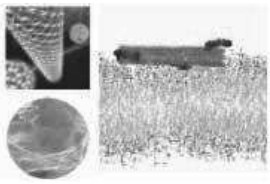
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Nanomedicine *Lab*, Imagery and Therapeutics



École Doctorale Carnot – Pasteur

Thèse de Doctorat

Spécialité Physique

présentée par

Delphine VARDANEGA

Détection de molécules d'acides aminés par des nanotubes de carbone chiraux

Thèse dirigée par Claude Girardet et Fabien Picaud

soutenue le 18 septembre 2012

Jury :

Christian MINOT	Professeur - Université Pierre et Marie Curie - Paris	Président du Jury
Lucyna FIRLEJ	Professeur - Université Montpellier 2 - Montpellier	Rapporteur
Edward McRAE	Directeur de recherche CNRS - Université Henri Poincaré - Vandœuvre-lès-Nancy	Rapporteur
Tijani GHARBI	Professeur - Université de Franche-Comté - Besançon	Examinateur
Fabien PICAUD	HDR - Maître de Conférences - Université de Franche-Comté - Besançon	Examinateur
Claude GIRARDET	Professeur - Université de Franche-Comté - Besançon	Examinateur

Remerciements

Le travail présenté ici a été effectué au laboratoire de physique moléculaire de Besançon puis au laboratoire de nanomédecine, imagerie et thérapeutique dirigés respectivement par Monsieur le Professeur Girardet et Monsieur le Professeur Gharbi.

Tout d'abord je voudrais exprimer ma plus profonde reconnaissance à mes deux directeurs de thèse le Professeur Claude Girardet et Fabien Picaud, qui ont bien voulu m'accorder leur confiance. Je les remercie plus particulièrement pour leur disponibilité, leur confiance et surtout leur rigueur scientifique. J'ai beaucoup appris à leurs côtés.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Monsieur le Professeur Minot de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, à Madame la Professeur Firlej et Monsieur le Directeur de Recherche CNRS McRae d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit et à Monsieur le Professeur Gharbi d'avoir accepté d'examiner mon mémoire. Leurs différentes remarques ont permis d'en améliorer la qualité.

Un grand merci à tous les enseignants chercheurs, et en particulier à Messieurs les Professeurs Baud et Gharbi, avec qui j'ai débuté ma carrière d'enseignant au cours de mon monitorat.

Mes remerciements vont ensuite aux membres du laboratoire et en particulier à Monsieur le Professeur Ramseyer et Monsieur Kraszewski pour différentes discussions sur ce travail.

Je n'oublierai pas tous ceux qui ont contribué à faire de cette thèse une expérience agréable et inoubliable, en particulier mes amis thésards, avec lesquels nous avons passé tellement de bons moments ensemble : Caroline, Gyorgy et Ulysse pour nos diverses sorties franc-comtoises, soirées cinéma, crêpes, morbiflette, Aurélie pour nos longues discussions et Guilaine pour son soutien.

Je voudrais remercier mes parents qui m'ont toujours encouragé et soutenu morale-

ment (et financièrement...) tout au long de ces longues études, mes sœurs, Emilie et Julie, mes grands-parents et tous les membres de ma famille, qui se sont intéressés à l'avancée de mes travaux. Un souvenir ému va également à la personne qui m'a le plus manquée en cette fin de thèse, ma grand-mère : je sais qu'elle aurait été tellement fière de moi. Merci aussi à ma belle-famille pour leur gentillesse et leur intérêt.

Enfin, je voudrais tout particulièrement remercier Sébastien pour ses encouragements, son soutien inconditionnel, sa patience et tant d'autres choses encore... Et finalement, Flavian et Batiste venus animer la fin de ce doctorat. Je profite donc de ces dernières lignes pour leur dédier ce manuscrit.

" Si vous ne pouvez expliquer un concept à un enfant de six ans, c'est que vous ne le comprenez pas complètement."

" Si les faits ne correspondent pas à la théorie, changez les faits."

