

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

STUDIU COMPUTAȚIONAL
A JONCȚIUNILOR
DE NANOTUBURI DE CARBON
DE TIP CRENEL

Rezumatul tezei de doctorat

MIKLÓS (căs. NAGY) Katalin

Conducător științific:

Prof. Dr. Mircea V. DIUDEA

CLUJ-NAPOCA

2011



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ
CATEDRA DE CHIMIE ORGANICĂ
str. Arany J., nr. 11, Cluj-Napoca, 400084
ROMANIA



Conducător științific:

Prof. Dr. MIRCEA V. DIUDEA

Comisia de doctorat:

Președinte	Conf. Dr. Cornelia MAJDIK	Universitatea BABEŞ-BOLYAI, Cluj-Napoca
Referenți	Prof. Dr. Titus BEU	Universitatea BABEŞ-BOLYAI, Cluj-Napoca
	Assoc. Prof. Dr. István László	Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary
	Assoc. Prof. Dr. Mihai MEDELEANU	Universitatea POLITEHNICA Timișoara

Susținerea publică: 15 Iulie 2011

Cuprins

Capitolul 1. Introducere.....	3
1.1. Relația Euler	6
1.2. Nanotuburi cu un singur strat.....	8
1.2.1. Vectorul Chiral C_h	10
1.2.2. Vector Translațional T	12
1.3. Detalii computaționale	14
1.4. Operații pe mape.....	15
1.4.1. Transformarea Leapfrog Le	15
1.4.2. Transformarea Cvadruplă Q	16
1.4.3. Transformarea Septupling S	17
Capitolul 2. Joncțiuni multiterminale de nanotuburi crenel.....	19
2.1. Joncțiuni grafitice tetraedrale	20
2.1.1. Fullerene tetraedrale	20
2.1.2. Clase de fullerene tetraedrale.....	26
2.1.3. Construcția joncțiunilor tetraedrale	29
2.1.4. Structura joncțiunilor tetraedrale	32
2.1.5. Stabilitatea joncțiunilor tetraedrale.....	36
2.2. Joncțiuni grafitice octaedrale.....	39
2.2.1. Construcția joncțiunilor octaedrale	39
2.2.2. Structura joncțiunilor octaedrale	41
2.2.3. Stabilitatea joncțiunilor octaedrale.....	44
2.3. Joncțiunilor tetraedrale cu nanotuburi atașate	46
2.4. Joncțiuni multiterminale din fullerenă C_{60}	49
2.5. Concluzii.....	51

Capitolul 3. Joncțiuni Y de nanotub de carbon crenel.....	52
3.1. Modelul structural a joncțiunilor Y	53
3.2. Metode de creștere a joncțiunilor Y	58
3.2.1. Arc electric.....	58
3.2.2. Creșterea catalitică.....	58
3.2.3. Creșterea folosind șabloane.....	62
3.2.4. Creșterea prin descompunerea de fullerene	63
3.2.5. Nano sudare prin trecerea tuburilor	64
3.3. Studiul computațional a joncțiunilor $Y_j(n,n)$ crenel	66
3.3.1. Joncțiuni $Y_j(n,n)$ crenel deschise și simetrice.....	67
3.3.2. Joncțiuni $Y_j(n,n)$ crenel închise și simetrice	75
3.3.3. Joncțiuni $Y_j(n,n)$ crenel închise și asimetrice	81
3.4. Concluzii.....	83
Capitolul 4. Caracterizarea rețelelor de carbon nanoporos.....	84
4.1. Polinomul Omega.....	85
4.2. Descrierea topologică a nano-dendrimerilor	89
4.3. Descrierea topologică a rețelelor construite din joncțiunile de tip-P	93
4.4. Concluzii.....	98
Referințe.....	99

CUVINTE CHEIE: joncțiuni de nanotube de carbon, fullerene, modelare moleculară, DFT, PM6, polinomul de enumerare, IPMS

Capitolul 1. Introducere

1.3. Detalii computaționale

Geometria de pornire a fullerenelor a fost obținută cu programul CaGe [47, 48], în timp ce geometriile joncțiunilor au fost construite manual sau folosind pachetul software Nano Studio [49] (folosit pentru atașarea nanotuburilor). Optimizarea geometriei cu sau fără constrângeri de simetrie s-a efectuat folosind metodele semiempirice PM3 [50] și PM6 [51].

Fullerenele, joncțiunile tetraedrale și octaedrale au fost re-optimizate prin metoda DFT folosind funcționala hibridă de densitate B3LYP [52] (funcțională triparametrizată a lui Becke [53] combinată cu funcționala de corelație a lui Lee, Yang și Parr [54]). Deși structurile au fost optimizate folosind baze de bază mai mici (3-21G* și 4-31G) în lucrarea de față se prezintă doar rezultatele obținute prin calcule single point cu setul de bază 6-31G(d,p) [55, 56].

Joncțiunile de tip Y datorită dimensiunii moleculelor au fost studiate la nivelul semiempiric.

Optimizarea geometrică cu sau fără constrângere de simetrie a rezultat în structuri identice. Frecvențele vibraționale au fost calculate la același nivel teoretic al optimizării geometrice pentru a confirma minimul energetic găsit.

Toate calculele computaționale au fost făcute cu pachetul Gaussian 09 [57].

Polinomul Omega a fost calculat folosind pachetul Nano Studio [49]. Transformările geometrice ale structurilor selectate s-a făcut cu ajutorul programului CVNet [58].

2.1. Joncțiuni grafice tetraedrale

2.1.2. Clase de fullerene tetraedrale

Fullerenele tetraedrale pot fi clasificate în funcție de fragmentul structural care apare pe orientarea tetraedrică (de-a lungul axei de simetrie C_3), după cum este prezentat în Figura 12. Fiecare fragmente conține trei pentagoane: în modelul A acestea sunt adiacente (triplet de pentagoane), în modelul B pentagoanele împart un hexagon central și se află la o distanță de o legătură, în timp ce în modelul C acestea sunt conectate la atomul central.

Este evident că fullerenele de tip A nu se supun regulii pentagonului izolat, cu toate acestea, membrii mai mici din celelalte clase de fullerenă au, de asemenea, pentagoane adiacente. Unele dintre fullerene au un aranjament al pentagonelor, astfel încât ele aparțin mai multor clase, ca în cazul fullernelor $C_{44} (T)$, $C_{52} (T)$ și $C_{76} (T_d)$.

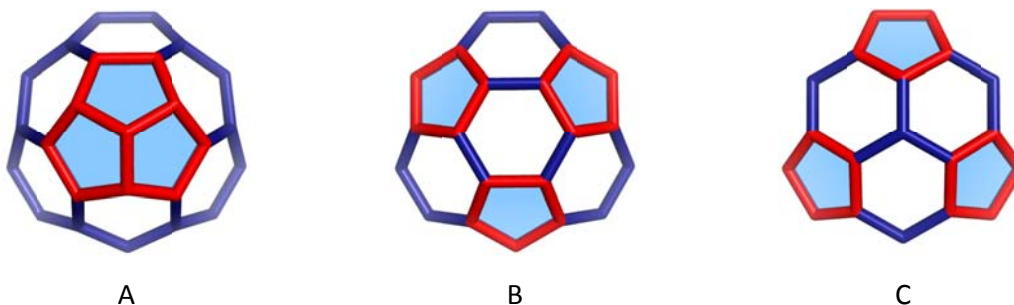


Figura 12 Modele structurale, care apar în fullerenele tetraedrale. Centrul fiecărui fragment este orientată de-a lungul axei de simetrie C_3 .

Toate fullerenele tetraedrale cu un număr de atomi mai mic decât 120 au fost generate. Deși unele dintre fullerene arată mai multe modele structurale, ele au fost clasificate în funcție de relația structurală față de joncțiunea tetraedrală.

2.1.4. Structura joncțiunilor tetraedrale

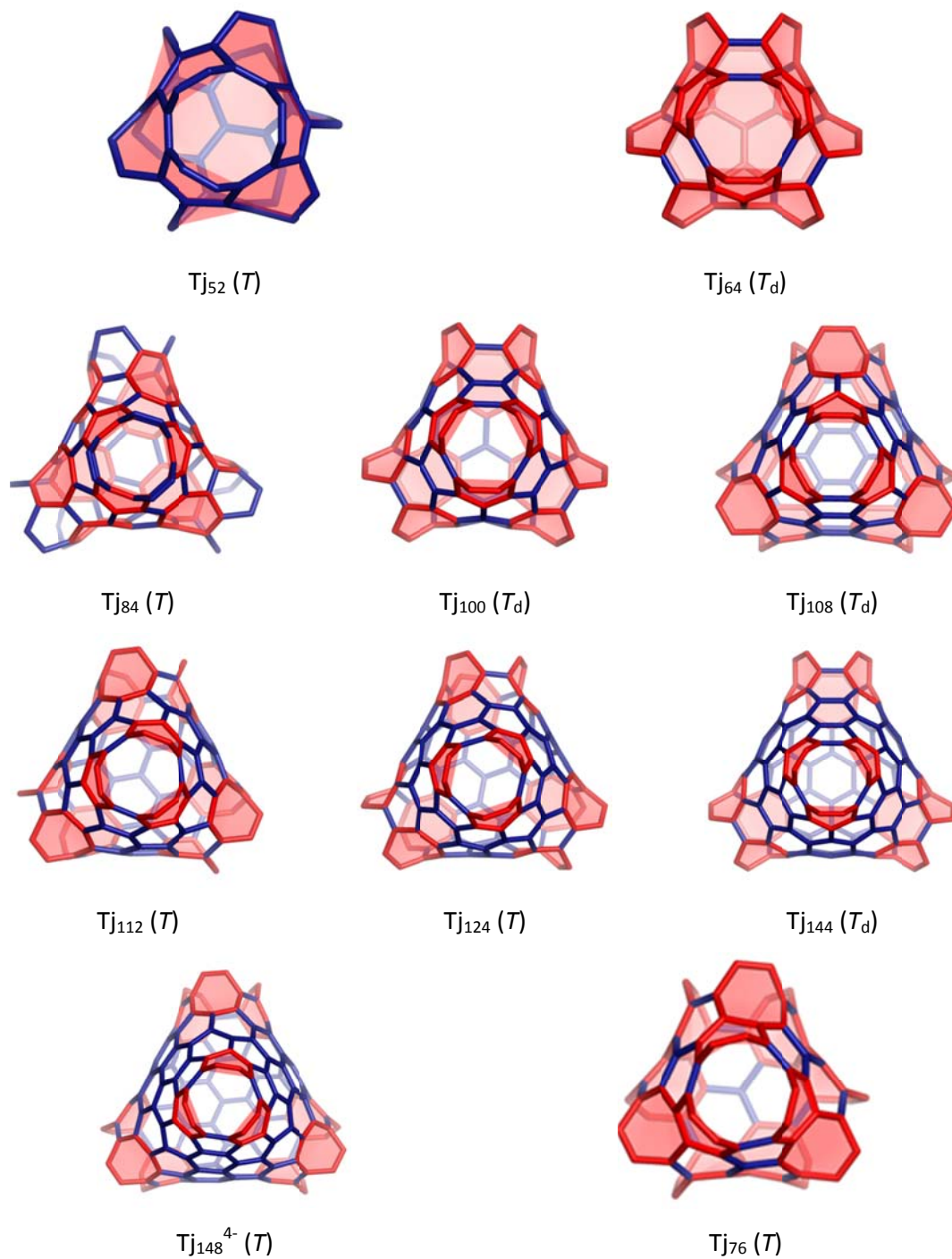


Figura 20 Joncțiuni tetraedrale $Tj(3,3)$ cu deschidere de chiralitate $(3,3)$ vizualizat de-a lungul axei de ordinul trei.

După cum a fost prezentat anterior, toate fullerenele posibile cu simetrie tetraedrică și un număr de atomi mai mic decât 120 au fost generate și clasificate în funcție de modelul structural pe care îl prezintă. Din fullerenele ce aparțin clasei B au fost construite joncțiuni tetraedrale cu deschidere de tip crenel prin transformarea homeomorfă a celor trei legături, care sunt comune între hexagonul din centru și pentagoane din fragmentul structural.

Încercările de a construi joncțiuni tetraedrale din restul fulleranelor tetraedrale (clasa A și C), a rezultat aceleași structuri care au fost obținute de la fullerene din clasa B. Corespondența care a fost găsită între joncțiuni și fullerene este rezumat în Tabelul 3. Este evident că structurile dintr-un rând din Tabelul 3 pot fi transformate între ele prin modificarea (inclusiunea / extrudarea de atomi de carbon) topologiei fragmentului structural.

De observat că în ultima coloană în primele două rânduri nu este dat nici o structură. Acest lucru se datorează faptului că, deși există o structură corespunzătoare, aceasta nu este o fullerină clasică (numărul de atomi este mai mic decât 20). Trebuie menționat faptul că două structuri au simetrie icosaedrală (C_{60} și C_{80}), cu toate acestea se încadrează în seria nu doar prin structura lor, dar și prin energia lor (a se vedea mai jos).

Tabelul 3 Corespondența între joncțiuni tetraedrale Tj (3,3) și fullerenele tetraedrale din fiecare clasă.

