



PARAMETRIZACIÓN DE LAS INTERACCIONES COBALTO-CARBONO PARA  
EL ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL CRECIMIENTO CATALÍTICO DE  
NANOTUBOS DE CARBONO

DIEGO FERNANDO LEÓN QUINTERO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2009



PARAMETRIZACIÓN DE LAS INTERACCIONES COBALTO-CARBONO PARA  
EL ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL CRECIMIENTO CATALÍTICO DE  
NANOTUBOS DE CARBONO

DIEGO FERNANDO LEÓN QUINTERO

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero  
Químico

Director

Ph. D. Perla B. Balbuena  
Texas A&M University

Lector

Ph. D. Ramiro Martínez Rey  
Universidad Industrial de Santander

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2009

## **DEDICATORIA**

A mis padres y mi hermano por haberme dado sus consejos y ayuda incondicional.

A mi novia hermosa que siempre me ha acompañado.

A toda mi familia y amigos que me han brindado su apoyo.

## **AGRADECIMIENTOS**

Un agradecimiento muy especial a la doctora Perla Balbuena por haberme dado la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación y aprender tantas cosas.

Al doctor Ramiro Martínez Rey por haber aceptado ser el lector de mi proyecto.

Al doctor Álvaro Ramírez por el acompañamiento durante la pasantía de investigación.

Al grupo de investigación de modelamiento molecular de la universidad de Texas A&M: Diego, Julibeth, Juan Carlos, Fredy, Gustavo, Rafa, Pussana, Dr. Ma y Dr. Guadarrama por sus consejos y ayuda durante la pasantía.

A mis amigas de pasantía: Rossmery, Diana y Viviana por la compañía en los momentos de dificultad.

A la universidad industrial de Santander y la universidad de Texas A&M por permitirme obtener mi formación profesional.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 MODELAMIENTO MOLECULAR	4
1.2 MECÁNICA CUÁNTICA	4
1.2.1 Métodos teóricos	4
1.2.2 Conjuntos de bases	6
1.2.3 Tipos de cálculos	6
1.3 MECÁNICA MOLECULAR CLÁSICA	6
1.4 FUNCIONES DE ENERGÍA POTENCIAL	8
1.4.1 Potencial empírico reactivo con orden de enlace de Brenner	8
1.4.2 Potencial de Sutton-Chen	10
1.4.3 Potencial de Yamaguchi-Maruyama	10
1.5 CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO	12
2. METODOLOGÍA	13
2.1 METODOLOGÍA GENERAL Y HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES	13
2.2 METODOLOGÍA ESPECÍFICA	13
2.2.1 Optimización de las estructuras (cálculos DFT)	13
2.2.2 Determinación de energías de enlace y distancias de equilibrio	15

2.2.3 Obtención de los parámetros de la función de energía potencial	15
2.2.4 Simulaciones en dinámica molecular	16
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	17
3.1 ENERGÍAS DE ENLACE Y DISTANCIAS DE EQUILIBRIO	17
3.2 PARÁMETROS DE LA FUNCIÓN DE ENERGÍA POTENCIAL	18
3.3 SIMULACIONES EN DINÁMICA MOLECULAR	19
4. CONCLUSIONES	22
BIBLIOGRAFIA	23

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Quiralidad en los nanotubos de carbono	2
Figura 2. Metodología general de investigación	13
Figura 3. Estructuras optimizadas C-Co <sub>n</sub>	14
Figura 4. Energía de enlace C-Co	18
Figura 5. Distancia de enlace C-Co	18
Figura 6. Ajuste del potencial a los cálculos DFT	19
Figura 7. Crecimiento catalítico de nanotubo de carbono sobre cobalto a 1000 K	20
Figura 8. Encapsulamiento de la partícula catalizadora a temperaturas menores de los 1000 K	21

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Energía de los sistemas estudiados	17
Tabla 2. Distancia y energía de enlace C-Co a diferentes números de coordinación	17
Tabla 3. Parámetros del potencial C-Co	19

## RESUMEN

**TITULO:** PARAMETRIZACIÓN DE LAS INTERACCIONES COBALTO-CARBONO PARA EL ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL CRECIMIENTO CATALÍTICO DE NANOTUBOS DE CARBONO.\*

**AUTOR:** DIEGO FERNANDO LEON QUINTERO.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Crecimiento catalítico de nanotubos de carbono, simulación molecular, parametrización función de energía potencial, nanotecnología.

### DESCRIPCIÓN:

A través de estudios teóricos de mecánica cuántica basados en la teoría de los funcionales de densidad (DFT), se realizaron optimizaciones y cálculos de frecuencia de diferentes estructuras *carbono – cobalto* para determinar las energías y distancias de equilibrio de los enlaces C - Co, junto con su dependencia al número de coordinación. Los resultados fueron usados para ajustar los parámetros de la función de energía potencial modificada de Yamaguchi y Maruyama para interacciones carbono - metal (C - M).

La función de energía potencial desarrollada permite realizar simulaciones de mecánica molecular clásica con formación y rompimiento de enlaces para estudiar el crecimiento catalítico de nanotubos de carbono sobre cobalto. Se desarrollaron pruebas preliminares con un grupo de átomos de 0.8 nm de diámetro (32 átomos) en un gas precursor (el cual suministra los átomos de carbono), donde se obtuvo el crecimiento exitoso de estructuras de nanotubos de carbono a partir de temperaturas superiores a los 1000 K. Las interacciones carbono - carbono son tratadas con el potencial de Brenner y las interacciones metal - metal con el potencial de Sutton - Chen.

Los resultados reproducen ciertas observaciones experimentales obtenidas con microscopía de transmisión electrónica (TEM), evidenciando el uso potencial de estas simulaciones para obtener detalles y plantear hipótesis del mecanismo de reacción que van más allá del alcance de las actuales herramientas experimentales.

---

\* Trabajo de investigación.

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD Perla B. Balbuena, Texas A&M. Lector: PhD Ramiro Martínez Rey. Universidad Industrial de Santander

## ABSTRACT

**TITLE:** COBALT-CARBON INTERACTION PARAMETRIZATION FOR THE COMPUTATIONAL STUDY OF CATALYZED CARBON NANOTUBES GROWTH\*

**AUTHOR:** DIEGO FERNANDO LEÓN QUINTERO\*\*

**KEYWORDS:** Catalyzed carbon nanotubes growth, molecular simulation, potential energy function parameterization, nanotechnology.

### DESCRIPTION:

Through theoretical studies, using quantum mechanics based on density functional theory (DFT), optimizations and frequency calculations of different carbon - cobalt structures were performed to determine the energy and equilibrium distance of the C - Co bond, along with its dependence on the coordination number (cobalt atoms around the carbon atom). The results were used to adjust the parameters of the modified potential energy function created by Yamaguchi and Maruyama for carbon - metal interactions (C - M).

The developed potential energy function allows classical molecular mechanics simulation with bond - breaking and bond - forming to study the catalyzed single - walled carbon nanotubes growth over cobalt. Preliminary tests were conducted with a 0.8 nm (32 atoms) cluster floating in a vapor of a precursor gas (which provides the carbon atoms), where the successful growth of carbon nanotube structures was achieved from temperatures above 1000 K. Carbon - carbon interactions are treated with the Brenner potential and the metal - metal interactions with the Sutton - Chen potential.