Albert Einstein

Table des matières

Liste des symboles **V**

1 Introduction **1**

2 Généralités **9**

2.1 La chiralité 11

2.2 Généralités sur les nanotubes de carbone 12

2.3 Capteur électromagnétique 15

3 Capteur linéaire **19**

3.1 Introduction 21

3.2 Le modèle 22

3.2.1 Les acides aminés 22

3.2.2 Énergie d'interaction 28

3.2.3 Réponse diélectrique du capteur 29

3.3 Résultats 31

3.3.1 Adsorption des acides aminés 32

3.3.2 Énergie d'adsorption des acides aminés 33

3.3.3 Modification de la fréquence de résonance du capteur lors de l'adsorption des acides aminés 39

3.3.4 Enantioselectivité en énergie 42

3.3.5 Discrimination chirale en fréquence de résonance 43

3.3.6 Adsorption de plusieurs acides aminés à la surface du nanotube de carbone 47

3.3.7 Détection de molécules à l'intérieur ou à l'extérieur d'un nanotube . 50

3.4 Conclusion 53
Towards selective detection of chiral molecules using SWNT sensors 55
Selective detection of chiral molecules by chiral single walled nanotubes 61
Chiral response of single walled carbon nanotube based sensors to adsorption of amino acids : a theoretical model 67
Detection of amino acids encapsulation and adsorption with dielectric carbon nanotube 79

4 Capteur non linéaire 85
4.1 Introduction 87
4.2 Description du système 88
4.2.1 Le modèle 88
4.2.2 Propriétés diélectriques du système 90
4.3 Résultats 96
4.3.1 Préparation des capteurs fonctionnalisés 96
4.3.2 Adsorption de l'alanine sur les capteurs fonctionnalisés 97
4.3.3 Discrimination chirale en fréquence 104
4.3.4 Fonctionnalisation des nanotubes par une hélice d'alanine 109
4.4 Conclusion 112
Nonlinear polarization effects in superchiral nanotube sensors of amino acids . . 113
Enantioselectivity of amino acids using chiral sensors based on nanotubes 119

5 Interactions chirales dans les DWNTs 131
5.1 Introduction 133
5.2 Description du système 134
5.2.1 Le modèle 134
5.2.2 Construction des nanotubes 135
5.3 Énergie d'interaction moyenne 138
5.3.1 Modèle discret 138
5.3.2 Modèle continu 140
5.3.3 Fréquences de vibration 141
5.4 Résultats 143
5.4.1 Minimisation de l'énergie d'interaction 143

5.4.2 Influence de la distance inter-parois sur l'énergie d'interaction moyenne 143
5.4.3 Influence des caractéristiques géométriques du nanotube interne sur l'énergie d'interaction moyenne 147
5.4.4 Discrimination chirale en énergie 150
5.4.5 Modes de vibration 156
5.5 Conclusion 162
Chiral interaction in double-wall carbon nanotubes : simple rules deduced from a large sampling of tubes 163

6 Conclusion générale et perspectives 173
6.1 Conclusion 175
6.2 Perspectives 176

7 Annexes 179
7.1 Calcul des dipôles et des tenseurs de polarisabilité 181
7.2 Méthode d'optimisation : le gradient conjugué 199
7.3 Coefficients du dipôle effectif et des tenseurs effectifs de polarisabilité . . . 201

8 Bibliographie 203

Liste des symboles

R_T (R_H)	Rayon du nanotube (de l'hélice)
L_T (L_H)	Longueur du nanotube (de l'hélice)
B_T	Période du nanotube
d_{cc}	Distance entre deux atomes de carbone adjacents
R (R)	Énantiomère droit de l'acide aminé (du nanotube ou de l'hélice)
L (L)	Énantiomère gauche de l'acide aminé (du nanotube ou de l'hélice)
(n,m)	Indices de Hamada du nanotube
$(n_{i/o},m_{i/o})$	Indices de Hamada du nanotube interne/externe
θ (θ_i, θ_o)	Angle chiral du nanotube (interne, externe)
$\alpha_{C_{//}}$	Composante du tenseur de polarisabilité définie dans la direction parallèle au plan de graphène à l'origine du nanotube
$\alpha_{C_{\perp}}$	Composante du tenseur de polarisabilité définie dans la direction perpendiculaire au plan de graphène à l'origine du nanotube
$\vec{\mu}_H$ ($\vec{\mu}_A$)	Dipôle de l'hélice (de l'acide aminé)
$\underline{\alpha}_T$ ($\underline{\alpha}_H$, $\underline{\alpha}_A$)	Tenseur de polarisabilité des atomes du nanotube (de l'hélice, de l'acide aminé)
$\underline{\beta}_T$ ($\underline{\beta}_H$, $\underline{\beta}_A$)	Tenseur d'hyperpolarisabilité de premier ordre des atomes du nanotube (de l'hélice, de l'acide aminé)
$\underline{\gamma}_T$	Tenseur d'hyperpolarisabilité de deuxième ordre des atomes du nanotube
$\rho_{\vec{\mu}_H}$	Densité de dipôles de l'hélice
$\vec{r}_{ij}$	Distance entre deux atomes i et j
$V_{LJ}(\vec{r}_{ij})$	Energie potentielle d'interaction de type Lennard-Jones entre deux atomes i et j séparés d'une distance $\vec{r}_{ij}$
ϵ_{ij}	Paramètre caractérisant la profondeur du puits du potentiel à son minimum

