



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Escuela Superior de Física y Matemáticas
Doctorado en física de los materiales

**Estudios teóricos de nanoestructuras de carbono
toroidales**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN FÍSICA DE LOS MATERIALES**

PRESENTA

M en C Yesica Antonia Peña Castañeda

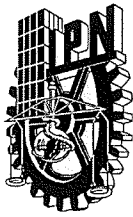
DIRECTOR DE TESIS

Dr. Ernesto López Chávez

Dr. Fray de Landa Castillo Álvaro

México, D.F.

Noviembre 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 20 de Octubre del 2010

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESFM en su sesión Ordinaria No. 12 celebrada el día 22 del mes de Septiembre de 2010 conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

Peña

Apellido paterno

Castañeda

Apellido materno

Yesica Antonia

Nombre (s)

Con registro:

A	0	8	0	3	3	1
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: **Doctor en Física de los Materiales**

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

“Estudios teóricos de nanoestructuras de carbono toroidales”

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Se anexa hoja

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

Dr. Fray de Landa Castillo Alvarado y Dr. Ernesto López Chávez

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

El Departamento de Física

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

Dr. Fray de Landa Castillo Alvarado

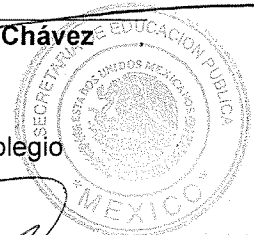
Aspirante

Yesica A. Peña
M. en C. Yesica Antonia Peña
Castañeda

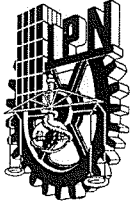
Dr. Ernesto López Chávez

Presidente del Colegio

Dr. Miguel Tufiño Velázquez



ESCUELA SUPERIOR DE
MATEMATICAS
I. P. N.
SECCION DE REGISTRO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 21 del mes de Octubre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESFM para examinar la tesis titulada:
"Estudios teóricos de nanoestructuras de carbono toroidales"

Presentada por el alumno:

Peña
Apellido paterno

Castañeda
Apellido materno

Yesica Antonia
Nombre(s)

Con registro:


A	0	8	0	3	3	1
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: **Doctor en Física de los Materiales**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

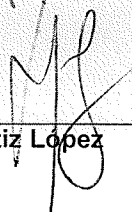
Directores de tesis




Dr. Fray de Landa Castillo Alvarado



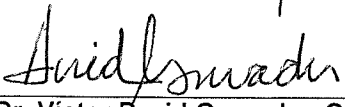
Dr. Ernesto López Chávez



Dr. Jaime Ortiz López



Dr. Armando Cruz Torres



Dr. Víctor David Granados García

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



Dr. Miguel Tufiño Velázquez



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
MÉXICO
ESCUELA SUPERIOR DE
FÍSICA Y MATEMÁTICAS
I. P. N.
SECCIÓN DE CUADRADOS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, Distrito Federal el día 17 del mes de noviembre del año 2011, el (la) que suscribe Yesica Antonia Peña Castañeda alumno (a) del Programa de Doctorado en Física de los Materiales con número de registro A080331, adscrito a la Escuela Superior de Física y Matemáticas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Ernesto López Chávez y Dr. Fray de Landa Castillo Alvarado y cede los derechos del trabajo intitulado Estudios teóricos en nanoestructuras de carbono toroidales, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección pcastaeda@yahoo.com o elopezc_h@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Yesica A. Peña
Yesica Antonia Peña Castañeda

Nombre y firma

Resumen

Dada la geometría espacial del nanotoro de C_{120} se realizaron los cálculos de sus propiedades físicas y químicas por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad, haciendo uso del funcional GGA PW91, la molécula se supone como una especie aislada.

La estructura toroidal está compuesta por anillos pentagonales, hexagonales y heptagonales. Dentro de su estructura encontramos que la mayor distorsión en los enlaces se encuentra en la parte interna dando sentido a los índices negativos de Fukui obtenidos.

La reactividad química del nanotoro de C_{120} se midió por medio de indicadores globales como el potencial químico y la dureza química. La afinidad electrónica y el potencial de ionización sirvieron para determinar su electroquímica. Se calcularon los índices de Fukui para determinar la estabilidad de la molécula por medio del índice de electrofilicidad. También se calcularon los orbitales moleculares HOMO-LUMO.

Debido a la alta simetría de la estructura toroidal solamente se obtuvieron 33 modos vibracionales Raman y 26 modos IR activos. Con base en su frecuencia se determina la implicación de éstos en la molécula. Las propiedades termodinámicas como entropía, entalpía, capacidad calorífica y energía libre se analizan y comparan con otros resultados publicados.

Abstract

Given the spatial geometry of the carbon nanotoro, their physical and chemical properties were calculated through the Theory of Density Functional, using the functional PW91 GGa, the molecule is assumed to be as an isolated molecular species.

The toroidal structure is composed of pentagonal, hexagonal and heptagonal rings. Within its structure we find that most distortion on the bonds were found inside of the molecule, making sense of negative Fukui's indices.

The chemical reactivity of the nanotoro was measured by global indicators such as chemical potential and chemical hardness. The electron affinity and ionization potential served to determine their electrochemical. Fukui's indices were calculated to determine the stability of the molecule through the electrophilicity index.

Due to the high symmetry of the toroidal structure, we obtained only 33 Raman vibrational modes and 26 IR active modes. The magnitude of vibrational frequency determine the implication at the molecule. Thermodynamic properties as entropy, enthalpy, heat capacity and free energy were analyzed and compared with other results.

Índice general

Agradecimientos	v
Agradecimientos personales	vi
Resumen	vii
Introducción	ix
1. Marco Teórico	1
1.1. Teoría del Funcional de la Densidad	1
1.1.1. Teorema de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham	2
1.1.2. Funcional GGA-PW91	9
2. Geometría y estabilidad	11
3. Electroquímica, reactividad y selectividad	19
3.1. Orbitales moleculares, afinidad electrónica y potencial de ionización, indicadores globales	20
3.2. Índices de Fukui, indicadores locales	24
4. Análisis vibracional y propiedades termodinámicas	29

4.1. Modos normales de vibración	29
4.2. Espectro infrarrojo	30
4.3. Espectro Raman	32
4.4. Propiedades termodinámicas	37
5. Simetría molecular	44
6. Conclusiones	51
7. Trabajos futuros	53

Índice de figuras

1.	Ciclos de Schumpeter	x
2.1.	Estructura del nanotoro de C_{120}	12
2.2.	Anillos pentagonales seguidos de anillos hexagonales, parte externa del nanotoro de C_{120}	13
2.3.	Longitud de los enlaces en el anillo pentagonal	15
2.4.	Longitud de los enlaces en el anillo hexagonal	16
2.5.	Longitud de los enlaces en el anillo heptagonal	16
3.1.	Orbital molecular LUMO	23
3.2.	Orbital molecular HOMO	24
4.1.	Espectro IR	31
4.2.	Diagrama energético	33
4.3.	Espectro Raman	36
4.4.	Propiedades termodinámicas molares del nanotoro de C_{120} en el estado del gas ideal	43
5.1.	Ejes de rotación C_5	48
5.2.	Cinco planos diedrales σ_d	49
5.3.	Eje axial C_2	49
5.4.	Un eje de rotación reflexión S_{10}	50

Índice de cuadros

2.1. Coordenadas de los átomos de carbono que conforman los anillos pentagonales, hexagonales y heptagonales	14
2.2. Longitud de los enlaces entre los átomos	17
3.1. Indicadores globales del nanotoro de C_{120} y fullerenos seleccionados	22
3.2. Sitios de máxima reactividad nucleofílica para el nanotoro de C_{120}	26
3.3. Sitios de máxima reactividad electrofílica para el nanotoro de C_{120}	27
3.4. Sitios de átomos con valores de Fukui negativos	28
4.1. Modo vibracional fundamental IR del nanotoro de C_{120}	31
4.2. Modo vibracional fundamental Raman del nanotoro de C_{120}	36
5.1. Tabla de multiplicación de las operaciones de simetría del nanotoro de C_{120}	47
5.2. Tabla de caracteres del nanotoro de C_{120}	50

Agradecimientos

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México por el financiamiento parcial otorgado para la realización de esta investigación.



- Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal.



Agradecimientos personales

Primeramente y de manera muy especial quiero agradecer al Dr. Ernesto López Chávez y al Dr. Fray de Landa Castillo Álvaro por su paciencia, su tiempo y sus conocimientos transmitidos durante todo este tiempo.

Agradezco a los doctores Jaime Ortíz, Armando Cruz y Víctor Granados por la ayuda, las sugerencias y las observaciones que me hicieron para la realización del presente trabajo.

A Leonardo y Diego por las enseñanzas de vida que me dan cada día.

A Carlos Ernesto, por su comprensión y ayuda.

A mis padres.

Resumen

Dada la geometría espacial del nanotoro de C_{120} se realizaron los cálculos de sus propiedades físicas y químicas por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad, haciendo uso del funcional GGA PW91, la molécula se supone una especie aislada.

La estructura toroidal está compuesta por anillos pentagonales, hexagonales y heptagonales. Dentro de su estructura encontramos que la mayor distorsión en los enlaces se encuentra en la parte interna dando sentido a los índices negativos de Fukui obtenidos.

La reactividad química del nanotoro de C_{120} se midió por medio de indicadores globales como el potencial químico y la dureza química. La afinidad electrónica y el potencial de ionización sirvieron para determinar su electroquímica. Se calcularon los índices de Fukui para determinar la estabilidad de la molécula por medio del índice de electrofilicidad. También se calcularon los orbitales moleculares HOMO-LUMO.

Debido a la alta simetría de la estructura toroidal solamente se obtuvieron 33 modos vibracionales Raman y 26 modos IR activos. Con base en su frecuencia se determina la implicación de éstos en la molécula. Las propiedades termodinámicas como entropía, entalpía, capacidad calorífica y energía libre se analizan y comparan con otros resultados publicados.

Abstract

Given the spatial geometry of the carbon nanotoro, their physical and chemical properties were calculated through the Theory of Density Functional, using the functional PW91 GGA, the molecule is assumed to be as an isolated molecular species.

The toroidal structure is composed of pentagonal, hexagonal and heptagonal rings. Within its structure we find that most distortion on the bonds were found inside of the molecule, making sense of negative Fukui's indices.

The chemical reactivity of the nanotoro was measured by global indicators such as chemical potential and chemical hardness. The electron affinity and ionization potential served to determine their electrochemical. Fukui's indices were calculated to determine the stability of the molecule through the electrophilicity index.

Due to the high symmetry of the toroidal structure, we obtained only 33 Raman vibrational modes and 26 IR active modes . The magnitud of vibracional frequency determine the implication at the molecule. Thermodynamic properties as entropy, enthalpy, heat capacity and free energy were analyzed and compared with other results.

Introducción

La nanotecnología se define como la tecnología de los materiales y de las estructuras en la que el orden de magnitud se mide en nanómetros. La nanotecnología se refiere al estudio, creación y control de objetos a nanoescala. Se ha demostrado que gracias a la manipulación de la materia a escala diminuta de átomos y moléculas se obtienen propiedades totalmente nuevas.

Fue Richard Feynman, en diciembre de 1959, quien hizo referencia a la posibilidad de la nanociencia y la nanotecnología en su célebre discurso **En el fondo hay espacio de sobra (There's plenty of room at the bottom)**.

Desde el descubrimiento del fullereno C_{60} en 1985 [Kroto, W. 1985, [28]] y el nanotubo en 1991 [Iijima, 1991, [19]], las estructuras de carbono han generado gran expectativa y se han realizado gran cantidad de investigaciones de las propiedades físicas de estos materiales [Saito, 1998, [43]].

Actualmente la economía a nivel mundial se encuentra en un proceso de desaceleración, por lo cual los expertos apuntan que será la tecnología, en particular la nanotecnología la que ocasionará el crecimiento de ésta. Todas estas suposiciones se respaldan con la teoría de ciclos de Schumpeter, Joseph Alois Schumpeter economista austriaco nacido en 1883.

Schumpeter en su teoría establece básicamente que la economía tiene períodos

de crecimiento, alcanza su punto máximo y viene un período de decrecimiento, lo anterior se muestra en la figura 1 (figura obtenida de <http://innovaservice.wordpress.com>), apareciendo siempre una fase de innovación que le permita a la economía superar su caída.

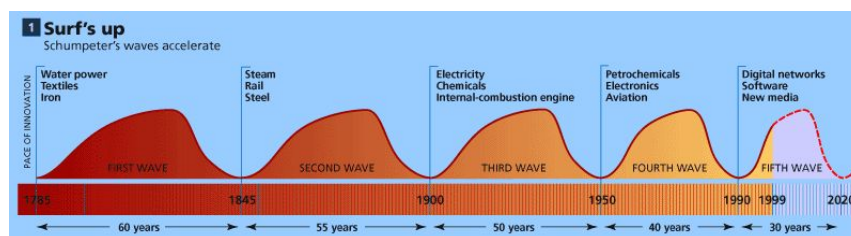


Figura 1: Ciclos de Schumpeter

Los resultados presentados en este trabajo, contribuyen significativamente al desarrollo de la nanociencia y nanotecnología y como consecuencia al despegue de la economía de nuestro país y a nivel mundial.

A principios de los 90's Dunlap [Dunlap, B.I, 1992, [9]], [Dunlap, B.I., 1994, [10]], propuso una nueva forma teórica de una estructura de carbono, una forma Toroidal, esto proviene de considerar enlaces colgantes en el tubo de carbono. A partir de aquí otros autores comenzaron a proponer modelos de nanotubos de carbono toroidal.

La aportación de Fonseca [Fonseca,A., 1995, [11]], consistió en estudiar estructuras en distintas dimensiones, en particular las moléculas de C_{520} y C_{900} , las cuales son construidas de secciones de nanotubos de carbono.

Itoh e Ihara [Itoh, S. Ihara, S., 1993, [20]], en 1993 propusieron una estructura toroidal de C_{360} . Para este trabajo, usaron un potencial Stillinger-Weber para probar que la energía cohesiva es menor que la del fullereno C_{60} y además es termodinámicamente estable. En investigaciones subsecuentes propusieron

formas toroidales de grafito y más tarde isómeros de forma toroidal de grafito de carbono [Itoh, S. Ihara, S., 1993, [21]], entre C_{240} y C_{250} .

El trabajo experimental hecho por Liu [Liu, J., Dai, H., 1997, [34]], reporta observaciones de formaciones circulares de hilos de nanotubos de carbono de pared simple, al realizar el crecimiento de estos nanotubos vía laser por medio de microscopio de transmisión eléctrica y fuerza atómica. Tales hilos se encuentran entre 10 y 100 nanotubos individuales alineados sobre su propia longitud, empaquetados en un arreglo cristalino de dos dimensiones. Estas estructuras son tan parecidas a una nanotubo toroidal que fueron llamados cultivo de círculos (crop circles), pero aún no están convencidos. El rango de los diámetros de estos hilos de tipo circular están entre 300 y 500 nm y su anchura está entre 5 y 15 nm. Estas dimensiones son similares a los hilos ordinarios.

En 1997, Han [Han, J., 1997, [15]], uso un sistema de muchos cuerpos con potencial Tersoff-Brenner de enlaces químicos para el estudio de la energía y estructura del toro circular o poligonal de nanotubos de pared simple. Han analizó la estabilidad de la estructura toroidal y encontró que el toro en forma circular es más estable que el toro pentagonal.

Actualmente, no hay reportes experimentales de las estructuras toroidales de carbono de dimensiones pequeñas, estudios teóricos muestran que estas estructuras tienen energía cohesiva menor que los fullerenos y son considerados compuestos termodinamicamente más estables [Avron, J., Berger, J., S., 1995, [1]], [Setton, 1997, [46]]. Sin embargo sí existen reportes de estructuras toroidales de carbono de dimensiones grandes.

Colomer [Colomer 2003, [23]] reporta la observación de anillos compuestos de un conjunto de nanotubos bien organizados (estos nanotubos pueden ser de pared simple o de doble pared), cuyo diámetro es alrededor de 250 nm. Otro

reporte esta dado por Hao [Hao 2006, [14]], en él se anuncia la observación de anillos de nanotubos uniformes de carbono de pared triple, además con esto indican la existencia y posibilidad de estructuras de tamaños más complejos.

Estudios teóricos y experimentales de las nanoestructuras de carbono representan un gran reto, a nivel mundial existe un grupo pequeño de investigadores dedicados al estudio de las propiedades físicas y estructurales.

Este trabajo se concibe por el desarrollo motivante de encontrar nuevas formas de materiales de carbono y el estudio de sus propiedades, así, con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) primeramente se optimiza la energía del nanotoro de carbono 120, ya que al lograr tener la menor energía tenemos una estructura estable y es posible el cálculo de sus propiedades como son modos normales de vibración, espectros Raman e IR; propiedades termodinámicas como capacidad calorífica, entalpía, entropía y energía libre; energía cohesiva, orbitales moleculares HOMO-LUMO y por último índices de Fukui.

El desarrollo de cada capítulo se hará de la manera siguiente:

Capítulo 1, se da una breve introducción a la Ecuación de Schrodinger con la Teoría del Funcional de la Densidad.

En el capítulo 2, se hablará de la geometría espacial. Se describirá su estructura tanto interna como externa. Se presentan los cálculos obtenidos como: la energía total, energía cohesiva, longitud de enlace, enlaces dobles, hibridación, radio interno y externo. Estos resultados se analizan en capítulos posteriores debido a la relación que presentan con algunos conceptos estudiados en la molécula.

El capítulo 3 trata de la reactividad tanto global como local y la manera en que ésta puede medirse. En este capítulo también se presenta la relación, por medio del análisis, que hay entre la reactividad y las propiedades calculadas. A su vez se muestran figuras que presentan claramente las zonas en las que la molécula es

altamente reactiva. El objetivo específico de este capítulo es calcular los índices de reactividad y selectividad para el nanotoro de C_{120} en su estado base para conocer su reactividad y predecir su habilidad para someterse a reacciones de adición y encontrar la dirección preferencial, los sitios de reacción y el producto formado.

Los modos normales de vibración Raman e infrarrojo se presentan en el capítulo 4. Se analizan y comparan las frecuencias obtenidas con algunas publicaciones para dar una interpretación enfocada a la molécula. Se muestra una gráfica de las propiedades termodinámicas, se analiza la contribución de las energías traslacional, rotacional y vibracional dependientes de la temperatura.

En el capítulo 5, se presenta la simetría de la molécula. Se especifica el grupo al cual pertenece, el orden del grupo, las operaciones de simetría, la representación matricial de las operaciones, la tabla de multiplicación de las operaciones y por último la tabla de caracteres del nanotoro de C_{120} .

Las conclusiones del trabajo se detallan en el capítulo 6.

Finalmente en el capítulo 7 se mencionan los posibles desarrollos futuros para el análisis y estudio del nanotoro C_{120} .

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Teoría del Funcional de la Densidad

El desarrollo de este trabajo se realizó haciendo uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) cuyos precursores son Thomas (Lewis Herbert Thomas) y Fermi (Enrico Fermi) en 1920. Las raíces conceptuales del modelo consistieron en calcular la energía de un átomo usando la energía cinética representada como una función de su densidad electrónica combinándola con expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón, los cuales también pueden representarse en términos de la densidad electrónica.

Más tarde este modelo fue mejorado por Dirac (Paul Adrien Maurice Dirac), en el cual añadió un funcional de energía de intercambio en el año de 1928. Sin embargo la teoría de Thomas-Fermi-Dirac continuaba siendo algo inexacta para la mayoría de sus usos debido a la mala representación de la energía cinética como función de la densidad, además de los errores en la energía de intercambio, y a la falta completa de efectos de correlación electrónica.

La base teórica del modelo DFT comienza con el teorema de Hohenberg y Kohn (HK) [Levine, I.N., 2004, [31]] en 1964 y un años más tarde por Kohn y Sham [Levine, I.N., 2004, [31]]. A continuación se presenta esta teoría:

1.1.1. Teorema de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham

Comencemos estableciendo el Hamiltoniano electrónico de una molécula, el cual está dado por

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN},$$

donde \hat{T}_e es el operador de la energía cinética de los electrones, \hat{V}_{Ne} es el operador de la energía potencial de atracción entre los electrones y los núcleos, \hat{V}_{ee} es el operador de energía potencial de repulsión electrón- electrón y \hat{V}_{NN} energía potencial de repulsión núcleo-núcleo. Con base en el Teorema de Hohenberg-Kohn (HK), la energía y todas las propiedades de la molécula en el estado fundamental están determinadas únicamente por la densidad de probabilidad electrónica, se puede decir, que la energía del estado fundamental de la molécula es un funcional de la densidad electrónica. Entonces la energía se escribe como

$$E_0 = E_V[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]. \quad (1.1)$$

donde \bar{T} , \bar{V}_{Ne} y \bar{V}_{ee} son la energía cinética de los electrones, la energía potencial de atracción electrón-núcleo y la energía potencial de repulsión electrón-electrón respectivamente. Todas estas energías son funcionales de la densidad electrónica.

Expresaremos en forma explícita los términos de la energía molecular como funcionales de la densidad, entonces

$$\bar{V}_{Ne} = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (1.2)$$

con

$$v(r_i) = \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}$$

donde la energía potencial de atracción electrón-núcleo se escribe como la integral de una densidad inicial por un potencial que corresponde a la suma de potenciales de Coulomb.

Entonces la ecuación 1.1 queda

$$E_0 = E_V[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \int \rho_0(r) v(r) dr + V_{ee}[\rho_0].$$

Hasta este momento solamente falta expresar explícitamente el término de la energía cinética de los electrones y el de energía potencial de interacción electrón-electrón como funcionales de la densidad.

Desafortunadamente, el funcional de energía molecular en el estado base se desconoce, y el teorema de HK no dice como calcular dicho funcional a partir de la densidad electrónica o cómo calcular ésta sin encontrar primero la función de onda molecular del estado fundamental.

En 1965, Kohn-Sham (KS) desarrollaron un método práctico para calcular la densidad electrónica y calcular la energía del estado base a partir de la primera. Este método consiste en:

- Utilizar un sistema de referencia ficticio, s , que contenga el mismo número de electrones que la molécula con la cual se trabaja.
- Suponer que los electrones no ejercen fuerzas unos con otros (sistema no interactuante).
- En el sistema, cada electrón siente una energía potencial v_s que es la misma para cada uno de los electrones y hace que la densidad de probabilidad electrónica en el sistema de referencia sea exactamente igual a la densidad molecular real $\rho_s(r) = \rho_0(r)$.

Entonces el Hamiltoniano para el sistema de referencia quedaría:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_i^n h_i^{KS},$$

donde $h_i^{\hat{K}S}$ es el hamiltoniano Kohn-Sham de un electrón.

Por ser un sistema de partículas no interactuantes, y despreciando el principio de Pauli y el espín, entonces la función de onda ψ de cada estado estacionario se puede escribir como el producto de funciones de onda θ_i^{KS} de las partículas individuales, es decir,

$$\psi = \theta_1^{KS}(x_1, y_1, z_1) \theta_2^{KS}(x_2, y_2, z_2) \cdots \theta_n^{KS}(x_n, y_n, z_n), \quad (1.3)$$

además la energía se escribe como

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n, \quad (1.4)$$

de las ecuaciones 1.3 y 1.4 se tienen n hamiltonianos

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS},$$

donde cada función θ_i^{KS} , conocida como el orbital de Kohn-Sham, es una eigenfunción de h_i^{KS} y ϵ_i^{KS} es la energía correspondiente a la i -ésima función de onda θ_i^{KS} .

Por otro lado, consideremos las diferencias entre la energía del sistema real y el sistema s

$$\Delta T = T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]$$

y

$$\Delta V_{ee} = V_{ee}[\rho(r)] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2,$$

de lo anterior, encontramos que la ecuación 1.1 la podemos reescribir como:

$$\begin{aligned} E_V[\rho] &= \int \rho(r) v(r) dr + T_s[\rho(r)] \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \\ &+ \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)]. \end{aligned} \tag{1.5}$$

Los dos últimos términos incluyen los efectos cuánticos de los electrones como son: indistinguibilidad de partículas, principio de exclusión de Pauli, espín electrónico y efectos de correlación electrónica, por lo cual se pueden agrupar en un sólo término llamado energía de intercambio-correlación

$$E_{XC}[\rho(r)] = \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.6)$$

quedando la ecuación 1.1

$$E_V[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho(r)].$$

Ahora sólo nos falta expresar la energía cinética del sistema s en términos de los orbitales de KS, pero se sabe que cualquier funcional se puede expresar como una combinación lineal de los orbitales, es decir,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2,$$

entonces la energía cinética se escribe

$$T_s[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle$$

y

$$\int \rho(r) v(r) dr = - \sum_a Z_a \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1a}} dr_1,$$

por lo que se obtiene la expresión del funcional de la energía molecular de la siguiente manera :

$$\begin{aligned}
 E_0[\rho] = & - \sum_a Z_a \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1a}} dr_1 \\
 & - \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle \\
 & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho(r)], \tag{1.7}
 \end{aligned}$$

donde los orbitales de KS se obtienen siguiendo el teorema de HK.

El término

$$\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

corresponde a la energía de correlación,

$$- \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle$$

corresponde al término de la energía de intercambio y

$$- \sum_a Z_a \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1a}} dr_1$$

al potencial externo.