The results reproduce certain experimental observations obtained by transmission electron microscopy (TEM), demonstrating the potential use of these simulations to get details and propose hypotheses of the reaction mechanisms that are beyond the scope of current experimental instruments.

---

\* Research work.

\*\* Physical-chemical Engineering College. Chemical Engineering Department. Advisor: Ph.D Perla B. Balbuena, Texas A&M University. Text reader: Ph.D Ramiro Martínez Rey, Universidad Industrial de Santander.

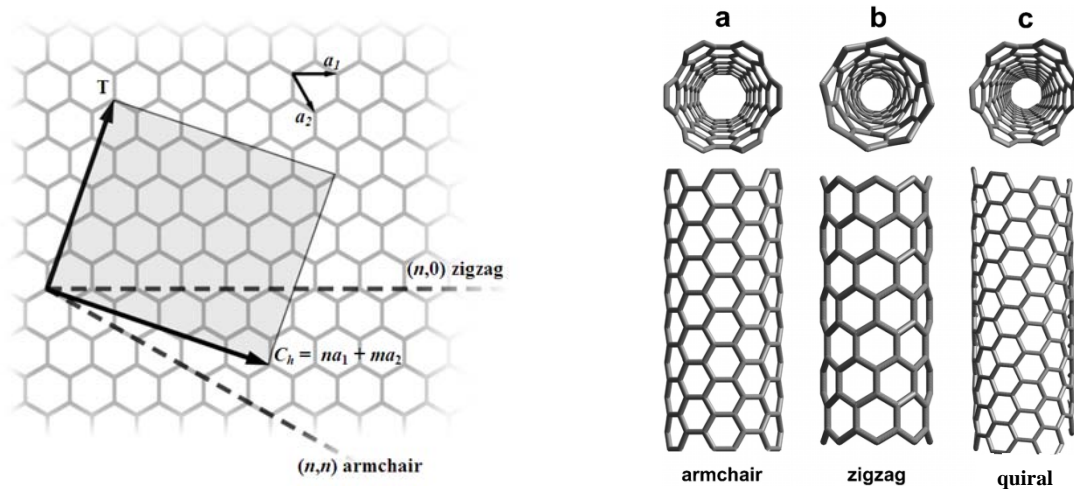
## INTRODUCCIÓN

El reconocimiento oficial por parte de la comunidad científica internacional a la existencia de los nanotubos de carbono se dio en 1991 cuando fue publicado un reporte por Sumio Iijima [1] en donde se presentaron imágenes usando microscopía de transmisión electrónica (TEM) de tubos de tamaño nanométrico compuestos de carbono. Este evento atrajo el interés de numerosas entidades que empezaron a invertir enormes recursos para la investigación y desarrollo en este tema debido a las potenciales aplicaciones en áreas como la óptica, electrónica y nanotecnología [2-4], aprovechando sus propiedades electrónicas, mecánicas y moleculares [5].

Los nanotubos de carbono son alótropos del carbono que pueden entenderse como láminas de grafito de un solo átomo de espesor (grafeno) enrolladas sobre sí mismas formando cilindros con una relación longitud – diámetro de hasta 10 millones, por lo que son frecuentemente considerados estructuras unidimensionales [5]. Todos sus enlaces químicos son enlaces  $sp^2$ , característica que provee a las moléculas de una resistencia muy alta.

Una de las características más importantes de los nanotubos de carbono es su quiralidad. Consiste en un par de índices  $(n,m)$  llamados vector quiral que representan la dirección en la que la capa de grafito ha sido enrollada (figura 1). Las diferencias entre vectores quirales cambian notablemente propiedades como la actividad óptica, resistencia mecánica y conductividad eléctrica, razón por la cual muchos científicos han enfocado su investigación al control de la quiralidad en la síntesis de los nanotubos [6-8].

Figura 1. Quiralidad en los nanotubos de carbono



La síntesis de los nanotubos puede realizarse utilizando diferentes técnicas [9] como descarga de arco [10], ablación láser [11] y deposición de vapor químico [12-14]. En la primera técnica, un vapor es creado a través de una descarga de arco entre dos electrodos de carbono causando un auto-ensamblaje de los nanotubos. En la ablación láser, un láser de alta potencia es incidido sobre metano o monóxido de carbono produciendo cantidades muy pequeñas de nanotubos de carbono de alta pureza. En la deposición de vapor químico, es necesaria la presencia de un catalizador para permitir la separación del carbono presente en un gas precursor. El proceso es realizado bajo una presión de entre unas cuantas atmósferas y 100 atmósferas y una temperatura del orden de los 1000 K.

Se han propuesto varios mecanismos que pueden ocurrir durante la formación de los nanotubos de carbono [15-22], sin embargo, aun no se puede afirmar que las etapas del crecimiento son conocidas con exactitud.

En este sentido, estudios teóricos a través de simulaciones moleculares usando mecánica cuántica y mecánica clásica se han convertido en herramientas muy importantes que complementan la investigación experimental, permitiendo por ejemplo, el estudio del crecimiento de los nanotubos de carbono con parámetros conocidos como la estructura y el tamaño de las nanopartículas del catalizador.

Adicionalmente, algunos métodos usados en la química computacional pueden modelar además de moléculas estables, moléculas de vida corta, intermedios inestables, y estados de transición proporcionando información de las moléculas y de las reacciones que sería imposible de obtener de forma experimental [23].

En este trabajo, se realizaron cálculos basados en la teoría de los funcionales de densidad (DFT) de grupos de átomos C-Co, para ajustar los parámetros de una función de energía potencial que representa las interacciones carbono-metal (C-M). Con esta función parametrizada fue posible simular exitosamente el crecimiento catalítico de nanotubos de carbono sobre cobalto, función que permitirá futuros estudios sobre el efecto de las variables en las propiedades del nanotubo y las etapas del crecimiento.

## 1. MARCO TEORICO

### 1.1. MODELAMIENTO MOLECULAR

El modelamiento molecular hace referencia a una serie de métodos teóricos y herramientas computacionales que permiten generar, manipular y analizar estructuras moleculares. Con estas herramientas se pueden desarrollar modelos de los sistemas, permitiendo la predicción de propiedades estructurales, químicas, físicas, biológicas, etc [23].

Los cálculos realizados en química computacional se dividen en dos grandes grupos: cálculos basados en mecánica cuántica y cálculos basados en mecánica clásica.

### 1.2. MECÁNICA CUÁNTICA

La mecánica cuántica permite entender el comportamiento de los sistemas a un nivel atómico, describiendo su estado con una función de onda compleja [24]. El cálculo de esta función matemática permite obtener distribuciones de probabilidad de las propiedades físicas.

La química computacional basada en la mecánica cuántica se divide en tres categorías que se diferencian principalmente en la aproximación que utilizan para predecir las propiedades de las moléculas.