	dans l'interaction de Lennard-Jones
σ_{ij}	Paramètre indiquant la distance entre deux atomes i et j pour laquelle l'interaction de Lennard-Jones est nulle
W	Énergie d'interaction totale d'un système d'atomes quelconque
W_i, W_o	Énergie d'interaction entre le nanotube et l'acide aminé pour une molécule adsorbée à l'intérieur ou à l'extérieur du nanotube
W^{T-H}	Énergie d'interaction entre le nanotube et l'hélice
W^{TH-A}	Énergie d'interaction entre l'acide aminé et le nanotube fonctionnalisé
W_S	Énergie d'interaction par unité de surface
ΔW	Différence chirale d'énergie d'adsorption
ξ	Facteur d'écran
$\vec{E}_l$	Champs électriques locaux
$\vec{E}^0$	Champ électrique permanent
f_0	Fréquence de résonance expérimentale des nanotubes de carbone seuls
f	Fréquence de résonance théorique du système nanotube - acide aminé
Δf	Décalage de la fréquence de résonance du capteur lors de l'adsorption d'une molécule sur les nanotubes de carbone
$\Delta\Delta f$	Discrimination chirale en fréquence de résonance
Δf_{LR}	Modification de la fréquence de résonance du capteur lors de l'adsorption de l'énantiomère L de l'acide aminé sur un nanotube de chiralité R

Chapitre 1

Introduction

Depuis deux décennies environ, un engouement scientifique très important est porté sur l'étude des propriétés spécifiques d'architectures basées sur le monde des atomes. Il a ouvert la voie à un nouveau pan de la recherche portant le nom de nanoscience. En effet, le terme "nanoscience" reflète l'ensemble des études des structures et systèmes dont la taille, dans au moins une dimension de l'espace, s'exprime en nanomètre, et qui possèdent des propriétés découlant spécifiquement de cette taille nanométrique. Les nanotechnologies, issues des nanosciences, représentent l'ensemble des applications liées aux phénomènes apparaissant à cette échelle atomique [1, 2].

Les nanotechnologies sont à ce jour un domaine à part entière de la recherche internationale et présentent un potentiel exceptionnel. En effet, à cette échelle de mesure, les matériaux et les systèmes peuvent révéler des caractéristiques jusque-là complètement inconnues qui viennent modifier les propriétés ainsi que les phénomènes et processus physiques, chimiques ou biologiques connus jusqu'alors. C'est ainsi que les nanotechnologies développent des champs de recherche dans toutes les disciplines scientifiques.

En effet, les possibilités d'applications des nanotechnologies sont pratiquement infinies et touchent tous les domaines technologiques qui peuvent venir à l'esprit. Si une partie seulement de ces applications se concrétise, elle entraînera des bouleversements inédits au sein des industries aéronautiques [3], automobiles [4], chimiques [5], électroniques [6], pharmaceutiques [7], de l'environnement [8, 9], etc... . Par ailleurs, il existe déjà des domaines pour lesquels les nanotechnologies interviennent : citons par exemple les matériaux plus légers et renforcés par des nanoparticules, utilisés dans le domaine de l'automobile, ou encore les multiples technologies sans fil des millions de fois plus rapides, et, de plus, moins coûteuses que les méthodes actuelles. D'autres applications prometteuses sont en voie d'être achevées dans le domaine biomédical [10, 11, 12, 13, 14]. En effet, de nouveaux médicaments basés sur des nanostructures [15] sont en phase de développement, ainsi que des systèmes de diffusion des médicaments [16, 17, 18, 19] qui ciblent des endroits précis dans le corps, permettant ainsi de diminuer les effets secondaires parfois douloureux des thérapies actuelles.