Hohenberg y Kohn establecen que la energía del estado basal puede encontrarse cambiando la densidad con el fin de minimizar $E_v[\rho]$ lo que equivale a variar los orbitales θ_i^{KS} y se obtienen las ecuaciones de KS

$$\begin{aligned} h_i^{KS} \theta_i^{KS} &= \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \\ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - v_s(1) \right] \theta_i^{KS} &= \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \end{aligned}$$

de esta manera es posible determinar la energía molecular del estado base y el resto de las propiedades moleculares, a partir de la densidad electrónica y además conociendo el funcional de intercambio-correlación

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}.$$

Finalmente para calcular el funcional de la densidad se tiene el siguiente algoritmo,

1. Dar una primera aproximación para la densidad electrónica de la molécula $\rho(x, y, z)$.
2. Se calcula $E_{XC}[\rho]$ y luego se deriva el funcional para obtener una estimación inicial de v_{XC} . Este se utiliza en las ecuaciones de KS para estimar inicialmente los orbitales de KS. Los orbitales iniciales θ_i^{KS} son utilizados para mejorar la densidad de probabilidad ρ , este ρ mejorado se utiliza para calcular o mejorar y tener a su vez un mejor $E_{XC}[\rho]$, a partir del cual se calcula un mejor v_{XC} . El v_{XC} mejorado se utiliza en las ecuaciones de KS para calcular los orbitales mejorados.

3. Este proceso continua hasta que no se observan cambio significativos de un ciclo al próximo.
4. Finalmente se calcula la energía molecular utilizando los últimos orbitales y ρ .

Específicamente, la energía total, E_t , se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

donde $T[\rho]$ es la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes de densidad ρ ; $U[\rho]$ es la energía electrostatica clásica debido a la interacción Coulombiana y $E_{XC}[\rho]$ incluye todas las interacciones de los todos los electrones en la molécula de la energía total, en particular la energía de correlación e intercambio.

1.1.2. Funcional GGA-PW91

Este funcional fue propuesto por Perdew y Wang (PW91). El funcional está basado en el espacio real considerando el término de correlación e intercambio de un electrón con respecto al total de éstos. El considerar un sólo electrón asegura que la funcional se pueda escribir como la suma de cada uno de estos términos para completar el todo.

El método del funcional de la densidad juega un papel importante dentro de las propiedades del estado base de un sistema de muchos cuerpos que puede ser calculado.

Mientras que la teoría del funcional de la densidad es exacta en principio, una implementación práctica del método requiere la aproximación de la energía de correlación e intercambio.

La aproximación de densidad local (local density approximation LDA) es la más simple y más ampliamente usada para el funcional de correlación e intercambio

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(r)) dr,$$

donde ε_{XC}^{LDA} es la energía de correlación e intercambio por partícula en un gas de electrones con densidad ρ , $E_{XC}^{LDA}(\rho)$ es por definición la funcional exacta para un gas de electrones homogéneo y también se ha mostrado que proporciona una buena descripción cuantitativa de las propiedades del estado base a nivel atómico, molecular y sólidos con densidades electrónicas heterogéneas.

Se han realizado intentos por mejorar LDA los cuales se han enfocado en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en el cual la funcional de correlación e intercambio incorpora términos que contienen gradientes de densidad.

Las ventajas de GGA van desde la facilidad en la cual un funcional puede ser implementado por medio de un código computacional y el bajo costo computacional en el cálculo del gradiente de la densidad.

Cálculos recientes que implementaron la GGA sugieren que sin embargo no existe un funcional que produzca una mejora sobre la LDA. Los cálculos sobre la energía total, energía de ionización de los átomos, energías de enlace y las frecuencias vibracionales de las moléculas se encuentran con una mejoría en comparación con LDA.

Capítulo 2

Geometría y estabilidad

La geometría molecular se define como la distribución espacial que tienen los átomos de una molécula. Para determinar de forma única y específica la estructura es necesario considerar los parámetros como longitud y ángulos de los enlaces.

La geometría molecular de la estructura toroidal está formada por 120 coordenadas de átomos de carbono, figura 2.1. En la parte externa de la estructura encontramos 10 anillos pentagonales y 20 anillos hexagonales interconectados, este resultado concuerda con la estructura reportada por Lusk-Ham [Lusk-Ham, 2007, [37]].

La parte interna de la molécula está formada por 10 anillos heptagonales. Aquí encontramos la mayor distorsión en los enlaces debido a la curvatura a lo largo del radio interno. Esta distorsión también es reportada por Greer [Greer, 1994, [12]].

Además de lo descrito anteriormente, hay 20 anillos hexagonales extra, 10 arriba y 10 abajo del ecuador. La forma de la estructura obedece a una secuencia en los

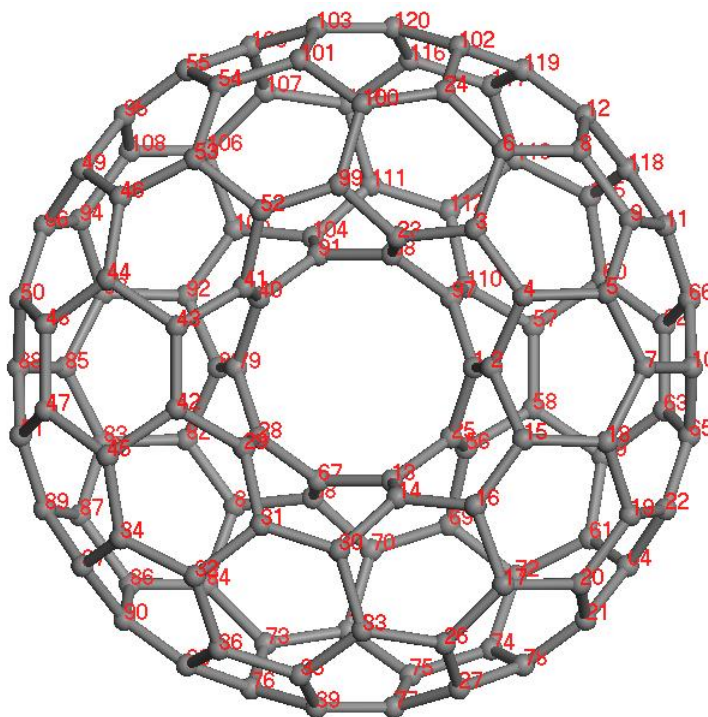


Figura 2.1: Estructura del nanotoro de C_{120}

anillos; por cada anillo pentagonal le preceden dos anillos hexagonales, figura 2.2, resultando de lo anterior una curvatura gaussiana positiva. En el cuadro 2.1 se especifican las coordenadas de los átomos.

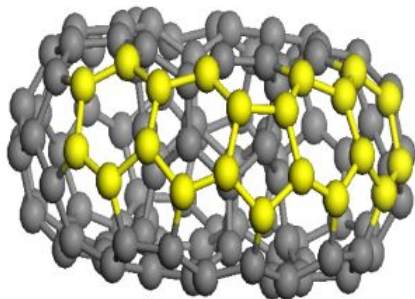


Figura 2.2: Anillos pentagonales seguidos de anillos hexagonales, parte externa del nanotoro de C_{120}

2 Geometría y estabilidad

átomo	x	y	z	átomo	x	y	z	átomo	x	y	z
C_1	2.015109	-0.000068	0.367524	C_{41}	-1.90974 2	1.395265	1.688740	C_{81}	-2.0631 63	-2.348889	-2.273890
C_2	2.352820	-0.000127	1.691282	C_{42}	-3.03987 9	-0.684059	2.276360	C_{82}	-2.8600 10	-1.237569	-2.2719
C_3	2.063300	2.348926	2.273266	C_{43}	-3.04015 1	0.684986	2.276092	C_{83}	-4.2847 74	-1.277045	-2.107156
C_4	2.859804	1.237215	2.272070	C_{44}	-4.21909 9	1.488854	2.109073	C_{84}	-2.5450 72	-3.691462	-2.111636
C_5	4.284669	1.276734	2.108069	C_{45}	-4.21921 7	-1.487568	2.110216	C_{85}	-4.9198 56	0.000268	-1.749034
C_6	2.545105	3.691679	2.112365	C_{46}	-3.98399 2	2.896558	1.750600	C_{86}	-3.8379 02	-3.686739	-1.543466
C_7	4.919964	-0.000424	1.749524	C_{47}	-5.26404 7	-0.725578	1.541801	C_{87}	-4.6875 14	-2.508512	-1.544365
C_8	3.837717	3.686764	1.543884	C_{48}	-5.26424 2	0.726726	1.541610	C_{88}	-5.7261 51	0.000282	-0.601907
C_9	4.686911	2.508289	1.545006	C_{49}	-4.63488 0	3.368507	0.601407	C_{89}	-5.3130 36	-2.406532	-0.240547
C_{10}	5.726330	-0.000385	0.60239	C_{50}	-5.71417 7	1.177280	0.238242	C_{90}	-3.9322 02	-4.311774	-0.237900
C_{11}	5.312838	2.406544	0.241397	C_{51}	-5.71417 7	-1.176480	0.238601	C_{91}	-0.62719 4	1.944368	-0.365899
C_{12}	3.932402	4.311926	0.238362	C_{52}	-1.58980 1	2.691578	2.274504	C_{92}	-2.85972 5	1.237536	-2.272211
C_{13}	0.627421	-1.945362	0.365211	C_{53}	-2.72301 4	3.559463	2.111653	C_{93}	-4.28448 0	1.277313	-2.107626
C_{14}	0.732198	-2.264283	1.685924	C_{54}	-2.31944 8	4.789292	1.544659	C_{94}	-4.68676 4	2.508862	-1.544765
C_{15}	2.85977 2	-1.237787	2.271275	C_{55}	-2.88272 4	5.071635	0.240887	C_{95}	-3.93143 8	4.312317	-0.238933
C_{16}	2.06310 5	-2.349314	2.273251	C_{56}	1.90971 3	-1.395096	-1.689156	C_{96}	-5.31293 6	2.407194	-0.241231
C_{17}	2.54481 1	-3.692092	2.112490	C_{57}	3.03956 5	0.683857	-2.276582	C_{97}	1.63591 1	1.197330	-0.365414
C_{18}	4.28457 0	-1.277663	2.107355	C_{58}	3.03985 2	-0.685020	-2.277439	C_{98}	0.62705 5	1.945277	0.365790
C_{19}	4.68715 4	-2.509182	1.544502	C_{59}	4.21892 6	-1.488550	-2.109652	C_{98}	-0.29009 2	3.118919	2.277132
C_{20}	3.83733 0	-3.687208	1.543667	C_{60}	4.21873 0	1.487366	-2.109246	C_{100}	0.1130 11	4.488236	2.115415
C_{21}	3.93207 4	-4.312638	0.238293	C_{61}	3.98386 2	-2.896281	-1.751213	C_{101}	-0.9381 00	5.241382	1.545424
C_{22}	5.31266 7	-2.407054	0.240736	C_{62}	5.26406 9	0.725800	-1.541418	C_{102}	1.7714 67	5.451605	0.601909
C_{23}	0.73212 7	2.264112	1.686485	C_{63}	5.26388 8	-0.726437	-1.541753	C_{103}	-0.6465 84	5.798278	0.240211
C_{24}	1.52569 2	4.693062	1.756330	C_{64}	4.63474 5	-3.368321	-0.602073	C_{104}	-0.7319 89	2.263888	-1.686549
C_{25}	1.63662 6	-1.197582	-0.365756	C_{65}	5.71370 0	-1.176971	-0.238351	C_{105}	-2.0628 42	2.348906	-2.274190
C_{26}	1.52478 8	-4.692689	1.756167	C_{66}	5.71358 4	1.176457	-0.237908	C_{106}	-2.5442 28	3.691733	-2.112642
C_{27}	1.77069 7	-5.451932	0.602308	C_{67}	-0.6269 13	-1.943662	-0.366347	C_{107}	-1.5245 02	4.692550	-1.756055
C_{28}	-1.63565 9	-1.196753	0.365510	C_{68}	-0.7320 40	-2.263099	-1.686935	C_{108}	-3.8369 55	3.686933	-1.544316
C_{29}	-1.90952 4	-1.394406	1.688657	C_{69}	1.5901 00	-2.691369	-2.275431	C_{109}	-1.7704 02	5.452155	-0.602401
C_{30}	-0.29050 9	-3.118221	2.276966	C_{70}	0.2902 35	-3.118407	-2.277039	C_{110}	1.9090 73	1.394104	-1.688915
C_{31}	-1.59012 0	-2.690721	2.274607	C_{71}	-0.1127 92	-4.487679	-2.114803	C_{111}	0.2906 40	3.118329	-2.277288
C_{32}	-2.72335 5	-3.558686	2.112154	C_{72}	2.7230 59	-3.559607	-2.112090	C_{112}	1.5902 21	2.690535	-2.275266
C_{33}	0.11221 6	-4.487668	2.115345	C_{73}	-1.5253 13	-4.692223	-1.755161	C_{113}	2.7234 61	3.558323	-2.111677
C_{34}	-3.98402 1	-2.895186	1.75152	C_{74}	2.3195 96	-4.789453	-1.544995	C_{114}	-0.1119 19	4.487776	-2.115276
C_{35}	-0.93901 2	-5.241373	1.546289	C_{75}	0.9381 73	-5.241327	-1.545214	C_{115}	3.9841 15	2.895032	-1.750590
C_{36}	-2.32023 3	-4.788867	1.545552	C_{76}	-1.7713 49	-5.451874	-0.601600	C_{116}	0.9392 35	5.241158	-1.545668
C_{37}	-4.63478 4	-3.367358	0.602411	C_{77}	0.6468 46	-5.798501	-0.240057	C_{117}	2.3203 97	4.788564	-1.545234
C_{38}	-2.88348 9	-5.071133	0.241783	C_{78}	2.8829 07	-5.071508	-0.241193	C_{118}	4.6352 38	3.367638	-0.601834
C_{39}	-0.64759 1	-5.798192	0.240994	C_{79}	-2.0194 19	0.000049	-0.366467	C_{119}	2.8836 56	5.071081	-0.241528
C_{40}	-1.63531 9	1.196525	0.365834	C_{80}	-2.3532 77	-0.000021	-1.691198	C_{120}	0.6478 93	5.798645	-0.240638

Cuadro 2.1: Coordenadas de los átomos de carbono que conforman los anillos pentagonales, hexagonales y heptagonales

Dada la geometría de la estructura, se realiza el proceso de optimización con la finalidad de encontrar una estructura energéticamente estable. En las figuras 2.3, 2.4, 2.5, se observa la variación de la magnitud en los enlaces en cada uno de los anillos, esta variación en las longitudes pone en evidencia que se tiene una estructura optimizada. Las longitudes $C - C$ del nanotoro de C_{120} se especifican en el cuadro 2.2.

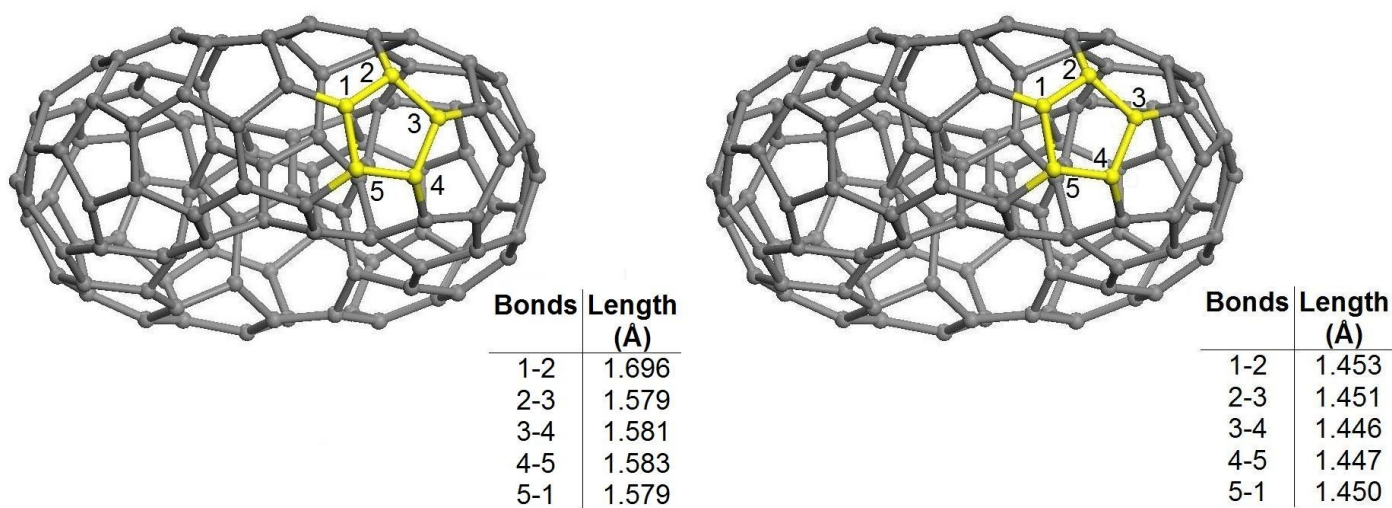


Figura 2.3: Longitud de los enlaces en el anillo pentagonal

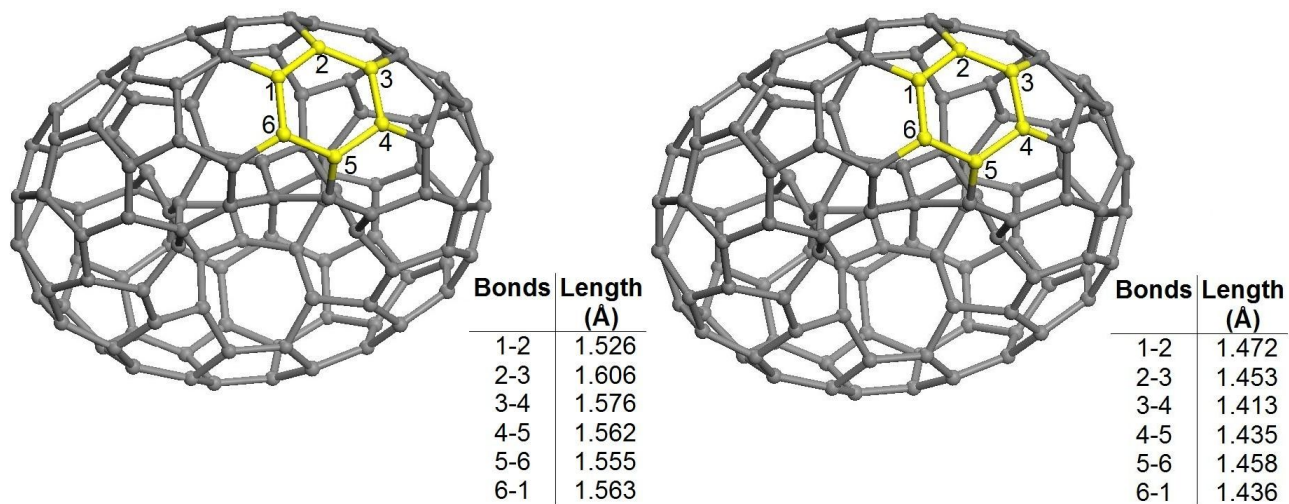


Figura 2.4: Longitud de los enlaces en el anillo hexagonal

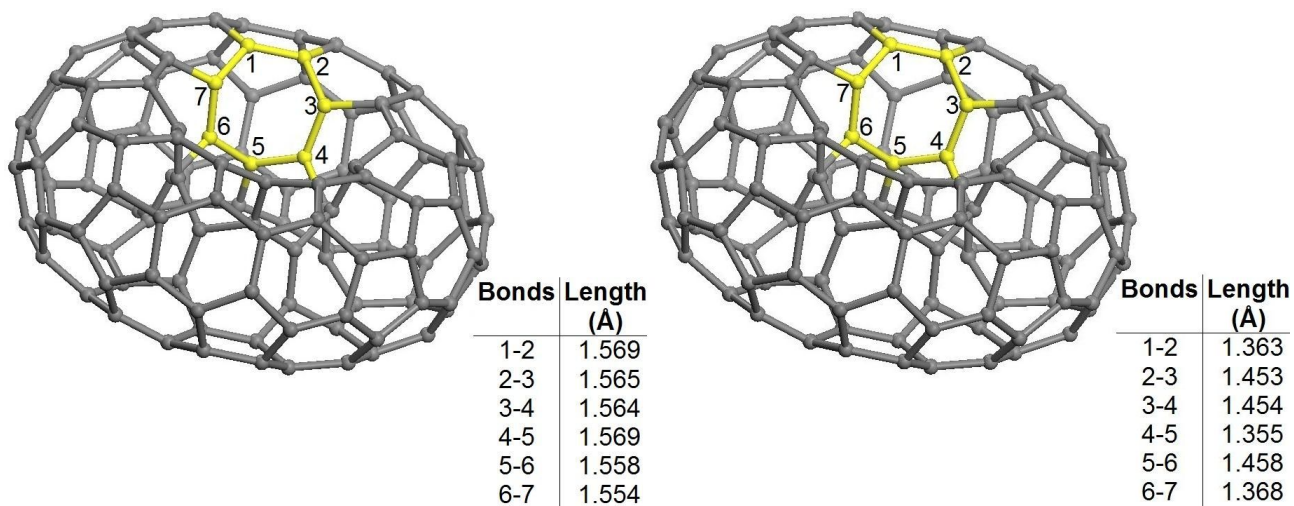


Figura 2.5: Longitud de los enlaces en el anillo heptagonal

2 Geometría y estabilidad

bond	length(Å)	bond	length(Å)	bond	length(Å)	bond	length(Å)
C1 – C2	1.36	C26 – C33	1.47	C52 – C99	1.37	C87 – C89	1.44
C1 – C97	1.45	C27 – C77	1.44	C53 – C54	1.41	C91 – C98	1.45
C1 – C25	1.45	C27 – C78	1.44	C54 – C55	1.44	C91 – C104	1.36
C2 – C4	1.45	C28 – C29	1.36	C54 – C101	1.45	C92 – C93	1.43
C2 – C15	1.45	C28 – C67	1.45	C55 – C95	1.38	C92 – C105	1.37
C3 – C2	1.37	C28 – C79	1.45	C55 – C109	1.44	C93 – C94	1.41
C3 – C6	1.43	C29 – C31	1.45	C56 – C58	1.46	C94 – C96	1.44
C3 – C23	1.45	C29 – C42	1.46	C56 – C69	1.45	C94 – C108	1.45
C4 – C5	1.43	C30 – C31	1.37	C57 – C58	1.37	C95 – C108	1.44
C5 – C7	1.46	C30 – C33	1.43	C57 – C60	1.43	C97 – C98	1.45
C5 – C9	1.41	C31 – C32	1.43	C57 – C110	1.46	C97 – C110	1.36
C6 – C8	1.41	C32 – C34	1.47	C58 – C59	1.43	C99 – C100	1.43
C6 – C24	1.46	C32 – C36	1.41	C59 – C61	1.47	C100 – C101	1.41
C7 – C10	1.4	C33 – C35	1.41	C59 – C63	1.41	C101 – C103	1.44
C7 – C18	1.46	C34 – C37	1.40	C60 – C62	1.41	C102 – C119	1.44
C8 – C9	1.44	C34 – C45	1.47	C60 – C115	1.47	C102 – C120	1.44
C8 – C12	1.44	C35 – C36	1.45	C61 – C64	1.4	C103 – C109	1.44
C9 – C11	1.44	C35 – C39	1.44	C61 – C72	1.47	C103 – C120	1.38
C10 – C65	1.44	C36 – C38	1.44	C62 – C63	1.45	C104 – C105	1.45
C10 – C66	1.44	C37 – C89	1.44	C62 – C66	1.44	C104 – C111	1.45
C11 – C66	1.38	C37 – C90	1.44	C63 – C65	1.44	C105 – C106	1.43
C11 – C118	1.44	C38 – C76	1.44	C67 – C68	1.36	C106 – C107	1.47
C12 – C118	1.44	C38 – C90	1.38	C68 – C70	1.45	C106 – C108	1.41
C12 – C119	1.38	C39 – C76	1.44	C68 – C81	1.45	C107 – C109	1.4
C13 – C14	1.36	C39 – C77	1.38	C69 – C70	1.38	C107 – C114	1.48
C13 – C25	1.45	C40 – C41	1.36	C69 – C72	1.43	C110 – C112	1.45
C13 – C67	1.45	C40 – C79	1.45	C70 – C71	1.43	C111 – C112	1.37
C14 – C16	1.45	C40 – C91	1.45	C71 – C73	1.47	C111 – C114	1.43
C14 – C30	1.45	C41 – C43	1.46	C71 – C75	1.41	C112 – C113	1.43
C15 – C16	1.37	C41 – C52	1.45	C72 – C74	1.41	C113 – C115	1.47
C15 – C18	1.43	C42 – C43	1.37	C73 – C76	1.4	C113 – C117	1.41
C16 – C17	1.43	C42 – C45	1.44	C73 – C84	1.47	C114 – C116	1.42
C17 – C20	1.41	C43 – C44	1.44	C74 – C75	1.45	C115 – C118	1.41
C17 – C26	1.47	C44 – C46	1.47	C74 – C78	1.44	C116 – C117	1.45
C18 – C19	1.41	C44 – C48	1.41	C75 – C77	1.44	C116 – C120	1.44
C19 – C20	1.45	C45 – C47	1.41	C79 – C80	1.36	C117 – C119	1.44
C19 – C22	1.44	C46 – C49	1.4	C80 – C82	1.45		
C20 – C21	1.44	C46 – C53	1.47	C80 – C92	1.45		
C21 – C64	1.44	C47 – C48	1.45	C81 – C82	1.37		
C21 – C78	1.38	C47 – C51	1.44	C81 – C8	1.43		
C22 – C64	1.44	C48 – C50	1.44	C82 – C83	1.43		
C22 – C65	1.38	C49 – C95	1.44	C83 – C85	1.47		
C23 – C98	1.36	C49 – C96	1.44	C83 – C87	1.41		
C23 – C99	1.45	C50 – C88	1.44	C84 – C86	1.41		
C24 – C100	1.47	C50 – C96	1.38	C85 – C88	1.4		
C24 – C102	1.4	C51 – C88	1.44	C85 – C93	1.47		
C25 – C56	1.36	C51 – C89	1.38	C86 – C87	1.45		
C26 – C27	1.4	C52 – C53	1.43	C86 – C90	1.44		

Cuadro 2.2: Longitud de los enlaces entre los átomos

Otra característica sobresaliente en el nanotoro de C_{120} son los enlaces dobles $C = C$ en los que participan dos pares de electrones. La unión de estos dos átomos da una hibridación trigonal o sp^2 . La superposición de los orbitales sp^2 con el orbital p produce un enlace π .