#### 1.2.1 Métodos teóricos

**Métodos ab Initio:** Se caracterizan por realizar cálculos basados en principios fundamentales donde no se utiliza información empírica. La rigurosidad de los cálculos del método trae consigo un alto costo computacional.

La solución de la ecuación de Schrödinger (1) para sistemas de varias partículas, permite modelar el sistema en estado estacionario y conocer la energía total del sistema.

$$H(\mathbf{r};\mathbf{R})\psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) \quad (1)$$

En donde  $\mathbf{R}$  corresponde a las coordenadas de los núcleos y  $\mathbf{r}$  a las de los electrones.

Una vez que se conozca la función de onda, esta se puede utilizar para calcular cualquier propiedad del sistema.

Para solucionar la ecuación (1), se recurre a métodos numéricos y de acuerdo al nivel usado, se usa la aproximación de Bohr-Oppenheimer [25], la cual separa la energía de forma tal que asigna la energía potencial a las posiciones de los núcleos y la energía cinética al movimiento de los electrones.

**Métodos DFT:** Estos métodos tienen como principio la dependencia existente entre la energía total de sistema y la densidad electrónica [26]. Esta densidad es un objeto más fácil de manejar que la función de onda, de manera que se simplifican los cálculos y el gasto computacional es menor que el necesario al usar métodos ab Initio. Sin embargo, las ecuaciones de la teoría de los funcionales de densidad no son exactamente conocidas y se deben aproximar.

**Métodos semiempíricos:** Estos métodos dan una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger al remplazar integrales costosas computacionalmente por parámetros basados en datos experimentales. Debido a la necesidad de información experimental, su uso está limitado a simulaciones con los átomos más comunes de la tabla periódica [23]. Los métodos semiempíricos pueden llegar a producir resultados muy cercanos a los métodos ab initio y DFT con un bajo costo computacional siempre y cuando se tenga la información suficiente. Otra ventaja, es que se pueden modelar sistemas con mayor número de átomos que cuando se usan métodos teóricos más rigurosos.

### **1.2.2 Conjuntos de bases**

Los conjuntos de bases son usados para representar los orbitales moleculares a través de combinaciones lineales de funciones (orbitales atómicos). Los conjuntos de bases existentes se diferencian en las funciones utilizadas y la cantidad de las mismas, causando variaciones en la precisión de los cálculos y el costo computacional. Algunos conjuntos tienen en cuenta efectos de polarización y funciones difusas para el tratamiento de electrones lejos del núcleo.

### **1.2.3. Tipos de cálculos**

Existen tres tipos de cálculos básicos en la química computacional. El primero de ellos consiste en hallar la energía de una estructura molecular específica (geometría constante) y basándose en distintos métodos, predecir propiedades relacionadas a ella. En los paquetes computacionales se le conoce a este tipo de cálculo como 'energía de punto único' (SPE). El segundo tipo de cálculo consiste en optimizar la geometría de las estructuras moleculares de manera que se obtenga la energía más baja del sistema en las proximidades de la configuración inicial. El camino que sigue la optimización depende principalmente de los gradientes de la energía, mientras que su terminación se presenta cuando se alcanzan los criterios de convergencia de las fuerzas y los desplazamientos para cada átomo. El último tipo de cálculo consiste en obtener las frecuencias vibracionales de las moléculas debido a los movimientos interatómicos de las mismas. La frecuencia depende de la segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas de los átomos en la estructura.

## **1.3. MECANICA MOLECULAR CLASICA**

En el modelamiento molecular, el uso de la mecánica clásica se refiere a la aplicación de las ecuaciones de Newton para describir el comportamiento físico de los modelos, en donde los átomos son tratados como puntos con una masa y carga asociada a ellos.

Las simulaciones en dinámica molecular (MD) consisten en modelar el comportamiento del sistema permitiendo las interacciones entre átomos por un periodo de tiempo determinado en donde la posición inicial de los átomos es definida por coordenadas cartesianas o internas. Los resultados al final de la simulación son estimados usando herramientas estadísticas con las que se pueden obtener diversas propiedades como la temperatura, presión, energía, etc. Las fuerzas que rigen las interacciones entre los átomos se conocen como “campo de fuerzas” y están definidas por un conjunto de funciones y parámetros derivados de trabajos experimentales o cálculos basados en mecánica cuántica [23].

Las funciones presentes en el campo de fuerzas están dadas por términos que describen las interacciones entre partículas enlazadas y partículas no enlazadas.

$$E_{TOTAL} = E_{enlazados} + E_{no\ enlazados} \quad (2)$$

$$E_{enlazados} = E_{enlace} + E_{angulo} + E_{dihedral} \quad (3)$$

$$E_{no\ enlazados} = E_{electrostaticos} + E_{van\ der\ waals} \quad (4)$$

La ecuación (2) es la forma general de los campos de fuerzas y la descripción de sus términos depende de la complejidad de los mismos.

Muy comúnmente, las interacciones entre partículas enlazadas son representadas por funciones de osciladores armónicos y los términos electrostáticos y de van der Waals de las interacciones entre partículas no enlazadas son calculados con la ley de Coulomb y la función de energía potencial de Lennard-Jones respectivamente.

Adicionalmente a estas funciones, los campos de fuerzas requieren conjuntos de parámetros para los átomos incluyendo detalles como el peso atómico, la carga parcial, radio de van der Waals, distancias de equilibrio con otros átomos, etc.

## 1.4 FUNCIONES DE ENERGIA POTENCIAL

Las interacciones entre átomos representadas por funciones de energía potencial han sido continuamente modificadas y mejoradas con el fin de representar de la mejor manera posible los datos experimentales.

Una de las funciones más famosas para representar las interacciones de van der Waals es la ecuación de Lennard-Jones, que representa las fuerzas de atracción y repulsión entre una pareja de átomos en función de la distancia que los separa.

$$U(r_{ij}) = 4 \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5)$$

En donde  $\epsilon$  es el pozo del potencial mientras que  $\sigma$  es la distancia finita a la cual el potencial es cero. Esta ecuación solo necesita dos parámetros para representar la interacción entre la pareja de átomos, sin embargo, en casos más específicos se necesitan ecuaciones que representen con mayor precisión el comportamiento real, motivo por el cual múltiples autores han formulado diversas ecuaciones acordes a la necesidad.

Para el caso específico de este trabajo en donde se desea simular el crecimiento de nanotubos de carbono sobre un catalizador metálico, las interacciones presentes en el sistema son: interacciones metal-metal en el catalizador, interacciones metal-carbono dentro y en la superficie del catalizador, interacciones carbono-carbono dentro y en la superficie del catalizador y las interacciones carbono-carbono en la estructura del nanotubo.