Pour l'ensemble de ces domaines, les nanosciences sont devenues un enjeu primordial, et la nécessité de connaître avec précision la structuration de ces nouvelles technologies

apparaît à présent essentielle. Dans ce cadre, les détecteurs d'espèces chimiques et biologiques sont incontournables, puisqu'ils permettraient de sélectionner en amont la molécule d'intérêt pour l'application voulue. C'est le caractère sélectif de ces capteurs qui est à présent au cœur de nombreuses études.

Dans le monde biologique et pharmaceutique, les espèces présentes possèdent souvent deux états bien particuliers et symétriques l'un de l'autre dans un miroir (énantiomères), dont les propriétés sont souvent diamétralement opposées et qu'il faut donc également séparer. Ces molécules ont nécessairement un centre asymétrique leur permettant d'exister sous une forme droite et une forme gauche comme dans notre monde macroscopique. Elles sont alors appelées "molécules chirales" et cette chiralité est à l'origine de propriétés spécifiques différentes de deux énantiomères (droit ou gauche). La sélection d'un de ces énantiomères par rapport à l'autre est donc une tâche rude, mais essentielle dans le monde biologique si les deux formes existent [20].

Découverte par Louis Pasteur en 1848 [21], la chiralité est toujours un sujet passionnant et soulève encore beaucoup d'interrogations. En effet, la chiralité est une caractéristique fondamentale, qui permet d'expliquer différents phénomènes observés, notamment au niveau de la réactivité biologique. Les récepteurs et les enzymes, formés essentiellement d'acides aminés lévogyres (ou gauches), constituent un environnement asymétrique. De même, l'interaction entre un médicament et son récepteur est généralement stéréosélective et dépend donc de la chiralité des molécules. Pourtant, les médicaments furent longtemps synthétisés sous forme racémique (mélange des deux énantiomères) pour des raisons de coût, qui ont parfois conduit à des drames sanitaires nationaux. En effet, le rôle primordial de la sélectivité chirale dans l'industrie pharmaceutique a été mis en évidence dans les années 1960–1970, suite à l'utilisation du médicament "thalidomide" [22] par les femmes enceintes. L'un des énantiomères était un sédatif anti-nauséeux, et l'autre provoquait des malformations fœtales. De même, les acides aminés font partie des molécules biologiques de grand intérêt. Mise à part la glycine, les acides aminés, à l'origine de la vie, sont des espèces chirales qui existent principalement sous la forme gauche (L) dans l'organisme.

Par conséquent, il est important de pouvoir connaître avec précision la chiralité d'une entité chimique avant même de l'utiliser. Pour y parvenir, deux solutions sont possibles :

soit synthétiser un médicament optiquement pur, soit séparer les deux énantiomères par une méthode de discrimination chirale [23, 24]. Parmi les méthodes de séparations chirales nous pouvons citer, par exemple, la chromatographie en phase liquide sur des phases stationnaires chirales [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37]. L'objectif de cette technique est de créer des complexes moléculaires entre chaque énantiomère et la phase stationnaire, afin de les séparer puisqu'elles présentent alors une stabilité différente. La reconnaissance chirale résulte ici de plusieurs effets, en l'occurrence des interactions permettant la formation de liaisons hydrogène, des interactions $\pi - \pi$, des interactions hydrophobiques et électrostatiques et des effets stériques.