#	Joncțiuni tetraedrale *		Fullerene tetraedrale	
	Tj _n -TU[3,3] / f ₇ = 12	C _{n-8} / modelul A	C _{n-24} / modelul B	C _{n-32} / modelul C
1	Tj ₅₂ ⁴⁻ (T) / (D ₂)	C ₄₄ (T)	C ₂₈ ⁴⁻ (T _d)	–
2	Tj ₆₄ ⁴⁻ (T _d) / (D _{2d})	C ₅₆ (T _d)	C ₄₀ ⁴⁻ (T _d)	–
3	Tj ₇₆ ⁴⁻ (T) / (D ₂)	C ₆₈ (T)	C ₅₂ ⁴⁻ (T)	C ₄₄ (T)
4	Tj ₈₄ (T)	C ₇₆ ⁴⁻ (T)	C ₆₀ (I _h)	C ₅₂ ⁴⁻ (T)
5	Tj ₁₀₀ ⁴⁻ (T _d) / (D _{2d})	C ₉₂ (T _d)	C ₇₆ ⁴⁻ (T _d)	C ₆₈ ⁴⁻ (T _d)
6	Tj ₁₀₈ (T _d)	C ₁₀₀ ⁴⁻ (T _d)	C ₈₄ (T _d)	C ₇₆ ⁴⁻ (T _d)
7	Tj ₁₁₂ ⁴⁻ (T) / (D ₂)	C ₁₀₄ (T)	C ₈₈ ⁴⁻ (T)	C ₈₀ ⁶⁻ (I _h)
8	Tj ₁₂₄ ⁴⁻ (T) / (D ₂)	C ₁₁₆ (T)	C ₁₀₀ ⁴⁻ (T)	C ₉₂ (T)
9	Tj ₁₄₄ (T _d)	C ₁₃₆ ⁴⁻ (T _d)	C ₁₂₀ (T _d)	C ₁₁₂ ⁴⁻ (T _d)
10	Tj ₁₄₈ ⁴⁻ (T) / (D ₂)	C ₁₄₀ (T)	C ₁₂₄ ⁴⁻ (T)	C ₁₁₆ (T)

*Simetria joncțiunii tetraedrale cu sarcină negativă este dat în primul rând, iar a doua simetrie aparține moleculei neutre (stare singlet).

2.1.5. Stabilitatea joncțiunilor tetraedrale

Fiecare structură a fost optimizată cu B3LYP/6-31G (d, p) în stare singlet. Joncțiunile au fost optimizate în formă hidrogenată. În cazul unor structuri au fost adăugate sarcini după nevoie pentru a putea optimiza cu simetrie maximă. Optimizarea acestor structuri în forma neutră conduce la o structură cu simetrie mai mică: D_{2d} și D_2 și pentru structurile având simetria topologică T_d respectiv T .

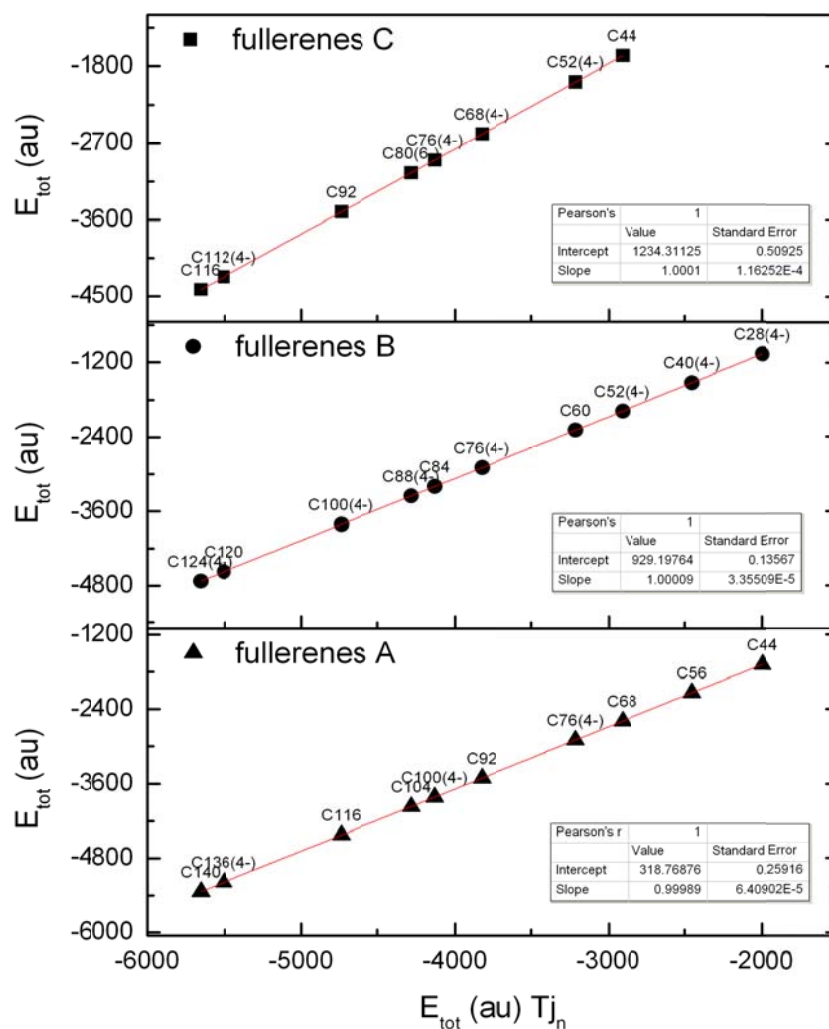


Figura 21 Reprezentarea energiei totale (a.u.) a fullerenelelor cu modelul structural A, B, și C în funcție de energia totală (a.u.) a joncțiunilor tetraedrale $T_{j(3,3)}$, obținută cu metoda B3LYP/6-31G (d, p).

În Figura 21 energia totală (E_{tot} în a.u.) a fullerenelor din fiecare clasă este reprezentată în funcție de energia totală (E_{tot} în a.u.) a joncțiunii tetraedrale corespunzătoare. Datele statistice confirmă faptul că există o corelație perfectă liniară între energiile totale. Se poate trage concluzia că există o relație între joncțiune și fullerenul părinte.

Tabelul 4 Rezultate single point (energia totală E_{tot} și energia gap E_{gap}) obținute la nivelul teoretic B3LYP/6-31G(d,p) pentru joncțiunile tetraedrale neutre și cu sarcină.

	E_{tot} (au)		ΔE_{tot} (kcal/mol)	E_{gap} (eV)		ΔE_{gap} (eV)
	neutral	charged (4-)		neutral	charged (4-)	
$T_{j_{52}}(T) / (D_2)$	-1995.456	-1994.957	-313.249	1.433	2.167	-0.734
$T_{j_{64}}(T_d) / (D_{2d})$	-2452.628	-2452.215	-259.077	1.291	2.199	-0.908
$T_{j_{76}}(T) / (D_2)$	-2910.149	-2909.807	-214.850	1.260	2.330	-1.070
$T_{j_{100}}(T_d) / (D_{2d})$	-3824.692	-3824.371	-201.644	0.976	1.104	-0.128
$T_{j_{112}}(T) / (D_2)$	-4282.120	-4281.851	-168.892	0.905	1.091	-0.187

În Tabelul 4 sunt comparate stabilitatea joncțiunii tetraedrale neutre cu simetrie redusă (D_{2d} și D_2), respectiv cele cu sarcină negativă evaluate la nivelul teoretic B3LYP/6-31G (d, p). Diferența de energie ΔE_{tot} (dat în kcal/mol) arată că structurile neutre au o energie mai mică, însă câștigul de energie scade cu creșterea dimensiunii structurii. Prin urmare, din punct de vedere termodinamic joncțiunile neutre arată o mai bună stabilitate. Energia gap, ca o măsură cinetică a stabilității, arată o ordine inversă a structurilor, după cum se vede în ultima coloană din Tabelul 4 joncțiunile cu sarcină au un gap mai mare. Această diferență de stabilitate este mai pronunțată în cazul primelor trei joncțiuni, unde ΔE_{gap} este aproape un eV.

Figura 22 prezintă energia totală per număr de atomi de carbon (E_{tot}/N în a.u.) și energia gap (E_{gap} în a.u.) a joncțiunilor tetraedrale în funcție de numărul de atomi de carbon. Se poate observa că energia crește odată cu dimensiunea sistemului, deși după o anumită mărime ($T_{j_{100}}$), scăderea în stabilitate este puțin mai mică.

Joncțiunile neutre arată o stabilitate cinetică mai bună, având un gap mult mai mare decât structurile cu sarcină, mai ales structurile mari cu sarcină au un gap foarte mic. Cu toate acestea, primele trei joncțiuni cu sarcină au, de asemenea, un decalaj destul de mare. Deși nu există nici o anumită regulă de stabilitate, judecând după rezultatele se poate trage concluzia că primele două joncțiuni tetraedrice Tj_{52}^{4-} (T) și Tj_{64} (T_d) sunt candidați pentru sinteză. De menționat că joncțiunea ce rezultă din fullerena C_{60} prezintă cea mai bună stabilitate cinetică.

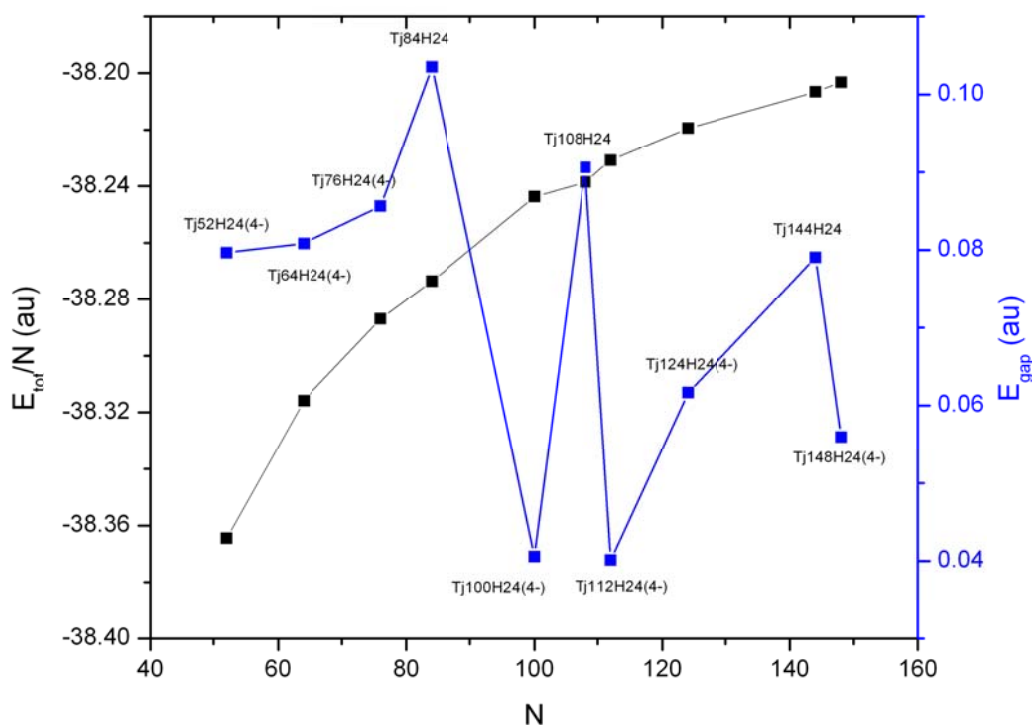


Figura 22 Variația energiei totale per număr de atomi și energiei gap a joncțiunilor tetraedrale $Tj(3,3)$ în funcție de numărul de atomi de carbon obținut prin calcule single point la nivelul teoretic B3LYP/6-31G(d,p).

2.2. Joncțiuni grafite octaedrale

2.2.2. Structura joncțiunilor octaedrale

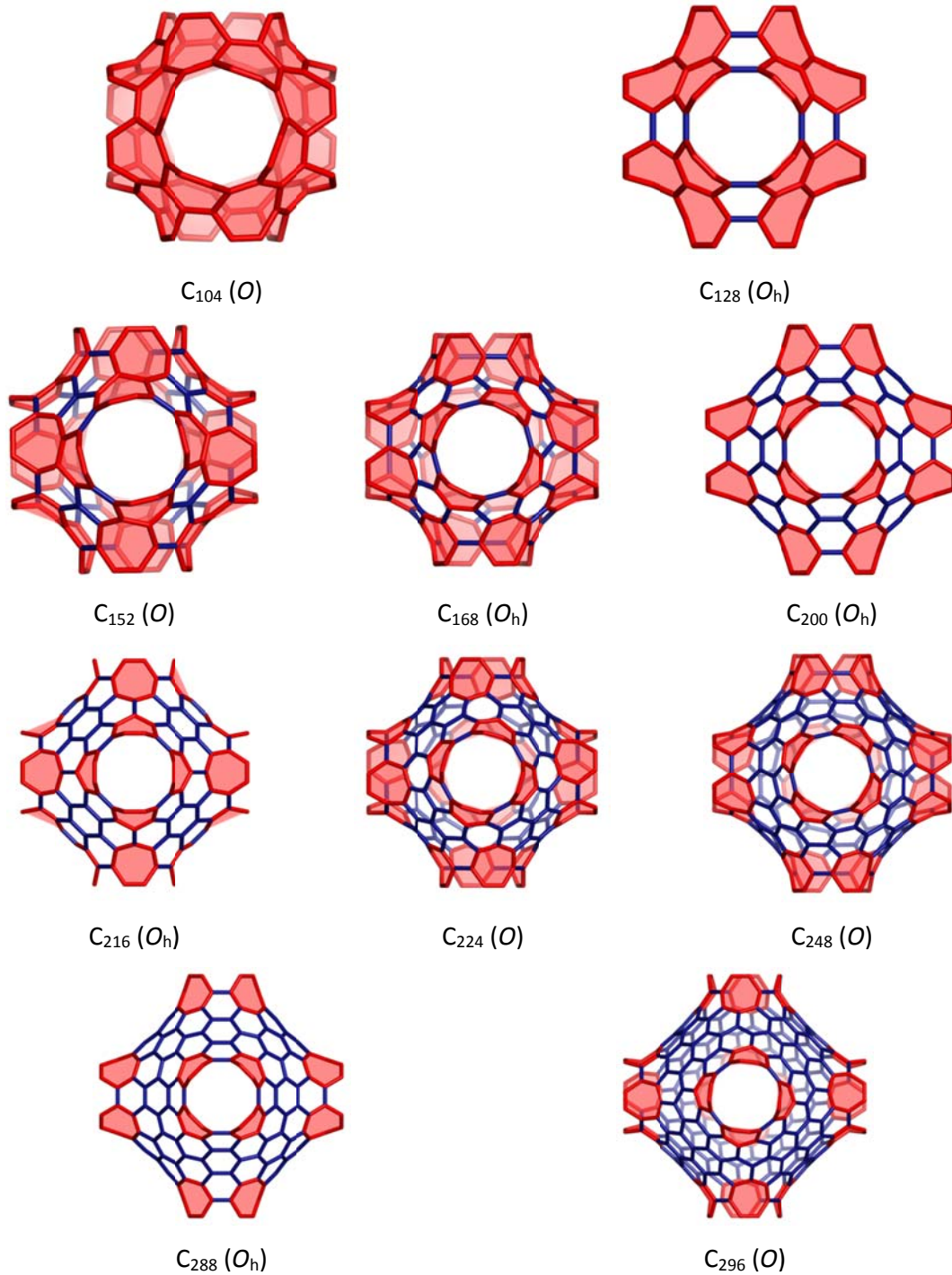


Figura 24 Joncțiunile octaedrale cu deschidere de chiralitate (4,4) vizualizat de-a lungul axei de rotație de ordinul 4.