### 1.4.1 Potencial empírico reactivo con orden de enlace de Brenner

Este potencial describe la interacción entre átomos de carbono y permite simular el rompimiento y formación de enlaces en sistemas complejos basado en el orden de enlace de los diferentes átomos [27-28]. Es también ampliamente utilizado para modelar hidrocarburos y calcular sus energías de enlace y distancias

intermoleculares. La energía del enlace químico está dada por la siguiente ecuación:

$$E_b = \sum_i \sum_{j(>i)} [V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij})] \quad (6)$$

Las funciones  $V^R$  y  $V^A$  representan las interacciones de repulsión interatómicas y de atracción de los electrones de valencia respectivamente.  $r_{ij}$  es la distancia entre los átomos i-j y  $b_{ij}$  es la función del orden del enlace empírico de los mismos.

$$b_{ij} = \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}] + b_{ji}^{\pi} \quad (7)$$

En la ecuación (7), los términos  $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  y  $b_{ji}^{\sigma-\pi}$  dependen del número de coordinación y de los ángulos de los enlaces entre los átomos i y j. La función  $b_{ji}^{\pi}$  es la suma de dos términos:

$$b_{ji}^{\pi} = \Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH} \quad (8)$$

En donde el término  $\Pi_{ij}^{RC}$  depende de si el enlace entre los átomos i y j hacen parte de un sistema conjugado, mientras que el término  $b_{ij}^{DH}$  depende del ángulo diedro entre enlaces doble carbono-carbono.

Los términos de las interacciones repulsivas y atractivas están dados por:

$$V^R(r) = f^c(r) (1 + Q/r) A e^{-\alpha r} \quad (9)$$

$$V^A(r) = f^c(r) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r} \quad (10)$$

La función  $f^c(r)$  es usada para limitar el rango de las interacciones covalentes en donde r es la distancia escalar entre los átomos. Los valores de  $B_1, B_2, B_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3, Q, A$  y  $\alpha$  son parámetros del potencial [28].

### 1.4.2 Potencial de Sutton-Chen

Este potencial describe el enlace entre átomos metálicos en términos de la densidad electrónica local. Permite calcular propiedades físicas y mecánicas de metales y de aleaciones metálicas [29].

$$U_{metal} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i) \quad (11)$$

$$V_{ij}(r_{ij}) = \epsilon \left( \frac{\alpha}{r_{ij}} \right)^n \quad (12)$$

$$\rho_{ij}(r_{ij}) = \left( \frac{\alpha}{r_{ij}} \right)^m \quad (13)$$

$$F(\rho_i) = -c\epsilon \sqrt{\rho_i} \quad (14)$$

$F(\rho_i)$  es un funcional que describe la energía de incrustar un átomo en la densidad del sistema  $\rho_i$ . Los valores  $\alpha$ ,  $c$ ,  $\epsilon$ ,  $m$  y  $n$  son parámetros del potencial [29] que han sido basados en datos experimentales de valores de celda unitaria, energía cohesiva y modulo de compresibilidad.

### 1.4.3 Potencial de Yamaguchi-Maruyama

El potencial desarrollado por Yamaguchi y Maruyama permite modelar múltiples interacciones entre átomos de metal y carbono en función del número de coordinación Metal-Carbono [30]. La descripción del potencial está dada por la siguiente ecuación:

$$E_b = V^R(r_{ij}) - V^A(r_{ij}) \quad (15)$$

$E_b$  es el valor de la energía de interacción entre los átomos  $i$  y  $j$  separados una distancia  $r_{ij}$ .  $V^R(r_{ij})$  y  $V^A(r_{ij})$  son los términos repulsivos y atractivos del potencial.

$$V^R(r_{ij}) = f(r_{ij}) \frac{D_e}{s-1} \exp\{-\beta \sqrt{2S}(r_{ij} - R_e)\} \quad (16)$$

$$V^A(r_{ij}) = f(r_{ij}) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta \sqrt{2/S} (r_{ij} - R_e)\} \quad (17)$$

La función  $f(r_{ij})$  se usa para ajustar el valor del potencial en diferentes intervalos de  $r_{ij}$ .

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} < R_1) \\ \left(1 + \cos\left(\pi \frac{r_{ij} - R_1}{R_2 - R_1}\right)\right) & (R_1 < r_{ij} < R_2) \\ 0 & (r_{ij} > R_2) \end{cases} \quad (18)$$

En donde  $R_1$  y  $R_2$  son parámetros del modelo original.  $D_e$  y  $R_e$  son la energía y distancia del enlace i-j en el equilibrio, en función del número de coordinación  $N_{ij}$ .

$$D_e = D_{e1} + D_{e2} \exp(-C_D(N_{ij})) \quad (19)$$

$$R_e = R_{e1} + R_{e2} \exp(-C_R(N_{ij})) \quad (20)$$

$D_{e1}$ ,  $D_{e2}$ ,  $C_D$ ,  $R_{e1}$ ,  $R_{e2}$  y  $C_R$  son parámetros del modelo que dependen del metal presente en las interacciones.

En estudios previos se ha concluido que la interacción de átomos de carbono formando estructuras tipo grafito con los átomos de la superficie del grupo de átomos metálico es débil [31], de manera que la ecuación (15) es modificada para tener en cuenta esta característica.

$$E_b = \alpha_{ij}^{MC} V^R(r_{ij}) - (\alpha_{ij}^{MC})^{11} V^A(r_{ij}) \quad (21)$$

$\alpha_{ij}^{MC}$  es un parámetro en función del estado de enlace del carbono con otros átomos de carbono [32].

## **1.5 CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO**

Las etapas iniciales en la formación de nanotubos de carbono son objeto de investigación actual tanto en el área experimental como teórica. Se han propuesto múltiples mecanismos para explicar el proceso de crecimiento y nucleación en función del método bajo el que se sintetizan, las condiciones de operación y los reactivos utilizados [15-22, 33-35].

Se cree que en la superficie del catalizador el carbono se separa de los reactivos precursores para iniciar un proceso de deposición y posterior difusión en el interior de la partícula, lo que produce la saturación a un cierto grado. A medida que el proceso continúa, los átomos de carbono empiezan a precipitar iniciando la formación de cadenas hasta obtener la primera capa que empieza a elevarse aconteciendo la formación de los nanotubos. La capa inicial del nanotubo define su quiralidad y diámetro, por lo que entender las variables que afectan el proceso es muy importante para la obtención de nanotubos uniformes con propiedades específicas que permitan usarlos en aplicaciones industriales.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 METODOLOGÍA GENERAL Y HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES

La metodología que se siguió para la realización del presente trabajo se encuentra esquematizada en la figura 2.