L'électrophorèse capillaire [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45] est également une technique de séparation énantiomérique. La résolution de cette méthode est due à la différence de migration des complexes énantiomériques formés entre l'énantiomère et un sélecteur chiral ajouté au tampon électrophorétique. Les atouts de cette technique sont l'absence de phase stationnaire et l'absence de solvant organique dans le tampon. Son principe est de séparer, sous l'influence d'un champ électrique, des espèces ioniques, ou neutres, injectées dans une colonne capillaire dont chaque extrémité est reliée à une électrode remplie d'un électrolyte. Le mécanisme de la séparation est basé sur la différence de charge et de taille des solutés à analyser. Ainsi, les différentes espèces ioniques se séparent en fonction de leur mobilité électrophorétique. Dans le cas de la séparation d'énantiomères, il convient de rajouter au tampon électrophorétique un sélecteur chiral [46] qui se complexera différemment avec chaque énantiomère.

Le développement de nouveaux dispositifs permettant l'analyse directe, rapide et sensible d'espèces chimiques et biologiques, devient d'un intérêt majeur [47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57]. Des capteurs à effet de champ [58, 59], à base de nanofils de silicium judicieusement fonctionnalisés, peuvent détecter, à l'échelle nanoscopique, un large éventail d'espèces biologiques (protéines, virus, ADN ...). Lorsqu'une solution de protéines, de chiralité non connue mais de concentration infime, est introduite sur le capteur, la variation de la conductance du dispositif permet alors une détection immédiate de la présence des protéines. Un tel dispositif, couplé à un séparateur chiral, pourrait donc servir pour détecter des énantiomères différents à l'échelle atomique.

On comprend donc bien que l'origine de la sélectivité provient essentiellement des interactions interatomiques entre la molécule chirale et son détecteur. Les nanosciences offrent donc potentiellement la meilleure réponse au challenge que représente la sélectivité chirale [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71]. Forts de ce constat, nous avons décidé de mettre en œuvre, au cours de ce travail de thèse, un formalisme théorique traitant les interactions entre une molécule chirale et une nanostructure chirale à base de nanotubes de carbone [72, 73, 74, 75]. Leur structure tubulaire[76], leur surface de contact importante, ainsi que leur chiralité font des nanotubes de carbone de bons candidats pour la réalisation de capteurs chiraux. D'ailleurs, la séparation chirale des énantiomères de nanotubes de carbone [77, 78, 79, 80, 81] est maintenant clairement mise en évidence. L'expérience, basée sur la reconnaissance moléculaire par des molécules chirales de diporphyrine, a permis d'obtenir des échantillons enrichis par l'un ou l'autre des énantiomères d'un nanotube. Ces dernières méthodes permettent la détection et la séparation de molécules ou d'objets chiraux à l'échelle de l'atome, en mettant en jeu la création de liaisons entre le capteur et l'objet à sélectionner.

Les propriétés de ces nanotubes sont reconnues depuis longtemps, notamment leur caractère hautement polarisable, ce qui leur a valu d'être déjà utilisés dans une configuration de résonateur électromagnétique [82, 83] comme détecteur nanoscopique de gaz. En effet, la réponse en fréquence du résonateur est extrêmement sensible au type de molécule adsorbée sur la surface des nanotubes de carbone même en très faible quantité. L'idée est de reprendre ici les méthodes théoriques [84, 85] qui ont interprété les travaux expérimentaux initiés par Rao en introduisant la notion de chiralité au sein même du détecteur.

Le manuscrit sera organisé comme suit : dans un premier temps, nous présenterons brièvement la chiralité, les nanotubes de carbone, ainsi que le résonateur électromagnétique utilisé par Rao. Nous nous attacherons ensuite à caractériser la réponse linéaire, en terme de polarisation, de ces nanotubes de carbone, lorsqu'ils sont soumis à l'adsorption d'énantiomères de différents acides aminés. Puis, nous analyserons l'effet d'une fonctionnalisation [86, 87, 88, 89, 90] des nanotubes de carbone sur leur réponse diélectrique, et montrerons qu'ils sont alors capables de se présenter comme une technique intermédiaire pour séparer sélectivement deux énantiomères. Le chapitre de fin de thèse traitera de la compréhension de la croissance de nanotubes chiraux à double parois. Ces travaux consti-

tuent la suite logique du travail effectué jusqu'alors, puisque ces nanotubes à double parois présenteraient une croissance à moindre défaut permettant d'améliorer les réponses des capteurs expérimentaux.