2.2.3. Stabilitatea joncțiunilor octaedrale

Figura 25 prezintă variația energiei totale pe atom de carbon a joncțiunii octaedrale în funcție de numărul de atomi de carbon. Variația energiei totale este similară cu cea observată în cazul joncțiunilor tetraedrale, energia crește cu dimensiunea sistemului. Energia gap prezintă totuși o ordonare diferită a stabilității. Joncțiunile neutre au un gap mai mare. Spre deosebire de cazul joncțiunilor tetraedrale, primele structuri din acest set au o stabilitate cinetică redusă.

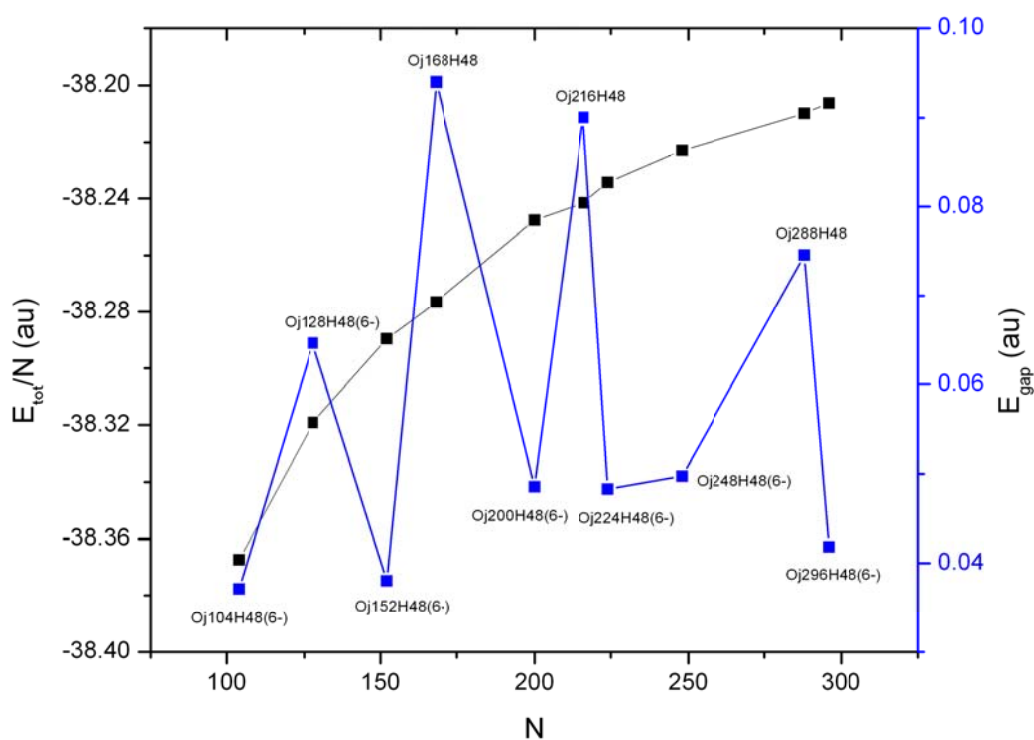


Figura 25 Variația energiei totale per număr de atomi și energiei gap în cazul joncțiunilor octaedrale Oj(4,4) în funcție de numărul de atomi de carbon obținut prin calcule single point la nivelul teoretic B3LYP/6-31G(d,p).

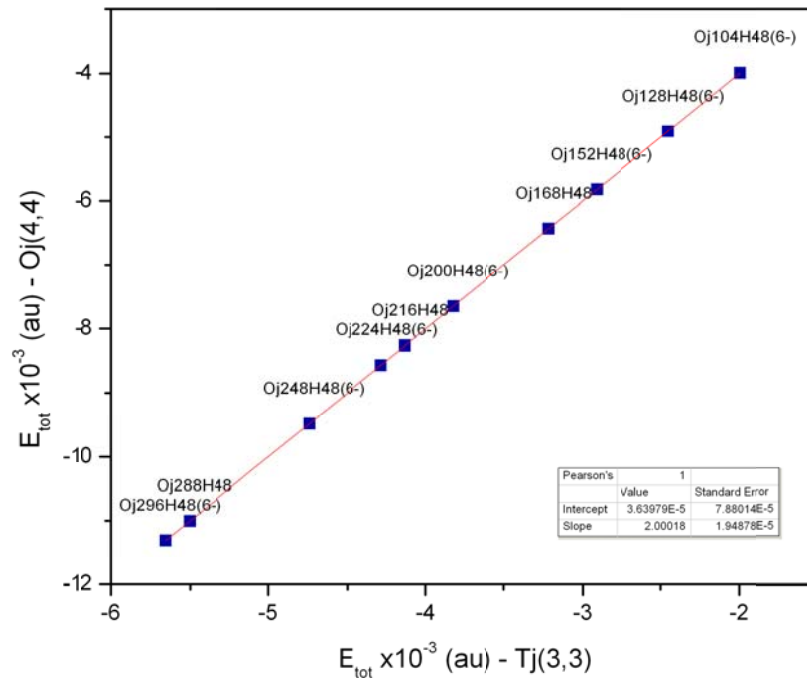


Figura 26 Reprezentarea energiei totale a joncțiunilor octaedrale Oj(4,4) (E_{tot} în a.u.) în funcție de energia totală a joncțiunilor tetraedrale Tj(3,3) (E_{tot} în a.u.) corespunzătoare în funcție de numărul de atomi de carbon obținut prin calcule single point la nivelul teoretic B3LYP/6-31G(d,p).

Reprezentarea energiei totale a joncțiunilor octaedrale Oj(4,4) (a.u.) în funcție de energia totală a joncțiunilor tetraedrale Tj(3,3) reflectă faptul că există o relație liniară puternică între cele două seturi de structuri (Figura 26). Există o corelație perfectă între energiile lor (valoarea lui $r = 1$), și trebuie menționat că panta este aproape egală cu 2, în timp ce intercepta este aproape zero, ceea ce înseamnă că energia a joncțiunii octaedrale este de două ori energia celor tetraedrale. Acest lucru este în acord cu faptul că numărul de fragmente structurale este, de asemenea, de două ori, în cazul joncțiunilor octaedrale.

2.3. Joncțiunilor tetraedrale cu nanotuburi atașate

Pentru a studia efectul lungimii nanotubului atașat asupra stabilității joncțiunii [71], au fost investigate patru serii de joncțiuni tetraedrale (3,3) cu capetele deschise prin calcularea energiei totale și diferenței energiei HOMO-LUMO pentru structuri cu o lungime a tubului diferit.

Reprezentarea energiei totale per număr de atomi (E_{tot}/N in kcal/mol) și energiei gap (E_{gap} in a.u.) este prezentat în Figura 27 pentru setul de structuri având miezul joncțiunea T_{j52} . S-au comparat structurile neutre cu cele cu sarcină.

Rezultatele arată că, în toate cazurile de energie gap scade într-un mod oscilant, în timp ce energia totală pe număr de atomi crește odată cu dimensiunea nanotubului. Astfel, scăderea de stabilitate este confirmată cinetic și termodinamic. De menționat că în cazul joncțiunii T_{j52} energia totală scade ușor în cadrul seriei în cazul primelor structuri.

Joncțiunile neutre au un gap mult mai mare decalaj față de cele cu sarcină, respectiv se observă doar o mică scădere de-a lungul seriei.

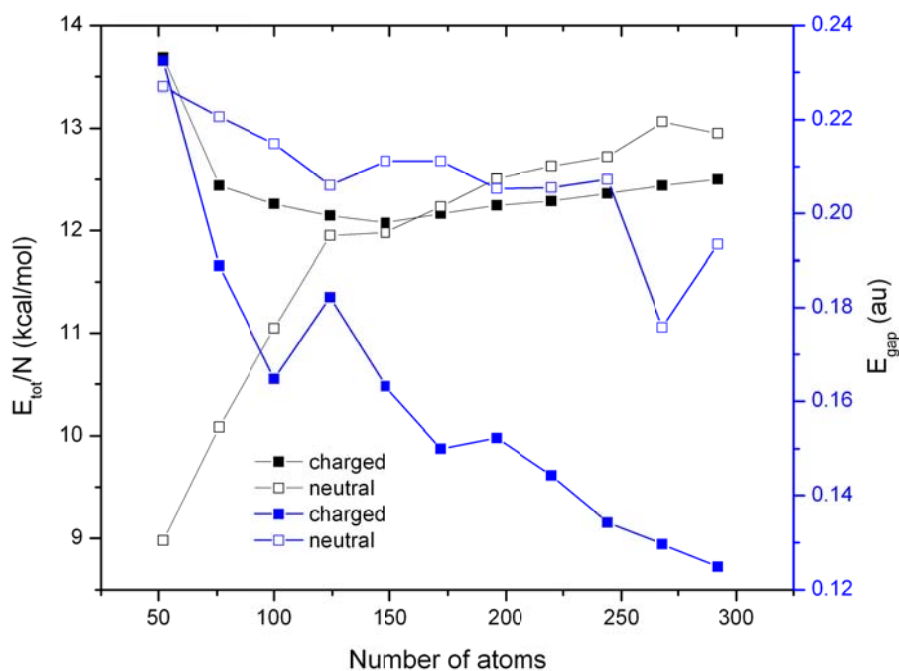


Figura 27 Variația energiei totale per număr de atomi (E_{tot}/N in kcal/mol) și energiei gap (E_{gap} in a.u.) a seriei de joncțiuni tetraedrale neutre și cu sarcină tetrahedral junctions T_{j52} în funcție de numărul de atomi, obținute cu metoda semiempirică PM6.

2.4. Joncțiuni multiterminale din fullerena C₆₀

Pornind de la fullerena C₆₀ au fost construite seturi de joncțiuni cu unu până la patru brațe, unde lungimea nanotubului crenel atașat variază [71].

Energia totală per atom (prezentată în Figura 32) crește cu lungimea nanotubului în cadrul fiecărei serii, însă după o anumită lungime tub această increment este foarte mic. Stabilitatea crește odată cu numărul de nanotuburi atașate (număr de terminale), astfel joncțiunile tetraedrale sunt cel mai stabile.

Figura 33 prezintă energia gap în funcție de lungimea nanotubului, care într-o manieră oscilantă scade cu dimensiunea structurii, din nou structurile cele mai stabile sunt joncțiunile cu patru terminale cu volrile HOMO-LUMO gap cele mai mari.

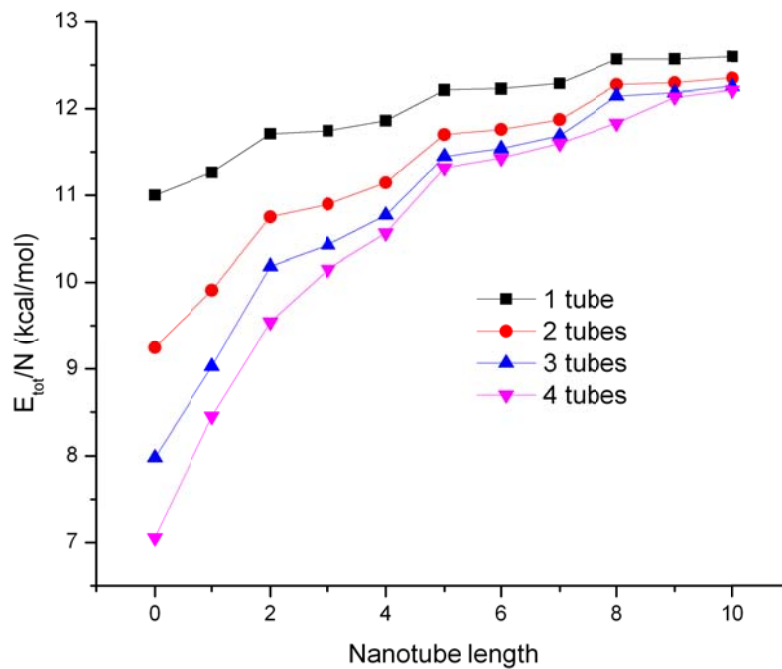


Figura 32 Variația energiei totale per număr de atomi (E_{tot}/N în kcal/mol) în cadrul seriei de joncțiuni cu unu până la patru brațe construite din fullerena C₆₀-h în funcție de lungimea nanotubului atașat, obținut din calcule PM3 single point.