Figura 2. Metodología general de investigación



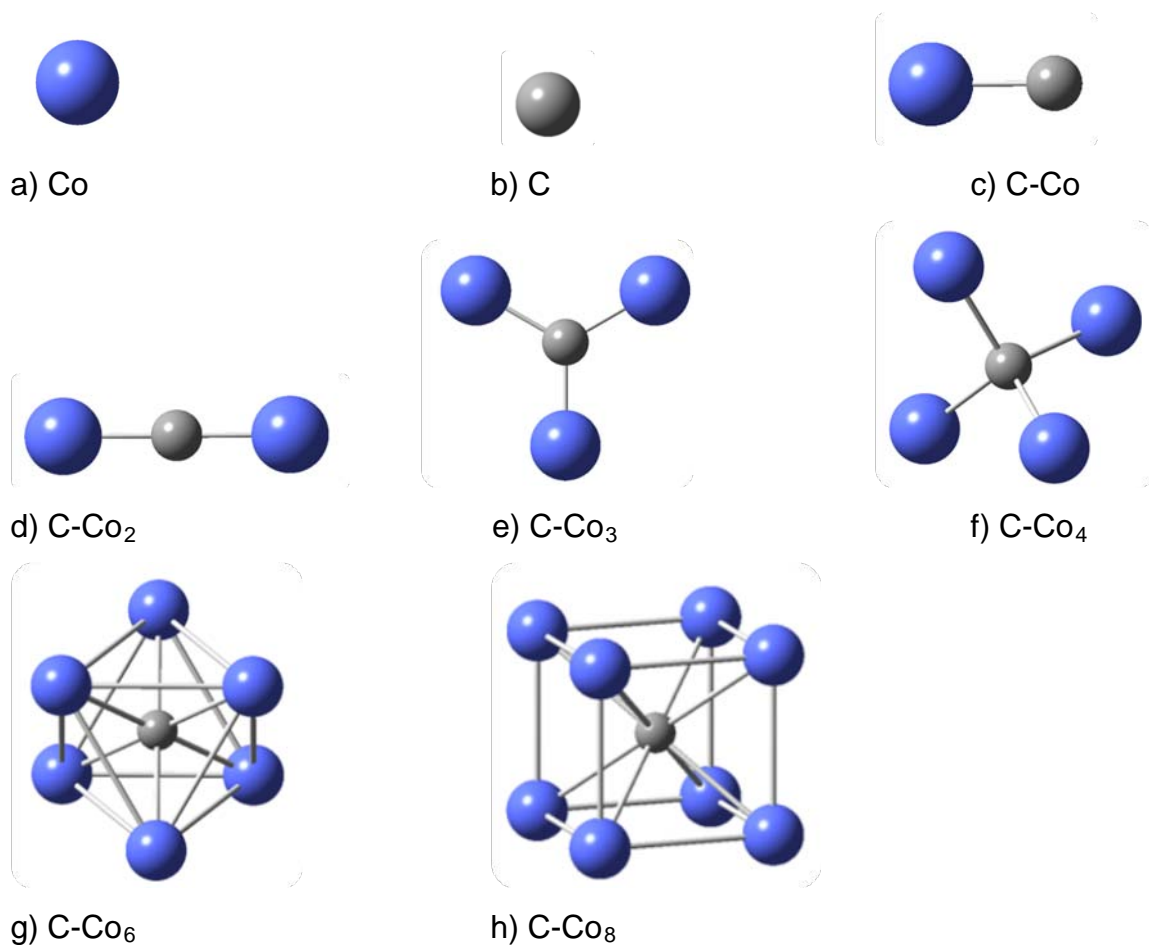
Las herramientas computacionales que se usaron fueron los programas Gaussian 03 y Gaussview 4 para los cálculos DFT y determinación de las energías de enlace y distancias de equilibrio de los sistemas. Para las simulaciones del crecimiento de nanotubos de carbono usando dinámica molecular se utilizó el programa SIMCAT, software que fue desarrollado en el grupo de investigación de modelamiento molecular dirigido por la Dra. Perla Balbuena en el departamento de ingeniería química de la universidad de Texas A&M.

### 2.2 METODOLOGÍA ESPECÍFICA

#### 2.2.1 Optimización de las estructuras (cálculos DFT)

Diferentes estructuras de grupos de átomos C-Co<sub>n</sub> (figura 3) y Co<sub>n</sub> (n=1, 2, 3, 4, 6, 8) fueron optimizadas usando la teoría de los funcionales de densidad (DFT) para obtener la dependencia de la interacción metal-carbono con el número de coordinación del carbono  $N_C^M$  (átomos de cobalto alrededor del átomo de carbono). Estas optimizaciones fueron realizadas usando diferentes multiplicidades, permitiendo obtener las configuraciones de menor energía.

Figura 3. Estructuras optimizadas C-Co<sub>n</sub>



\*Las estructuras de Co<sub>n</sub> son iguales a las presentadas en la figura 3, removiendo el átomo de carbono.

Los cálculos fueron realizados usando restricciones de alta simetría con el método teórico B3LYP y LANL2DZ como conjunto de bases.

A los sistemas optimizados se les realizaron cálculos de la frecuencia vibracional para tener en cuenta la corrección de la energía en el punto cero. Esta corrección fue incluida en la energía total de los grupos de átomos.

### 2.2.2 Determinación de energías de enlace y distancias de equilibrio

Una vez obtenida la energía de cada sistema, se calculó la energía de enlace usando la ecuación:

$$E_n^{C-Co} = \frac{E^{C-Co}_n - E^{Co}_n - E^C}{n} ; \text{ en donde } n = N_C^M. \quad (22)$$

Esta ecuación permite calcular la energía de enlace Carbono-Cobalto en función del número de coordinación  $N_C^M$ .

Al final de cada optimización se midió la distancia Carbono- Cobalto, obteniendo también el cambio de esta variable en función del número de coordinación  $N_C^M$ .

### 2.2.3 Obtención de los parámetros de la función de energía potencial

Los valores de los parámetros  $D_{e1}$ ,  $D_{e2}$ ,  $C_D$ ,  $R_{e1}$ ,  $R_{e2}$  y  $C_R$  fueron obtenidos a través de regresiones estadísticas de las ecuaciones (19) y (20), ajustándose a los datos de energía de enlace y distancias de equilibrio obtenidos en las optimizaciones. De esta manera las funciones  $D_e$  y  $R_e$  quedaron determinadas en función de un promedio del número de coordinación  $N_C^M$ .

Para la obtención de los parámetros  $\beta$  y  $S$  se realizó un escaneo de la energía del sistema C-Co con una distancia entre los átomos aumentando desde 1 hasta 3 Å. La energía de enlace para cada distancia fue calculada con la ecuación (22).

A la ecuación (21) se le hizo una regresión estadística en donde  $\beta$  y  $S$  fueron las variables para ajustar la curva a los datos obtenidos en el escaneo.

Finalmente, todos los parámetros obtenidos permiten a la función del potencial representar las interacciones entre Carbono y Cobalto.

#### **2.2.4 Simulaciones en dinámica molecular**

Una vez obtenidos todos los parámetros del potencial, se procedió a usar el programa SIMCAT para la simulación del crecimiento catalítico de nanotubos de carbono sobre cobalto. Las simulaciones en dinámica molecular fueron realizadas en una caja periódica a volumen constante y temperaturas variando dentro del rango experimental de la síntesis por deposición de vapor químico (800-1200 K). La nanopartícula catalizadora fue colocada en el centro de la caja suspendida sobre la fase de vapor, en donde el gas precursor está distribuido aleatoriamente a una densidad constante de 0.0004 moléculas/Å<sup>3</sup>.

Las interacciones carbono-carbono son tratadas con el potencial de Brenner, las interacciones metal-metal con el potencial de Sutton-Chen y las interacciones carbono-metal con el potencial modificado de Yamaguchi-Maruyama usando los parámetros previamente hallados.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1 ENERGÍAS DE ENLACE Y DISTANCIAS DE EQUILIBRIO

En la tabla 1 se presenta la energía más baja obtenida para cada sistema y su respectiva multiplicidad.