Chapitre 2

Généralités

2.1 La chiralité

Tout commence en 1818 [91] lorsque Jean-Baptiste Biot observe la rotation du plan de polarisation de la lumière traversant une solution liquide. En 1848, Louis Pasteur fait le lien entre activité optique et chiralité à l'aide de l'acide tartrique [21]. A l'époque, l'acide tartrique provenait de la vinification et était utilisé dans la teinturerie. Parfois, Louis Pasteur obtenait l'acide paratartrique au lieu de l'acide tartrique attendu. Il remarqua qu'une solution d'acide tartrique tournait le plan de la lumière polarisée la traversant, alors qu'une solution d'acide paratartrique ne causait pas cet effet, bien que les deux composés aient la même formule. En observant les deux solutions, il constata que dans la solution d'acide tartrique, les cristaux possédaient une dissymétrie toujours orientée dans le même sens. En revanche, pour l'autre solution (acide paratartrique) deux formes de cristaux coexistaient, image l'une de l'autre, mais non superposables, et dont l'une des formes était identique à l'acide tartrique. Après une séparation manuelle des cristaux du paratartrate, il observa une rotation du plan de polarisation de la lumière dans un sens opposé pour les deux échantillons. Louis Pasteur trouva ainsi qu'une molécule pouvait exister sous deux formes, image l'une de l'autre dans un miroir plan, ces deux formes seront appelées par la suite énantiomères (figure 2.1a).

La notion de carbone asymétrique apparaît en 1874 avec van't Hoff [92] et Le Bel [93]. Ils imposeront l'idée qu'un carbone tétraédrique portant quatre ligands différents soit à l'origine de la chiralité. Par ailleurs, certaines molécules doivent leur chiralité à des caractéristiques structurales comme, par exemple, les molécules hélicoïdales, sans pour autant contenir de carbone asymétrique. Les protéines et l'ADN (biopolymères) peuvent adopter des formes hélicoïdales, mais il ne faut pas oublier qu'elles sont, en plus, formées de monomères chiraux (acides aminés ou nucléotides). Lorsque l'on considère la configuration de l'hélice opposée, tout en gardant la même chiralité pour les monomères, on obtient une structure qui n'est pas énantiomère de la première mais diastéréoisomère.

Nous pouvons finalement classer les molécules chirales dans deux catégories : les énantiomères et les diastéréoisomères. Les énantiomères possèdent la même géométrie, les sites réactifs possèdent le même environnement, la plupart des propriétés physiques sont iden-

tiques, mais ils se distinguent, par exemple, par leur activité optique et leur réactivité différentes avec les entités chirales. Par contre, deux diastéréoisomères (figure 2.1b) se distinguent par des propriétés différentes. Ils ne possèdent ni la même géométrie ni le même environnement autour des sites réactifs, engendrant des propriétés physiques différentes. On comprend donc pourquoi deux énantiomères ont des réactivités différentes avec des entités chirales, puisqu'ils engendrent, lors de leurs réactions mutuelles, une relation de diastéréoisomérie.