La molécula en su estado basal tiene un diámetro interno de 4.151 \AA y un diámetro externo de 11.677 \AA .

La energía cohesiva obtenida después del proceso de optimización es -8.3725 eV , este resultado concuerda con los cálculos DFT reportados por Lusk-Ham [Lusk-Ham, 2007, [37]].

Capítulo 3

Electroquímica, reactividad y selectividad

Entre todas las propiedades físico químicas del nanotoro de C_{120} la reactividad y selectividad juegan un papel importante. La información de la reactividad local y global de la estructura permitirá predecir la habilidad de esta nanoestructura a experimentar reacciones de adición. Un análisis de estos valores puede usarse para entender la relación entre los conceptos de estructura, estabilidad y electroquímica asociados a la molécula. Además, con la comprensión de los mecanismos químicos de reacción entre el nanotoro de C_{120} y otras moléculas, posibilitará visualizar sus aplicaciones tecnológicamente potenciales.

Dentro del contexto de DFT, se han hecho propuestas rigurosamente teóricas para los índices de reactividad local y global. La mejor interpretación a estos índices es por medio de los principios de estructura electrónica asociados tales como el principio electronegatividad método de igualdad (EEM), el principio de Suavidad-Dureza Base-ácido (Hard-Soft Acid-Base, HSAB)[Lusk-Ham, 2007, [37]], el principio de dureza máxima (MHP)[Lusk-Ham, 2007, [37]], el principio de polarizabilidad mínima (MPP) [Lusk-Ham, 2007, [37]], y el de felicidad

generalizada [Lusk-Ham, 2007, [37]].

En la teoría de orbitales de frontera de Fukui, las funciones de Fukui miden que tan sensible es el potencial químico de una molécula ante una perturbación externa en un punto particular. Por ejemplo, la reactividad química a través de ataques nucleofílicos y electrofílicos es interpretada en términos de los orbitales moleculares ocupados y no ocupados HOMO-LUMO respectivamente.

Para un ataque electrofílico, la reacción se llevará a cabo donde la densidad electrónica del orbital ocupado es la de más alta energía. Para una reacción nucleofílica, la reacción se realizará donde la densidad electrónica del orbital no ocupado es la de energía más baja.

Las funciones de Fukui han sido calculadas para un grupo grande de moléculas y se ha detectado que sus valores siempre han sido positivos, aunque también se ha dado la ocurrencia de funciones de Fukui con valores negativos y que ha sido demostrada su existencia por medio de la electronegatividad.

3.1. Orbitales moleculares, afinidad electrónica y potencial de ionización, indicadores globales

La reactividad química de una molécula se puede explicar a través de funciones de respuesta, ecuación 3.1 que describen la forma en la cual la estructura electrónica del estado de referencia, que corresponde a considerar la molécula como un sistema aislado, será afectado por la presencia de otra molécula.

En la etapa inicial de interacción entre la nanoestructura y alguna otra molécula, se pueden observar básicamente dos efectos:

- La presencia de otra molécula cambia el potencial externo generado por lo electrones del nanotoro de C_{120} , de esta manera éstos están sujetos no sólo al potencial externo debido a sus núcleos, sino también al potencial externo debido a los núcleos y electrones de la molécula interactuante.
- El otro efecto se observa en posibles transferencias de electrones entre la nanoestructura y la molécula que puede llevar a un cambio en el número total de electrones en la estructura toroidal con respecto a su valor cuando ésta era considerada como una molécula aislada.

Así, la descripción de la reactividad química inherente a una molécula de cualquier especie, a través de funciones de respuesta, se puede calcular en términos de la derivada de la energía total con respecto al número de electrones, con respecto al potencial externo, o con respecto a ambos. En este caso la teoría DFT da una fórmula apropiada para el cálculo del potencial químico μ , por medio de la ecuación 3.1 y la dureza química η en la ecuación 3.2.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu} = -\chi \quad (3.1)$$

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 N} \right)_{\nu} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\nu} \quad (3.2)$$

donde $-\chi$ corresponde al inverso negativo de la electronegatividad.

En términos de las energías de los orbitales moleculares, las ecuaciones 3.1 y 3.2 se reescriben como 3.3 y 3.4

$$\mu = \frac{\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO}}{2} \quad (3.3)$$

$$\eta = \frac{\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}}{2} \quad (3.4)$$

y el índice de electrofilicidad dado por 3.5

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}. \quad (3.5)$$

Se calcularon los índices de reactividad global como afinidad electrónica (EA), potencial de ionización (IP), potencial químico (μ), dureza química (η) e índice de electrofilicidad (ω) para el nanotoro de C_{120} y de otros isómeros, los valores se presentan en el cuadro 3.1. Se observa que el valor del potencial químico para la estructura toroidal es de -4.52 eV mientras que para el resto de las moléculas presentadas va desde -5.25 eV a -5.15 eV , se infiere que el nanotoro es la molécula que menos tenderá a hacer una transferencia de electrones en una reacción, corroborándose con el valor obtenido por η que nos indica que el nanotoro de C_{120} es la estructura más estable con un valor de 0.87 eV , entre todas las especies de fullerenos seleccionados.

	<i>EA</i>	<i>IP</i>	μ	η	ω
C_{60}	2.7	7.8	-5.25	2.55	5.404
C_{70}	2.8	7.3	-5.05	2.25	5.667
C_{76} (D_2 isómeros)	3.2	6.7	-4.95	1.75	7.001
C_{78} (C_{2v} isómeros)	3.4	6.8	-5.1	1.7	7.650
C_{82} (C_2 isómeros)	3.5	6.6	-5.05	1.55	8.227
C_{84} (D_2 isómeros)	3.5	7	-5.25	1.75	7.875
C_{84} (D_{2d} isómeros)	3.3	7	-5.15	1.85	7.168
C_{120}	3.6	5.1	-4.52	0.87	11.700

Cuadro 3.1: Indicadores globales del nanotoro de C_{120} y fullerenos seleccionados

Si el análisis se hace considerando el potencial de ionización (IP) y la afinidad electrónica (EA), se concluye que el nanotoro tiene el valor de energía más bajo requerido para arrancar un electrón del sistema. Una interpretación análoga se da para la afinidad electrónica.

La figura del orbital molecular no ocupado más bajo, LUMO, se muestra en la figura 3.1. La distribución del orbital molecular LUMO sobre la estructura muestra un potencial mejorado para acomodar los electrones en exceso que se encuentran alrededor de la zona exterior de la molécula. La forma, el tamaño y la energía calculada de este orbital molecular indica que el nanotoro de C_{120} es una estructura altamente reactiva, la cual recibe electrones principalmente en la zona externa.

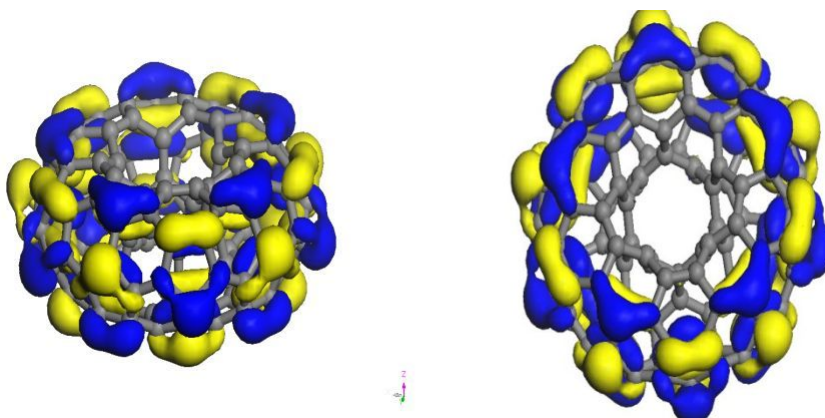


Figura 3.1: Orbital molecular LUMO

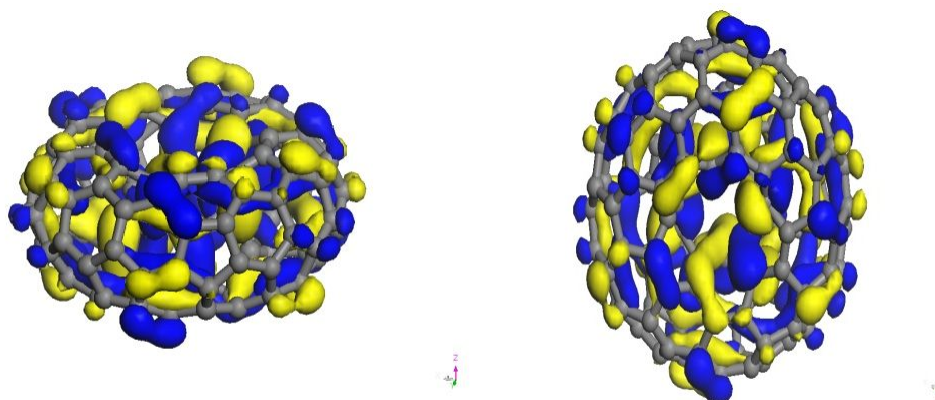


Figura 3.2: Orbital molecular HOMO

El orbital molecular HOMO, se muestra en la figura 3.2. En la zona interna de la molécula el orbital HOMO presenta muchos nodos, lo que significa, que la estructura tienen pocas posibilidades de enlace, predominando el carácter de antienlace. Esta zona o región del nanotoro presenta mayor estabilidad o es menos reactiva que el resto de la molécula.

3.2. Índices de Fukui, indicadores locales

Los índices de reactividad local son indispensables para localizar los sitios en los cuales la estructura es más activa. Estos índices se miden por medio de las funciones de Fukui, que representan la sensibilidad del potencial químico debido a perturbaciones externas, ver ecuaciones 3.6, 3.7 y el promedio aritmético en la ecuación 3.8

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_\nu^- = \rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_\nu^+ = \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

$$f^0(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_\nu^0 = \frac{1}{2} (f^-(\mathbf{r}) + f^+(\mathbf{r})) = \frac{1}{2} (\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r})) \quad (3.8)$$

donde $\rho_{N_0-1}(\mathbf{r})$, $\rho_{N_0}(\mathbf{r})$ y $\rho_{N_0+1}(\mathbf{r})$ son las densidades electrónicas de los sistemas electrónicos $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ calculados para el potencial externo del estado base del sistema electrónico N_0 .

Los valores de las funciones de Fukui nucleofílicas se obtuvieron tomando un número activo de electrones de 720. El rango de los valores va desde -0.006 a 0.018. En el cuadro 3.2 se resumen los sitios de máxima reactividad nucleofílica por lo que son zonas que aceptan electrones.

átomo	X	Y	z	f^+	f^-	f^0	$\Delta f = f^+ - f^-$
7	4.952529	-0.000314	1.758474	0.011	0.007	0.009	0.004
8	3.856077	3.703509	1.547811	0.014	0.01	0.012	0.004
10	5.757712	-0.000426	0.604297	0.018	0.01	0.014	0.008
18	4.312944	-1.284595	2.113453	0.011	0.01	0.01	0.001
20	3.855473	-3.703978	1.548195	0.014	0.01	0.012	0.004
26	1.530098	-4.70978	1.752795	0.013	0.005	0.009	0.008
27	1.779859	-5.480703	0.60161	0.017	0.011	0.014	0.006
34	-4.003991	-2.913033	1.756063	0.011	0.006	0.009	0.005
35	-0.942604	-5.264475	1.545498	0.013	0.011	0.012	0.002
36	-2.329956	-4.812917	1.546101	0.013	0.012	0.013	0.001
37	-4.658928	-3.386972	0.601011	0.016	0.011	0.014	0.005
47	-5.286791	-0.729024	1.54011	0.013	0.01	0.011	0.003
48	-5.286681	0.729952	1.540055	0.012	0.01	0.011	0.002
49	-4.658384	3.387719	0.600723	0.017	0.01	0.014	0.007
61	4.004901	-2.913791	-1.755794	0.011	0.006	0.009	0.005
62	5.288174	0.729004	-1.540142	0.012	0.011	0.011	0.001
63	5.288028	-0.72997	-1.540036	0.013	0.01	0.011	0.003
64	4.659744	-3.387733	-0.600689	0.017	0.011	0.014	0.006
72	2.735338	-3.578036	-2.114511	0.012	0.008	0.01	0.004
73	-1.529471	-4.709685	-1.752377	0.011	0.007	0.009	0.004
74	2.330569	-4.813353	-1.545657	0.013	0.012	0.013	0.001
75	0.943155	-5.26471	-1.545032	0.012	0.011	0.012	0.001
76	-1.779344	-5.480478	-0.601133	0.017	0.011	0.014	0.006
85	-4.951172	0.000296	-1.758472	0.011	0.007	0.009	0.004
86	-3.85469	-3.703511	-1.547847	0.014	0.01	0.012	0.004
88	-5.756345	0.000405	-0.604291	0.018	0.01	0.014	0.008
101	-0.941771	5.264674	1.545015	0.013	0.011	0.012	0.002
102	1.78073	5.48048	0.601112	0.016	0.012	0.014	0.004
106	-2.553087	3.707486	-2.112851	0.011	0.008	0.01	0.003
107	-1.528754	4.709782	-1.752791	0.012	0.006	0.009	0.006
108	-3.854116	3.703964	-1.548158	0.013	0.01	0.012	0.003
109	-1.778496	5.480681	-0.601589	0.017	0.011	0.014	0.006
116	0.94396	5.264418	-1.545487	0.013	0.01	0.012	0.003
118	4.660283	3.386937	-0.601045	0.017	0.01	0.014	0.007

Cuadro 3.2: Sitios de máxima reactividad nucleofílica para el nanotoro de C_{120}

Las zonas locales con reactividad nucleofílica en el nanotoro se encuentran en el radio externo, en los átomos C_{10} y C_{88} y sus alrededores. La presencia de

sitios activos promueven la formación de islas de átomos en su superficie. Esto podría indicar la formación de nuevas partículas o nanoclusters en la superficie externa de la molécula.

Con base en los cuadros 3.2 y 3.3, el nanotoro de C_{120} presenta más zonas de ataque nucleofílico que zonas de ataque electrofílico. Además los sitios de ataque radical son inactivos, dado que para todos los átomos f^+ o f^- son más grandes que f^0 , ver cuadro 3.4.

átomo	X	Y	z	f^+	f^-	f^0	$\Delta f = f^+ - f^-$
9	4.711189	2.522893	1.547168	0.012	0.013	0.012	-0.001
13	0.628747	-1.928308	0.369365	-0.003	0.014	0.006	-0.017
22	5.338739	-2.421722	0.242534	0.01	0.011	0.011	-0.001
33	0.111236	-4.502081	2.111231	0.007	0.011	0.009	-0.004
41	-1.928502	1.40577	1.698314	-0.001	0.002	0	-0.003
44	-4.242462	1.499077	2.1134	0.009	0.011	0.01	-0.002
45	-4.242685	-1.498263	2.113506	0.01	0.011	0.01	-0.001
50	-5.740991	1.183088	0.238166	0.01	0.012	0.011	-0.002
51	-5.741197	-1.182206	0.23827	0.009	0.012	0.011	-0.003
60	4.244078	1.498245	-2.113565	0.008	0.012	0.01	-0.004
65	5.742369	-1.183108	-0.238155	0.009	0.012	0.011	-0.003
66	5.742539	1.182175	-0.238283	0.01	0.012	0.011	-0.002
67	-0.627643	-1.928158	-0.369197	-0.002	0.012	0.005	-0.014
69	1.599758	-2.705675	-2.283361	0.002	0.011	0.007	-0.009
89	-5.337767	-2.420926	-0.242298	0.01	0.011	0.011	-0.001
91	-0.627402	1.928479	-0.369307	-0.006	0.017	0.006	-0.023
92	-2.880227	1.244125	-2.276245	0.002	0.009	0.006	-0.007
94	-4.70941	2.523482	-1.547413	0.012	0.013	0.013	-0.001
98	0.629025	1.928356	0.369142	-0.004	0.014	0.005	-0.018

Cuadro 3.3: Sitios de máxima reactividad electrofílica para el nanotoro de C_{120}

átomo	X	Y	z	f^+	f^-	f^0	$\Delta f = f^+ - f^-$
1	2.037425	-0.000193	0.360881	-0.002	-0.004	-0.003	0.002
2	2.383207	-0.000114	1.685847	-0.001	-0.002	-0.001	0.001
13	0.628747	-1.928308	0.369365	-0.003	0.014	0.006	-0.017
14	0.738124	-2.269738	1.691196	-0.001	0.005	0.002	-0.006
23	0.738473	2.269687	1.690988	-0.002	0.005	0.001	-0.007
25	1.648158	-1.195953	-0.374567	-0.001	0.003	0.001	-0.004
28	-1.646933	-1.195578	0.374696	-0.001	0	-0.001	-0.001
29	-1.928692	-1.405322	1.698428	-0.001	0.001	0	-0.002
40	-1.646509	1.195746	0.374671	0.003	-0.002	0.001	0.005
41	-1.928502	1.40577	1.698314	-0.001	0.002	0	-0.003
67	-0.627643	-1.928158	-0.369197	-0.002	0.012	0.005	-0.014
68	-0.7371	-2.269689	-1.690993	-0.002	0.005	0.002	-0.007
79	-2.036137	0.000135	-0.360859	-0.005	-0.002	-0.003	-0.003
80	-2.381843	0.000105	-1.68585	0	-0.003	-0.001	0.003
91	-0.627402	1.928479	-0.369307	-0.006	0.017	0.006	-0.023
97	1.648036	1.19542	-0.374772	0.001	-0.002	-0.001	0.003
98	0.629025	1.928356	0.369142	-0.004	0.014	0.005	-0.018
104	-0.736749	2.269621	-1.691214	-0.001	0.005	0.002	-0.006

Cuadro 3.4: Sitios de átomos con valores de Fukui negativos

En el cuadro 3.4 se muestran los átomos con índices de Fukui negativos (f^+ y f^-). Es importante notar que los cuadros 2.2 y 3.4, muestran que esta situación y el área donde las funciones de Fukui son negativas se encuentran en distancias interatómicas pequeñas. Los enlaces formados con átomos localizados en funciones de Fukui negativos, tienen longitud de enlace más pequeño, 1.36 Å, estos enlaces son: $C1 - C2$, $C13 - C14$, $C23 - C98$, $C25 - C56$, $C28 - C29$, $C40 - C41$, $C67 - C68$, $C79 - C80$, $C91 - C104$ y $C97 - C110$. Además es interesante notar que estos enlaces son localizados en zonas donde existe mucha distorsión geométrica. Estos resultados concuerdan con estudios reportados por Bultinck [Bultinck y otros. 1985, [28]], para un conjunto de moléculas grande, donde se encontró el método de igualdad de electronegatividad.

Capítulo 4

Análisis vibracional y propiedades termodinámicas

4.1. Modos normales de vibración

Cada uno de los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la composición de los modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y la misma frecuencia normal. Una de tantas razones que indican que los modos normales de vibración son importantes es porque las frecuencias de la luz absorbida a consecuencia de los movimientos vibratorios de los átomos en las moléculas son aquellas que poseen las mismas frecuencias que los modos normales de vibración.

Se calcularon los modos normales de vibración del nanotoro de C_{120} , como es una estructura no lineal, la fórmula para determinar el número de modos vibracionales es $3n - 6$, donde n es el número de átomos, en este caso tenemos 354 modos normales de vibración. Debido a la alta simetría de la molécula y a la degeneración de los modos, la regla de selección reduce el número a sólo

cierta cantidad de ellos.

4.2. Espectro infrarrojo

La interacción entre la radiación infrarroja y los estados vibracionales de una molécula se dará, sí el vector eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar molecular. Se dice que una vibración es infrarroja activa si el momento dipolar molecular puede ser modulado por la vibración normal, ecuación 4.1,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0, \quad (4.1)$$

donde μ es el momento dipolar molecular y q representa la coordenada normal que describe el movimiento de los átomos durante una vibración normal.

Si se cumple la ecuación 4.1 (lo cual depende de la simetría de la molécula) entonces se tiene una vibración permitida o activa en el espectro infrarrojo, por el contrario se tiene una vibración prohibida o inactiva.

En el caso de la estructura toroidal de carbono con 120 átomos, el espectro infrarrojo se muestra en la figura 4.1 y las frecuencias vibracionales obtenidas se enlistan en el cuadro 4.1

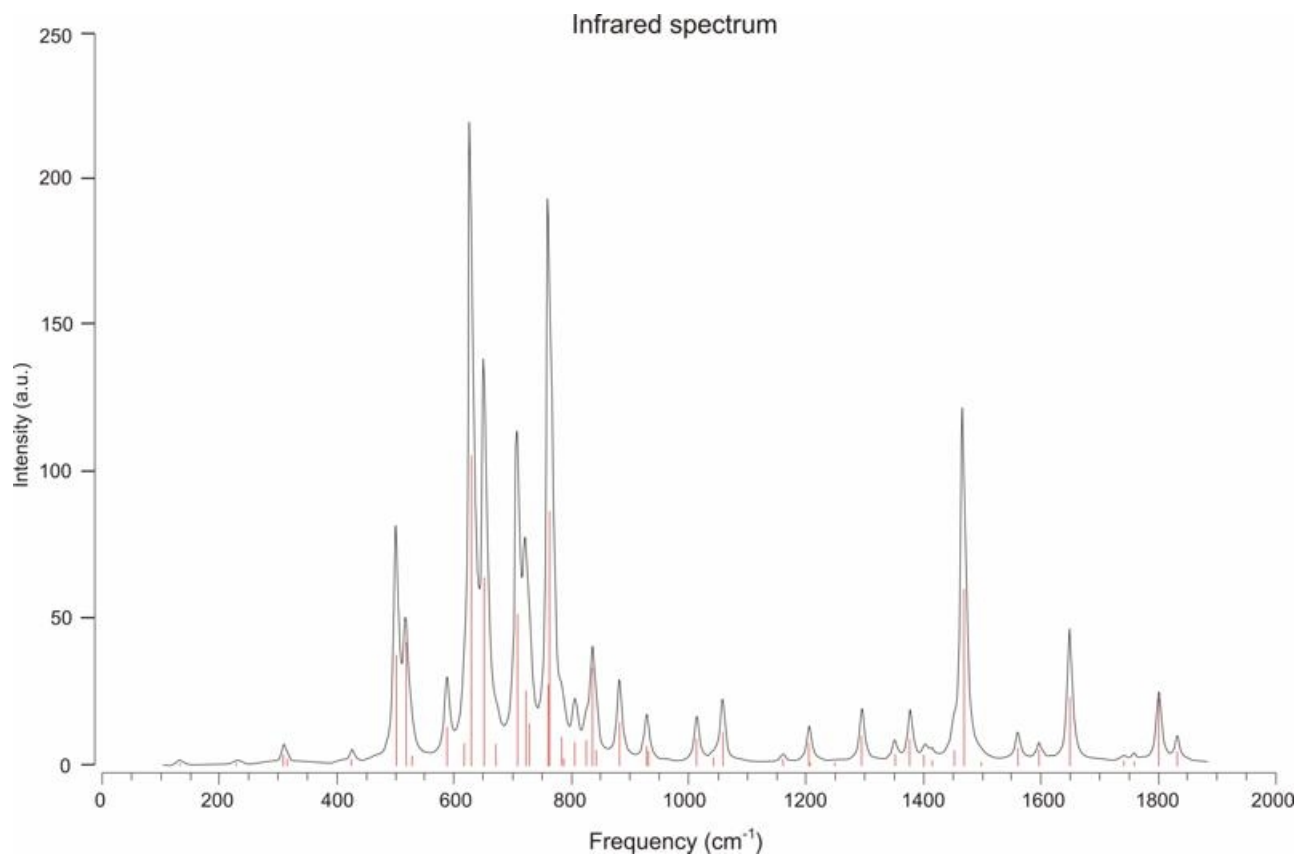


Figura 4.1: Espectro IR

Simetría	Frecuencia de los modos normales cm^{-1}
A_{2u}	137.5, 225, 425, 500, 587.5, 712.5, 925, 1375, 1475, 1562.5, 1837.5
E_{1u}	312.5, 525, 637.5, 650, 737.5, 762.5, 800, 837.5, 887.5, 1012.5, 1062.5 1162.5, 1200, 1212.5, 1300, 1350, 1412, 1600, 1650, 1737.5, 1762.5, 1800

Cuadro 4.1: Modo vibracional fundamental IR del nanotoro de C_{120}

Se analizaron algunas de las frecuencias en el modo vibracional IR y se compararon con resultados ya publicados con lo cual se deduce lo siguiente: los modos IR con valores 525, 587.5, 1200 y 1475 cm^{-1} en el nanotoro son cercanos a los

del fullereno C_{60} . El primero de éstos corresponde a la deformación de los enlaces conectados entre dos anillos hexagonales. El modo 1200 cm^{-1} concuerda con una distorsión en un anillo pentagonal y el de 1475 cm^{-1} se asocia a la deformación de los enlaces entre los anillos pentagonales y hexagonales.

Los modos con frecuencias 500 , 800 y 1412 cm^{-1} se asocian con lo reportado por [Dunlap, 1994, [10]] para el isómero en forma de cacahuete. La característica principal de estos modos es que se encuentran en anillos de carbon con forma heptagonal en la región interna del nanotoro. Finalmente, los modos con valores 887.5 y 1600 cm^{-1} son similares con lo reportado para nanotubos de carbono de pared simple.