Tabla 1. Energía de los sistemas estudiados

Sistema	Energía (eV)	Sistema	Energía (eV)
C (M3)	-1030.05	-	-
Co (M4)	-3946.16	C-Co (M2)	-4978.99
Co <sub>2</sub> (M5)	-7894.06	C-Co <sub>2</sub> (M3)	-8927.53
Co <sub>3</sub> (M8)	-11841.34	C-Co <sub>3</sub> (M6)	-12876.00
Co <sub>4</sub> (M11)	-15788.88	C-Co <sub>4</sub> (M3)	-16824.01
Co <sub>6</sub> (M3)	-23685.22	C-Co <sub>6</sub> (M5)	-24721.04
Co <sub>8</sub> (M5)	-31580.24	C-Co <sub>8</sub> (M11)	-32615.06

En la tabla 2 se reportan las distancias del enlace Carbono – Cobalto y la energía de enlace calculada con la ecuación (22)

Tabla 2. Distancia y energía de enlace C-Co a diferentes números de coordinación

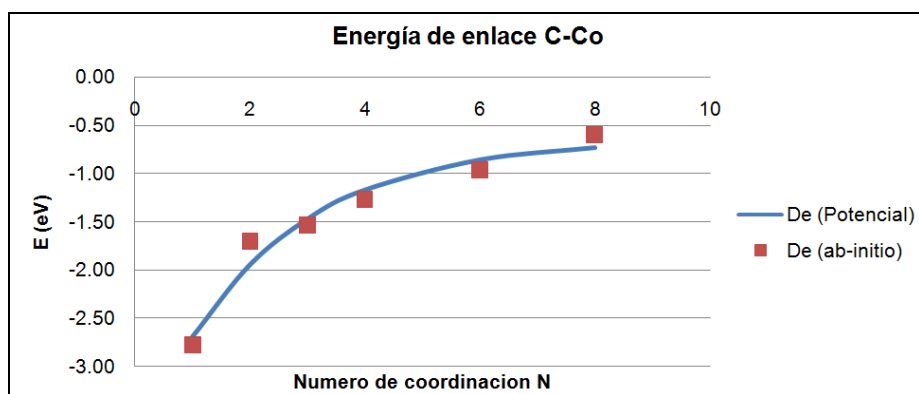
Número de coordinación	Re = Distancia enlace C-Co (Å)	De = Energía enlace C-Co (eV)
1	1.73	-2.78
2	1.78	-1.71
3	1.85	-1.54
4	1.87	-1.27
6	1.97	-0.96
8	2.14	-0.60

Los resultados indican que la interacción carbono-cobalto tiene una alta dependencia con la cantidad de átomos de cobalto rodeando el átomo de carbono. Esto se refleja en un debilitamiento de la energía de enlace a medida que el número de coordinación aumenta, coincidiendo consecuentemente con un aumento de la distancia del enlace en el equilibrio.

### 3.2 Parámetros de la función de energía potencial

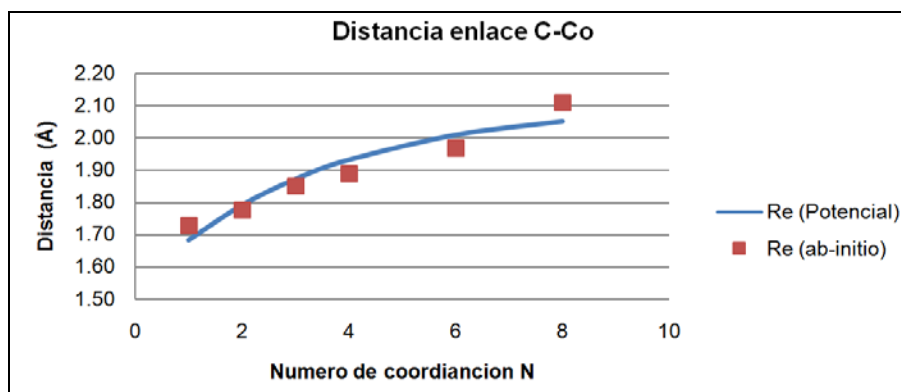
En la figura 4 se muestran los valores presentados en la tabla 2 de la energía del enlace C-Co ( $E_c$ ) en función del número de coordinación. La línea continua es la ecuación (19) usando los parámetros hallados al realizar la regresión. Esta ecuación se ajusta satisfactoriamente a los datos de los cálculos DFT de manera que representa el debilitamiento y tendencia a la estabilización de la energía de enlace C-Co a medida que aumenta el valor de  $N_C^M$ .

Figura 4. Energía de enlace C-Co



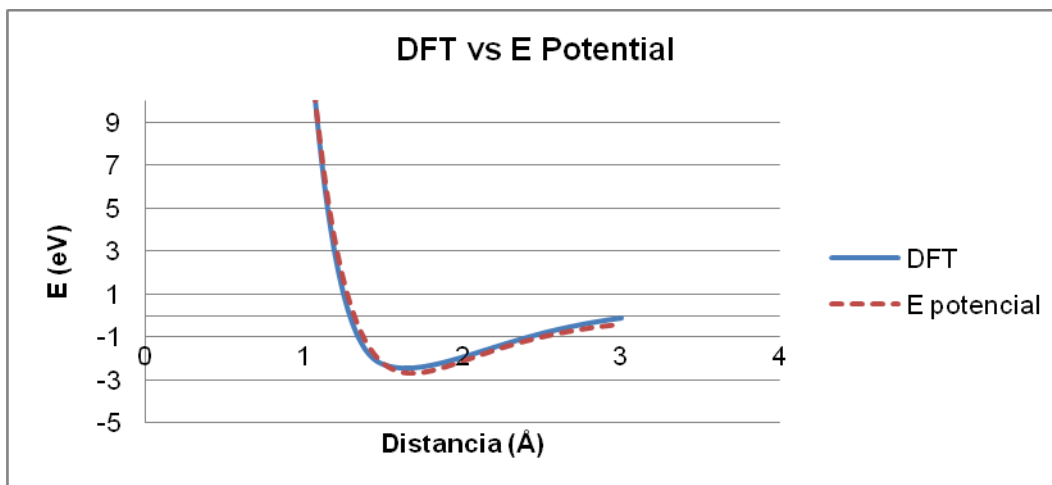
En la figura 5 se muestran los valores presentados en la tabla 2 de la distancia del enlace C-Co ( $R_c$ ) en función del número de coordinación. La línea continua corresponde a la ecuación (20) con los parámetros hallados al realizar la regresión.

Figura 5. Distancia de enlace C-Co



En la figura 6 se muestran los valores obtenidos del escaneo de la energía del enlace C-Co en función de la distancia de separación entre los átomos. La línea punteada es la ecuación (21) con los parámetros hallados al realizar la regresión. La gráfica muestra cómo la ecuación predice la tendencia de los datos obtenidos con los cálculos DFT dándole validez el modelo.