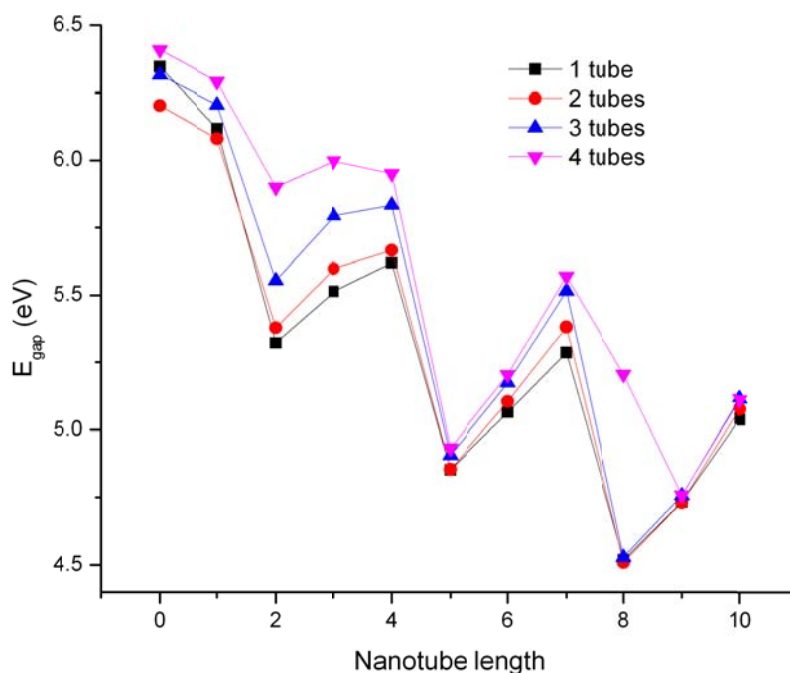


Figura 33 Variația energiei gap (E_{gap} în eV) în cadrul seriei de joncțiuni cu unu până la patru brațe construite din fullerenă C_{60} - I_h în funcție de lungimea nanotubului atașat, obținut din calcule PM3 single point .

2.5. Concluzii

Fullerenele tetraedrale au fost generate și clasificate conform fragmentului structural și corespondenței cu joncțiunea tetraedrică derivată. O serie de joncțiuni octaedrale structural corespunzătoare au fost construite folosind fragmente structurale din joncțiunile tetraedrale. Structurile au fost optimizate la nivelul teoretic B3LYP/6-31G(d, p). S-a găsit o corelație liniară între energiile totale ale moleculelor. S-a constatat că energia pe atom crește cu dimensiunea joncțiunii. Stabilitatea cinetică favorizează joncțiunile neutre.

Creșterea în lungime a nanotubului de tip crenel (3,3) atașat scade stabilitatea structurii, confirmat cinetic și termodinamic. Numărul de deschideri are un efect puternic asupra stabilității în cadrul seriilor de joncțiuni multiterminale, care crește cu numărul de terminale.

3.3. Studiul computațional a joncțiunilor $Y_j(n,n)$ crenel

Pentru a studia structura și stabilitatea unor joncțiuni de nanotuburi de carbon de tip Y, au fost construite serii de structuri, unde variază lungimea nanotubului. Au fost luate în considerare joncțiuni deschise în formă hidrogenată, respectiv structuri închise, unde s-au folosit două tipuri de capace pentru a închide capetele tubului. Au fost studiate doar joncțiuni Y simetrice cu deschidere de tip crenel, chiralitatea joncțiunilor studiate sunt (4,4), (6,6) respectiv (8,8). Fiecare joncțiune studiată include șase heptagoane, necesare pentru curbatura negativă, care sunt distribuite în mod simetric, astfel încât structurile au simetria maximă D_{3h} .

În cazul structurilor de tip $Y_j(6,6)$ au fost luate în considerare trei tipuri de joncțiuni, care diferă în poziția heptagoanelor, respectiv în numărul de atomi de carbon. Heptagoanele sunt izolate, înconjurate doar cu cicluri de șase.

3.3.1. Joncțiuni $Y_j(n,n)$ crenel deschise și simetrice

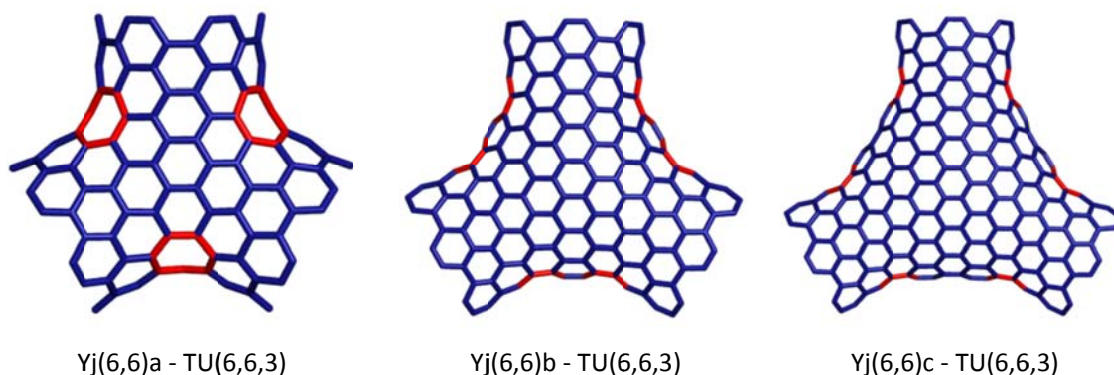
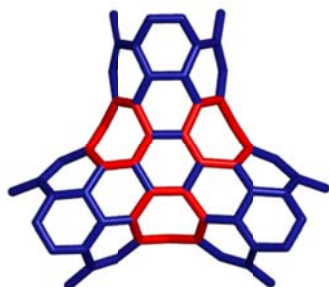
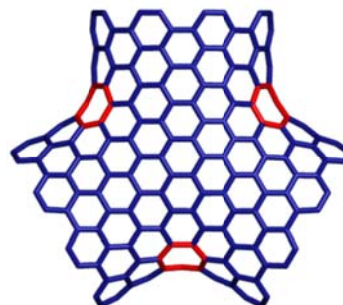


Figura 46 Joncțiuni simetrice de tip Y cu deschidere de chiralitate (6,6) la care este conectat un tub crenel (6,6) cu două rânduri de atomi vizualizat din direcția axei de rotație de ordinul C_3 .



Yj(4,4)a - TU(4,4,2)



Yj(8,8)a - TU(8,8,2)

Figura 47 Joncțiuni simetrice de tip Y cu deschidere de chiralitate (4,4) și (8,8) la care este conectat un tub crenel (4,4) respectiv (8,8) cu două rânduri de atomi vizualizat din direcția axei de rotație de ordinul C_3 .

În Figura 46 sunt prezentate joncțiunile de tip Y simetrice cu deschidere crenel de chiralitate (6,6) cu un tub crenel (6,6) de lungime doi atașat, care diferă între ele prin poziția heptagoanelor. Figurile arată geometria optimizată a structurii (atomii de hidrogeni nu sunt arătați), în funcție de geometria joncțiunii tubul atașat are o formă circulară sau eliptică.

În Figura 47 sunt prezentate joncțiunile corespunzătoare structurii Yj(6,6)a din punctul de vedere al construcției, cele două structuri având chiralitatea (4,4) respectiv (8,8). Dintre cele trei structuri se poate observa că doar joncțiunea Yj(6,6)a păstrează forma circulară a tubului, în celelalte două cazuri forma tubului este distorsionată într-o formă eliptică.

Datorită dimensiunii mari ale structurilor optimizarea geometrică și calculul de energie s-a făcut la nivelul semiempiric PM6. Pentru a compara stabilitatea în cadrul unui set de structuri, respectiv între seturi, s-au luat în considerare doi parametri: energia totală per număr de atomi, și energia HOMO-LUMO gap.

Rezultatele obținute pentru cele seria de structuri Yj(4,4)a este prezentat în Figura 48. Se poate observa că cu creșterea lungimii tubului atât valorile de energie totală, cât și energia gap oscilează. Între cei doi parametri de stabilitate există o concordanță cu câteva excepții, astfel atât din punct de vedere termodinamic cât și cinetic fiecare a treia structură prezintă o stabilitate mai mare. Atât energia totală cât și gap-ul scade cu creșterea lungimii tubului.

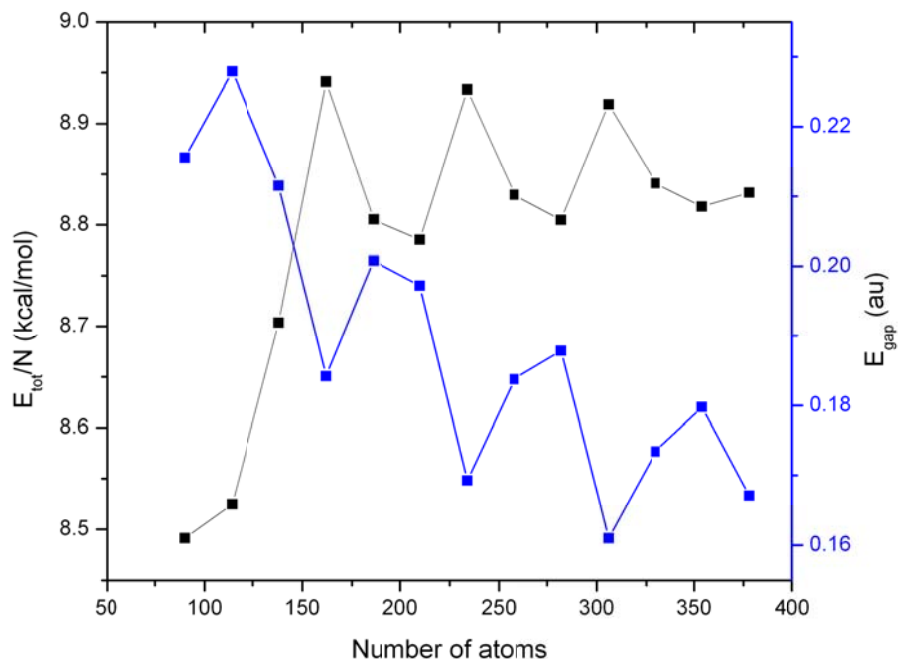


Figura 48 Variația energiei totale (kcal/mol) per număr de atomi de carbon (E_{tot}/N) și diferența energiei HOMO-LUMO (E_{gap} în au) în funcție de numărul de atomi, obținută cu metoda semiempirică PM6 pentru seria de joncțiuni Y deschise $Y_j(4,4)a$.

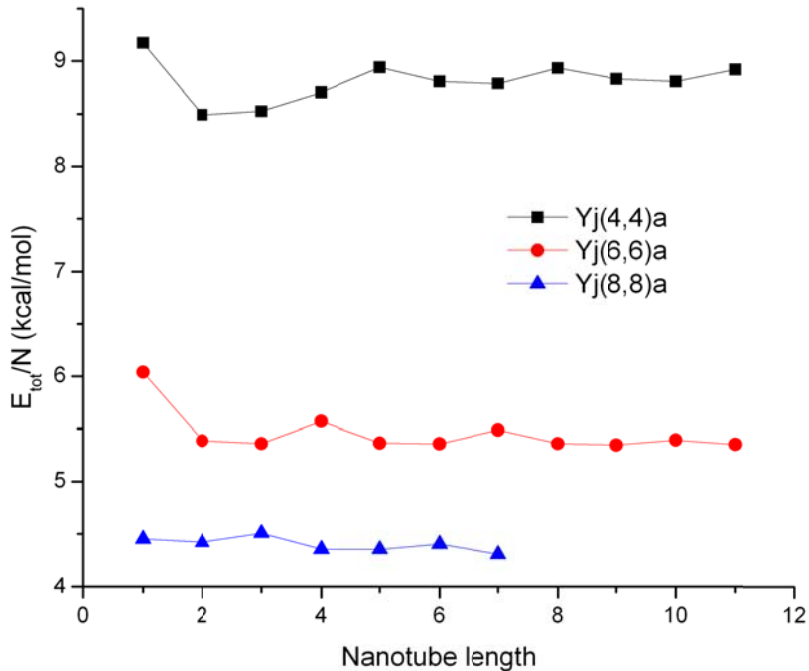


Figura 51 Variația energiei totale (kcal/mol) per număr de atomi de carbon (E_{tot}/N) în funcție de lungimea nanotubului, obținută cu metoda semiempirică PM6 pentru cele trei serii de joncțiuni Y deschise $Y_j(4,4)a$, $Y_j(6,6)a$ respectiv $Y_j(8,8)a$.

Comparând energiile totale a celor trei serii în Figura 51 se poate trage concluzia că cu creșterea diametrului tubului crește stabilitatea structurii. Se poate observa însă că ordonarea stabilității în cadrul unei serii diferă la seria construită din joncțiunea $Y_j(4,4)_a$ față de celelalte două seturi de structuri.

Această ordonare nu se păstrează după cum se observă în Figura 52, unde sunt comparate valorile energiei gap între cele trei seturi de structuri. De menționat că structurile cele mai stabile în cadrul celor trei serii apar la lungime de nanotub diferită.

Această oscilație periodică a energiei gap în funcție de lungimea nanotubului a fost observată în cazul nanotuburilor de tip crenel închise și deschise la capete [31, 35-37, 97-103]. Însă nu s-a observat această oscilație în valorile energiei totale per atom.