4.3. Espectro Raman

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desea determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman, y $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. La figura 4.2 esquematiza el proceso energético en el que cada estado de energía es representado por una línea horizontal.

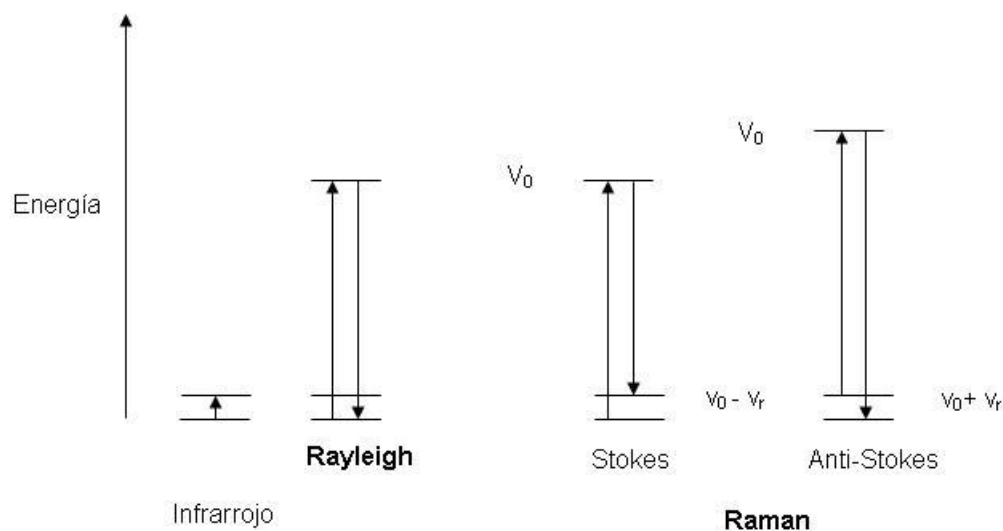


Figura 4.2: Diagrama energético

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ y h la constante de Planck es mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados, esta dispersión puede ser interpretada por el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

De lo anterior pueden desprenderse los siguientes casos:

- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.
- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos posibilidades:
 - si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;
 - si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se

produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizada ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda λ , que se expresa en cm^{-1}

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [cm^{-1}].$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío.

El espectro Raman del nanotoro de C_{120} se muestra en la figura 4.3 y el cuadro 4.2 muestra todas las frecuencias activas de la molécula.

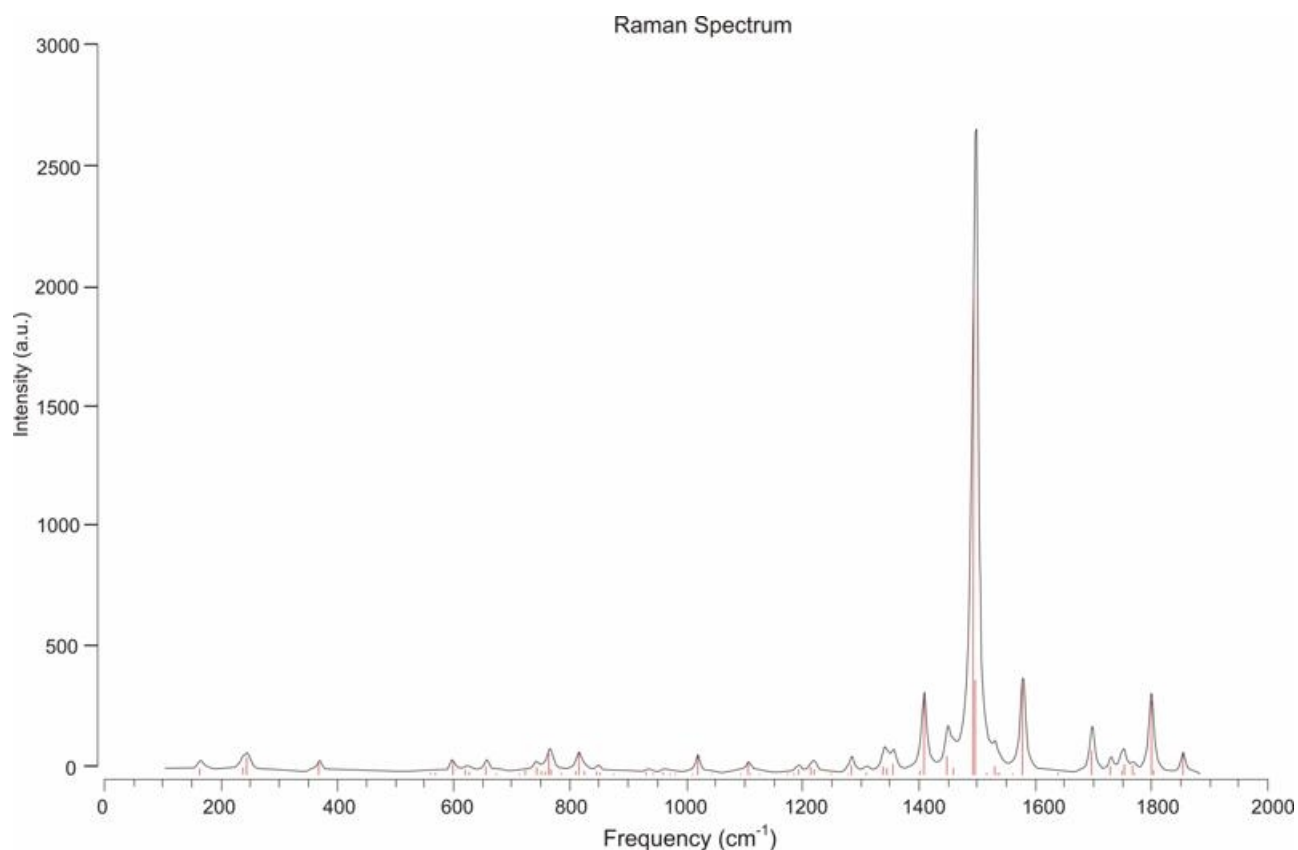


Figura 4.3: Espectro Raman

Simetría	Frecuencia de los modos normales cm^{-1}
E_{1g}	162.5, 600, 762.5, 825, 925, 950, 1187.5, 1525, 1725, 1800, 1850
E_{2g}	362.5, 650, 737.5, 850, 1025, 1100, 1500, 1575, 1700, 1750, 1775
A_{1g}	250, 1312.5, 1412.5, 1450

Cuadro 4.2: Modo vibracional fundamental Raman del nanotoro de C_{120}

También se analizaron y compararon los modos Raman obtenidos. Los modos con frecuencias bajas como 162.5, 250 y 362.5 cm^{-1} son localizados en la región

del modo respiratorio radial (RBM) en los nanotubos de pared simple [Iijima, 1991 [19]]. Los modos 250 y 362.5 cm^{-1} involucran movimientos atómicos que se pueden pensar como modos de respiración en el nanotoro de $C_{120} \text{ cm}^{-1}$.

El pico más pronunciado en el espectro Raman se da en 1500 cm^{-1} , rodeado por varios de otros picos prominentes los cuales se encuentran en 1412.5 y 1575 cm^{-1} . Los movimientos atómicos involucrados en estos modos son tangenciales a la superficie toroidal, claramente relaciona [Dresselhaus, 2002 [6]] el modo planar (banda G) en el grafeno en 1582 cm^{-1} , con la división de la banda G en el modo tangencial del nanotubo de carbono en el rango 1500 a 1600 cm^{-1} y el modo pinch pentagonal del C_{60} localizado alrededor de 1470 cm^{-1} .

También se encontró que magnitudes de frecuencias altas, arriba de 1800 cm^{-1} , dan lugar al modo heptagonal pinch en la parte interna del nanotoro de C_{120} .

La información de las propiedades vibracionales del nanotoro de C_{120} es esencial para su identificación experimental futura por medio de los espectros IR y Raman. Ambos espectros producen frecuencias positivas para los modos vibracional fundamental siendo esto una condición que asegura a la estructura que verdaderamente se encuentra en el estado base.

4.4. Propiedades termodinámicas

Los resultados teóricos presentados podrían ser útiles para determinar las condiciones de síntesis de estas nuevas estructuras, las cuales aún no han sido experimentalmente obtenidas.

Los cálculos se realizaron asumiendo una aproximación al gas ideal a volumen

constante y presión igual a 1 atm. Se utilizaron los componentes traslacional, vibracional y rotacional para calcular la entalpía (H), entropía (S), energía libre (G) y capacidad calorífica (C_p) a presión constante a temperatura finita. El método está basado en el trabajo presentado por [Hirano 1993, [18]] .

Capacidad calorífica

En la figura 4.4 se muestran las propiedades termodinámicas de la estructura en la fase gaseosa. La curva roja representa la capacidad calorífica molar del nanotoro de C_{120} en función de la temperatura T . A temperaturas bajas la capacidad calorífica $C_p = \frac{3R}{2}$, característico de un gas con grado de libertad traslacional y los modos rotacional y vibracional no contribuyen. Entre 50 y 100 K, la capacidad calorífica del nanotoro de C_{120} es $C_p = 4R$ como sucede para moléculas no lineales con grado de libertad traslacional y rotacional, mientras que los modos vibracionales no contribuyen.

Arriba de 100 K, la capacidad calorífica se aproxima al valor de 59R o 117.19 cal * mol⁻¹K⁻¹. Este valor representa la contribución de los 59 modos normales de vibración activos de los 356 modos que originalmente se deberían tener. Teóricamente, el resultado anterior se justifica por medio de la mecánica cuántica.

Con base en la teoría cuántica, el cambio más pequeño posible del momento angular de un sistema de rotación esta dado por 4.2.

$$\Delta L = \frac{h}{2\pi}, \quad (4.2)$$

con h la constante de Planck.

La energía cinética E_R está relacionada al momento angular L por 4.3

$$E_R = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I} \quad (4.3)$$

donde I es el momento de inercia del nanotoro de C_{120} con respecto a su eje principal de rotación pasando a través del centro de masa. Así I está calculado por 4.4

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad (4.4)$$

donde r_i es la distancia del átomo i -ésimo de la molécula a su eje de rotación, m_i es la masa del átomo de carbono. Un cálculo aproximado de $I=5.05 \times 10^{-48} \text{ kgm}^2$, obteniéndose el valor de la energía rotacional para el valor del momento de inercia dado, $E_R = 158 \text{ cal} * \text{mol}^{-1}$.

Con base en el teorema de equipartición, este valor de la energía es válido para la energía rotacional para un mol de $3RT/2$, pero el valor de E_R es la energía rotacional mínima, así que el valor de T mínimo necesario para excitar el primer estado rotacional está dado por

$$T = \frac{E_R}{3/2R}. \quad (4.5)$$

La ecuación 4.5 da un valor de $T = 53K$. La figura 4.4 muestra que el valor de C_p correspondiente a este valor de T es consistente con la aproximación clásica $3/2R=2.98 \text{ cal} * \text{mol}^{-1}K^{-1}$. Los efectos de rotación aparecen a temperaturas bajas.

Para la energía vibracional se presenta un escenario similar. Con base en Hirano [Hirano 1993, [18]] la energía vibracional del estado base está dada por 4.6

$$E_0 = \frac{1}{2} \frac{R}{k} \sum h\nu_i \quad (4.6)$$

donde R es la constante de los gases ideales, k constante de Boltzmann y ν_i la frecuencia vibracional correspondiente al i ésimo modo vibracional de la estructura toroidal, obtenida desde los espectros Infrarrojo y Raman 4.1 y 4.3 respectivamente.

El mínimo de la energía calculada es $E_0 = 14581.602 \text{ cal} * \text{mol}^{-1} K^{-1}$. Nuevamente el teorema de equipartición permite una energía total de un mol de $59RT$ para el nanotoro de C_{120} en la fase gaseosa. La energía necesaria para que la molécula vibre es de $14581.602 \text{ cal} * \text{mol}^{-1}$ de la energía térmica disponible, así que la temperatura mínima necesaria para excitar el primer modo vibracional es

$$T = \frac{E_0}{59R}$$

el cual da un valor de $T = 124.43 \text{ K}$. Con base en la figura 4.4 el valor de la capacidad calorífica C_p para esta temperatura es aproximadamente $63 \text{ cal} * \text{mol}^{-1} K^{-1}$. Esta aproximación es consistente con la aproximación clásica para C_p .

Entalpía

La entalpía calculada para el nanotoro de C_{120} contra la temperatura se muestra en la figura 4.4, esta curva da información de la cantidad total de energía

almacenada principalmente en los enlaces de la molécula la cual puede ser usada para analizar reacciones químicas entre el nanotoro de C_{120} y otros elementos. La grafica indica que cuando la temperatura se incrementa, la cantidad de energía de reacción disponible para la nanoestructura en el estado gaseoso también se incrementa. Los valores a 25^0C y 1 atm corresponden a la entalpía de formación la cual es aproximadamente igual a $490 \text{ kcal} * \text{mol}^{-1}$ o $2048.2 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$, muy cercano a lo reportado por [Diky 2000, [8]] para fullerenos de dimensiones 60 y 70 átomos. Tomando como referencia la entalpía de combustión del fullereno C_{60} , reportado por [Diky 2000, [8]] se puede asumir que para el nanotoro de C_{120} la combustión ocurre a temperaturas mayores que $1000K$.

Entropía

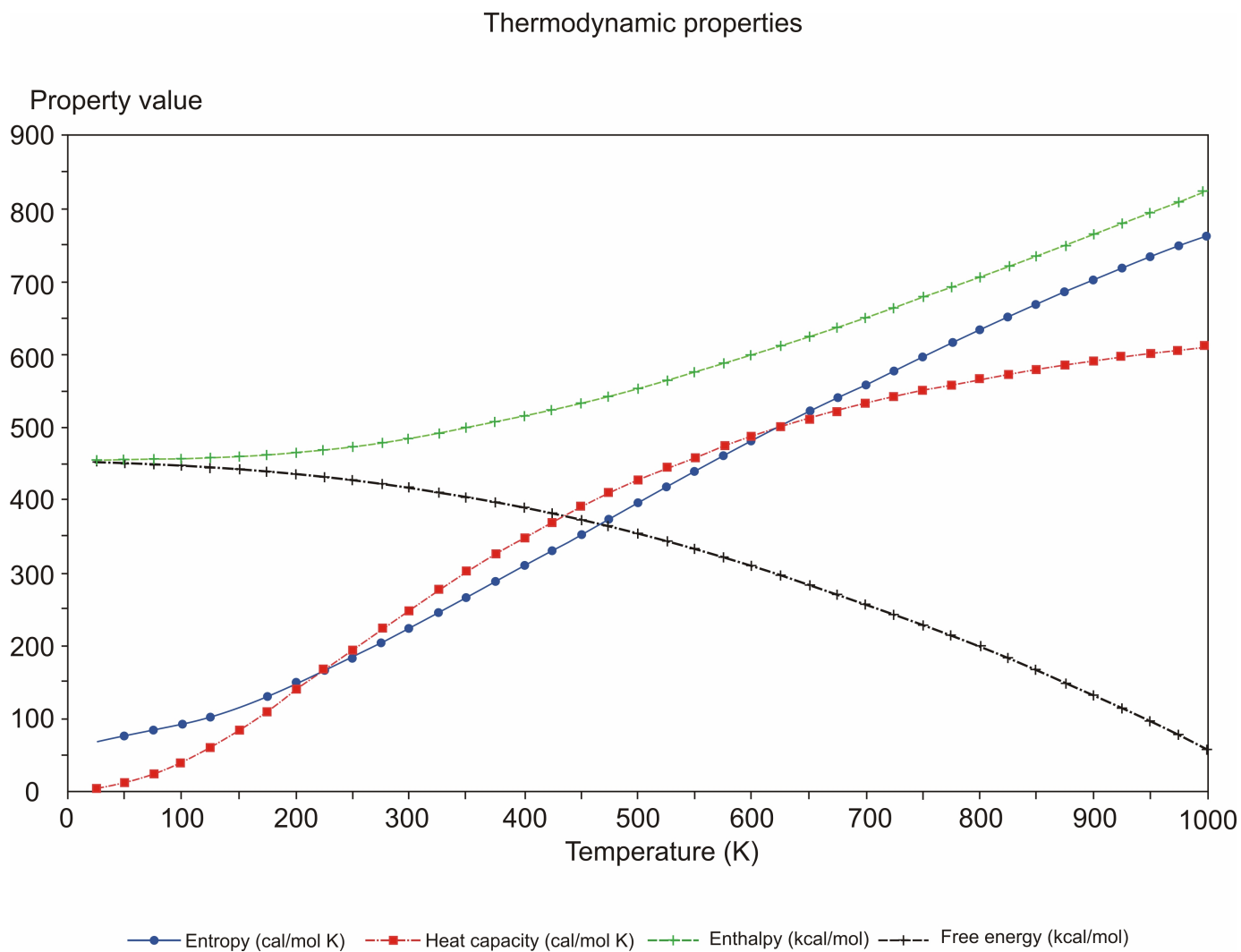
En la figura 4.4, la curva azul corresponde a la entropía. Cuando la temperatura se incrementa, la aleatoriedad de la molécula se incrementará, es decir, la molécula en la fase gaseosa se distribuirá en los niveles de mayor energía. A bajas temperaturas, los niveles de energía traslacional del nanotoro de C_{120} contribuirá más fuertemente al comportamiento de la entropía. Por lo tanto, las poblaciones rotacionales y vibracionales están distribuidas en los niveles de menor energía. El tamaño de la energía rotacional cuántica calculada desde el comportamiento de la capacidad calorífica del nanotoro, es aproximadamente, 20 veces más grande que la traslacional, así que a temperatura ambiente la molécula se distribuirá en los niveles rotacionales más altos, incrementándose así la entropía del sistema.

La contribución vibracional a la entropía se manifiesta a altas temperaturas, dado que los cuantos vibracionales son de 2-10 veces mayores que kT a $300 K$. En el caso del nanotoro de C_{120} , el número de onda vibracional correspondiente

al valor de 1575 cm^{-1} excede el valor de $kT = 200 \text{ cm}^{-1}$ por un factor de al menos 8. Por lo tanto, a 300 K y 1 atm de presión muchas moléculas están en los niveles más bajos. Así, a temperaturas altas, la población vibracional se distribuirá en un número grande de niveles vibracionales contribuyendo a incrementar la entropía.

Energía libre

El comportamiento de la energía libre de nuestro sistema, descrito por la curva negra en la figura 4.4, es consistente con su definición $G = H - TS$ y el desempeño del estado de las funciones H y S . La información del comportamiento de H , S , G a cierta temperatura es muy importante para el estudio e investigación de la reacción química del nanotoro de C_{120} con otros elementos tales como el hidrógeno. Cuantificando la energía libre de reacciones y productos, se puede estimar la dirección y naturaleza de la reacción química.

Figura 4.4: Propiedades termodinámicas molares del nanotoro de C_{120} en el estado del gas ideal

Capítulo 5

Simetría molecular

La simetría es importante en química teórica y más aún en física teórica. Debido a la gran diversidad en la simetría de las moléculas, éstas se clasifican con base en su simetría. Para llevar a cabo este proceso se introduce el concepto de simetría, se define como la acción que mueve al núcleo en una posición indistinguible de su posición original. Los posibles tipos de operaciones son:

- Operación reflexión (σ), ésta debe realizarse respecto del plano que hace que la molécula sea coincidente con su imagen. La matriz de transformación es

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- Centro de simetría (i), transforma un punto situado sobre una línea que pasa por el origen, que es el centro de inversión, en otro punto situado a la misma distancia del origen pero por el lado contrario. La matriz de transformación de la inversión es

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- Eje de rotación (C_n), una molécula posee simetría axial cuando es invariante a una rotación de un submúltiplo de 360^0 (2π radianes). Se dice que la molécula tiene un eje de simetría (eje C_n) si es invariante a una rotación de $\frac{2\pi}{n}$. La matriz de transformación de una rotación C_n respecto al eje z en el sentido de las manecillas del reloj es

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & \sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Identidad (E), consiste en una operación de 360^0 ; deja inalterada la molécula. Se le asigna el símbolo E y recibe el nombre de operación identidad. La matriz de transformación de esta operación es

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Rotación impropia (S_n), una rotación impropia (reflexión-rotación) consta de una rotación seguida de una reflexión en el plano perpendicular al eje C_n . Al elemento y a la operación de simetría se les da el símbolo S_n , para una rotación-reflexión de $\frac{2\pi}{n}$ radianes. La matriz de transformación

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

El nanotoro de C_{120} pertenece al grupo puntual D_{5d} , el orden de este grupo es 20, que corresponde al número de operaciones de simetría posibles en la molécula que son: identidad, dos ejes de rotación; un C_2 y un C_5 llamado este último eje principal de rotación. Los ejes de rotación C_2 son perpendiculares al eje principal de rotación. También existen ejes de rotación-reflexión S_{10} y planos diédrales σ_d . En el cuadro 5.1 se presenta la tabla de multiplicación.

Para el eje de rotación C_5 es necesario aplicar 4 veces la operación para obtener una configuración equivalente, por lo cual C_5 , C_5^2 , C_5^3 y C_5^4 corresponden a estas distintas rotaciones. En el caso del eje de rotación C_2 se requiere aplicarla 5 veces, identificando estas operaciones por C_2' , C_2'' , C_2''' , $C_2'^v$ y $C_2''v$. La operación rotación-reflexión consta también de 4 repeticiones representadas por S_{10} , S_{10}^2 , S_{10}^3 y S_{10}^4 , finalmente para la operación reflexión, es necesario aplicarla 5 veces para obtener una estructura indistinguible y estas operaciones están determinadas por σ_d' , σ_d'' , σ_d''' , $\sigma_d'^v$ y $\sigma_d''v$.

5 Simetría molecular

D_{5d}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	C_2	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v	S_{10}	S_{10}^2	S_{10}^3	S_{10}^4	i	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v
E	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	C_2	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v	S_{10}	S_{10}^2	S_{10}^3	S_{10}^4	i	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v
C_5	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	E	C_2^v	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v	S_{10}^2	S_{10}^3	S_{10}^4	i	S_{10}	σ_d^v	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}
C_5^2	C_5^2	C_5^3	C_5^4	E	C_5	C_2^v	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v	S_{10}^3	S_{10}^4	i	S_{10}	S_{10}^2	σ_d^{iv}	σ_d^v	σ'_d	σ''_d	σ'''_d
C_5^3	C_5^3	C_5^4	E	C_5	C_5^2	C_2^v	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v	S_{10}^4	i	S_{10}	S_{10}^2	S_{10}^3	σ''_d	σ'_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v
C_5^4	C_5^4	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v	C_2	i	S_{10}	S_{10}^2	S_{10}^3	S_{10}^4	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v
C_2	C_2'	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ''_d	σ'_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v	σ''_d	σ'_d	σ'''_d	S_{10}^4	S_{10}
C_2'	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v	C_2	C_5^4	E	C_5	C_5^2	C_5^3	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	S_{10}	S_{10}^2
C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v	C_2	C_2'	C_5^3	C_5^4	E	C_5	C_5^2	σ_d^{iv}	σ_d^v	σ''_d	σ'_d	σ'''_d	σ''_d	σ'_d	σ'''_d	S_{10}^2	S_{10}^3
C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v	C_2	C_2'	C_2''	C_5^2	C_5^3	C_5^4	E	C_5	σ_d^v	σ_d^{iv}	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	S_{10}^3	S_{10}^4
C_2^{iv}	C_2^v	C_2	C_2'	C_2''	C_2'''	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	E	σ_d	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	S_{10}^4	S_{10}
C_2^v	C_2	C_2'	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	E	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v	σ''_d	σ'_d	σ'''_d	S_{10}	S_{10}^2
S_{10}^1	S_{10}^1	S_{10}^2	S_{10}^3	S_{10}^4	i	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v	C_5^2	C_5^3	C_5^4	E	C_5	C_2'	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v
S_{10}^2	S_{10}^2	S_{10}^3	S_{10}^4	i	S_{10}^1	σ_d^v	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	C_5^3	C_5^4	E	C_5	C_5^2	C_2^v	C_2'	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}
S_{10}^3	S_{10}^3	S_{10}^4	i	S_{10}^1	S_{10}^2	σ_d^{iv}	σ_d^v	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	C_5^4	E	C_5^1	C_5^2	C_5^3	C_2''	C_2^v	C_2'	C_2'''	C_2^{iv}
S_{10}^4	S_{10}^4	i	S_{10}^1	S_{10}^2	S_{10}^3	σ''_d	σ'_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v	E	C_5^1	C_5^2	C_5^3	C_5^4	C_2'	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}	C_2^v
i	i	S_{10}^1	S_{10}^2	S_{10}^3	S_{10}^4	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	E	C_2	C_2'	C_2''	C_2'''	C_2^{iv}
σ'_d	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v	S_{10}^1	S_{10}^2	i	S_{10}^3	S_{10}^4	C_2'	C_2''	C_2^v	C_2'	C_2	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4
σ''_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v	σ'_d	S_{10}^2	S_{10}^3	i	S_{10}^4	C_2''	C_2^v	C_2'	C_2	C_2	C_5^4	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4
σ'''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v	σ'_d	σ''_d	S_{10}^3	S_{10}^4	S_{10}^1	S_{10}^2	i	C_2''	C_2^v	C_2'	C_2	C_2	C_5^3	C_5^4	E	C_5	C_5^2
σ_d^{iv}	σ_d^v	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	i	S_{10}^3	S_{10}^4	S_{10}^1	S_{10}^2	C_2^v	C_2'	C_2	C_2	C_2	C_5^2	C_5^3	C_5^4	E	C_5
σ_d^v	σ'_d	σ''_d	σ'''_d	σ_d^{iv}	σ_d^v	S_{10}^4	i	S_{10}^1	S_{10}^2	S_{10}^3	C_2'	C_2''	C_2^v	C_2'	C_2	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	E

Cuadro 5.1: Tabla de multiplicación de las operaciones de simetría del nanotoro de C_{120}

La representación matricial de cada una de las operaciones es la siguiente:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_5 = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{5} & -\sin \frac{2\pi}{5} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{5} & \cos \frac{2\pi}{5} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_2 = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{2} & -\sin \frac{2\pi}{2} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{2} & \cos \frac{2\pi}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$S_{10} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{10} & -\sin \frac{2\pi}{10} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{10} & \cos \frac{2\pi}{10} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{10} & -\sin \frac{2\pi}{10} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{10} & \cos \frac{2\pi}{10} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_d = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{5} & -\sin \frac{2\pi}{5} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{5} & \cos \frac{2\pi}{5} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

Las figuras 5.1, 5.2, 5.3 muestran la representación gráfica de los elementos de operación.