Figura 6. Ajuste del potencial a los cálculos DFT



Finalmente, el conjunto de parámetros (tabla 3) y las ecuaciones 19, 20 y 21 permiten modelar las interacciones entre el carbono y el cobalto presentes en el interior y en la superficie de la partícula catalítica durante la formación de nanotubos de carbono.

Tabla 3. Parámetros del potencial C-Co

$ D_{e1} $	$ D_{e2} $	$C_D$	$R_{e1}$	$R_{e2}$	$C_R$	$\beta$	$S$
0.64	2.05	0.45	2.10	0.42	0.3	1.91	1.87

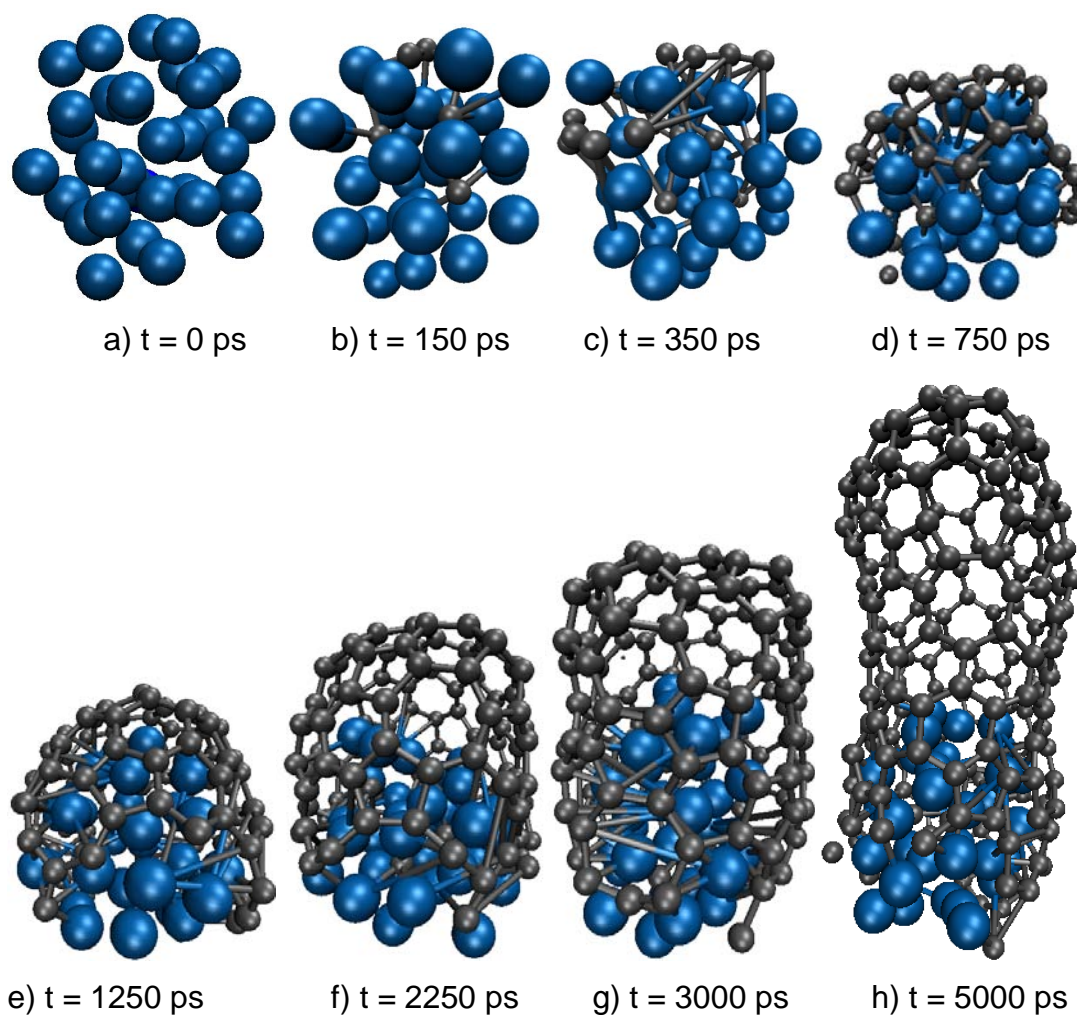
### 3.3 SIMULACIONES EN DINÁMICA MOLECULAR

En la figura 6 se muestran las imágenes obtenidas de la simulación que ilustran los posibles mecanismos que dan inicio al crecimiento del nanotubo.

En la trayectoria del crecimiento, se puede ver como inicialmente el carbono empieza a disolverse en el grupo de átomos metálico hasta alcanzar un nivel de saturación (a-b). El grupo de átomos saturado sigue recibiendo átomos de carbono procedentes del gas mientras que algunos otros se precipitan para posteriormente formar algunas cadenas sobre la superficie (c-d).

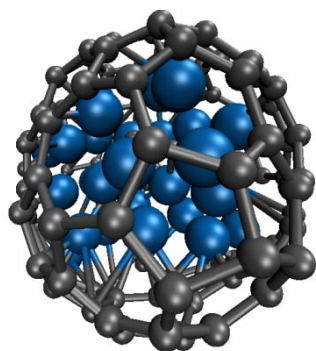
Estas cadenas terminan formando la capa inicial que empieza a elevarse a medida que continúa la adición de carbono (e-f), conduciendo al crecimiento vertical del nanotubo (g-h).

Figura 6. Crecimiento catalítico de nanotubo de carbono sobre cobalto a 1000 K



La temperatura del proceso tiene influencia sobre la movilidad de la partícula catalizadora y sobre los átomos de carbono, ocasionando que a temperaturas por debajo de los 1000 K no se presentara crecimiento. Es probable que a estas temperaturas, la energía cinética no sea suficiente para superar la atracción entre la capa de carbono formada y la superficie del catalizador impidiendo el levantamiento de la capa que conduce a un encapsulamiento de la partícula y una ruptura en el proceso (figura 7).

Figura 7. Encapsulamiento de la partícula catalizadora a temperaturas menores de los 1000 K



Las simulaciones realizadas en dinámica molecular permitieron probar el conjunto de parámetros hallados previamente, obteniendo resultados coherentes acerca de las etapas del crecimiento de nanotubos de carbono. Estos resultados permitirán continuar investigando acerca del efecto de otras variables en el proceso y plantear nuevas hipótesis sobre los mecanismos presentes en la formación de los nanotubos.