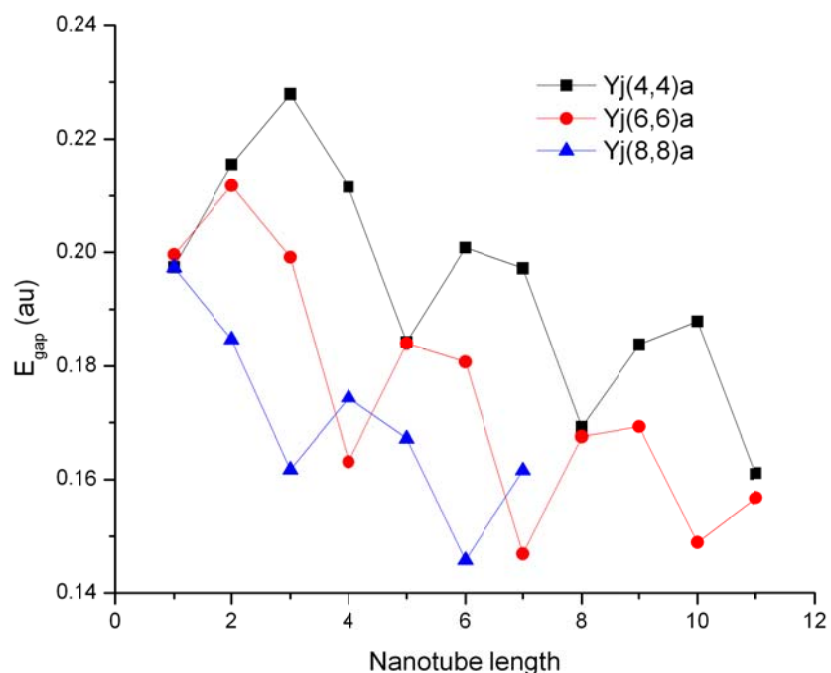


Figura 52 Variația energiei HOMO-LUMO gap (eV) în funcție de lungimea nanotubului atașat pentru joncțiunile deschise $Y_j(4,4)_a$, $Y_j(6,6)_a$ și $Y_j(8,8)_a$ obținute prin metoda semiempirică PM6.

Stabilitatea celor trei joncțiuni deschise de tip crenel $Y_j(6,6)$ este comparată în Figura 53 (energia gap) respectiv Figura 54 (energia totală). Oscilația energiei gap este aproape identică de-a lungul celor trei serii, și $Y_j(6,6)_a$ are cele mai mari valori de gap. Aceasta ordonare a stabilității este contrazisă de următorul grafic, cu toate acestea, energia totală per număr atomi are valori apropiate la o lungime nanotub dat comparând cele trei serii. Se

poate observa că numai în cazul $Y_j(6,6)a$ energia totală scade cu lungimea tubului. Creșterea de energie poate fi atribuită faptului că geometria nanotubului scurt este distorsionat, prin urmare apare o tensiune.

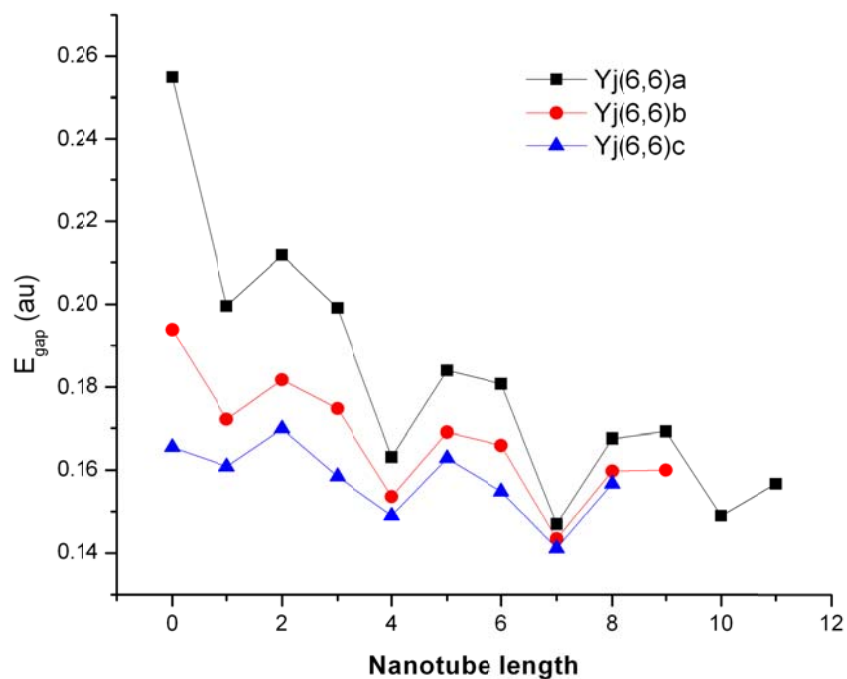


Figura 53 Variația energiei HOMO-LUMO gap (E_{gap} in au) în funcție de lungimea nanotubului pentru joncțiunile deschise $Y_j(6,6)a$, $Y_j(6,6)b$ și $Y_j(6,6)c$ obținute prin metoda semiempirică PM6.

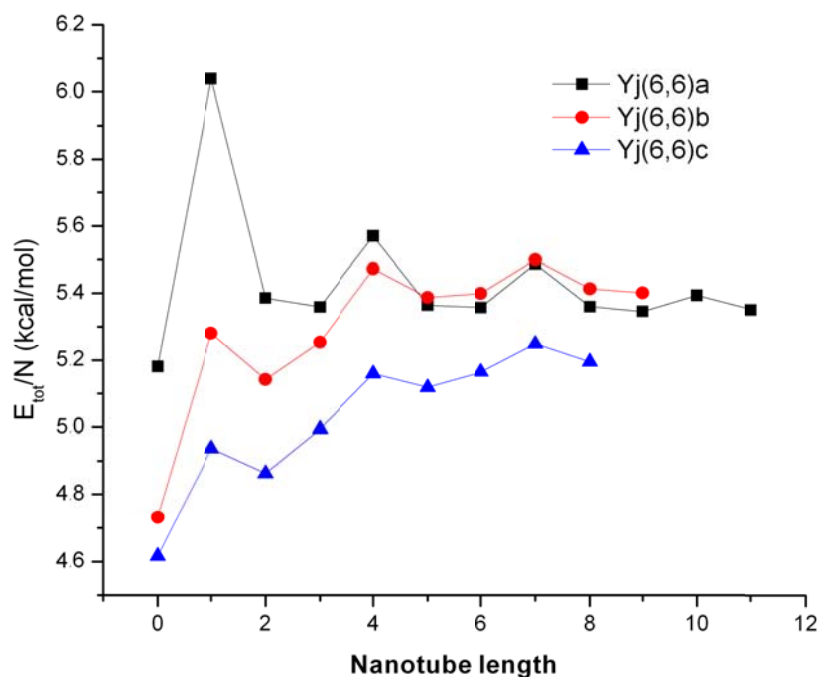


Figura 54 Variația energiei totale per număr de atomi de carbon (kcal/mol) în funcție de lungimea nanotubului pentru joncțiunile deschise Yj(6,6)a, Yj(6,6)b și Yj(6,6)c obținute prin metoda semiempirică PM6.

3.3.2. Joncțiuni Yj(n,n) crenel închise și simetrice

Joncțiunile de nanotub de carbon de tip Yj(6,6)a, Yj(6,6)b și Yj(6,6)c au fost închise la capătul opus al tubului față de joncțiune (Figura 57). Capacul reprezintă o jumătate de fullerene, astfel include 6 pentagoane, care introduce o curbatură pozitivă. Pentru a păstra simetria structurii inițiale, s-au ales două capace simetrice, structurile cărora sunt prezentate în Figura 58. Pentru a urmări efectul capacului asupra stabilității structurii, în mod similar studiului anterior, s-au construit serii de structuri prin creșterea lungimii părții tubulare (vezi Figura 57). Un lucru important este că în funcție de paritatea numărului de rânduri de atom al nanotubului (lungimea) poziția capacului se schimbă.

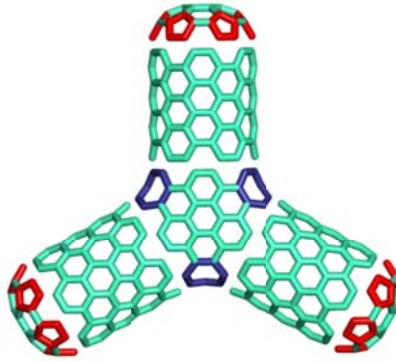


Figura 57 Construcția din cele trei elemente ale unei joncțiuni de tip $Y_j(6,6)$ închise: zona de joncțiune (centrală) caracterizată prin curbatura negativă introdusă prin heptagoane, nanotuburile atașate la cele trei deschideri ale joncțiunii, capacele care închid nanotubul la capătul opus față de joncțiune, caracterizate prin curbatura pozitivă introdusă de pentagoane. Chiralitatea elementelor trebuie să fie identică.



Figura 58 Jumătăți de fullerene folosite pentru închiderea nanotubului de carbon cu chiralitate $(6,6)$, având axă de rotație de ordinul C_6 (stânga) respectiv C_3 (dreapta). Fiecare capac conține câte 6 pentagoane care introduce o curbatură pozitivă.

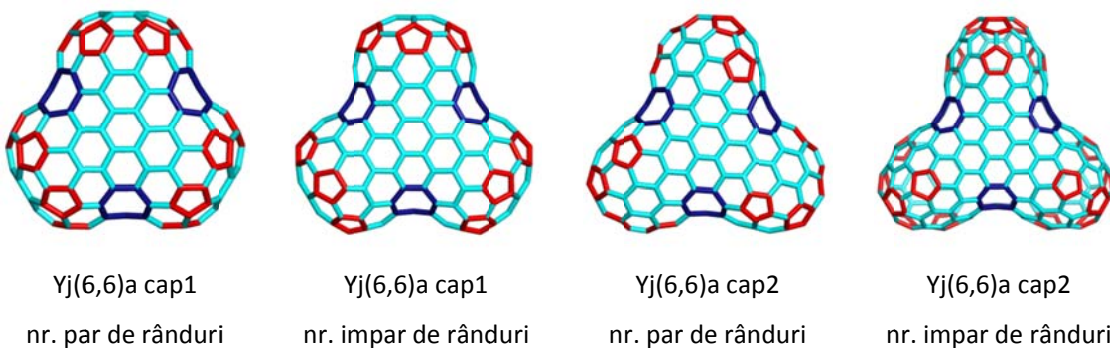


Figura 59 Joncțiuni de tip $Y_j(6,6)$ închise la cele trei capete cu același tip de capac. Capacul are două poziții față de zona de joncțiune în funcție de numărul de rânduri de atomi din zona tubulară (pară sau impară).

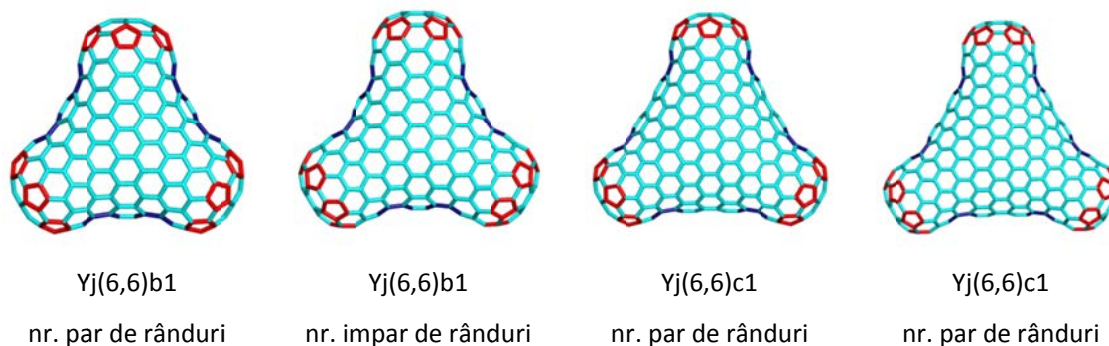


Figura 60 Joncțiuni de tip $Y_j(6,6)b$ și $Y_j(6,6)c$ închise la cele trei capete cu același tip de capac. Capacul are două poziții față de zona de joncțiune în funcție de numărul de rânduri de atomi din zona tubulară (pară sau impară).

S-au construit serii prin creșterea lungimii tubului între joncțiunea și capac. În funcție de lungimea nanotubului (număr de rânduri de atomi par sau impar) capacul își schimbă poziția față de joncțiune. Figura 59 prezintă joncțiunea $Y_j(6,6)a$ închisă cu cele două capete de nanotub, iar Figura 60 arată geometria joncțiunilor $Y_j(6,6)b$ și $Y_j(6,6)c$ închise cu capacul 1.

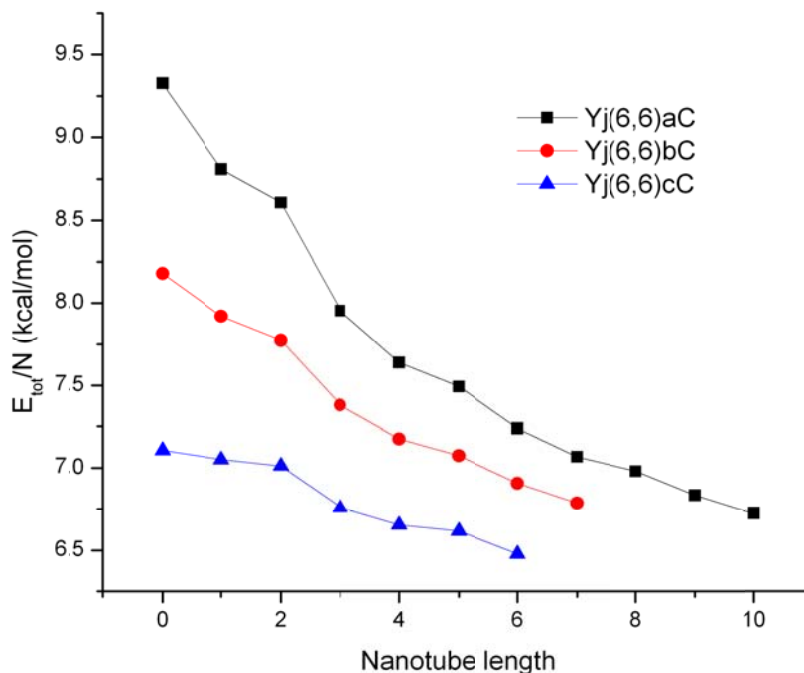


Figura 61 Variația energiei totale (kcal/mol) per număr de atomi în funcție de lungimea nanotubului atașat pentru joncțiunile închise $Y_j(6,6)aC$, $Y_j(6,6)bC$ și $Y_j(6,6)cC$ obținute prin metoda semiempirică PM6.