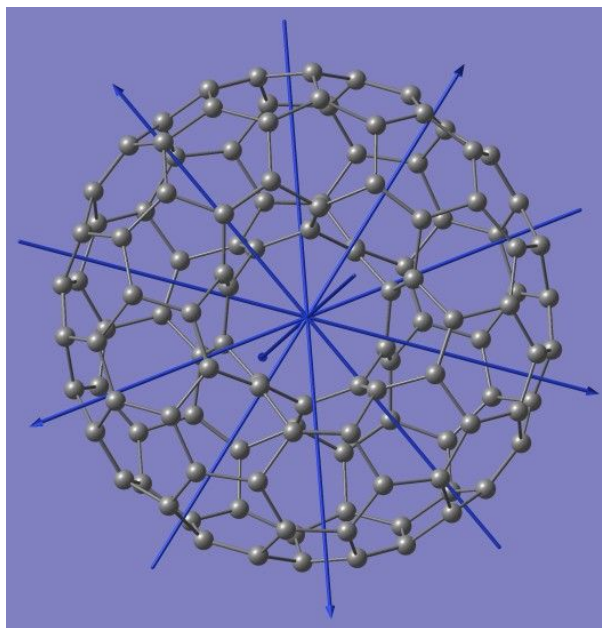


Figura 5.1: Ejes de rotación C_5

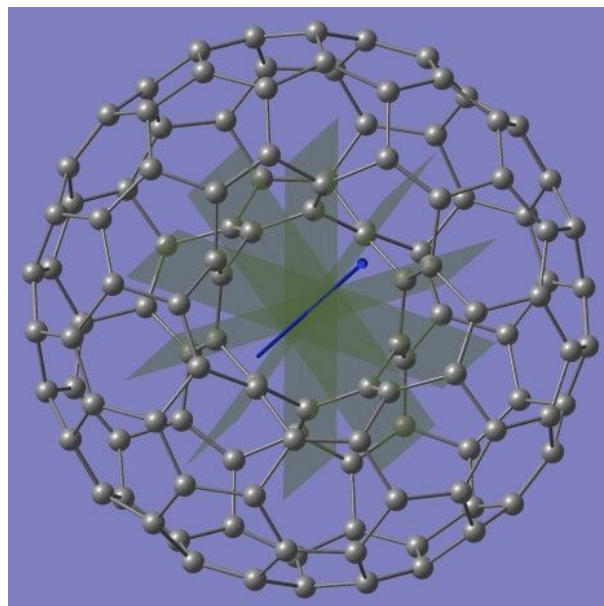


Figura 5.2: Cinco planos diedrales σ_d

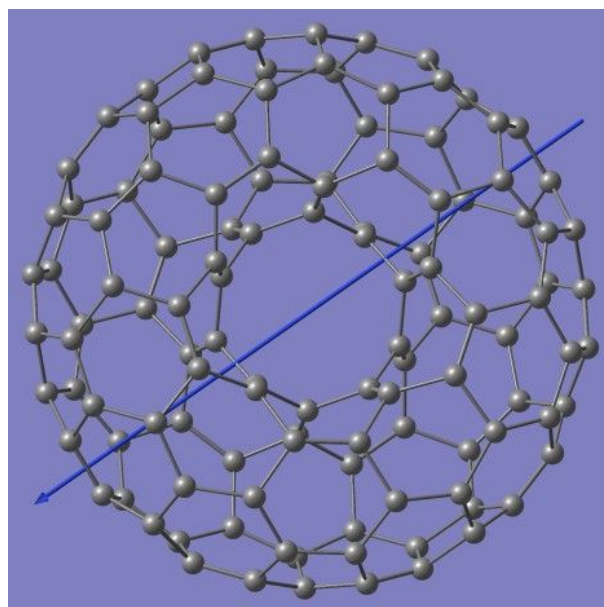
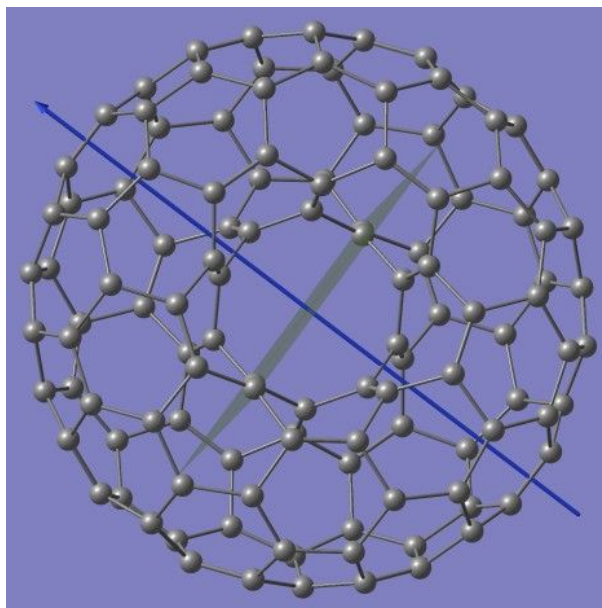


Figura 5.3: Eje axial C_2

Figura 5.4: Un eje de rotación reflexión S_{10}

La tabla de caracteres asociada al grupo puntual del nanotoro de C_{120} se presenta en la tabla 5.2

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^2$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1
E_{1g}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0
E_{2g}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
E_{1u}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$
E_{2u}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$

Cuadro 5.2: Tabla de caracteres del nanotoro de C_{120}

Capítulo 6

Conclusiones

Por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad se demostró la estructura y estabilidad del nanotoro de C_{120} . Se obtuvo la geometría de la estructura, dando como primeros resultados longitudes en los enlaces en cada uno de los anillos pentagonales, hexagonales y heptagonales, que se encuentran dentro del rango de los enlaces simples y dobles, presentándose magnitudes más grandes en los enlaces del anillo heptagonal debido a su ubicación.

Se calcularon los orbitales moleculares HOMO-LUMO, por medio de los cuales se determinó la reactividad química de la molécula, así también se obtuvieron los orbitales de frontera de Fukui, con ellos se pudo determinar de manera específica las zonas probables en las que la estructura toroidal puede sufrir ataques nucleofílicos y electrofílicos, en este caso el ataque radical no se encuentra activo debido a que su magnitud está por debajo de cualquiera de los otros índices. Dentro de estos orbitales de frontera también encontramos valores negativos cuya ubicación se da donde existe mayor distorsión en los enlaces o donde éstos tienen longitudes más pequeñas.

Para la reactividad global de la estructura, se tomaron algunos isómeros co-

mo: C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} y C_{84} y se hicieron comparaciones entre éstos y el nanotoro de C_{120} . Con base en el potencial químico de la estructura toroidal podemos concluir que de todas estas moléculas, el nanotoro es la que menos tenderá a hacer una transferencia de electrones debido a que ella es la molécula más estable considerándose el valor de la dureza química obtenida. El IP de la estructura toroidal indica que tiene la energía más baja requerida para arrancar un electrón del sistema, el valor de AF da información similar.

El número de modos normales de vibración que le corresponden a la molécula por ser no lineal son 354, pero debido a su alta simetría solamente se encuentran activos 59, 33 corresponden al espectro IR y 26 al espectro Raman. La frecuencia de estos modos normales se clasificó con base en la simetría y también en algunos casos se logró determinar la procedencia en cada uno de los espectros.

Considerando el análisis anterior se determinó que los parámetros más importantes en las propiedades termodinámicas para el nanotoro de C_{120} se encuentran en el rango de temperatura entre 25 a 1000 K .

Finalmente se determinó que la estructura toroidal pertenece al grupo de simetría D_{5d} con 20 operaciones, se obtuvo la tabla de multiplicación y la tabla de caracteres para un estudio futuro.

Capítulo 7

Trabajos futuros

Los trabajos que se continuarán realizando de este proyecto es el estudio del nanotoro de C_{120} en su fase sólida. Se realizará el cálculo de la densidad de estados, propiedades magnéticas y propiedades termodinámicas con el objetivo de conocer a profundidad la molécula bajo este estado.

Se estudiarán propiedades de hidrocarburos y deshidruración en este tipo de estructuras en su fase sólida a fin de evaluar el material como almacenador de hidrógeno.

Bibliografía

- [1] Avron. J.; Berger, J., 1995, Tiling rules for toroidal molecules *Physics Rev. A*,51, 1146-1149.
- [2] Baker, J.; Kessi. A.; Delley. B.J., 1996, The generation and use of delocalized internal coordinates in geometry optimization *Chemical Phys.* 105(1), 192-212.
- [3] Brieno K; Ledesma J.; Perez J. et al, 2009, Bonding titanium on multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage: An electrochemical approach *Chemical and Physics*, 115, 521-525.
- [4] B.E.Douglas, J.J. Alexander, 1994, Conceptos y modelos de química inorgánica. Ed. Reverté.
- [5] Delley, B.J., 1996, Fast calculation of electrostatics in crystal and large molecules *Physics Chem.* 100(15), 6107-6110.
- [6] Dresselhaus, M.S.; Dressel haus, G. et al 2002, Carbon nanotubes *Carbon*, 40, 2043-2061.
- [7] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A., 2005, *Physics Rev.*, 409, 47-99.
- [8] Diky, V.V.; Kabo, G.J., 2000, Thermodynamic properties of C_{60} and C_{70} fullerenes *Chemical Rev.*, 69(2), 95-104.
- [9] Dunlap, B.I., 1992, *Physics Rev. B*, 46, 1933-1936.
- [10] Dunlap, B.I.,1994, Relating carbon tubules *Physics Rev. B*, 49, 5643-5650.
- [11] Fonseca, A.; Hernadi, K., et al 1995, Model structure of perfectly graphitizable coiled carbon nanotubes *Carbon*, 33, 1759-1775.

- [12] Greer, J.C.; Itoh, S.; Ihara, S., 1994, Toroidal and spherical fullerene-like molecules with only pentagonal and heptagonal faces *Chemical Phys. Letters*, 222, 621-625.
- [13] Goldsmith, B.R.; Coroneus, J. G. et al 2007, Conductance-controlled point functionalization of single-walled carbon nanotubes *Science*, 315, 77.
- [14] Hao Y., Qunfeng Z et al 2006, Rings of triple-walled carbon nanotube bundles *App. physics letter*, 89, 223106-1 223106-3.
- [15] Han, J. Technical report 1997, Toroidal single walled carbon nanotubes in fullerene crop circles *NASA Advanced Supercomputing*.
- [16] Hara, T.; Onoe, J., 2003, Vibrational analysis of peanut-shaped C_{120} fullerenes *Eur. Physics*, 24, 389-392.
- [17] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, 1978, Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy, Oxford University Press, N.Y.
- [18] Hirano, T. 1993, in MOPAC Manual, Seventh Edition, Stewart, J. J. P.
- [19] Iijima, S., 1991, Helical microtubes of graphitic carbon *Nature*, 354, 56-58.
- [20] Itoh. S.; Ihara, S.; Kitakami. J.I., 1993, Toroidal form of carbon C_{360} *Physics Rev. B*, 47, 1703-4.
- [21] Itoh. S.; Ihara, S.; Kitakami. J.I., 1993, Helically coiled cage forms of graphitic carbon *Physics Rev. B*, 47, 12908-12911.
- [22] Itoh. S.; Ihara., S., 1994, Isomers of the toroidal forms of graphitics carbon *Physics Rev. B*, 49, 13970-13974.
- [23] J.F. Colomer, L. Henrard et al, 2003, Rings of double-walled carbon nanotube bundles *Nano letters*, 3(5), 685-689.
- [24] Jack.M.; Encinosa., 2008, Quantum electron transport in toroidal carbon nanotubes with metallic leads. *Molecular Simulation*, 34(1), 9-16.
- [25] H. H. Jaffé, M. Orchin, 1965, Symmetry in chemistry, John Wiley and Sons, N.Y.
- [26] José L, 2008, Perspectives on the density functional theory of chemical reactivity *J. Mex. Chem. Soc*, 52(1), 3-10.

- [27] Kratschmer, W.; Lowell, D.; Lamb, K.; Huffman, D.R., 1990, Solid C_{60} : A new form of carbon *Nature*, 347, 354-357.
- [28] Kroto W., Heath J., O'Brien S., Curl R., Smalley R., 1985, C_{60} : Buckminsterfullerene *Nature* 318, 162-163.
- [29] Kuhlmann, U.; Jantoljak, H. et al, 1998, Infrared reflectance of single-walled carbon nanotubes *Chemical Phys. Lett.*, 294, 237-240.
- [30] Kuhlmann, U.; Jantoljak, H. et al, 1999, Infrared reflectance of single-walled carbon nanotubes *Synth. Met*, 103, 2506-2507(2).
- [31] Levine, I.N., 2004, *Fisicoquímica*, Mc Graw Hill.
- [32] Liu S, Lijie Ci et al, 2006, Large-scale synthesis of rings of bundled single-walled carbon nanotubes by floating chemical vapor deposition *Adv. Materials*, 18, 1817-1821.
- [33] L. Pauling, E. B. Wilson, 1935, Introduction to quantum mechanics: with applications to chemistry, McGraw-Hill Book Co., N.Y.
- [34] Liu, J.; Dai, Hafner, J.H. et al., 1997, Fullerene crop circles *Nature*, 385, 780-781.
- [35] Liu, R.; Klein, M.V.; 1992, Raman spectra of pure C_{60} y C_{70} *Physics Rev. B* 45, 11437-11440.
- [36] Lof, R.W.; Van Veenendaal, M.A. et al, 1992, Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C_{60} *Physics Rev. B*, 68,3924-3927.
- [37] Lusk, M.T., Hamm, N., 2007, Ab initio study of toroidal carbon nanotubes with encapsulated atomic metal loops *Physics Rev. B*, 76, 125422.
- [38] Mannik. J.; Goldsmith, B.R. et al 2006, Chemically induced conductance switching in carbon nanotube circuits *Physics Rev. Lett*, 97, 016601.
- [39] Masahito Sano, Ayumi Kamino, et al 2001, Ring closure of carbon nanotubes *Physics Rev. Lett*, 293, 1299-1300.
- [40] Pfeiffer, R.; Simon, F. et al, 2005, Fine structure of the radial breathing mode of double-wall carbon nanotubes *Physics Rev. B*, 72, 161404.
- [41] Quin, H.; Van der Weide. D. W. et al, 2003, Electron dynamics of an artificial atom probed by pulse microwave spectroscopy *Nano Lett.*, 14,60.

-
- [42] Richard M., Herbert R. et al, 1999, Ring formation in single-wall carbon nanotubes *Physical Chem. B*, 103(36), 7551-7556.
- [43] Saito, S. Oshiyama, A., 1991, Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} *Physics Rev. Lett* , 66, 2637-2640.
- [44] Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. W., 1998, Physical properties of carbon nanotubes *Imperial College Press*.
- [45] Schettino, V.; Paglaci, M.; Ciabini, L.; Cardini, G.; J., 2001, The vibrational spectrum of fullerene C_{60} *Physics Chem A*, 105, 11192-11196.
- [46] Setton. R., 1997, Toroidal structures and limits of a model for the construction of helical and S-shaped nanotubes *Carbon*, 35, 497-505.
- [47] Son, Y.M.; Ihm. J.; Cohen, M.L.; Louie, S.G.; Choi, H.J., 2005, Energy gap in graphene nanoribbons *Physics Rev. Lett.*, 95, 216602.
- [48] Tlahuice-Flores, A.; Pérez-Tijerina, E.; Mejía-Rosales., 2007, Modos vibracionales de C_{60} obtenidos mediante el método DFT. *Ciencia UANL*, 10(3), 261-268.
- [49] Trauzettel. B.; D.V.; Loss, D.; Burkard. G., 2007, Spin qubits in graphene quantum dots *Nature Phys.*, 3, 192-196.
- [50] Ueno, H.; Osawa, S.; Osawa, E.; Takeuchi, K., 1998, Fullerene *Sci Technol*, 6(2), 319-338.
- [51] www.creces.cl

Vibrational analysis and thermodynamic properties of C_{120} nanotorus: a DFT study

Ernesto López-Chávez · Armando Cruz-Torres ·
Fray de Landa Castillo-Alvarado · Jaime Ortíz-López ·
Yésica A. Peña-Castañeda · José Manuel Martínez-Magadán

Received: 18 May 2011 / Accepted: 8 September 2011
© Springer Science+Business Media B.V. 2011

Abstract Density functional theory (DFT) computational methods are applied to a C_{120} carbon nanotorus studied as an isolated molecular species, using the functional GGA PW91. This toroidal form of carbon contains five fold, six fold, and sevenfold rings. The calculated cohesive energy of the nanotorus, indicates

that the ground state of this structure is energetically more stable than that of fullerene C_{60} . Geometry and stability, Raman and IR vibrational analysis and thermodynamic properties have been reported and compared to the values obtained by other authors.

Keywords Density functional theory (DFT) · Carbon nanotorus C_{120} · Molecular simulations · Energetic · Vibrational analysis · Thermodynamic properties · Modeling and simulation

E. López-Chávez (✉)
Programa de Ingeniería Molecular y Nuevos Materiales de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México, Academia de Física. Av. Fray Servando Teresa de Mier 92-110, Col. Centro Histórico, Delegación Cuauhtémoc, 06080 México, DF, Mexico
e-mail: elopezc_h@hotmail.com

A. Cruz-Torres · F. de Landa Castillo-Alvarado · J. Ortíz-López · Y. A. Peña-Castañeda
Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional. Edificio 9 de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Col. Lindavista, Delegación Gustavo A. Madero, 07738 México, DF, Mexico
e-mail: acruztorres@yahoo.com.mx

F. de Landa Castillo-Alvarado
e-mail: fray@esfm.ipn.mx

J. Ortíz-López
e-mail: jortiz@esfm.ipn.mx

Y. A. Peña-Castañeda
e-mail: pcastaeda@yahoo.com

J. M. Martínez-Magadán
Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, 07730 México, DF, Mexico
e-mail: mmartine@imp.mx

Introduction

Since the discovery of fullerene C_{60} (Kroto et al. 1985) in 1985 and of carbon nanotubes in 1991 (Iijima 1991), carbon nanostructures have generated great interest among researchers. A great number of studies on the structural and physical properties of this kind of materials (Saito et al. 1998) have been carried out over the last two decades. The results of these studies show the beginning of a new scientific and technological revolution for the 21st century (Trauzettel et al. 2007; Son et al. 2005; Qin et al. 2003). At the beginning of the 90 s, a toroidal carbon structure was theoretically proposed by Dunlap (Dunlap 1992, Dunlap 1994: The concept of this form was obtained out of the consideration of the dangling bonds in a carbon nanotube). Since then, some other authors have proposed models of toroidal carbon nanotubes.

Fonseca (Fonseca et al. 1995) studied various sizes of such structures, in particular toroidal molecules of C_{520} and C_{900} , both of which are constructed from straight carbon nanotube sections. In 1993 Itoh et al. (1993a, b) proposed a toroidal C_{360} and used molecular dynamics with a Stillinger–Weber potential to prove that its ground state cohesive energy is lower than that of fullerene C_{60} , and that the proposed structure is thermodynamically stable. In subsequent study, Itoh and Ihara described C_{120} , C_{240} , and C_{250} and other toroidal forms including some of their isomers (Itoh et al. 1993a, b; Itoh and Ihara 1994).

Experimental study done by Liu (Liu et al. 1997), reported observation of fullerene crop circles in laser-grown single-wall carbon nanotubes (SWNTs). According to this author, these structures are formed by circular SWNT ropes, with diameters in the range of 300–500 nm and widths between 5 and 15 nm composed of individual SWNTs of 1.0–1.5 nm diameter bended to a toroidal shape with both their end tips interconnected. In 1997, Han (1997) used the empirical Tersoff–Brenner many body chemical bonding potential to study energetics and the structure of circular and polygonal tori of SWNTs. Han, analyzed the stability of toroidal structures and finds that circular tori are more stable than pentagonal ones.

Although experimental observation of small tori, such as C_{120} studied in this work has not been reported, theoretical studies have showed that they may exhibit lower cohesive energy than fullerenes and are thermodynamically stable molecular species (Avron and Berger 1995; Setton 1997). For its experimental identification in the future it becomes important to obtain knowledge of their expected physical properties, in particular of its Raman and IR response and of some of its thermodynamic properties.

Toroidal carbon nanostructures or carbon nanotori, could play interesting roles in nanoscale device applications in areas such as nanoelectronics, quantum computing, and biosensors (Goldsmith et al. 2007; Mannik et al. 2006). In addition, these structures could have potential applications in fields such as quantum electronic transport (Jack and Encinosa 2008) and hydrogen storage materials (Brieno et al. 2009). Although a large variety of new forms of toroidal carbon nanostructures have been proposed, many of their physical and chemical properties are not yet revealed or clearly understood, so that a deeper study is clearly needed.

Today, theoretical and experimental studies of toroidal carbon nanostructures represent a challenge, since few groups in the world are dedicated to the study of physical and structural properties of these carbon structures.

Motivated by exciting developments in the search of new forms of carbon materials and by significant efforts in the study of their properties, in this study we carry out a density functional theory (DFT) study of the ground state of toroidal carbon nanostructure C_{120} treated as an isolated molecular species. DFT was used to determine ground state geometry and stability, IR and Raman vibrational analysis, thermodynamic properties, cohesive energy. Our results are discussed and compared with values obtained by other authors.

Methods

Since we treat the nanotori C_{120} as an isolated molecule, the methodology used in this study is based on calculations performed with DMol3, a DFT computational code (<http://www.accelrys.com>) of Materials Studio 4.3 specialized in quantum mechanical calculations on molecules.

The geometry of C_{120} nanotori is depicted in Fig. 1 along with the atom numbering. The geometry of this nanostructure is optimized by using the functional

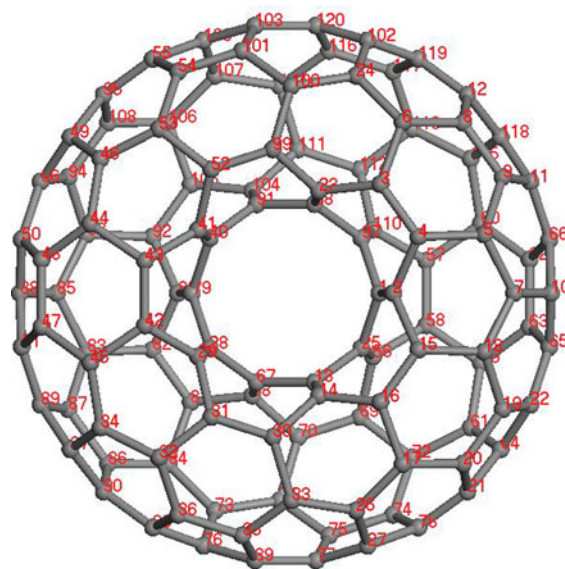


Fig. 1 The geometry of C_{120} nanotorus with the atom numbering

GGA-PW91 (Perdew et al. 1992). It is noted from previous studies on similar molecular systems that GGA-PW91 provides comparatively reliable results (Perdew et al. 1997), and hence, in the current investigations the same basis set has been used. The calculations were carried out using a DFT semi-core pseudospots as approximation of treatment of core electrons, this treatment replaces core electrons by a single effective potential, reducing the computational cost; the DNP (Double Numerical plus polarization) atomic orbital basis set was used in the calculation. In order to obtain structural and physical properties of C_{120} nanotorus, the following computational scheme was performed: (a) building of the C_{120} molecule, (b) determination of the lowest energy structure of C_{120} , and (c) calculation of physical properties.

Force calculations aim to calculate the normal vibrational modes of the toroidal carbon nanostructure C_{120} . The force constant matrix (Hessian) is calculated, mass-weighted, and then diagonalized. The results of force calculations may be used as follows: the frequencies of the normal vibrational modes indicate whether the structure is a minimum (when all frequencies are positive), a transition state (only one negative frequency), or a higher order stationary point (hilltops etc., with more than one negative frequency). This test of the

structure should always be performed, especially for transition-state optimizations.

The results of a vibrational analysis or Hessian evaluation are used to compute enthalpy (H), entropy (S), free energy (G), and heat capacity at constant pressure (C_p) as a function of temperature. The DMol3 total energy yields the total electronic energy at 0 K. The various translational, rotational, and vibrational components are used to compute H , S , G , and C_p at finite temperatures.

Results and discussion

Geometry and stability

The process of geometry optimization for C_{120} nanotori is shown partially in the Fig. 2, it presents two snapshots which clearly shows the variation of bond lengths through the five-, six-, and seven-member rings as a result of the process of energy minimization. The first snapshot corresponds to the most unstable state, whereas latter is the most stable geometry. The resulting ground state configuration for C_{120} has symmetry D_{5d} .

