilizado y la longitud de los nanotubos cerrados (medida desde los extremos de las tapas).

Tabla 1: Medida de quiralidad de Hausdorff (HCM) calculada para los nanotubos estudiados, tanto en sus versiones abiertas como cerradas.

Nanotubo	Versión	Diámetro	Longitud	HCM
(6,4)	Abierto	6.86Å	–	0.0578
(6,4)	Cerrado	6.86Å	17.43Å	0.0653
(6,5)	Abierto	7.52Å	–	0.0317
(6,5)	Cerrado	7.52Å	18.88Å	0.0585
(7,2)	Abierto	6.48Å	–	0.0359
(7,2)	Cerrado	6.48Å	18.19Å	0.0606
(7,3)	Abierto	7.09Å	–	0.0335
(7,3)	Cerrado	7.09Å	18.12Å	0.0610
(8,1)	Abierto	6.71Å	–	0.0343
(8,1)	Cerrado	6.71Å	17.86Å	0.0648

Como puede verse en la Tabla 1, los valores de la medida de quiralidad de Hausdorff para los nanotubos cerrados son mayores en todos los casos que sus contrapartes abiertas. Esto es consistente con el hecho de que el arreglo geométrico de los átomos en las tapas debe ajustarse a las coordenadas del nanotubo, en general disminuyendo la simetría.

4. Conclusiones

La medida de quiralidad de Hausdorff nos permite cuantificar de manera preliminar la quiralidad de los nanotubos de carbono desde un punto de vista geométrico, con lo que se dispone de un criterio adicional para seleccionar alguno de ellos para interactuar con alguna molécula quiral, por ejemplo. Aunque queda pendiente encontrar una relación más precisa entre los vectores quirales y el HCM, los resultados muestran que el método sí identifica la reducción de simetría al cerrar los nanotubos ya que, como puede verse en la Tabla 1, los valores de la medida de quiralidad de Hausdorff son mayores para las versiones cerradas de los nanotubos. Aunque algunos fulerenos no

son quirales, como el $C_{60} I_h$ (Kroto et al., 1985), los que se utilizan para completar los nanotubos en general sí lo son porque su acomodo obedece a la solución del problema de Thomson sobre la superficie de una semiesfera, partiendo de las coordenadas de nanotubos con distintos vectores quirales. En nuestro caso la inclusión de las tapas incrementa la quiralidad porque se reduce la simetría axial que tendrían los nanotubos. A diferencia de otros métodos para medir la quiralidad, como el dicroísmo circular, el HCM no permite identificar entre enantiómeros de una estructura quiral, ni toma en cuenta la naturaleza química de los átomos involucrados, pero los resultados obtenidos requieren menor esfuerzo computacional.

Agradecimientos

Agradecemos los recursos de cómputo proporcionados para este trabajo por el Centro de Supercómputo DGTIC-UNAM, por medio de los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-049, LANCAD-UNAM-DGTIC (23-2023), así como por el Centro de Supercómputo DGSCA-UNAM en el proyecto 3-2023 y por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México en el proyecto 202201046N.

Referencias

- Buda, A. B. and Mislow, K. (1992). A hausdorff chirality measure. *JACS*, 114(15):6006–6012.
- Charlier, J.-C., Blase, X., and Roche, S. (2007). Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.*, 79:677–732.
- Fecher, G. H., Kübler, J., and Felser, C. (2022). Chirality in the solid state: Chiral crystal structures in chiral and achiral space groups. *Materials*, 15(17).
- Geng, H. Z., Zhang, X. B., Mao, S. H., Kleinhammes, A., Shimoda, H., Wu, Y., and Zhou, O. (2004). Opening and closing of single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 399:109–113.
- Guijarro, A. and Yus, M. (2009). *The Origin of Chirality in the Molecules of Life. A Revision from Awareness to the Current Theories and Perspectives of this Unsolved Problem*. The Royal Society of Chemistry.
- Kitayev, V. (2008). Chiral nanoscale building blocks – from understanding to applications. *J. Mat. Chem.*, 18:4745–4749.
- Kroto, H., Heath, J., and O'Brien, S. (1985). C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163.
- Li, Y., Higaki, T., Du, X., and Jin, R. (2020). Chirality and surface bonding correlation in atomically precise metal nanoclusters. *Advanced Materials*, 32(41):1905488.
- Pelayo, J. J., Whetten, R. L., Pérez, L., and Garzón, I. L. (2015). Geometric quantification of chirality in ligand-protected metal clusters. *J. Phys. Chem. C*, 119(51):28666–28678.
- Robinson, M. and Marks, N. (2014). Nanocap: A framework for generating capped carbon nanotubes and fullerenes. *Com. Phys. Comm.*, 185:2519–2526.
- Robinson, M., Suarez-Martinez, I., and Marks, N. A. (2013). Generalized method for constructing the atomic coordinates of nanotube caps. *Physical Review B*, 87:155430.
- Thamaraikannan, S., Sunny, M. R., and Pradhan, S. C. (2019). Chirality dependent mechanical properties of carbon nano-structures. *Materials Research Express*, 6(9):095018.
- Vidu, R., Rahman, M., Mahmoudi, M., Enachescu, M., Poteca, T. D., and Opris, I. (2014). Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. *Frontiers in systems neuroscience*, 8(91):1–24.
- Wagnière, G. (2007). *On Chirality and the Universal Asymmetry*. Verlag Helvetica Chimica Acta.
- Yang, F., Wang, M., Zhang, D., Yang, J., Zheng, M., and Li, Y. (2020). Chirality pure carbon nanotubes: Growth, sorting, and characterization. *Chemical Reviews*, 120(5):2693–2758. PMID: 32039585.
- Zeng, C. and Jin, R. (2017). Chiral gold nanoclusters: Atomic level origins of chirality. *Chemistry - An Asian Journal*, 12(15):1839–1850.
- Zhu, Y., Guo, J., Qiu, X., Zhao, S., and Tang, Z. (2021). Optical activity of chiral metal nanoclusters. *Accounts of Materials Research*, 2(1):21–35.