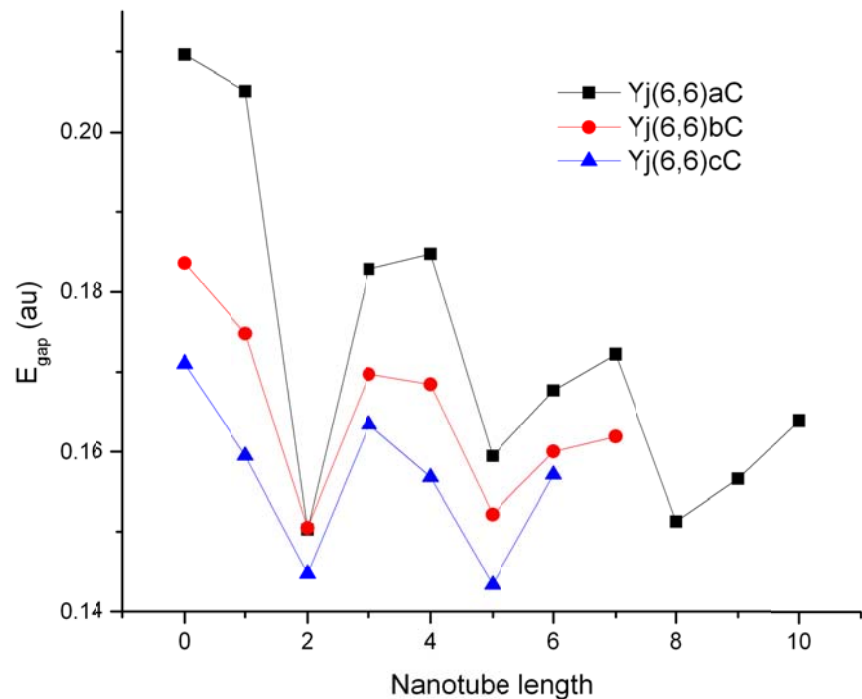


Figura 62 Variația energiei HOMO-LUMO gap (eV) în funcție de lungimea nanotubului atașat pentru joncțiunile închise Yj(6,6)aC, Yj(6,6)bC și Yj(6,6)cC obținute prin metoda semiempirică PM6.

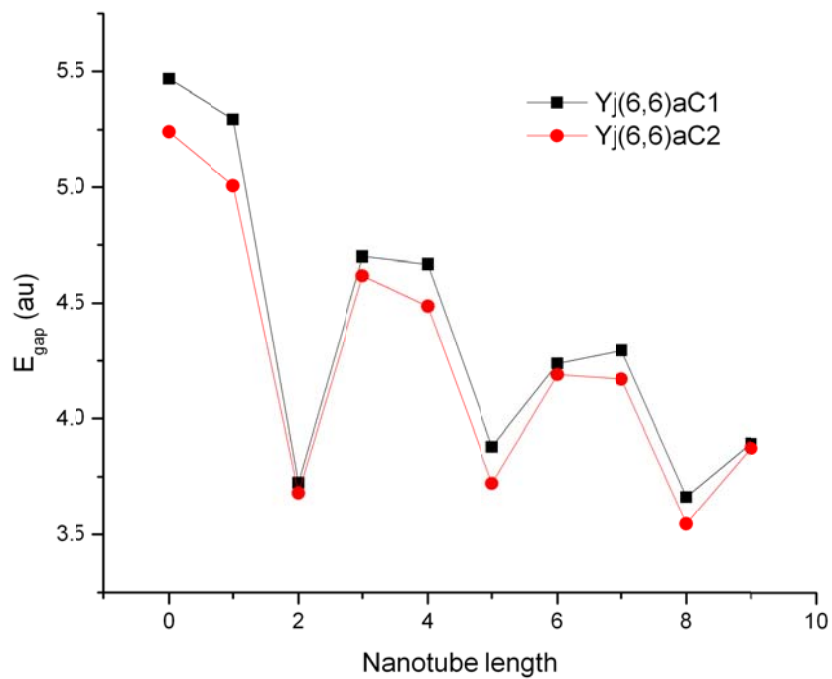


Figura 64 Variația energiei HOMO-LUMO gap (eV) în funcție de lungimea nanotubului atașat pentru joncțiunile Yj(6,6)aC1 și Yj(6,6)aC2 obținute prin metoda semiempirică PM3.

În Figura 61 se prezintă variația energiei totale per atom în funcție de lungimea nanotubului. Ordonarea stabilității este la fel ca în cazul joncțiunilor Y deschise. Unica diferență este că energia scade cu creșterea lungimii tubului atașat.

Similar cazului anterior, ordonarea celor trei serii se schimbă în cazul energiei gap, după cum se vede în Figura 62. Cele trei curbe sunt aproape paralele, structurile cu valorile gap cele mai mari corespund seriei de joncțiuni $Y_j(6,6)a$.

În Figura 64 este reprezentată energia gap în funcție de lungimea nanotubului în cazul celor două serii de joncțiuni închise $Y_j(6,6)a$ cu capacele 1 respectiv 2. Se poate observa că deși există o mică diferență în energie, totuși au aproape aceeași stabilitate. Periodicitatea în valorile gap este prezentă.

3.3.3. Joncțiuni $Y_j(n,n)$ crenel închise și asimetrice

Pornind de la joncțiunea $Y_j(6,6)$ patru serii de joncțiuni asimetrice au fost construite prin păstrarea constantă a lungimii a două brațe, și variația lungimii unui singur nanotub atașat. Fiecare nanotub a fost închis cu capacul 1. Un exemplu este dat în Figura 65 unde lungimea a două brațe este trei, în timp ce al treilea nanotub are o lungime de 8. Geometrii au fost optimizate cu metoda semiempirică PM3.

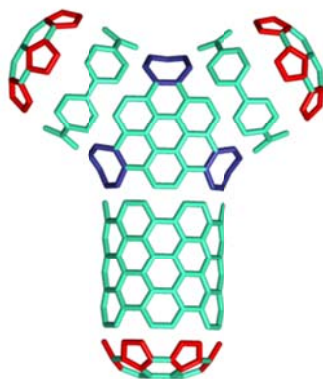


Figura 65 Un exemplu de joncțiune asimetrică $Y_j(n,n)$: toate nanotuburile atașate au aceeași chiralitate, dar lungimea unui braț este diferită de restul.

Rezultatele obținute cu metoda semiempirică PM3 sunt prezentate în Figura 66 și Figura 67, unde energia totală per atom și diferența de energie HOMO-LUMO este reprezentată în funcție de lungimea nanotubului. Primul grafic arată că energia scade cu lungimea tubului în cazul fiecărei serii, similar rezultatelor obținute în cadrul seriilor de joncțiuni închise simetrice.

Se poate observa însă, că ordinea stabilității nu este similară în cadrul celor patru serii. Doar seriile unde lungimea tubului este egală cu zero sau trei arată o periodicitate în valorile gap. Stabilitatea acestor două serii este aproape identică. Periodicitatea poate fi explicată prin faptul, că fiecare a treia structură este o structură leapfrog [106-109].

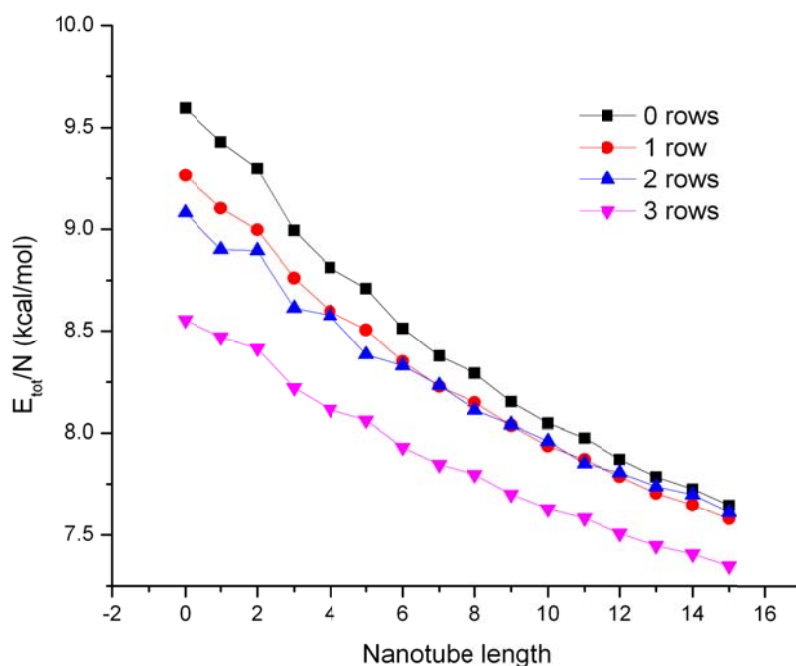


Figura 66 Variația energiei totale (kcal/mol) per număr de atomi în funcție de lungimea nanotubului atașat pentru cele patru seturi de joncțiuni asimetrice închise $Y_j(6,6)_a$, obținute prin metoda semiempirică PM3.

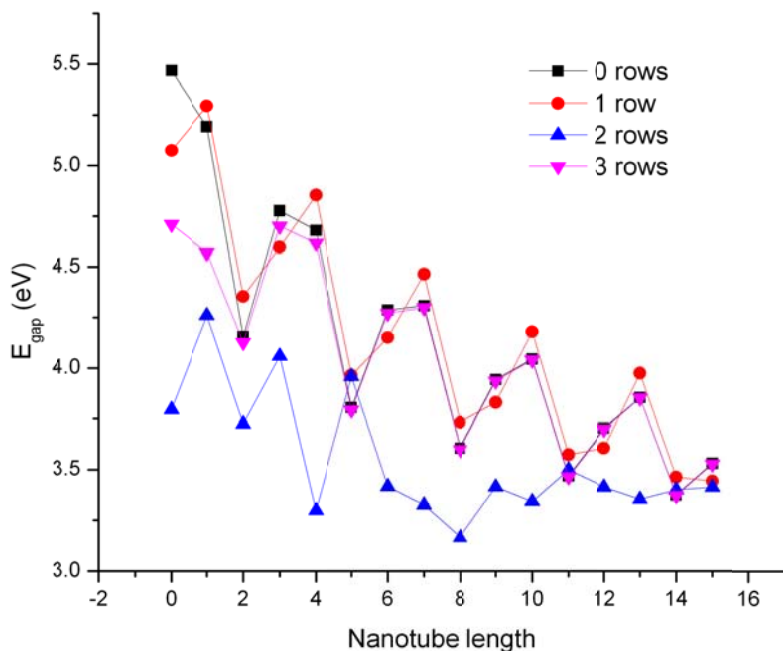


Figura 67 Reprezentarea diferenței de energie HOMO-LUMO (E_{gap} in au) în funcție de lungimea nanotubului atașat pentru cele patru seturi de joncțiuni asimetrice închise $Y_j(6,6)_a$, obținute prin metoda semiempirică PM3.

3.4. Concluzii

Pentru a studia efectul nanotubului atașat asupra joncțiunilor de tip Y, mai multe seturi de structuri au fost modelate unde lungimea nanotubului atașat variază. Pentru a urmări efectul capacului, joncțiunile deschise au fost închise la capete. Optimizarea geometrică urmată de calculul single point la nivelul semiempirici PM3 respectiv PM6 arată că lungimea și diametrul nanotubului are o influență puternică asupra stabilității. Închiderea cu capac nu a schimbat ordinea stabilității.

În cadrul fiecărui set de structuri s-a putut observa o oscilație periodică în valorile de gap în funcție de lungimea tubului. În timp ce diametrul tubului scade energia structurii, între lungimea tubului și stabilitatea moleculei nu s-a găsit o relație.

4.2. Descrierea topologică a nano-dendrimerilor

Joncțiuni tetrapodale au fost conectate prin metoda identificare (procedură implementată în programul Nano Studio) pentru a construi rețele dendritice. Nano-dendrimeri la nivelul de generație unu respectiv doi, sunt ilustrați în Figura 68.

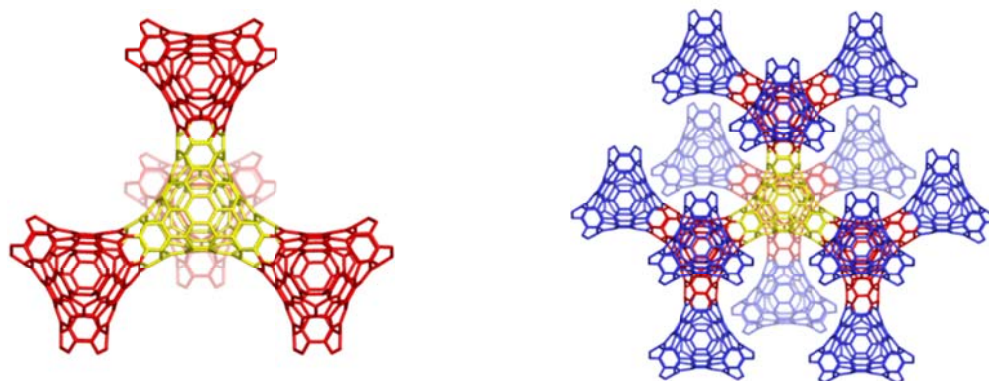


Figura 68 Dendrimer la nivelul unu (stânga) și doi (dreapta) construit din joncțiunea tetraedrală $C_{84}(Le(Op(Le(Le(T)))))$.