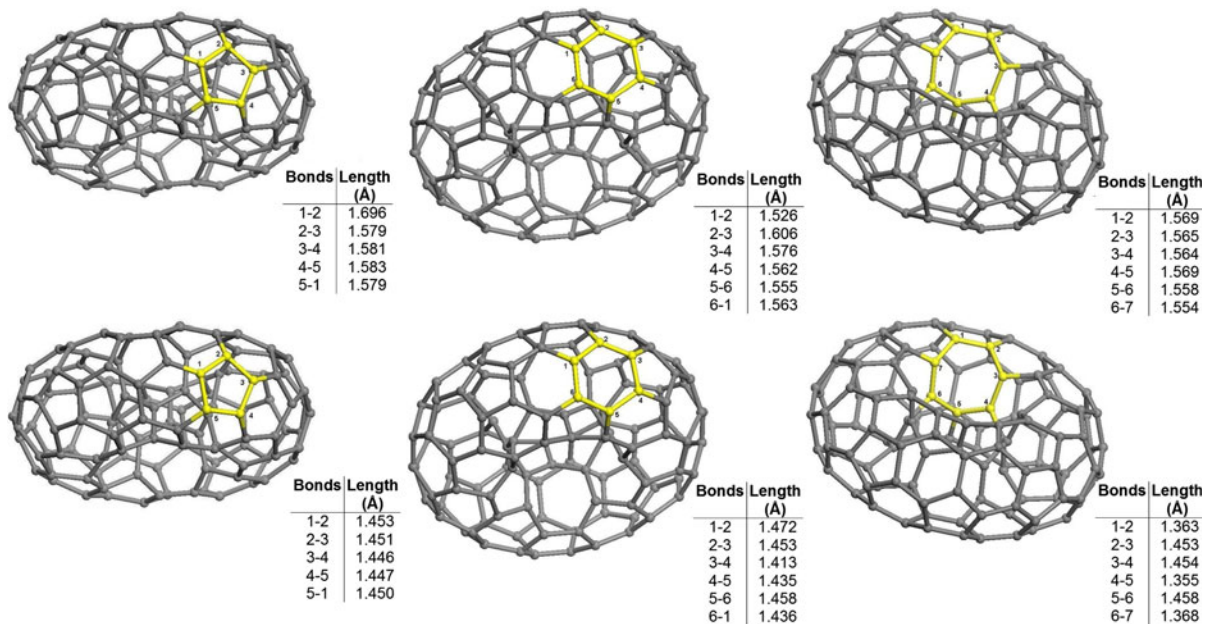


Fig. 2 Snapshots along the structural optimization of C_{120} torus. Variation of bond lengths through the five-, six-, and seven-member rings as a result of the process of energy minimization

To build the nanotorus, we started with a set of 12 unequivalent carbon atoms as proposed by Ihara and coworkers (Itoh et al. 1993a, b). The coordinates of the 120 carbon atoms of the nanotorus are generated by successive five-fold rotations of this set of 12 atoms followed by a reflection (about the equatorial plane of the torus) and a final rotation of $\pi/5$ radians. We consider only this highly symmetric form of C_{120} proposed by Ihara et al. disregarding the study of other less symmetrical C_{120} isomers. The ground state structure of C_{120} nanotorus is constituted by an inner surface of 10 heptagonal rings and outer surface with 10 pentagonal, and 20 hexagonal interconnected rings. This result is consistent with the structure reported by Lusk and Hamm (2007). In addition, there are 20 extra hexagonal rings, 10 above and 10 below the equator. Figure 3a shows a heptagonal ring into the inner surface. The distortion of the seven-member rings, which is clearly observed in this figure, is because of the sharper curvature along the inner radius. This form of heptagonal rings is in agreement with that reported by Greer et al. (1994). Five- and six-member rings on the outer surface are shown in Fig. 3b. This surface is constructed from a sequence of two six-member rings followed by a five-member ring resulting in a positive Gaussian curvature. The ground state structure of C_{120} nanotorus has inner and outer diameter measuring 4.151 and 11.677 Å, respectively. It is shown in Fig. 4.

C–C bond lengths calculated with DFT are listed in Table 1. For comparison, a DFT calculation for fullerene C_{60} was carried out using a large orbital Gaussian basis set, giving bond lengths ranging from 1.401 to 1.458 Å, which are comparable with those in pentagonal and hexagonal rings in torus C_{120} as seen in Table 1.

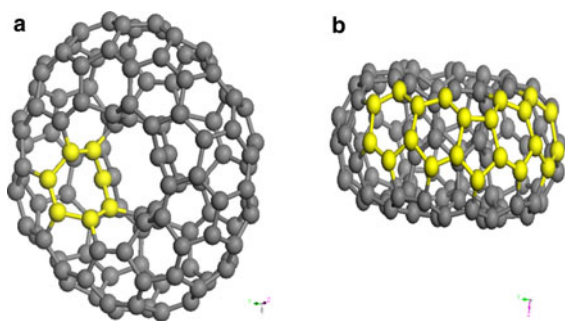


Fig. 3 Ground state structure of C_{120} nanotorus. **a** Heptagonal ring into the inner surface. **b** Five- and six-member rings on the outer surface

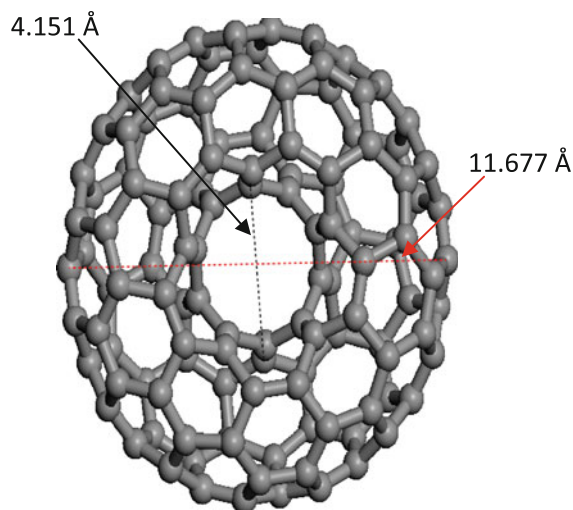


Fig. 4 Inner and outer diameter of ground state structure of C_{120} nanotorus

C–C bond lengths in molecules like C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , and C_2 (ethane, ethylene, acetylene and C-diatomic molecule), are 1.54, 1.34, 1.21 and 1.24 Å, corresponding to single, double, and triple (the latter two) covalent C–C bonds, respectively. All bond lengths in torus C_{120} are within the values for single and double bonds. In heptagonal rings in particular, bond lengths are slightly longer than the one in ethane single C–C bond.

The energy associated with HOMO and LUMO orbital is of -5.396 and -4.124 eV, so that the torus exhibits a band gap of 1.272 eV. For comparison, Lusk and Hamm (2007) reported that the HOMO/LUMO band gap of C_{120} nanotorus and C_{60} fullerene was found to be 0.91 and 1.5 eV, respectively. We also obtained the same value, 1.5 eV, for fullerene C_{60} when using the same basis set as in our calculations for C_{120} torus.

The binding energy per atom or cohesive energy is seen to be -8.3725 eV for the C_{120} nanotorus, which agrees with a recent DFT calculation by Lusk and Hamm (2007). We also note that DFT calculations by Saito and Oshiyama (1991), found a cohesive energy of -7.4 eV for C_{60} fullerene, using the LDA approach with the parameterized Capery–Alder potential. Our estimation for the binding energy for that fullerene is -7.99 eV. A difference of 0.59 eV is obtained with respect to that of Saito and Oshiyama, mainly coming from the different DFT approaches. A comparison of the DFT values for C_{120} nanotorus and C_{60} fullerene is

Table 1 C–C bond lengths of C₁₂₀ nanotori calculated with DFT

Bond	Length (Å)	Bond	Length (Å)	Bond	Length (Å)	Bond	Length (Å)
C1–C2	1.36	C26–C33	1.47	C52–C99	1.37	C87–C89	1.44
C1–C97	1.45	C27–C77	1.44	C53–C54	1.41	C91–C98	1.45
C1–C25	1.45	C27–C78	1.44	C54–C55	1.44	C91–C104	1.36
C2–C4	1.45	C28–C29	1.36	C54–C101	1.45	C92–C93	1.43
C2–C15	1.45	C28–C67	1.45	C55–C95	1.38	C92–C105	1.37
C3–C2	1.37	C28–C79	1.45	C55–C109	1.44	C93–C94	1.41
C3–C6	1.43	C29–C31	1.45	C56–C58	1.46	C94–C96	1.44
C3–C23	1.45	C29–C42	1.46	C56–C69	1.45	C94–C108	1.45
C4–C5	1.43	C30–C31	1.37	C57–C58	1.37	C95–C108	1.44
C5–C7	1.46	C30–C33	1.43	C57–C60	1.43	C97–C98	1.45
C5–C9	1.41	C31–C32	1.43	C57–C110	1.46	C97–C110	1.36
C6–C8	1.41	C32–C34	1.47	C58–C59	1.43	C99–C100	1.43
C6–C24	1.46	C32–C36	1.41	C59–C61	1.47	C100–C101	1.41
C7–C10	1.4	C33–C35	1.41	C59–C63	1.41	C101–C103	1.44
C7–C18	1.46	C34–C37	1.40	C60–C62	1.41	C102–C119	1.44
C8–C9	1.44	C34–C45	1.47	C60–C115	1.47	C102–C120	1.44
C8–C12	1.44	C35–C36	1.45	C61–C64	1.4	C103–C109	1.44
C9–C11	1.44	C35–C39	1.44	C61–C72	1.47	C103–C120	1.38
C10–C65	1.44	C36–C38	1.44	C62–C63	1.45	C104–C105	1.45
C10–C66	1.44	C37–C89	1.44	C62–C66	1.44	C104–C111	1.45
C11–C66	1.38	C37–C90	1.44	C63–C65	1.44	C105–C106	1.43
C11–C118	1.44	C38–C76	1.44	C67–C68	1.36	C106–C107	1.47
C12–C118	1.44	C38–C90	1.38	C68–C70	1.45	C106–C108	1.41
C12–C119	1.38	C39–C76	1.44	C68–C81	1.45	C107–C109	1.4
C13–C14	1.36	C39–C77	1.38	C69–C70	1.38	C107–C114	1.48
C13–C25	1.45	C40–C41	1.36	C69–C72	1.43	C110–C112	1.45
C13–C67	1.45	C40–C79	1.45	C70–C71	1.43	C111–C112	1.37
C14–C16	1.45	C40–C91	1.45	C71–C73	1.47	C111–C114	1.43
C14–C30	1.45	C41–C43	1.46	C71–C75	1.41	C112–C113	1.43
C15–C16	1.37	C41–C52	1.45	C72–C74	1.41	C113–C115	1.47
C15–C18	1.43	C42–C43	1.37	C73–C76	1.4	C113–C117	1.41
C16–C17	1.43	C42–C45	1.44	C73–C84	1.47	C114–C116	1.42
C17–C20	1.41	C43–C44	1.44	C74–C75	1.45	C115–C118	1.41
C17–C26	1.47	C44–C46	1.47	C74–C78	1.44	C116–C117	1.45
C18–C19	1.41	C44–C48	1.41	C75–C77	1.44	C116–C120	1.44
C19–C20	1.45	C45–C47	1.41	C79–C80	1.36	C117–C119	1.44
C19–C22	1.44	C46–C49	1.4	C80–C82	1.45		
C20–C21	1.44	C46–C53	1.47	C80–C92	1.45		
C21–C64	1.44	C47–C48	1.45	C81–C82	1.37		
C21–C78	1.38	C47–C51	1.44	C81–C84	1.43		
C22–C64	1.44	C48–C50	1.44	C82–C83	1.43		
C22–C65	1.38	C49–C95	1.44	C83–C85	1.47		
C23–C98	1.36	C49–C96	1.44	C83–C87	1.41		
C23–C99	1.45	C50–C88	1.44	C84–C86	1.41		

Table 1 continued

Bond	Length (Å)	Bond	Length (Å)	Bond	Length (Å)	Bond	Length (Å)
C24–C100	1.47	C50–C96	1.38	C85–C88	1.4		
C24–C102	1.4	C51–C88	1.44	C85–C93	1.47		
C25–C56	1.36	C51–C89	1.38	C86–C87	1.45		
C26–C27	1.4	C52–C53	1.43	C86–C90	1.44		

a good indication of the relative stability of the two structures.

Vibrational analysis

The vibrational characteristic modes in the C_{120} nanotorus have not yet been reported in the literature. Perhaps the closest report is that of Hara and Onoe (2003), who performed the vibrational analysis of peanut-shaped C_{120} fullerene. Other authors have made theoretical and experimental studies on the vibrational normal modes of C_{60} fullerenes (Lof et al. 1992; Kratschmer et al. 1990; Liu and Klein 1992; Schettino et al. 2001). Knowledge of vibrational properties of C_{120} torus is essential for its future experimental identification by means of Raman and IR spectroscopy. Both IR and Raman spectra presented here yield positive frequencies for the fundamental vibrational modes, which is a condition that insures that the C_{120} structure used in the calculation is truly that of the ground state.

As nanotorus C_{120} is a nonlinear molecule, the number of vibrational modes is given by $3n-6$, where n is the number of atoms. The above equation gives a number of 354 vibrational modes for nanotorus C_{120} . However, because of degeneracy of vibrational modes, the selection rules reduce the number to only 26 Raman-active and 33 IR-active modes.

Figure 5 shows the calculated IR absorption spectrum of the C_{120} nanotorus, and Table 2 enlists the IR-active fundamental modes of vibration in conjunction with their symmetry. The IR modes expected at 525, 587.5, 1200, and 1475 cm^{-1} in C_{120} are close to those of C_{60} fullerene (Tlahuice et al. 2007). The vibrational mode at 525 cm^{-1} corresponds to a deformation of the bonds connecting two hexagonal rings. The mode at 1200 cm^{-1} corresponds to a distortion of the pentagonal rings and the one at 1475 cm^{-1} is attributable to a deformation of the bonds between hexagonal and pentagonal rings. The IR modes at 500, 800, and

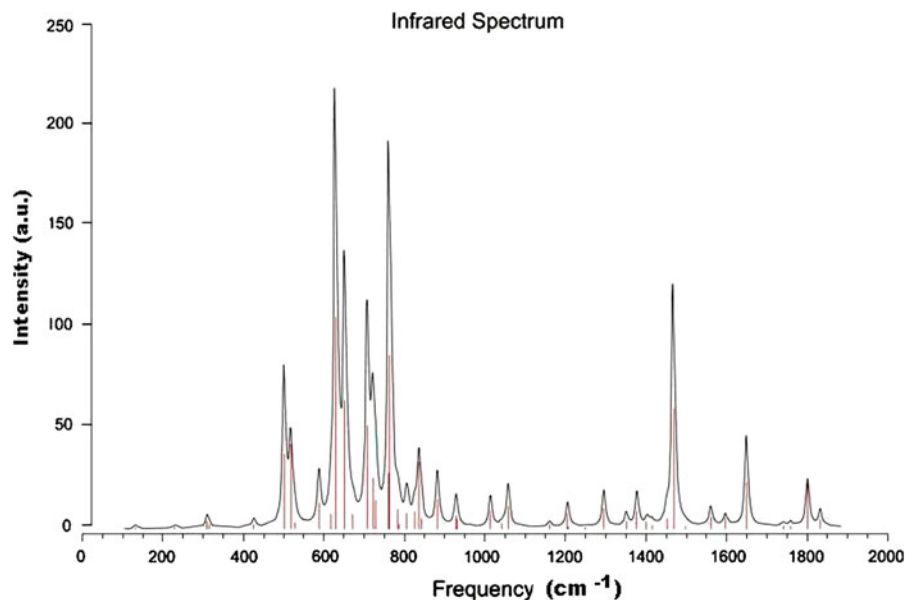
1412 cm^{-1} match to those reported by Ueno (Ueno et al. 1998) for $[2 + 2] C_{60}$ dimer. The characteristic feature of these modes is the presence of heptagonal carbon rings in the inner region of the C_{120} nanotorus.

Finally, the IR modes at 887.5 and 1600 cm^{-1} are similar to those reported for single-walled carbon nanotubes (Kuhlmann et al. 1998, 1999).

The Raman spectrum of C_{120} torus is shown in Fig. 6. In Table 3, the Raman fundamental vibrational modes of C_{120} nanotorus are enlisted together with their symmetry assignments. Low frequency Raman modes such as 162.5, 250, and 362.5 cm^{-1} are located in the region of the radial breathing modes (RBM) in SWNTs (Pfeiffer et al. 2005). Of these three, the 250 and 362.5 cm^{-1} modes involve atomic motions that can be thought of as breathing modes in C_{120} . As a curiosity, we applied to these frequencies the well known empirical formula (Pfeiffer et al. 2005) $\omega_{\text{RBM}} = 248/d$ relating RBM frequency ω_{RBM} (in cm^{-1}) to SWNT diameter d (in nm) and we obtained corresponding values of 0.99 and 0.68 nm for diameters, which are roughly of the same order as the external (1 nm) and internal (0.42 nm) diameters of torus C_{120} .

The strongest Raman peak in the spectra occurs at 1500 cm^{-1} , surrounded by several others of which the most prominent ones are located at 1412.5 and 1575 cm^{-1} . Atomic motions involved in these modes are tangential to the C_{120} surface, clearly related (Dresselhaus et al. 2002) to the in-plane modes (G band) in graphite at 1582 cm^{-1} , to the splitting of the G band in the tangential modes of carbon nanotubes in the 1500–1600 cm^{-1} range, and with the “pentagonal pinch” mode of C_{60} located around 1470 cm^{-1} . We also find that high frequency modes above 1800 cm^{-1} result in a sort of “heptagonal pinch” mode in the C_{120} donut hole.

In Figs. 5 and 6 other bands are shown, their assignment and characteristics will be reported in a future study.

Fig. 5 IR spectrum for C₁₂₀ nanotorus**Table 2** IR fundamental vibrational modes of C₁₂₀ nanotorus

Symmetry	Frequency of normal modes (cm ⁻¹)
A _{2u}	137.5, 225, 425, 500, 587.5, 712.5, 925, 1375, 1475, 1562.5, 1837.5
E _{1u}	312.5, 525, 637.5, 650, 737.5, 762.5, 800, 837.5, 887.5, 1012.5, 1062.5, 1162.5, 1200, 1212.5, 1300, 1350, 1412, 1600, 1650, 1737.5, 1762.5, 1800

Thermodynamic properties

The need for the knowledge about thermodynamic properties of C₁₂₀ nanotorus arises from the interest in this unusual class of molecules and the quest for efficient ways of their preparation by researchers. The theoretical results presented here could be useful for determining the conditions of synthesis of these new structures, which have not yet been obtained experimentally up to date.

The calculations were carried out using the ideal gas approximation at constant volume and pressure equal to 1 atm. The various translational, rotational, and vibrational components are used to compute the enthalpy (H), entropy (S), free energy (G), and heat capacity at constant pressure (C_p) at finite temperatures as discussed below. The method is based on the study by Hirano for nonlinear systems (Hirano 1993).

The molar thermodynamic properties of C₁₂₀ nanotorus in the gaseous phase are shown in Fig. 7. The red curve shows the molar heat capacity C_p of C₁₂₀ nanotorus as a function of temperature. At low temperatures, the heat capacity is $C_p = 3R/2$, characteristic of a gas with only translational degrees of freedom and frozen rotational, and vibrational modes. Between 50 and 100 K, the C₁₂₀ nanotorus has $C_p = 4R$ as expected for nonlinear molecules with translational and rotational degrees of freedom but vibrational modes still frozen.

Above about 100 K, C_p approaches the value 59R or 117.19 cal mol⁻¹ K⁻¹, which represents the added contribution of the 59 vibrational degrees of freedom. The key for the understanding of these features lies in quantum theory.

Consider first the rotational energy. According to quantum theory, the smallest possible change of angular momentum of a rotating system is $\Delta L = h/2\pi$, where h is Planck's constant. The rotational kinetic energy E_R is related to the angular momentum L by,

$$E_R = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I} \quad (1)$$

where I is the moment of inertia of C₁₂₀ nanotorus about principal axis of rotation passing through the center mass. In this case I was calculated by,

Fig. 6 Raman spectrum for C₁₂₀ nanotorus

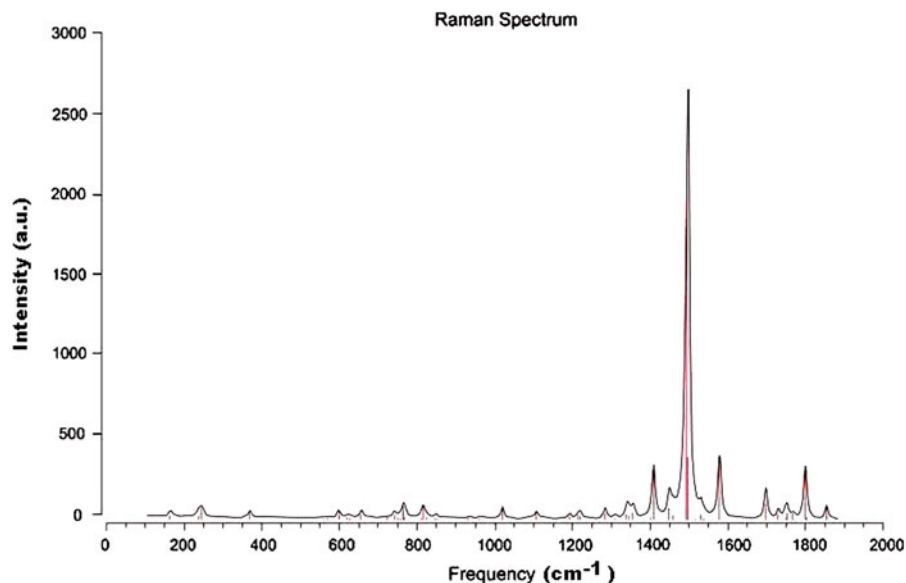


Table 3 Raman fundamental vibrational modes of C₁₂₀ nanotorus

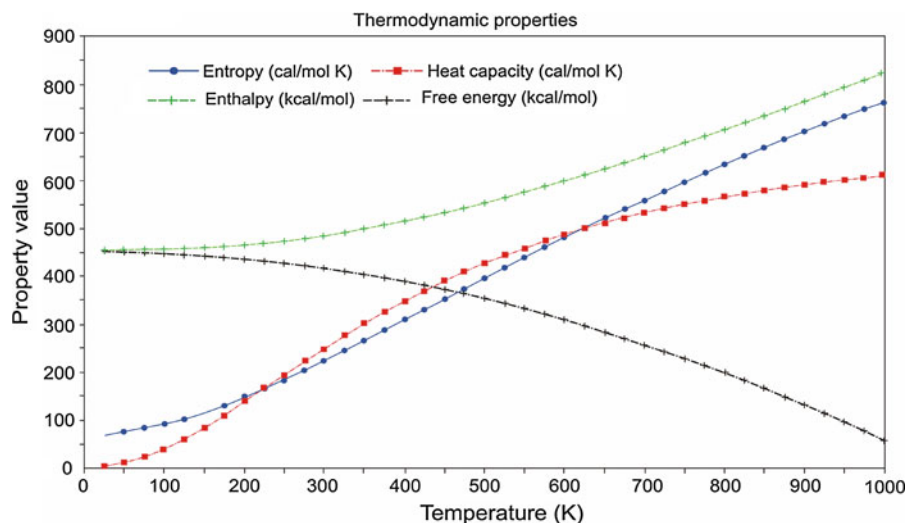
Symmetry	Frequency of normal modes (cm ⁻¹)
<i>E</i> _{1g}	162.5, 600, 762.5, 825, 925, 950, 1187.5, 1525, 1725, 1800, 1850
<i>E</i> _{2g}	362.5, 650, 737.5, 850, 1025, 1100, 1500, 1575, 1700, 1750, 1775
<i>A</i> _{1g}	250, 1312.5, 1412.5, 1450

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \tag{2}$$

where *r_i* is the distance from the *i* atom of C₁₂₀ nanotorus to axis of rotation, *m_i* is the mass of carbon atom. An approximate value for *I* is 5.05 × 10⁻⁴⁸ kg m².

Introducing the numerical values and calculating the rotational kinetic energy for the possible smallest change in the momentum, we have:

Fig. 7 Molar thermodynamic properties of C₁₂₀ nanotorus in the ideal gas state



$$E_R = 158 \text{ cal mol}^{-1} \quad (3)$$

According to the equipartition theorem, this is attributable to a rotational energy for a mol of $3RT/2$, but the value of E_R is the minimum rotational energy, so the T minimum value necessary to excite the first rotational state is given by,

$$T = \frac{E_R}{3/2R} \quad (4)$$

which gives a calculated value of $T = 53.038$ K. The Fig. 7 shows that the C_P value corresponding to $T = 53.038$ K is consistent with the classical approximation $3/2R = 2.98 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Effects of rotation appear at lower temperatures.

Similar situation occurs for vibrational energy. According to Hirano (1993), the vibrational ground state energy is,

$$E_0 = \frac{1}{2} \frac{R}{k} \sum h\nu_i \quad (5)$$

where h is Planck's constant, R is known as the gas constant, k is Boltzmann constant and ν_i is the vibrational frequency of i - mode for nanotorus C_{120} obtained from calculated Infrared and Raman spectrums (Figs. 5, 6). Minimum vibrational energy calculated is $E_0 = 14581.602 \text{ cal mol}^{-1}$. The equipartition theorem allows a total energy of a mol of $59RT$ for C_{120} nanotorus in gas phase, and taking only 59 active normal modes, but the molecules does not vibrate unless they have at least $14581.602 \text{ cal mol}^{-1}$ of thermal energy available, so minimum temperature necessary to excite the first vibrational mode is,

$$T = \frac{E_0}{59R} \quad (6)$$

which gives a value of $T = 124.43$ K. According to data of Fig. 7, the C_P value for this temperature is approximately $63 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. This approach is consistent with the classical approximation for C_P .