## CONCLUSIONES

- A través de cálculos DFT se obtuvieron parámetros para el potencial de Yamaguchi-Maruyama modificado, estableciendo las herramientas necesarias para simular las interacciones presentes en el crecimiento catalítico de nanotubos de carbono sobre cobalto.
- Se simuló, usando dinámica molecular, el crecimiento de los nanotubos de carbono y los mecanismos presentes en las primeras etapas de su formación.
- Se determinó como la temperatura puede afectar el crecimiento del nanotubo modificando la movilidad en el proceso y afectando las etapas necesarias para el inicio del crecimiento.
- Se completaron las herramientas necesarias para la realización de nuevas investigaciones sobre el efecto de las variables del proceso en las etapas de nucleación y crecimiento, lo cual conduce a un mejor análisis en la determinación de propiedades como la quiralidad y el diámetro en el nanotubo. Se recomienda estudiar diferentes superficies en el catalizador así como el efecto de la adición de un sustrato que interactúe fuertemente con el cobalto modificando la movilidad de la partícula catalizadora. También sería interesante analizar si es posible la reiniciación del crecimiento del nanotubo una vez se haya reducido completamente la superficie activa del catalizador.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] IIJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. En: Nature (London, United Kingdom). 1991, vol. 354(6348), p. 56-58.
- [2] ALVAREZ, W. E., BALZANO, L y RESASCO, D.E. Characterization of single-walled nanotubes (SWNT) produced by CO disproportionation on Co-Mo catalyst. En: Chemistry of Materials. 2002, vol. 14, p. 1853–1858.
- [3] DRESSELHAUS, M. S. y AVOURIS, P. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [4] DRESSELHAUS, M. S. y EKLUND, P. C. Science of fullerenes and Carbon Nanotubes. Elsevier Science (USA), 1995.
- [5] DAENEN, M. y VELD, M.A.J. The wondrous world of carbon nanotubes ‘a review of current carbon nanotubes technologies’. Eindhoven University of technology. 2003, p. 4-7.
- [6] KUNSTMANN y BOUSTANI, I. An approach to control the radius and the chirality of nanotubes. En: Nanotechnology. 2007, vol. 18 no. 15, p. 155703.
- [7] REICH, S., LI, L. y ROBERTSON, J. Control the chirality of carbon nanotubes by epitaxial growth. En: Chemical Physics Letters. 2006, vol. 421 no. 4-6, p. 469-472.
- [8] PAPADIMITRAKOPOULOS, F. y JU, S. Y. Materials science - Purity rolled up in a tube. En: Nature. 2007, vol. 450, p. 450, 486-487.
- [9] EBBESEN, T. W. y AJAYAN, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. En: Nature. 1992, vol. 358, p. 220-222.

- [10] JOURNET, C., DELACHAPELLE, M.L., LEFRANT, S., DENIARD, P., LEE, R. y FISCHER, J.E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. En: Nature.1997, vol. 388, p. 756-758.
- [11] RINZLER, EKLUND, P.C. y SMALLEY, R.E. Large scale purification of single wall carbon nanotubes: process, product and characterization. En: Applied Physics. 1998, A 67, p. 29-37.
- [12] HAFNER, J.H., COLBERT, D.T., SMITH, K.A. y SMALLEY, R.E. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. En: Chemical Physics Letters. 1998, vol. 296, p. 195–202.
- [13] KITTYANAN, B., HARWELL, J.H. y RESASCO, D.E. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic CoMo catalysts. En: Chemical Physics Letters. 2000, vol. 317, p. 497-503.
- [14] LI, Y., KIM, W., ZHANG, Y., ROLANDI, M., WANG, D. y DAI, H. Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes. En: J Journal of Physical Chemistry. 2001, B 105, p. 11424–11431.
- [15] MANN, D.J., HALLS, M.D. y HASE, W.L. Direct Dynamics Studies of CO Assisted Carbon Nanotube Growth. En: Journal of Physical Chemistry. 2002, B 106, p. 12418–12425.
- [16] VINCIGUERRA, V., BUONOCORE, F., PANZERA, G. y OCCHIPINTI, L. Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes. En: Nanotechnology. 2003, vol. 14, p. 655–660.
- [17] BERNHOLC, J., BRABEC, C.B., NARDELLI, M. B., MAITI, A., ROLAND, C. y YAKOBSON, B.I. Theory of Growth and Mechanical Properties of Nanotubes En: Applied Physics A. 1998, vol. 67, p. 39–46.

- [18] SHIBUTA, Y. y MARUYAMA, S. Molecular dynamics simulation of generation process of SWNTs. En: Physica B. 2002, vol. 323, p. 187–189.
- [19] ROLAND, C., BERNHOLC, J., BRABEC, C., NARDELLI, M.B. y MAITI, A. Theoretical investigations of carbon nanotube growth. En: Mol Simul. 2000, vol. 25, p.1 -12.
- [20] DING, F., BOLTON, K. y ROSEN, A. Nucleation and growth of single-walled carbon nanotubes: A molecular dynamics study. En: J. Phys. Chem. B. 2004, vol. 108, p. 17369–17377.
- [21] RATY, J., GYGI, F. y GALLI, G. Growth of Carbon Nanotubes on Metal Nanoparticles: A Microscopic Mechanism from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations. En: Phys Rev Lett. 2005, vol. 95, 096103.
- [22] ZHAO, J., MARTINEZ-LIMIA, A. y BALBUENA, P.B. Understanding catalysed growth of single-wall carbon nanotubes. En: Nanotechnology. 2005, vol. 16, p. 575–581.
- [23] FORESMAN, J. B. y FRISCH, Aileen. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2nd edition, 1996.
- [24] SCHRODINGER, E. On the connection of Heisenberg-Born-Jordan's quantum mechanics with mine. En: Annalen Der Physik. 1926, vol 79(8), p. 734-756.
- [25] LEACH, A.R. Molecular Modelling: Principles and applications. 1996: Longman Group United Kingdom.
- [26] POLITZER, J.M.S.P. Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry. 1995, Elsevier: Amsterdam.

- [27] BRENNER, D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. En: Phys Rev B. 1990, vol 42, p. 9458–9471.
- [28] BRENNER, D.W., HARRISON, J.A., STUART, S. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. En: J Phys Condens Matter. 2002, vol 14, p. 783–802.
- [29] SUTTON, A.P. y CHEN, J. Long-range finnis sinclair potentials. En: Phil. Mag. Lett, 1990. Vol 61, p. 139.
- [30] YAMAGUCHI, Y., MARUYAMA, S.A. Molecular dynamics study on the formation of metallofullerene. En: Eur Phys J D. 1999, vol 9, p. 385–388.
- [31] FAN, X., HOWE, J.Y., PANTELIDES, S.T., PENNYCOOK, S.J. Nucleation of Single-Walled Carbon Nanotubes. En: Phys Rev Lett 90. 2003, :Art. No. 145501.
- [32] MARTINEZ-LIMIA, A., ZHAO, J., y BALBUENA, P. B. Molecular dynamics study of the initial stages of catalyzed single-wall carbon nanotubes growth: Force field development. En: J. Mol. Modeling. 2007, vol 13, p. 595-600.
- [33] AMARA, H., BICHARA, C., DUCASTELLE, F. Understanding the nucleation mechanisms of carbon nanotubes in catalytic chemical vapor deposition. En: Phys. Rev. Lett. 2008.
- [34] DING, F., LARSSON, P., LARSSON, J. A., AHUJA, R., DUAN, H. M., ROSEN, A., BOLTON, K. The importance of strong carbon-metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes. En: Nano Lett. 2008, vol 8, p. 463.
- [35] DING, F., ROSEN, A., BOLTON, K. Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotube growth. En: J. Chem. Phys. 2004, vol 121, p. 2775.