Au fost derivate formule analitice pentru polinomul Omega și Sadhana în cazul joncțiunilor tetrapodale. [119]; în fiecare formulă, m reprezintă numărul de monomeri. Exemple de polinoame Omega și Sadhana respectiv indicii derivați sunt prezentate în Tabelele de mai jos.

Joncțiunea $C_{84}-T_d$ $v=108, f_6 = 28, f_7 = 12, e = 150$

$Le_{11}(S_1(Le_{11}(Le_{11}(T))))$ TU3.3.0

Polinomul Omega $\Omega = 12(2m+1)X^1 + 24mX^3 + 6mX^7$

$$\Omega'(G,1) = 138m + 12$$

Indicele CI $CI = 138^2 \cdot m^2 + 2778m + 132$; Example: $m = 3$; $CI = 179862$

Polinomul Sadhana $Sd = 12(2m+1)X^{138m+11} + 24mX^{138m+9} + 6mX^{138m+5}$

Joncțiunea $C_{84}-T_d$ $v = 132, f_6 = 40, f_7 = 12, e = 186$

$Le_{11}(S_1(Le_{11}(Le_{11}(T))))$ TU3.3.1

Polinomul Omega $\Omega = 6(m+1)X^1 + 12(m+1)X^2 + (30m-6)X^3 + 6mX^9$

$$\Omega'(G,1) = 174m + 12$$

Indicele CI $CI = 174^2 \cdot m^2 + 3366m + 144$; Example: $m = 5$; $CI = 773874$

Polinomul Sadhana $Sd = 6(m+1)X^{174m+11} + 12(m+1)X^{174m+10} + (30m-6)X^{174m+9} + 6mX^{174m+3}$

Joncțiunea $C_{60}-T_d$ $v = 84, f_6 = 16, f_7 = 12, e = 114$

$Le_{11}(S_1(Ca_{21}(T)))$ TU3.3.0

Polinomul Omega $\Omega = 12(2m+1)X^1 + 12mX^2 + 18mX^3$

$$\Omega'(G,1) = 102m + 12$$

Indicele CI $CI = 102^2 \cdot m^2 + 2214m + 132$; Example: $m = 2$; $CI = 46176$

Polinomul Sadhana $Sd = 12(2m+1)X^{102m+11} + 12mX^{102m+10} + 18mX^{102m+9}$

Joncțiunea $C_{60}-T_d$ $v = 108, f_6 = 28, f_7 = 12, e = 150$

$Le_{11}(S_1(Ca_{21}(T)))$ TU3.3.1

Polinomul Omega $\Omega = 6(m+1)X^1 + 12(m+1)X^2 + 6(6m-1)X^3$

$$\Omega'(G,1) = 138m + 12$$

Indicele CI $CI = 138^2 \cdot m^2 + 2934m + 144$; Example: $m = 4$; $CI = 316584$

Polinomul Sadhana $Sd = 6(m+1)X^{138m+11} + 12(m+1)X^{138m+10} + 6(6m-1)X^{138m+9}$

Joncțiunea $C_{120}-T_d$ $v = 144, f_6 = 46 f_7 = 12, e = 204$

$Le_{11}(S_1(Le_{11}(Q_{2.0}(T))))$ TU3.3.0

Polinomul Omega $\Omega = 12(2m+1)X^1 + 12mX^3 + 6mX^4 + 12mX^6 + 3mX^{12}$

$\Omega'(G,1) = 192m + 12$

Indicele CI $CI = 192^2 \cdot m^2 + 3516m + 132$; Example: $m = 2; CI = 154620$

Polinomul Sadhana $Sd = 12(2m+1)X^{192m+11} + 12mX^{192m+9} + 6mX^{192m+8} + 12mX^{192m+6} + 3mX^{192m}$

Joncțiunea $C_{120}-T_d$ $v = 168, f_6 = 58 f_7 = 12, e = 240$

$Le_{11}(S_1(Le_{11}(Q_{2.0}(T))))$ TU3.3.1

Polinomul $\Omega = 6(m+1)X^1 + 12(m+1)X^2 + 6(3m-1)X^3 + 18mX^6 + 3mX^{12}$

Omega $\Omega'(G,1) = 228m + 12$

Indicele CI $CI = 228^2 \cdot m^2 + 4176m + 144$; Example: $m = 7; CI = 2576592$

Polinomul $Sd = 6(m+1)X^{228m+11} + 12(m+1)X^{228m+10} + 6(3m-1)X^{228m+9} + 18mX^{228m+6} + 3mX^{228m}$

Sadhana

Joncțiunea $C_{76}-T_d$ TU3.3.0 $v = 100, f_6 = 24 f_7 = 12, e = 138$

Polinomul Omega $\Omega = 12(2m+1)X^1 + 12mX^2 + 6mX^3 + 12mX^5$

$\Omega'(G,1) = 126m + 12$

Indicele CI $CI = 126^2 \cdot m^2 + 2598m + 132$; Example: $m = 2; CI = 68832$

Polinomul Sadhana $Sd = 12(2m+1)X^{126m+11} + 12mX^{126m+10} + 6mX^{126m+9} + 12mX^{126m+7}$

Joncțiunea $C_{76}-T_d$ TU3.3.1 $v = 124, f_6 = 36 f_7 = 12, e = 174$

Polinomul Omega $\Omega = 6(m+1)X^1 + 12(2m+1)X^2 + 6(m-1)X^3 + 18mX^5$

$\Omega'(G,1) = 162m + 12$

Indicele CI $CI = 162^2 \cdot m^2 + 3282m + 144$; Example: $m = 3; CI = 246186$

Polinomul Sadhana $Sd = 6(m+1)X^{162m+11} + 12(2m+1)X^{162m+10} + 6(m-1)X^{162m+9} + 18mX^{162m+7}$

4.3. Descrierea topologică a rețelelor construite din joncțiunile de tip-P

Unitatea elementară a suprafeței minime P poate fi descrisă ca intersecția a șase tuburi pe direcțiile feței cubului, care se întâlnesc într-o joncțiune octaedrală. Structurile studiate conectează șase nanotuburi de tip crenel (4,4). Două rețele au fost studiate construite din structurile obținute printr-o secvență de operații pe mape: $Le(Op(Le(Le(C))))$ respectiv $Le(Op(Le(Q(C))))$.

Figura 71 ilustrează mai multe exemple de tipuri de panglici în astfel de rețele.

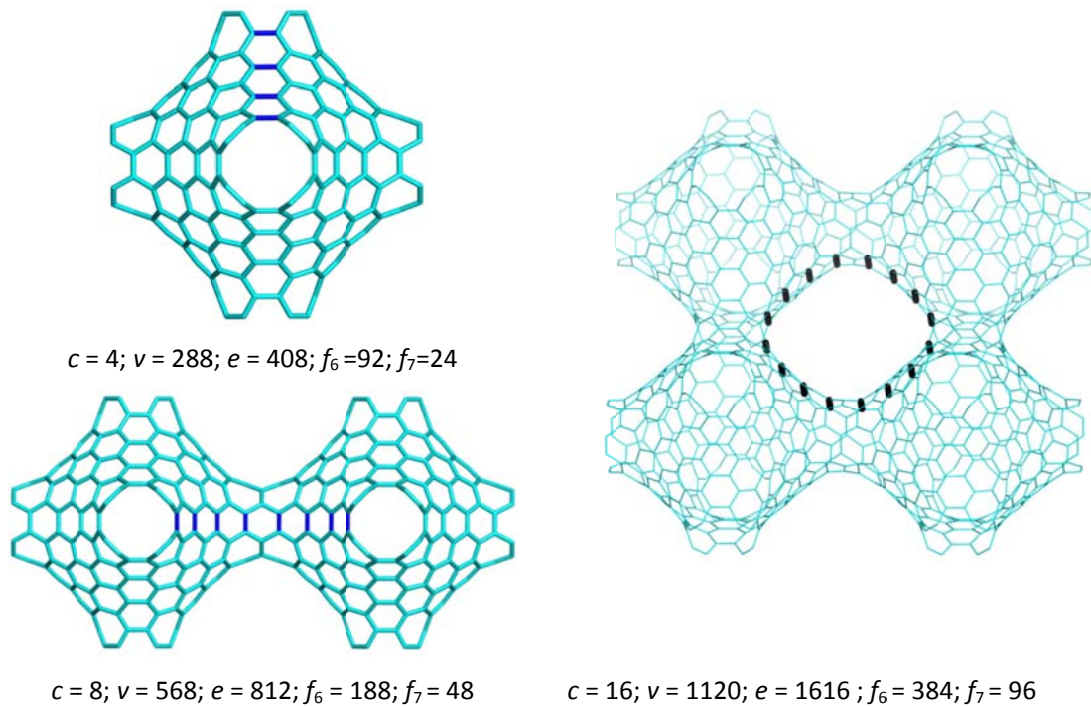


Figura 71 Exemplu de panglici de diferite lungimi în cazul rețelei $Le(Op(Le(Q(C))))$.

O rețea de tip P poate fi descrisă în termeni a trei numere întregi a , b , și c , care reprezintă numărul de unități de-a lungul direcțiilor translaționale.

Derivarea formulelor analitice pentru polinomul Omega este imposibilă doar cu ajutorul numărului de unități sau joncțiuni. Astfel au fost definite trei parametrii, numărul de unități (u), joncțiuni (j), și tori (t) care se definesc în termeni de parametrii structurali a , b , și c , relațiile corespunzătoare sunt date în ecuațiile (44)-(48):

$$u = a \cdot b \cdot c \quad (44)$$

$$\begin{aligned} j &= (a-1) \cdot b \cdot c + a \cdot (b-1) \cdot c + a \cdot b \cdot (c-1) = \\ &= 3 \cdot a \cdot b \cdot c - (a \cdot b + b \cdot c + a \cdot c) = 3 \cdot u - (a \cdot b + b \cdot c + a \cdot c) \end{aligned} \quad (45)$$

$$(a \cdot b + b \cdot c + a \cdot c) = j - 3 \cdot u \quad (46)$$

$$\begin{aligned} t &= a \cdot (b-1) \cdot (c-1) + b \cdot (a-1) \cdot (c-1) + c \cdot (a-1) \cdot (b-1) = \\ &= 3 \cdot a \cdot b \cdot c - 2 \cdot (a \cdot b + b \cdot c + a \cdot c) + (a + b + c) = 4 \cdot j - 3 \cdot u + (a + b + c) \end{aligned} \quad (47)$$

$$(a + b + c) = t - 4 \cdot j + 3 \cdot u \quad (48)$$

Formulele analitice pentru polinomul Omega polynomial pentru $Le(Op(Le(Q(C))))$:

$$\Omega(X) = (72u - 20j)X^1 + 8jX^2 + 24uX^3 + 4(3u - 2j + t)X^4 + 24uX^6 + 4(j - t)X^8 + tX^{16} + 4uX^{18}$$

$$\Omega'(X) = 72u - 20j + 16jX + 72uX^2 + 16(3u - 2j + t)X^3 + 144uX^5 + 32(j - t)X^7 + 16tX^{15} + 72uX^{17}$$

$$\Omega'(1) = 408u - 4j$$

$$\Omega''(X) = 16j + 144uX + 48(3u - 2j + t)X^2 + 720uX^4 + 224(j - t)X^6 + 240tX^{14} + 1224uX^{16}$$

$$\Omega''(1) = 2232u + 144j + 64t$$

$$CI = (408u - 4j)^2 - 2640u - 140j - 64t$$

Formulele analitice pentru polinomul Omega polynomial pentru $Le(Op(Le(Le(C))))$:

$$\Omega(X) = (72u - 20j) \cdot X^1 + 8j \cdot X^2 + 48u \cdot X^3 + 4bc \cdot X^{7a} + 4ac \cdot X^{7b} + 4ab \cdot X^{7c}$$

$$\Omega'(X) = 72u - 20j + 16j \cdot X + 144u \cdot X^2 + 28abc(X^{7a-1} + X^{7b-1} + X^{7c-1})$$

$$\Omega'(1) = 300u - 4j$$

$$\Omega''(X) = 16j + 288u \cdot X + 28abc((7a-1)X^{7a-2} + (7b-1)X^{7b-2} + (7c-1)X^{7c-2})$$

$$\Omega''(1) = (196(a + b + c) + 204)u + 16j$$

$$CI = (300u - 4j)^2 - (196(a + b + c) + 504)u - 12j$$

4.4. Concluzii

Nano dendrimeri construiți din două joncțiuni diferite tetraedrale, și rețelele de tip P construite din joncțiuni octaedrale au fost caracterizate cu ajutorul polinomului de ebumerare Omega. Formule analitice au fost obținute în termeni de unități repetitive în cazul dendrimerilor, și cu ajutorul a trei descriptori structurali (număr de unități, joncțiuni, tori) în cazul rețelelor de tip P.