The calculated enthalpy of the C_{120} nanotorus versus temperature is shown by the green curve in Fig. 7. This plot provides information about the total amount of stored energy, mainly, in the molecular bonds of C_{120} nanotorus, which may be used to analyze chemical reactions between C_{120} nanotorus and other elements. The graph indicates that as the temperature increases, the amount of available reaction energy of C_{120} in the gaseous state, does too. Data

of these thermodynamic parameters, for C_{120} nanotorus, have not yet been reported in the literature. The value at 25°C and 1 atm is the standard enthalpy of formation which is approximately equal to $490 \text{ kcal mol}^{-1}$ or $2048.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, very close to that reported by Diky et al. for C_{60} and C_{70} fullerenes (Diky and Kabo 2000). By taking as reference the enthalpy of combustion of fullerene C_{60} , reported by Diky, it can be assumed that for C_{120} nanotorus combustion occurs at temperatures greater than 1000 K.

The calculated values of entropy (blue curve in Fig. 7) indicate that, as the temperature increases, the randomness of the molecules will increase, in other words, the gas molecules will be distributed into a greater number of energy levels. At low temperatures, the translational energy levels of C_{120} nanotorus, will contribute more strongly to the behavior of entropy. Therefore, rotational and vibrational populations are distributed in a few low energy levels. The rotational quantum size, calculated from the behavior of heat capacity C_P in this study, is, approximately, 20 times larger than the translational, so that at room temperature, molecules of C_{120} will be distributed in greater number of rotational levels, increasing, thus the entropy of the system. The vibrational contributions to entropy are manifested at high temperatures, because vibrational quanta are 2–10 times larger than kT at 300 K. In the case of C_{120} , the vibrational wavenumber of 1575 cm^{-1} exceeds the value of $kT = 200 \text{ cm}^{-1}$ by a factor of almost 8. Therefore, at 300 K and 1 atm pressure, most molecules are in the lower level. Thus, at high temperatures, the vibrational population will be distributed in a larger number of vibrational levels, contributing to increase of entropy, as can be seen in Fig. 7.

The behavior of the free energy of our system, described by the black curve in Fig. 7, is consistent with its definition $G = H - TS$ and the performance of state functions H and S . Knowledge of the behavior of H , S , G with temperature is very important for the study and investigation of the chemical reactions of C_{120} with other elements such as hydrogen. By quantifying the free energy of reactants and products, we can estimate the direction and nature of a chemical reaction.

To know whether C_{120} torus is more stable than fullerene C_{60} within our calculation procedures, we also performed a calculation on C_{60} using the same basis set, DFT functional, and input parameters as for

C_{120} . Finally, it is important to mention that as far as is known, C_{120} thermodynamic data have not yet been reported in the literature, and therefore, these calculations would be the first contribution to the thermodynamics of the C_{120} nanotorus in an ideal gas state.

Conclusions

With *ab initio* methods of density functional theory, we have demonstrated the structural and chemical stability of C_{120} . Calculations of geometry optimization allowed us to obtain lengths of the bonds in pentagonal, hexagonal, and heptagonal rings. The HOMO-LUMO separations suggest that C_{120} nanotorus and C_{60} fullerene have similar chemical reactivity. By comparing the calculated IR spectrum of C_{120} with IR spectra of some structures, such as C_{60} fullerene, $[2 + 2] C_{60}$ dimer, and single-walled carbon nanotubes, we found several common features. The same can be said about our calculated Raman modes, and show how atomic motions accommodate to the toroidal structure of C_{120} . It provides information about the inner and outer diameter, charger transfer phenomena of possible doping, and electronic structure of the molecule. Based on the results of our vibrational analysis, the values of the most important thermodynamic parameters were found for the C_{120} nanotorus in the ideal gas state in the 25–1000 K temperature range. We believe that their further refinement will be done around the values found in this study.

Acknowledgments We gratefully acknowledge partial financial support provided by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) of México under grants No. 51735-R and 57262. The authors also wish to thank support from the Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal of México. The collaborators of this article thank financial support provided to the project PIUTE10-32.

Reference

Avron J, Berger J (1995) Tiling rules for toroidal molecules. *Phys Rev A* 51:1146–1149

Brieno K, Ledesma J, Perez J et al (2009) Bonding titanium on multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage: an electrochemical approach. *Mater Chem Phys* 115:521–525

Diky V, Kabo Rus (2000) ChemInform abstract: thermodynamic properties of C_{60} and C_{70} fullerenes. *Chem Rev* 69(2):95–104

Dresselhaus M, Dresselhaus G, Jorio A et al (2002) Carbon nanotubes. *Carbon* 40:2043–2061

Dunlap B (1994) Relating carbon tubules. *Phys Rev B* 49:5643–5650

Dunlap BI (1992) Connecting carbon tubules. *Phys Rev B* 46:1933–1936

Fonseca A, Hernadi K, Nagy J, Lambin P, Lucas A (1995) Model structure of perfectly graphitizable coiled carbon nanotubes. *Carbon* 33:1759–1775

Greer J, Itoh S, Ihara S (1994) Toroidal and spherical fullerene-like molecules with only pentagonal and heptagonal faces. *Chem Phys Lett* 222:621–625

Goldsmith B, Coroneus J, Khalap V et al (2007) Conductance-controlled point functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Science* 315:77

Hara T, Onoe J (2003) Vibrational analysis of peanut-shaped C_{120} fullerenes. *Eur Phys J D* 24:389–392

Han J (1997) Toroidal single walled carbon nanotubes in fullerene crop circles. Technical report NASA Advanced Supercomputing

Hirano T (1993) Stewart computational chemistry. In: Stewart JJ (ed) PMOPAC Manual, 7th edn. Springs, Colorado

Iijima S (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354:56–58

Itoh S, Ihara S (1994) Isomers of the toroidal forms of graphitic carbon. *Phys Rev B* 49:13970–13974

Itoh S, Ihara S, Kitakami J (1993a) Toroidal form of carbon C_{360} . *Phys Rev B* 47:1703–1704

Itoh S, Ihara S, Kitakami J (1993b) Helically coiled cage forms of graphitic carbon. *Phys Rev B* 47:12908–12911

Jack M, Encinosa M (2008) Quantum electron transport in toroidal carbon nanotubes with metallic leads. *Mol Simul* 34(1):9–16

Kratschmer W, Lowell D, Lamb K, Huffman D (1990) Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature* 347:354–357

Kroto W, Heath J, O'Brien S, Curl R, Smalley R (1985) C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature* 318:162–163

Kuhlmann U, Jantoljak H, Pfander N, Bernier P, Jourmet C, Thomsen C (1998) Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes. *Chem Phys Lett* 294:237–240

Kuhlmann U, Jantoljak H, Pfander N, Jourmet C, Bernier P, Thomsen C (1999) Infrared reflectance of single-walled carbon nanotubes. *Synth Met* 103:2506–2507

Liu J, Dai H, Hafner J, Colbert D, Smalley R, Tans S (1997) Fullerene crop circles. *Nature* 385:780–781

Liu R, Klein M (1992) Raman spectra of pure C_{60} and C_{70} . *Phys Rev B* 45:11437–11440

Lof R, Van Veenendaal M, Koopman B, Jonkman H, Sawatzky G (1992) Band gap, excitons, and coulumb interaction in solid C_{60} . *Phys Rev B* 68:3924–3927

Lusk M, Hamm N (2007) *Ab initio* study of toroidal carbon nanotubes with encapsulated atomic metal loops. *Phys Rev B* 76:125422

Mannik J, Goldsmith B, Kane A, Collins P (2006) Chemically induced conductance switching in carbon nanotube circuits. *Phys Rev Lett* 97:016601

Perdew J, Burke K, Ernzerhof M (1997) Generalized gradient approximation mode simple. *Phys Rev Lett* 78:1396

Perdew J, Chevary J, Vosko S et al (1992) Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized

- gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B* 46:6671–6687
- Pfeiffer R, Simon F, Kuzmany H, Popov V (2005) Fine structure of the radial breathing mode of double-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B* 72:161404
- Qin H, Van der Weide D et al (2003) Electron dynamics of an artificial atom probed by pulsed microwave spectroscopy. *Nano Lett* 14:60–64
- Saito S, Oshiyama A (1991) Cohesive mechanism and energy bands of solid C₆₀. *Phys Rev Lett* 66:2637–2640
- Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M (1998) Physical properties of carbon nanotubes. Imperial College Press, London
- Schettino V, Pagliai M et al (2001) The vibrational spectrum of fullerene C₆₀. *J Phys Chem A* 105:11192–11196
- Setton R (1997) Toroidal structures and limits of a model for the construction of helical and S-shaped nanotubes. *Carbon* 35:497–505
- Son Y, Ihm J, Cohen M, Louie S, Choi H (2005) Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys Rev Lett* 95:216602
- Tlahuice A, Pérez E, Mejía (2007) Modos vibraciones de C₆₀ obtenidos mediante el método DFT. *Ciencia UANL* 10(3): 261–268
- Trauzettel B, Bulaev D, Loss D, Burkard G (2007) Spin qubits in graphene quantum dots. *Nat Phys* 3:192–196
- Ueno H, Osawa S, Osawa E, Takeuchi K (1998) Fullerene. *Sci Technol* 6(2):319–338

ELECTROCHEMISTRY, REACTIVITY AND SELECTIVITY OF TOROIDAL C₁₂₀ NANOSTRUCTURE: A DFT STUDY

Ernesto López-Chávez^{1,*}, Rodrigo Muñoz-Vega¹, Fray de Landa Castillo-Alvarado², Jaime Ortíz-López², Yésica A. Peña-Castañeda², José Manuel Martínez-Magadán³.

¹Programa de Ingeniería Molecular y Nuevos Materiales de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México, Academia de Física. Av. Fray Servando Teresa de Mier 92-110, Col. Centro Histórico, Delegación Cuauhtémoc, CP 06080, México, D.F.

²Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional. Edificio 9 de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Col. Lindavista, Delegación Gustavo A. Madero, CP 07738, México, D.F.

³Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, CP 07730 México D.F., México

Abstract

Although new forms of toroidal carbon nanostructures have already been proposed by researchers around the world, many physical and chemical properties are still not clearly understood. A further study of its properties is still necessary. In this work, what we done it, by methods based on density functional theory, electrochemistry, reactivity and selectivity of the C₁₂₀ nanotori cluster. We have studied it as an isolated molecular species using the GGA PW91 functional. Electron Affinity (EA) and Ionization Potential (IP) were calculated in order to study its electrochemistry. The chemical reactivity was characterized by global indicators such as, chemical potential, chemical hardness, and chemical electrophilicity index and selectivity descriptors such as Fukui indices. Since this issue has not yet been studied neither reported by others authors, the results provided us new physical insight so that they will be useful for the scientific community. The results suggest that C₁₂₀ nanotorus and C₆₀ fullerene roughly share the same global chemical reactivity. On the other hand, our results revealed an electrophilic reaction. The reaction will take place, preferably, at sites, of the C₁₂₀ nanotorus, localized in zones of its inner radius. Likewise, for a nucleophilic reaction, the preferred sites are localized at zones of outer radius. Negative values for Fukui functions were also obtained. However, they are found only in heptagonal rings of the molecule C₁₂₀, where atoms tend to come very close to each other. That confirms results previously found by other authors on different organic molecules.

KEYWORDS: Nanotorus, DFT theory, electrochemistry, reactivity, selectivity.

*Corresponding author. Tel. +52-55-5134 9804-11110. Email: elopezc_h@hotmail.com.

Fax: +52-55-57611222.

INTRODUCTION

Since the discovery of fullerene C_{60} ¹ in 1985 and of carbon nanotubes in 1991², carbon nanostructures have generated great interest among researchers. A great amount of studies on the structural and physical properties of this kind of materials³ has been carried out over the last two decades. The results of these studies show the beginning of a new scientific and technological revolution for the 21st Century⁴⁻⁶. In the beginning of the 90s, a toroidal carbon structure was proposed theoretically by Dunlap⁷⁻⁸: The concept of this form was obtained from consideration of the dangling bonds in a carbon nanotube. Since then, other authors have proposed similar models.

Fonseca⁹ studied various sizes of such structures, in particular toroidal molecules of C_{520} and C_{900} , both of which are constructed from straight carbon nanotube sections. In 1993 Itoh and Ihara¹⁰ proposed a toroidal form C_{360} and used molecular dynamics with a Stillinger-Weber potential to prove that its ground state cohesive energy is lower than that of fullerene C_{60} and that the proposed structure is thermodynamically stable. In a later work, Itoh and Ihara described C_{120} , C_{240} and C_{250} and other toroidal forms including some of their isomers^{11,12}.

Toroidal carbon nanostructures or carbon nanotori, could play interesting roles in nanoscale device applications in areas such as nanoelectronics, quantum computing and biosensors^{13,14}. In addition, these structures could have potential applications in diverse fields such as quantum electronic transport¹⁵ and hydrogen storage materials¹⁶. Future studies are needed to explain these properties.

Although a large variety of new forms of toroidal carbon nanostructures have been proposed, many of their physical and chemical properties are not yet revealed or clearly understood, so that a deeper study is undoubtedly necessary.

Among important physical chemistry properties of C_{120} nanotori, the reactivity and selectivity descriptors play a key role. The knowledge of both global and local reactivity descriptors of C_{120} nanotori will permit to predict the ability of this nanostructure to undergo addition reactions. A quick analysis at these values can be visibly used to understand the relationship between structure, stability, and electrochemistry of this nanostructure. In addition, the understanding of chemical mechanisms of reaction between C_{120} nanotori and other molecules will allow us to visualize their potential technological applications.

One of the most important questions connected with the problem of reactivity of molecules in different environmental conditions is the prediction and interpretation of the preferred direction of a reaction and the product formation^{17, 18}. The study of molecular interactions has been a great challenge from the experimental and theoretical point of view¹⁹. There have been a lot of attempts to explain the nature of bonding and reactivity of molecular

systems based on some intuitive ideas and facts^{20, 21}. During the development of the quantum chemical methods, many of the empirical chemical concepts were rigorously derived and it has provided a method for the calculation of the properties of chemical systems and the bonding that is involved in the molecular systems²².

Within the context of density functional theory (DFT), rigorous theoretical basis for the descriptors of global and local reactivity indices have been provided. These reactivity indices are better appreciated in terms of the associated electronic structure principles such as electronegativity equalization principle, Hard–Soft Acid–Base (HSAB) principle²³, Maximum Hardness Principle (MHP)²⁴, Minimum Polarizability Principle (MPP)²⁵ and generalized philicity²⁶. The global reactivity indices such as chemical hardness, chemical potential and electrophilicity are used to understand the chemical reactivity whereas the local quantities such as Fukui functions, local softness and local philicity indices have been employed to prove site selectivity and the reactivity of molecular systems of size ranging from small organic molecules to reasonably large drug molecules^{27, 28}.

Furthermore, in Fukui's Frontier Orbital Theory²⁹, the Fukui's functions measure how sensitive a molecule's chemical potential is to an external perturbation at a particular point, i.e, chemical reactivity toward nucleophiles or electrophiles is interpreted in terms of the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) or Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) electron density. For an electrophilic attack, the reaction will have effect there, where the HOMO electron density is the largest in the molecule. Similarly, for a nucleophilic reaction, the LUMO electron density indicates the chosen sites in the molecule. Fukui functions have been calculated for a large group of organic molecules, and it was thought that their values should always be positive, however, the occurrence of negative Fukui functions has been demonstrated by means of the electronegativity equalization method³⁰.

In this work, based on the above–mentioned issues, we have calculated chemical reactivity and selectivity indices of most stable structure of C₁₂₀ nanotourus with the aim of modeling its reactivity and predict the ability of this nanostructure to undergo addition reactions and found the preferred direction and sites of a reaction and the product formation.

METHODS

Since we treat the nanotori C_{120} as an isolated molecule, the methodology used in this work is based on calculations performed with DMol3, a DFT computational code³¹ of Materials Studio 4.3 specialized in quantum mechanical calculations on molecules.

The geometry of C_{120} nanotori is depicted in Figure 1 along with the atom numbering. The geometry of this nanostructure is optimized by using the functional GGA-PW91³². It is noted from previous studies on similar molecular systems that GGA-PW91 provides comparatively reliable results³³ and hence in this research the same basis set has been used. The calculations were carried out using a DFT Semi-core Pseudospots as approximation of treatment of core electrons, this treatment replaces core electrons by a single effective potential, reducing the computational cost; the DNP (Double Numerical plus polarization) atomic orbital basis set was used in the calculation. To study reactivity and selectivity of C_{120} nanotori based on DFT, the following reactivity and selectivity descriptors were calculated for minimum energy structure:

Chemical hardness (η) calculated using Koopmans theorem³⁴,

$$\eta = \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2}, \quad (1)$$

where, ε_{LUMO} and ε_{HOMO} are the energies of highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals respectively.

Chemical potential (μ) defined as:

$$\mu = \frac{\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO}}{2}, \quad (2)$$

electrophilicity index (ω) using equation:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3)$$

Since, Mulliken³⁵ population scheme is known to provide non-negative Fukui function (FF) values, it has been used to calculate FF values as implemented in the DMOL [45] package employing GGA-PW91/DNP method. For a system of N electrons, independent calculations have been made using Mulliken scheme on $N - 1$, N and $N + 1$, electronic systems with the same molecular geometry to get the charges $q_k(N - 1)$, $q_k(N)$ and $q_k(N + 1)$ for all atoms k and these values were substituted in the Eqs.:

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (4)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (5)$$

$$f_k^0 = \frac{q_k(N + 1) - q_k(N - 1)}{2} \quad (6)$$

which represent nucleophilic, electrophilic and radical attack, respectively.

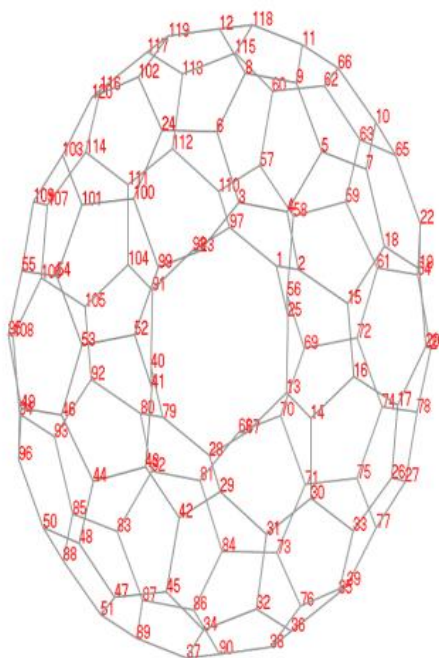


Figure 1 The geometry of C_{120} nanotori with the atom numbering.

RESULTS AND DISCUSSION

Geometry and Stability The process of geometry optimization for C_{120} nanotori is shown partially in the Fig. 2, it presents two snapshots which allows us describe with clarity the variation of bond lengths through the five-, six-, and seven-member rings as a result of the process of energy minimization. The first snapshot corresponds to the most unstable state, whereas latter is the most stable geometry. The resulting ground state configuration for C_{120} has symmetry D_{5d} .

The ground state structure of C_{120} nanotorus is constituted by an inner surface of 10 heptagonal rings and outer surface with 10 pentagonal and 20 hexagonal interconnected rings. This result is consistent with the structure reported by Lusk and Hamm³⁶. In addition, there are 20 extra hexagonal rings, 10 above and 10 below the equator. Fig. 3.a shows a heptagonal ring into the inner surface. The distortion of the seven-member rings, which can be clearly observed in this figure, is due to the sharper curvature along the inner radius. This form of heptagonal rings is in agreement with that reported by Greer *et al*³⁷. Five- and six-member rings on the outer surface are shown in Fig. 3.b. This surface is constructed from a sequence of two six-member rings followed by a five-member ring resulting in a positive Gaussian curvature.

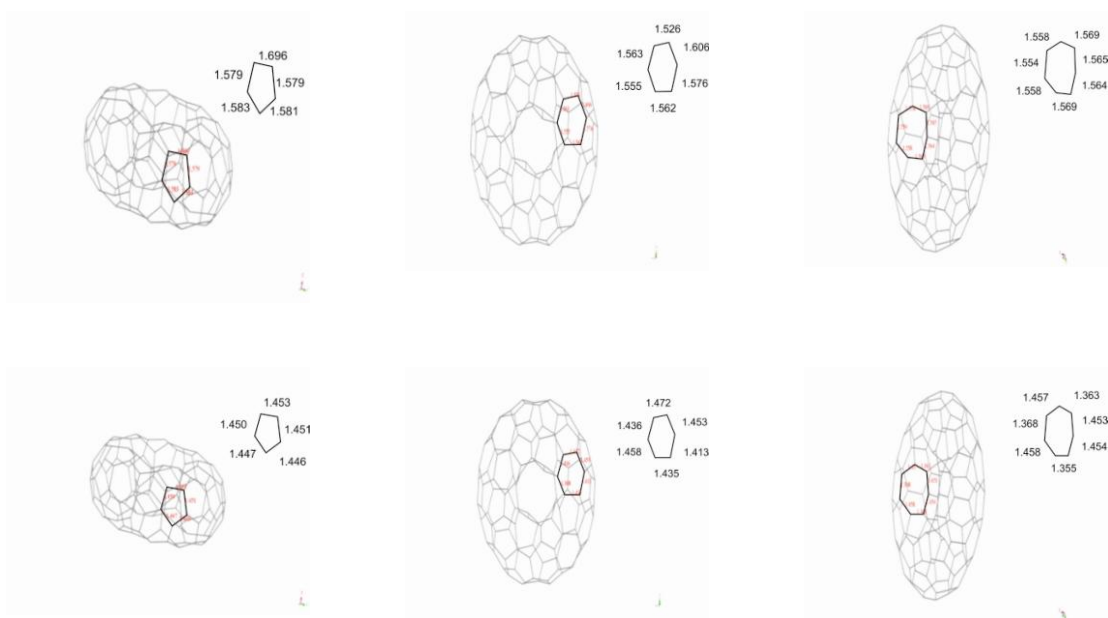


Figure 2 Variation of bond lengths through the five-, six-, and seven-member rings as a result of the process of energy minimization.

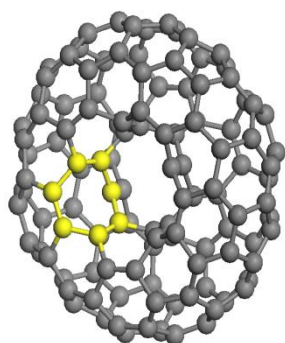


Fig. 3.a

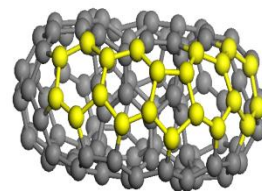


Fig. 3.b

Figure 3 Ground state structure of C₁₂₀ nanotorus a) Heptagonal ring into the inner surface.
b) Five- and six-member rings on the outer surface.

Table 1 C-C bond lengths of C₁₂₀ nanotori calculated with DFT.

Bond	Length (Å)	Bond	Length (Å)	Bond	Length (Å)	Bond	Length (Å)
C1-C2	1.36	C26-C33	1.47	C52-C99	1.37	C87-C89	1.44
C1-C97	1.45	C27-C77	1.44	C53-C54	1.41	C91-C98	1.45
C1-C25	1.45	C27-C78	1.44	C54-C55	1.44	C91-C104	1.36
C2-C4	1.45	C28-C29	1.36	C54-C101	1.45	C92-C93	1.43
C2-C15	1.45	C28-C67	1.45	C55-C95	1.38	C92-C105	1.37
C3-C2	1.37	C28-C79	1.45	C55-C109	1.44	C93-C94	1.41
C3-C6	1.43	C29-C31	1.45	C56-C58	1.46	C94-C96	1.44
C3-C23	1.45	C29-C42	1.46	C56-C69	1.45	C94-C108	1.45
C4-C5	1.43	C30-C31	1.37	C57-C58	1.37	C95-C108	1.44
C5-C7	1.46	C30-C33	1.43	C57-C60	1.43	C97-C98	1.45
C5-C9	1.41	C31-C32	1.43	C57-C110	1.46	C97-C110	1.36
C6-C8	1.41	C32-C34	1.47	C58-C59	1.43	C99-C100	1.43
C6-C24	1.46	C32-C36	1.41	C59-C61	1.47	C100-C101	1.41
C7-C10	1.4	C33-C35	1.41	C59-C63	1.41	C101-C103	1.44
C7-C18	1.46	C34-C37	1.40	C60-C62	1.41	C102-C119	1.44
C8-C9	1.44	C34-C45	1.47	C60-C115	1.47	C102-C120	1.44
C8-C12	1.44	C35-C36	1.45	C61-C64	1.4	C103-C109	1.44
C9-C11	1.44	C35-C39	1.44	C61-C72	1.47	C103-C120	1.38
C10-C65	1.44	C36-C38	1.44	C62-C63	1.45	C104-C105	1.45
C10-C66	1.44	C37-C89	1.44	C62-C66	1.44	C104-C111	1.45
C11-C66	1.38	C37-C90	1.44	C63-C65	1.44	C105-C106	1.43
C11-C118	1.44	C38-C76	1.44	C67-C68	1.36	C106-C107	1.47
C12-C118	1.44	C38-C90	1.38	C68-C70	1.45	C106-C108	1.41
C12-C119	1.38	C39-C76	1.44	C68-C81	1.45	C107-C109	1.4
C13-C14	1.36	C39-C77	1.38	C69-C70	1.38	C107-C114	1.48
C13-C25	1.45	C40-C41	1.36	C69-C72	1.43	C110-C112	1.45
C13-C67	1.45	C40-C79	1.45	C70-C71	1.43	C111-C112	1.37
C14-C16	1.45	C40-C91	1.45	C71-C73	1.47	C111-C114	1.43
C14-C30	1.45	C41-C43	1.46	C71-C75	1.41	C112-C113	1.43
C15-C16	1.37	C41-C52	1.45	C72-C74	1.41	C113-C115	1.47
C15-C18	1.43	C42-C43	1.37	C73-C76	1.4	C113-C117	1.41
C16-C17	1.43	C42-C45	1.44	C73-C84	1.47	C114-C116	1.42
C17-C20	1.41	C43-C44	1.44	C74-C75	1.45	C115-C118	1.41
C17-C26	1.47	C44-C46	1.47	C74-C78	1.44	C116-C117	1.45
C18-C19	1.41	C44-C48	1.41	C75-C77	1.44	C116-C120	1.44
C19-C20	1.45	C45-C47	1.41	C79-C80	1.36	C117-C119	1.44
C19-C22	1.44	C46-C49	1.4	C80-C82	1.45		
C20-C21	1.44	C46-C53	1.47	C80-C92	1.45		
C21-C64	1.44	C47-C48	1.45	C81-C82	1.37		
C21-C78	1.38	C47-C51	1.44	C81-C84	1.43		
C22-C64	1.44	C48-C50	1.44	C82-C83	1.43		
C22-C65	1.38	C49-C95	1.44	C83-C85	1.47		
C23-C98	1.36	C49-C96	1.44	C83-C87	1.41		
C23-C99	1.45	C50-C88	1.44	C84-C86	1.41		
C24-C100	1.47	C50-C96	1.38	C85-C88	1.4		
C24-C102	1.4	C51-C88	1.44	C85-C93	1.47		
C25-C56	1.36	C51-C89	1.38	C86-C87	1.45		
C26-C27	1.4	C52-C53	1.43	C86-C90	1.44		

C-C bond lengths of C_{120} nanotori calculated with DFT are listed in Table 1. In comparison to a DFT calculation for fullerene C_{60} that was carried out using a large orbital Gaussian basis set, giving bond lengths ranging from 1.401 Å to 1.458 Å, which are comparable with those in torus C_{120} as seen in Table 1.

C-C bond lengths in molecules like C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 and C_2 (ethane, ethylene, acetylene and C-diatomic molecule), are 1.54, 1.34, 1.21 and 1.24 Å, corresponding to single, double and triple (the latter two) covalent C-C bonds, respectively. All of bond lengths in torus C_{120} are within the values for single and double bonds. In heptagonal rings in particular, bond lengths are slightly longer than the one in ethane single C-C bond.

The binding energy per atom or cohesive energy is seen to be -8.3725 eV for the C_{120} nanotorus, which agrees with a recent DFT calculation by Lusk and Hamm³⁶. We also note that DFT calculations by Saito and Oshiyama³⁸, found a cohesive energy of -7.4 eV for C_{60} fullerene. A comparison of the DFT values for C_{120} nanotorus and C_{60} fullerene is a good indication of the relative stability of the two structures. The total energy for the C_{120} nanotorus is found to be -123,340.3832 eV.

Electrochemistry of C_{120} nanotorus This discussion was done by comparing Electron affinity (EA) and ionization potential (IP) of C_{120} nanotori with ones of fullerenes. Electron affinity (EA) and ionization potential (IP) were also obtained for C_{120} nanotorus, and these are shown, in conjunction to some selected fullerenes, in Table 2³⁹. A quick glance at these values evidently shows that C_{120} nanotori should easily accept and donate electrons, and thus they were expected to display enriched electrochemistry.

According to data shown in Table 2, EA of C_{120} nanotorus was calculated and showed a high value, 3.6 eV, accordingly, the molecule can easily acquire extra electrons than some fullerenes, while C_{60} fullerene is the one that can attract less electrons. In addition, the IP of C_{120} nanotorus was estimated to have a value of 5.1 eV, this value is the lowest of all fullerenes reported in the Table 2. This result suggested that C_{120} nanotorus should be readily oxidizable.

On the other hand, in Table 2 is observed that EAs increase when increasing molecule size and it has been proved experimentally that first one-electron reductions would attract them easier as the number of carbon atoms in the molecule increases⁴⁰.

The energy associated with HOMO and LUMO orbital is of -5.396 eV and -4.124 eV, respectively, so that the nanotorus exhibits a band gap of 1.272 eV. For comparison, Lusk and Hamm²³ reported that the HOMO/LUMO band gap of C_{120} nanotorus and C_{60} fullerene was found to be 0.91 eV and 1.5 eV, respectively. Our results suggest that C_{120} nanotorus and C_{60} fullerene roughly share the same electrochemistry.

Table 2 Estimated Electron Affinities, Ionization Potentials and reactivity

Global indicators of C₁₂₀ nanotorus and Selected Fullerenes.

	EA	IP	μ	η	ω
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
C ₆₀	2.7	7.8	-5.25	2.55	5.404
C ₇₀	2.8	7.3	-5.05	2.25	5.667
C ₇₆ (D ₂ isomer)	3.2	6.7	-4.95	1.75	7.001
C ₇₈ (C _{2v} isomer)	3.4	6.8	-5.1	1.7	7.650
C ₈₂ (C ₂ isomer)	3.5	6.6	-5.05	1.55	8.227
C ₈₄ (D ₂ isomer)	3.5	7	-5.25	1.75	7.875
C ₈₄ (D _{2d} isomer)	3.3	7	-5.15	1.85	7.168
C ₁₂₀	3.6	5.1	-4.52	0.87	11.700

The values of fullerenes were reported by J. Ciolowski [39]

Reactivity and Selectivity Reactivity global indexes are calculated in a very efficient and robust way in the framework of density functional theory. According to Table 2, C₁₂₀ nanotorus has a value of chemical potential of -4.52 eV, while the chemical potential of selected fullerene species is ranking from -5.25eV to -5.15 eV this implies a greater transfer of electronic cloud to nanotorus, besides, it is the molecule lowest stable since it has a value of chemical hardness of 0.87 eV. In this way, according to the principle of maximum hardness, these structures are highly reactive compared to the selected fullerenes. Electrophilicity index confirms marked tendency by chemical hardness values, observing the highest index of electrophilicity for C₁₂₀ nanotorus, which is the system less hard, accordingly, it has a greater capacity to exchange electrons with other substances. This is in excellent agreement with the above-discussed between EA and IP; that is, the global reactivity index, EA and IP for C₁₂₀ nanotorus, lead to higher global reactivity based on data from Table 2.

LUMO for the C₁₂₀ nanotorus is plotted, from two views, in Figure 4. The forms of this frontier orbital illustrate type bonds in the molecule, these are π bonds. The sizes of the LUMO show an improved potential for accommodating excess electron charge around the

outer zone; the form, size and calculated energy of LUMO indicate that C_{120} nanotorus is a structure highly reactive, it receives electrons in outer zone principally.

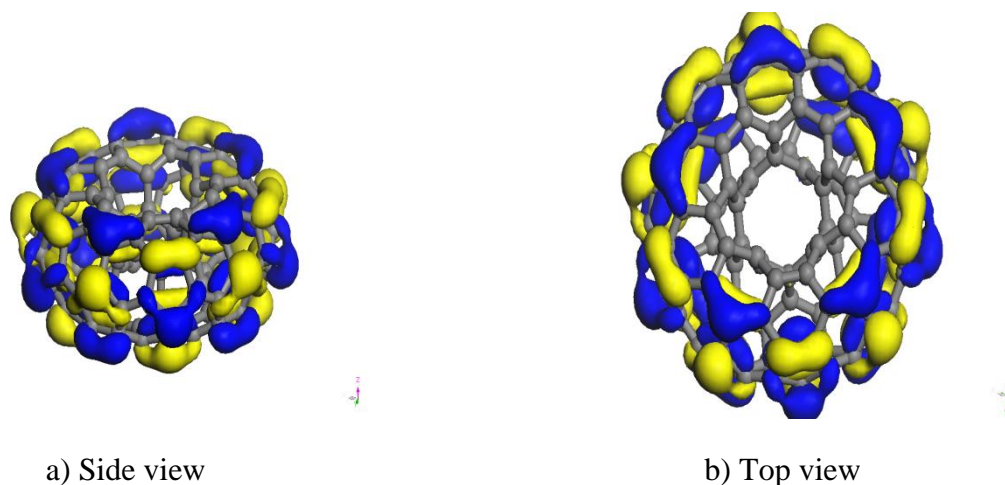


Figure 4 LUMO shapes and sizes for the C_{120} nanotorus. Contributions are larger from outer zone.

HOMO for C_{120} nanotorus is depicted in Figure 5. The shape of this frontier orbital shows that in inner zone of molecule, the bonds are predominantly π . In this zone, the orbital presents many nodes, accordingly, the molecule has a few contributions of bonding character, predominantly an antibonding character. The inner part of the molecule presents major stability or it is less reactivity than rest of the molecule.



Figure 5 HOMO shapes and sizes for the C_{120} nanotorus. Contributions are larger from outer zone.

Sites of reaction in C_{120} nanotorus It is possible to identify the active sites of the molecule in the study through local indicators of reactivity. This paper takes as local indicator Fukui Function. This indicator represents the sensitivity of the chemical potential due to external perturbations.

Table 3 Sites of maximum nucleophilic reactivity for C₁₂₀ nanotori.

Atom	Atomic position coordinates			f ⁺	f ⁻	f ⁰	Δf = f ⁺ - f ⁻
	X	Y	Z				
7	4.952529	-0.000314	1.758474	0.011	0.007	0.009	0.004
8	3.856077	3.703509	1.547811	0.014	0.01	0.012	0.004
10	5.757712	-0.000426	0.604297	0.018	0.01	0.014	0.008
18	4.312944	-1.284595	2.113453	0.011	0.01	0.01	0.001
20	3.855473	-3.703978	1.548195	0.014	0.01	0.012	0.004
26	1.530098	-4.70978	1.752795	0.013	0.005	0.009	0.008
27	1.779859	-5.480703	0.60161	0.017	0.011	0.014	0.006
34	-4.003991	-2.913033	1.756063	0.011	0.006	0.009	0.005
35	-0.942604	-5.264475	1.545498	0.013	0.011	0.012	0.002
36	-2.329956	-4.812917	1.546101	0.013	0.012	0.013	0.001
37	-4.658928	-3.386972	0.601011	0.016	0.011	0.014	0.005
47	-5.286791	-0.729024	1.54011	0.013	0.01	0.011	0.003
48	-5.286681	0.729952	1.540055	0.012	0.01	0.011	0.002
49	-4.658384	3.387719	0.600723	0.017	0.01	0.014	0.007
61	4.004901	-2.913791	-1.755794	0.011	0.006	0.009	0.005
62	5.288174	0.729004	-1.540142	0.012	0.011	0.011	0.001
63	5.288028	-0.72997	-1.540036	0.013	0.01	0.011	0.003
64	4.659744	-3.387733	-0.600689	0.017	0.011	0.014	0.006
72	2.735338	-3.578036	-2.114511	0.012	0.008	0.01	0.004
73	-1.529471	-4.709685	-1.752377	0.011	0.007	0.009	0.004
74	2.330569	-4.813353	-1.545657	0.013	0.012	0.013	0.001
75	0.943155	-5.26471	-1.545032	0.012	0.011	0.012	0.001
76	-1.779344	-5.480478	-0.601133	0.017	0.011	0.014	0.006
85	-4.951172	0.000296	-1.758472	0.011	0.007	0.009	0.004
86	-3.85469	-3.703511	-1.547847	0.014	0.01	0.012	0.004
88	-5.756345	0.000405	-0.604291	0.018	0.01	0.014	0.008
101	-0.941771	5.264674	1.545015	0.013	0.011	0.012	0.002
102	1.78073	5.48048	0.601112	0.016	0.012	0.014	0.004
106	-2.553087	3.707486	-2.112851	0.011	0.008	0.01	0.003
107	-1.528754	4.709782	-1.752791	0.012	0.006	0.009	0.006
108	-3.854116	3.703964	-1.548158	0.013	0.01	0.012	0.003
109	-1.778496	5.480681	-0.601589	0.017	0.011	0.014	0.006
116	0.94396	5.264418	-1.545487	0.013	0.01	0.012	0.003
118	4.660283	3.386937	-0.601045	0.017	0.01	0.014	0.007

Basically it represents the change in electron density as the number of electrons changes. Fukui functions are advocated as reactivity descriptors in order to identify the most reactive sites for electrophilic or nucleophilic reactions within a molecule.

The values of nucleophilic Fukui function were obtained taking an active electron number of 720.1. They are ranking from -0.006 for C91 to 0.018 for C88 and C10. Table 3 summarizes the sites of maximum nucleophilic reactivity. Also included in Table 3 are the position coordinates of atoms, the nucleophilic (f^+), electrophilic (f^-), and radical (f^0) Fukui functions evaluated by the method described in Equations (4), (5) and (6), respectively. All these sites show a higher nucleophilic Fukui functions with respect to the electrophilic, therefore, they are electron acceptors. Most local nucleophilic reactivity of the C_{120} molecule is found in sites located in the zone of outer radius, in accordance with Figure 4. It is observed that C10 and C88, together with the atoms that surround them, have the highest values of f^+ , which correspond to zone with most reactivity in the molecule. The presence of active sites or active zones (group of atoms) promotes the formation of islands of atoms on this surface. This could be an indication for the formation of new nanoparticles or nanoclusters on the outer surface of C_{120} nanotorus⁴¹.

According to Tables 3 and 4, C_{120} nanotorus presents more zones of nucleophilic attack than zones of electrophilic attack. In addition, sites of radical attack are inactive, since, for all of atoms, f^+ or f^- is greater than f^0 .

A resulting product of this work, that attracted much attention, was the obtaining negative Fukui indices. Table 5 presents the atomic sites with negative Fukui indices (f^+ and/or f^-). It is interesting to note that Table 5 and Table 1 show that this situation and the area where negative Fukui functions are found, occurs at quite small interatomic distances. The bonds formed with atoms located in sites where the Fukui function, f^+ and/or f^- , are negative, have the lowest bond length, namely 1.36 Å. These bonds are C1-C2, C13-C14, C23-C98, C25-C56, C28-C29, C40-C41, C67-C68, C79-C80, C91-C104 and C97-C110. In addition, it is interesting to note these bonds are localized in zones where much distorted geometries occur. These facts agrees well with the studies performed by Bultinck *et al.* for a large set of molecules, where negative Fukui functions were found employing method of electronegativity equalization³⁰.

Table 4 Sites of maximum electrophilic reactivity for C₁₂₀ nanotori.

Atom	Atomic position coordinates			f ⁺	f	f ⁰	Δf = f ⁺ - f
	X	Y	Z				
9	4.711189	2.522893	1.547168	0.012	0.013	0.012	-0.001
13	0.628747	-1.928308	0.369365	-0.003	0.014	0.006	-0.017
22	5.338739	-2.421722	0.242534	0.01	0.011	0.011	-0.001
33	0.111236	-4.502081	2.111231	0.007	0.011	0.009	-0.004
41	-1.928502	1.40577	1.698314	-0.001	0.002	0	-0.003
44	-4.242462	1.499077	2.1134	0.009	0.011	0.01	-0.002
45	-4.242685	-1.498263	2.113506	0.01	0.011	0.01	-0.001
50	-5.740991	1.183088	0.238166	0.01	0.012	0.011	-0.002
51	-5.741197	-1.182206	0.23827	0.009	0.012	0.011	-0.003
60	4.244078	1.498245	-2.113565	0.008	0.012	0.01	-0.004
65	5.742369	-1.183108	-0.238155	0.009	0.012	0.011	-0.003
66	5.742539	1.182175	-0.238283	0.01	0.012	0.011	-0.002
67	-0.627643	-1.928158	-0.369197	-0.002	0.012	0.005	-0.014
69	1.599758	-2.705675	-2.283361	0.002	0.011	0.007	-0.009
89	-5.337767	-2.420926	-0.242298	0.01	0.011	0.011	-0.001
91	-0.627402	1.928479	-0.369307	-0.006	0.017	0.006	-0.023
92	-2.880227	1.244125	-2.276245	0.002	0.009	0.006	-0.007
94	-4.70941	2.523482	-1.547413	0.012	0.013	0.013	-0.001
98	0.629025	1.928356	0.369142	-0.004	0.014	0.005	-0.018

Table 5 Atomic sites with negative Fukui values.

Atom	Atomic position coordinates			f^+	f^-	f^0	$\Delta f = f^+ - f^-$
	X	Y	Z				
1	2.037425	-0.000193	0.360881	-0.002	-0.004	-0.003	0.002
2	2.383207	-0.000114	1.685847	-0.001	-0.002	-0.001	0.001
13	0.628747	-1.928308	0.369365	-0.003	0.014	0.006	-0.017
14	0.738124	-2.269738	1.691196	-0.001	0.005	0.002	-0.006
23	0.738473	2.269687	1.690988	-0.002	0.005	0.001	-0.007
25	1.648158	-1.195953	-0.374567	-0.001	0.003	0.001	-0.004
28	-1.646933	-1.195578	0.374696	-0.001	0	-0.001	-0.001
29	-1.928692	-1.405322	1.698428	-0.001	0.001	0	-0.002
40	-1.646509	1.195746	0.374671	0.003	-0.002	0.001	0.005
41	-1.928502	1.40577	1.698314	-0.001	0.002	0	-0.003
67	-0.627643	-1.928158	-0.369197	-0.002	0.012	0.005	-0.014
68	-0.7371	-2.269689	-1.690993	-0.002	0.005	0.002	-0.007
79	-2.036137	0.000135	-0.360859	-0.005	-0.002	-0.003	-0.003
80	-2.381843	0.000105	-1.68585	0	-0.003	-0.001	0.003
91	-0.627402	1.928479	-0.369307	-0.006	0.017	0.006	-0.023
97	1.648036	1.19542	-0.374772	0.001	-0.002	-0.001	0.003
98	0.629025	1.928356	0.369142	-0.004	0.014	0.005	-0.018
104	-0.736749	2.269621	-1.691214	-0.001	0.005	0.002	-0.006

CONCLUSIONS

In this paper, theoretical studies based on density functional theory has provided valuable information about the geometry and stability, electrochemistry, reactivity and selectivity for a toroidal nanostructure, namely, C_{120} nanotorus. It has been demonstrated the structural and chemical stability of C_{120} . All of bond lengths in torus C_{120} are within the values for single and double bonds. In heptagonal rings in particular, bond lengths are slightly longer than the one in ethane single C-C bond. The values of EA and IP clearly show that C_{120} nanotori should easily accept and donate electrons, and thus they were expected to display enriched electrochemistry. The global reactivity indices show that this nanotorus is highly reactive compared to the selected fullerenes. The analysis of the LUMO shows an improved potential for accommodating excess electron charge around the outer zone. HOMO of C_{120} nanotori shows that in inner zone of molecule, the bonds are predominantly π . Moreover, in inner zone, the orbital presents many nodes, accordingly, the molecule has a few contributions of bonding character, predominantly antibonding character. C_{120} nanotorus presents more sites of nucleophilic attack than zones of electrophilic attack. In addition, sites of radical attack are inactive, since, for all of atoms, f^+ or f^- is greater than f^0 . Finally,

negative values for Fukui functions were found, but only in uncommon zones of C₁₂₀ nanotorus, where atoms tend to come very close to each other.

ACKNOWLEDGMENTS

We greatly acknowledge the financial support provided by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) of México under Grant No. 51735-R, 57262, and Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal México (ICYT-DF-MÉXICO).

REFERENCES

1. Kroto, W.; Heath, J.; O'Brien, S.; Curl, R.; Smalley, R. C₆₀ Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**; 318: 162-3.
2. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**; 354: 56-8.
3. Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. In *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, 1st ed. World Scientific Publishing Company; Singapore **1998**. 35-58.
4. Trauzettel, B.; Bulaev, D.V.; Loss, D.; Burkard, G. Spin qubits in graphene quantum dot. *Nature Physics* **2007**; 3:192-6
5. Son, Y.W.; Ihm, J.; Cohen, M.L.; Louie, S.G.; Choi, H.J. Electrical switching in metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2005**; 95: 216602.
6. Qin, H.; Van der Weide, D.W.; Truitt, J.; Eberl, K.; Bick, R.H. Electron dynamics of an artificial atom probed by pulsed microwave spectroscopy. *Nano. Lett.* **2003**; 14: 60
7. Dunlap, B.I. Connecting carbon tubules. *Phys. Rev. B* **1992**; 46: 1933-6.
8. Dunlap, B.I. Relating carbon tubules. *Phys. Rev. B.* **1994**; 49: 5643-50.
9. Fonseca, A.; Hernadi, K.; Nagy, J.B.; Lambin, P.; Lucas, A.A. Model Structure of perfectly graphitizable coiled carbon nanotubes. *Carbon* **1995**; 33: 1759-75.

10. Itoh, S.; Ihara, S.; Kitakami, J.I. Toroidal form of carbon C₃₆₀. *Phys. Rev. B* **1993**; 47: 1703-4.
11. Itoh, S.; Ihara, S.; Kitakami, J.I. Toroidal forms of graphitic carbon. *Phys. Rev. B* **1993**; 47: 12908-12911.
12. Itoh, S.; Ihara, S. Isomers of the toroidal forms of graphitic carbon. *Phys. Rev. B* **1994**; 49: 13970-4.
13. Goldsmith, B.R.; Coroneus, J.G.; Khalap, V.R.; Kane, A.A.; Weiss, G.A.; Collins, P.G. Conductance-controlled point functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Science* **2007**; 315:77.
14. Mannik, J.; Goldsmith, B.R.; Kane, A.; Collins, P.G. Chemically induced conductance switching in carbon nanotube circuits. *Phys. Rev. Lett.* **2006**; 97: 016601.
15. Jack, M.; Encinosa, M. Quantum electron transport in toroidal carbon nanotubes with metallic leads. *Molecular Simulation* **2008**; 34(1): 9-16.
16. Brieno-Enriquez, K.M.; Ledesma-García, J.; Perez-Bueno, J.J.; Godínez, L.A.; Terrones, H.; Angeles-Chavez, C. Bonding titanium on multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage: An electrochemical approach. *Materials Chemistry and Physics* **2009**; 115 :521-525.
17. Maksic, Z. B. Theoretical Models of Chemical Bonding: The concept of the chemical Bond. Ed.; Springer-Verlag: Berlin, **1990**.
18. Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 294.
19. Sheiner, S. *Molecular Interactions: From van der Waals to Strongly Bound Complexes*; Ed.; John-Wiley & Sons, New York, **1997**.

20. Pauling, L. *The nature of chemical bond and structure of molecule and crystals*; Oxford and IBH: New Delhi, **1967**.
21. Chandrakumar, K.R.S.; Sourav, P. The Concept of Density Functional Theory Based Descriptors and its Relation with the Reactivity of Molecular Systems: A Semiquantitative Study. *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, 3, 324-337.
22. Klopman, G. Chemical Reactivity and the concept of charge-and frontier-controlled reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90 (2), 223-234.
23. Pearson, R.G. Hard and Soft Acids and Bases-the Evolution of a Chemical Concept, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 403-425.
24. Parr, R.G and Chattaraj, P.K. Principle of Maximum Hardness. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1854-1855.
25. Chattaraj, P.K and Sengupta, S. Popular Electronic Structure Principles in a Dynamical Context. *J. Phys. Chem*, **1996**, 100, 16126-16130.
26. Chattaraj, P.K., Maiti, B and Sarkar, U. Philicity: A Unified Treatment of Chemical Reactivity and Selectivity. *J. Phys. Chem. A., Communication* **2003**, 107, 4973-4975.
27. Chattaraj, P.K., Nath, S and Maiti, B. *Reactivity Descriptors*, in *Computational Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, eds., Tollenaere, J; Bultinck, P; Winter, H.D; Langenaeker, W. Marcel Dekker, New York 2003, Chapter 11, 295-322.
28. Parthasarathi, R; Padmanabhan, J; Sarkar, U; Maiti, B; Subramanian, V and Chattaraj, P.K. Toxicity Analysis of Benzidine Through Chemical Reactivity and Selectivity Profiles: A DFT Approach. *Int. Elec. J. Mol. Des.* **2003**, 2, 798-813.

29. Fukui, K; Yonezawa, T; Shingu, H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952).
30. Bultinck P, Carbó-Dorca R, Langenaeker W. Negative Fukui Functions: New insights base don electronegativity equalization. *J. Chem. Phys.* **118** (10), 4349-4356.
31. www.accelrys.com
32. Perdew, J.P; Chevary, J.A; Vosko, S.H; Jackson, K. A; Pederson, M.R; Singh, D.J and Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **46**, 6671-6687 (1992).
33. Perdew, J.P; Burke, K; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Mode Simple. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
34. Parr, R.G and Yang, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules; Oxford University Press: Oxford, 1989.
35. Hirshfeld, F.L. Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities. *Theor. Chim. Acta.* **1997**, *44*, 129-138.
36. Lusk, M.T.; Hamm, N. Ab initio study of toroidal carbon nanotubes with encapsulated atomic metal loops. *Phys. Rev. B* **2007**; *76*: 125422.
37. Greer, J.C.; Itoh, S.; Ihara, S. Ab initio geometry and stability of a C₁₂₀ Torus. *Chem. Phys. Letters* **1994**; *222*: 621-5.
38. Saito, S.; Oshiyama, A. Cohesive mechanism and energy bands of solid C₆₀. *Phys. Rev. Lett* **1991**; *66*: 2637-40.
39. J. Ciolowski, in Electronic Structure Calculations on Fullerenes and Their Derivaties. Oxford University Press, New York, 1995, Chaps. 3-5.

40. Karl M. Kadish, Rodney S. Ruoff; Fullerenes, Chemistry Physicas and Tecnology. Wiley Interscience, 2000.

41. B. Hammer and J.K. Norskov: Theoretical surface science and catalysis - calculations and concepts Advances in Catalysis 45, 2000,71.