Bibliografie

1. HW Kroto, et al., *Nature* **318**(6042), 162-163 (1985).
2. W Kratschmer, et al., *Nature* **347**(6291), 354-358 (1990).
3. S Iijima, *Nature* **354**(6348), 56-58 (1991).
4. M Bockrath, et al., *Science* **275**(5308), 1922-1925 (1997).
5. YK Kwon, et al., *Physical Review Letters* **82**(7), 1470-1473 (1999).
6. SJ Tans, et al., *Nature* **393**(6680), 49-52 (1998).
7. BI Yakobson, et al., *American Scientist* **85**(4), 324-337 (1997).
8. H Terrones, et al., *Carbon* **30**(8), 1251-1260 (1992).
9. H Terrones, et al., *Chemical Physics Letters* **207**(1), 45-50 (1993).
10. D Ugarte, *Nature* **359**(6397), 707-709 (1992).
11. D Ugarte, *Chemical Physics Letters* **207**(4-6), 473-479 (1993).
12. AL Mackay, et al., *Nature* **352**, 762 (1991).
13. T Lenosky, et al., *Nature* **355**, 333-335 (1992).
14. M O'keeffe, et al., *Phys Rev Lett* **68**(15), 2325-2330 (1992).
15. H Terrones, et al., *Carbon* **30**(8), 1251-1260 (1992).
16. D Vanderbilt, et al., *Phys Rev Lett* **68**(4), 511-513 (1992).
17. JL Aragón, et al., *Phys Rev B* **48**(11), 8409-8413 (1993).
18. H Terrones, *J Math Chem* **15**, 143-156 (1994).
19. H Terrones, et al., *Acta Metall et Mater* **42**, 2687-2699 (1994).
20. H Terrones, et al., *J Math Chem* **15**, 183-195 (1994).
21. H Terrones, et al., *Chem Soc Rev* **24**, 341-350 (1995).
22. H Terrones, et al., *Prog Crystal Growth and Charact* **34**(1-4), 25-36 (1997).
23. RB King, *J Chem Inf Comput Sci* **38**, 180-188 (1998).
24. H Terrones, et al., *New Journal of Physics* **5**, 126.1-126.37 (2003).
25. F Valencia, et al., *New Journal of Physics* **5**, 123.1-123.16 (2003).
26. N Park, et al., *Phys Rev Lett* **91**(23), 237204(1-4) (2003).
27. JM Carlsson, et al., *Phys Rev Lett* **96**, 046806 (2006).
28. S Iijima, et al., *Journal of Chemical Physics* **104**(5), 2089-2092 (1996).
29. S Iijima, *Nature (London)* **354**, 56-58 (1991).
30. R Saito, et al., *Phys Rev B* **46**, 1804-1811 (1992).
31. A Rochefort, et al., *J Phys Chem B* **103**, 641-646 (1999).
32. W Liang, et al., *Journal of the American Chemical Society* **122**(45), 11129-11137 (2000).
33. N Park, et al., *Phys Rev B* **65**, 121405(1-4) (2002).
34. R Tamura, et al., *Phys Rev B* **52**, 6015-6026 (1995).
35. T Yumura, et al., *J Phys Chem B* **108**, 11426-11434 (2004).
36. S Reich, et al., *Phys Rev B* **72**, 165423(1-8) (2005).
37. SL Lair, et al., *Carbon* **44**, 447-455 (2006).
38. LA Chernozatonskii, *Physics Letters A* **170**(1), 37-40 (1992).
39. BI Dunlap, *Phys Rev B* **46**, 1933-1936 (1992).
40. J Han, *Chem Phys Lett* **282**, 187-191 (1998).
41. L Liu, et al., *Phys Rev B* **64**, 033412-1(4) (2001).
42. M Sano, et al., *Science* **293**(5533), 1299-1301 (2001).
43. M Huhtala, et al., *Comput Phys Commun* **147**(1-2), 91-96 (2002).
44. IG Cuesta, et al., *ChemPhysChem* **7**(12), 2503-2507 (2006).
45. K Sai Krishna, et al., *Chem Phys Lett* **433**(4-6), 327-330 (2007).
46. C Feng, et al., *Carbon* **47**(7), 1664-1669 (2009).

47. G Brinkmann, et al., *Match* **36**, 233-237 (1997).
48. G Brinkmann, et al., *Match* **63**(3), 533-552 (2010).
49. CL Nagy, et al., *Nano Studio*, 2010: Babes-Bolyai University.
50. JJP Stewart, *J Mol Model* **10**(2), 155-164 (2004).
51. JJP Stewart, *J Mol Model* **13**(12), 1173-1213 (2007).
52. J Tirado-Rives, et al., *J Chem Theory Comput* **4**(2), 297-306 (2008).
53. AD Becke, *Phys Rev A* **38**(6), 3098-3100 (1988).
54. C Lee, et al., *Phys Rev B* **37**(2), 785-789 (1988).
55. R Ditchfield, et al., *The Journal of Chemical Physics* **54**(2), 720-723 (1971).
56. PC Hariharan, et al., *Theor Chim Acta* **28**(3), 213-222 (1973).
57. MJ Frisch, et al., *Gaussian 09, Revision A.02*, 2009: Gaussian, Inc., Wallingford CT.
58. M Stefu, et al., *CageVersatile CVNet*, 2005: Babes-Bolyai University.
59. W Cheng, et al., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **489**(2-3), 159-164 (1999).
60. W Cheng, et al., *Journal of Molecular Spectroscopy* **193**(1), 1-6 (1999).
61. W Cheng, et al., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **107**(3), 301-308 (2000).
62. AY Li, et al., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**(10), 2301-2307 (2000).
63. AC Tang, et al., *Chemical Physics Letters* **258**(5-6), 562-573 (1996).
64. AC Tang, et al., *Theoretical Chemistry Accounts* **102**(1-6), 72-77 (1999).
65. A Hirsch, et al., *Angewandte Chemie - International Edition* **39**(21), 3915-3917 (2000).
66. Z Chen, et al., *Journal of Molecular Modeling* **7**(5), 161-163 (2001).
67. Z Chen, et al., *Theoretical Chemistry Accounts* **106**(5), 352-363 (2001).
68. R Salcedo, et al., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **422**(1-3), 245-252 (1998).
69. M Lin, et al., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **489**(2-3), 109-117 (1999).
70. J Xiao, et al., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **428**(1-3), 149-154 (1998).
71. K Nagy, et al., *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* **18**(3), 216-223 (2010).
72. GE Scuseria, *Chemical Physics Letters* **195**(5-6), 534-536 (1992).
73. LA Chernozatonskii, *Physics Letters A* **172**(3), 173-176 (1992).
74. I Zsoldos, et al., *Modelling Simul Mater Sci Eng* **12**(6), 1251-1266 (2004).
75. I Zsoldos, et al., *Diamond Relat Mater* **14**, 763-765 (2005).
76. I Zsoldos, et al., *Modelling Simul Mater Sci Eng* **15**(7), 739-745 (2007).
77. GK Dimitrakakis, et al., *Nano Lett* **8**(10), 3166-3170 (2008).
78. E Tylianakis, et al., *Chem Commun (Cambridge, U K)* **47**(8), 2303-2305 (2011).
79. I László, *Croatica Chemica Acta* **78**(2), 217-221 (2005).
80. I László, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* **13**(SUPPL. 1), 535-541 (2005).
81. I László, *Croatica Chemica Acta* **81**(2), 267-272 (2008).
82. I Ponomareva, et al., *New Journal of Physics* **5**, 119.1–119.12 (2003).
83. LP Biró, et al., *Diamond and Related Materials* **11**(3-6), 1081-1085 (2002).
84. LP Biró, et al., *Materials Science and Engineering C* **19**(1-2), 3-7 (2002).
85. LP Biró, et al., *Diamond and Related Materials* **13**(2), 241-249 (2004).
86. D Zhou, et al., *Chemical Physics Letters* **238**(4-6), 286-289 (1995).
87. GI Márk, et al., *Physical Review B* **58**(19), 12645-12648 (1998).
88. BC Satishkumar, et al., *Applied Physics Letters* **77**(16), 2530-2532 (2000).
89. WZ Li, et al., *Applied Physics Letters* **79**(12), 1879-1881 (2001).
90. J Li, et al., *Nature* **402**(6759), 253-254 (1999).
91. YC Sui, et al., *Journal of Physical Chemistry B* **105**(8), 1523-1527 (2001).
92. YC Sui, et al., *Carbon* **39**(11), 1709-1715 (2001).
93. AA Koós, et al., *Materials Science and Engineering C* **23**(1-2), 275-278 (2003).
94. M Terrones, et al., *Physical Review Letters* **89**(7), 075505/1-075505/4 (2002).
95. M Terrones, et al., *Microscopy and Microanalysis* **9**(SUPPL. 2), 320-321 (2003).
96. M Terrones, et al., *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **12**(5), 315-323 (2002).
97. L Stobinski, et al., *Reviews on Advanced Materials Science* **5**(4), 363-370 (2003).

98. J Cioslowski, et al., *Journal of the American Chemical Society* **124**(28), 8485-8489 (2002).
99. T Yumura, et al., *Journal of the American Chemical Society* **127**(33), 11769-11776 (2005).
100. T Sato, et al., *Synthetic Metals* **103**, 2525-2526 (1999).
101. T Yaguchi, et al., *Physica B* **323**, 209-210 (2002).
102. Y Matsuo, et al., *Organic Letters* **5**(18), 3181-3184 (2003).
103. T Yumura, et al., *Chemical Physics Letters* **386**, 38-43 (2004).
104. G Brinkmann, et al., *Chemical Physics Letters* **315**(5-6), 335-347 (1999).
105. G Brinkmann, et al., *Discrete Applied Mathematics* **116**, 55-71 (2002).
106. PW Fowler, et al., *J CHEM SOC, CHEM COMMUN*, 1403-1405 (1987).
107. PW Fowler, *J CHEM SOC FARADAY TRANS* **86**(12), 2073-2077 (1990).
108. P Fowler, et al., *J CHEM SOC FARADAY TRANS* **90**(19), 2865-2871 (1994).
109. KM Rogers, et al., *J Chem Soc, Perkin Trans* **2**, 18-22 (2001).
110. MV Diudea, *Carpathian Journal of Mathematics* **22**(1-2), 43-47 (2006).
111. MV Diudea, et al., *Journal of Mathematical Chemistry* **45**(2), 316-329 (2009).
112. DZ Djokovic, *J Combin Theory Ser B* **14**, 263-267 (1973).
113. PM Winkler, *Discr Appl Math* **8**, 209-212 (1984).
114. MV Diudea, et al., *Croatica Chemica Acta* **79**(3), 445-448 (2006).
115. MV Diudea, et al., *Acta Chimica Slovenica* **57**(3), 565-570 (2010).
116. MV Diudea, et al., *Carpathian Journal of Mathematics* **25**(2), 177-185 (2009).
117. MV Diudea, et al., *Match* **60**(1), 237-250 (2008).
118. F Gholami-Nezhaad, et al., *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia* (4), 219-224 (2010).
119. MV Diudea, et al., *Match* **65**(1), 143-152 (2011).
120. MV Diudea, et al., *Carpathian Journal of Mathematics* **26**(1), 59-66 (2010).
121. MV Diudea, *Journal of Mathematical Chemistry* **45**(2), 309-315 (2009).
122. MV Diudea, et al., *Match* **60**(3), 945-953 (2008).
123. M Saheli, et al., *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia* **1**, 83-90 (2010).
124. MV Diudea, *Match* **63**(1), 247-256 (2010).
125. K Nagy, et al., *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia* **1**, 77-82 (2010).
126. AE Vizitiu, et al., *Match* **60**(3), 927-933 (2008).
127. A Ilić, et al., *Carpathian Journal of Mathematics* **26**(2), 193-201 (2010).
128. MV Diudea, et al., *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia* **4**(2), 313-320 (2009).
129. MV Diudea, et al., *Match* **65**(1), 131-142 (2011).

Comunicări științifice

1. MolMod 2007, Molecular modeling in chemistry and biochemistry, July, 5-8, Arcalia
Diamond and dodecahedron architectures from carbon tetrapods (poster)
2. ChemMod 2007, Chemical Graph Theory and Molecular Modeling Workshop,
October, 23-26, Cluj-Napoca
Armchair [3,3] carbon nanotube junctions with tetrahedral symmetry (poster)
3. MolMod 2009, Molecular modeling in chemistry and biochemistry, April, 2-4, Cluj-
Napoca
Omega polynomials of carbon tetrapodal graphitic junctions (poster)
4. ICAM 2010 - "Mathematical Chemistry in NANO-ERA" Minisymposium, September, 1-
4, Cluj-Napoca
Y junctions from armchair carbon nanotubes(lecture)

Articole publicate

1. Katalin Nagy, Csaba L Nagy, Gabriel Katona, Mircea V. Diudea
Armchair [3,3] carbon nanotube junctions with tetrahedral symmetry
Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 18 (2010) 216-223
2. Katalin Nagy, Csaba L Nagy, Mircea V. Diudea,
Omega polynomial in diamond-like dendrimers,
Studia Univ. "Babes-Bolyai" Chemia, 55 (2010) 77-82
3. Mahboubeh Saheli, Mahdieh Neamati, Katalin Nagy, Mircea V. Diudea
Omega polynomial in Sucor network,
Studia Univ. "Babes-Bolyai" Chemia, 55 (2010) 83-90
4. Mahsa Ghazi, Modjtaba Ghorbani, Katalin Nagy, Mircea V. Diudea
On Omega Polynomial of ((4,7)₃) Network
Studia Univ. "Babes-Bolyai" Chemia, 4 (2010) 197-200
5. Katalin Nagy, Csaba L Nagy, Mircea V. Diudea
*Omega and Sadhana polynomials of dendrimers designed from tetrapodal graphitic
junctions*
MATCH Commun. Math. Comput. Chem, 65 (2011) 163-172
6. Mircea V. Diudea, Katalin Nagy, Csaba L Nagy, Aleksandar Ilić
Omega polynomial in puzzle zeolites
MATCH Commun. Math. Comput. Chem, 65 (2011) 143-152