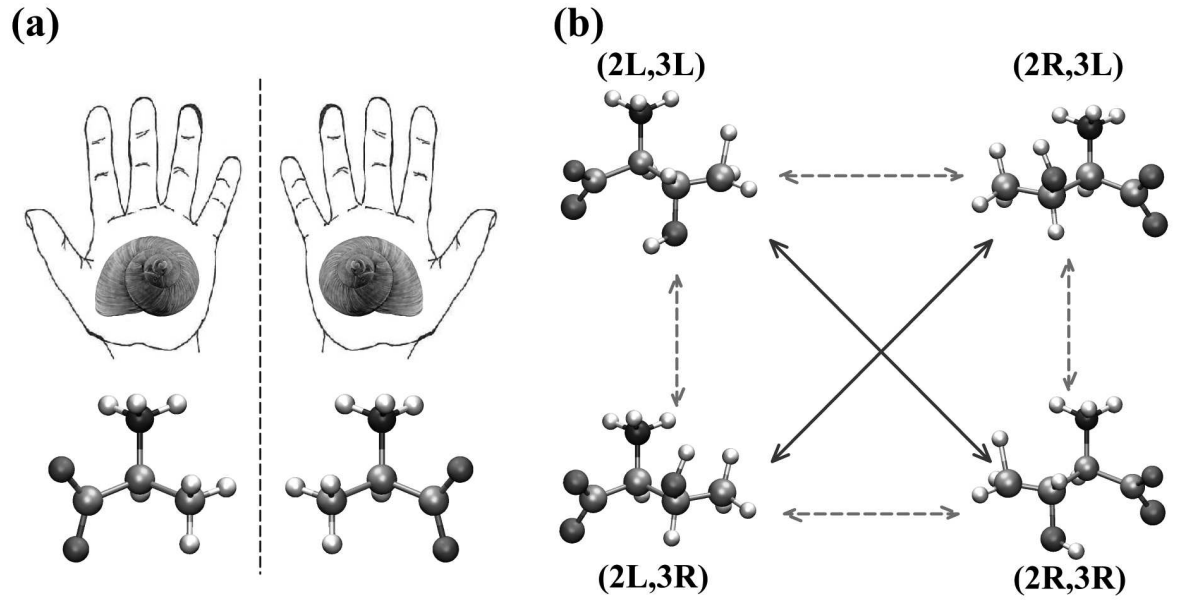


FIGURE 2.1 – (a) Représentation d'un enroulement chiral gauche (L) ou droit (R) (coquille d'escargot) et des deux énantiomères gauche et droit d'une molécule chirale à un seul centre asymétrique (l'alanine). (b) Quatre configurations possibles de la thréonine (diastéréoisomères ou énantiomères). Les flèches bleues (continues) ou rouges (en pointillés) signifient que les deux molécules sont respectivement énantiomères ou diastéréoisomères.

2.2 Généralités sur les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone, identifiés en 1991 par Iijima [72], sont issus de l'enroulement d'une feuille de graphène sur elle même. Ils constituent un état quasi uni-dimensionnel

du carbone, puisque leur longueur peut atteindre plusieurs micromètres, comparée à leur rayon de quelques nanomètres en général.

Les nanotubes de carbone mono-paroi, sur lesquels notre étude portera principalement, ont des rayons variant de 2.5 à 14Å [94, 95, 96, 97] et des longueurs comprises entre 100 nm et quelques micromètres [98]. La géométrie des nanotubes de carbone est caractérisée par les indices de Hamada [99] n et m qui correspondent aux valeurs prises par les vecteurs de base $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ (figure 2.2) définis par Saito [76]. En fonction de la valeur prise par ces indices, les SWNTs sont classés en trois catégories. Les nanotubes de carbone tels que $n \neq 0$ et $m = 0$ sont dits "zig-zag" et possèdent des propriétés semi-conductrices. Ceux tels que $n = m \neq 0$ sont appelés "armchair" et ont un caractère métallique. Enfin, les autres nanotubes, c'est-à-dire ceux ayant des indices de Hamada tels que $n \neq m \neq 0$, sont "chiraux". On parlera de nanotubes à chiralité gauche lorsque $n < m$ et on les notera L-(n,m). Les nanotubes à chiralité droite ($n > m$) seront, quant à eux, notés R-(n,m).

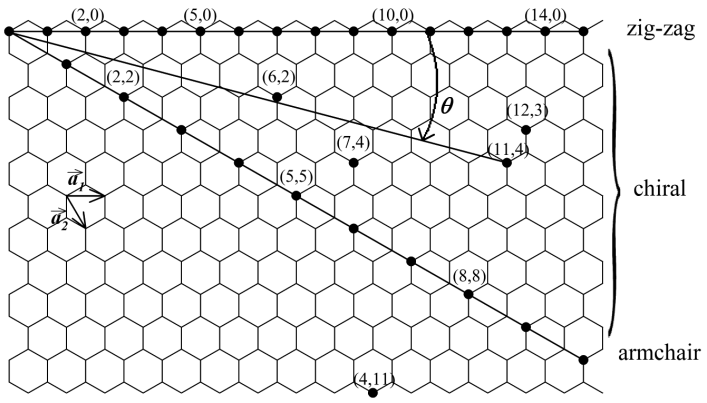


FIGURE 2.2 – Surface de graphène sur laquelle figurent différents indices de Hamada (n,m) servant à la construction des nanotubes. $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont les vecteurs de base définis par Saito.

Le rayon R_T ainsi que l'angle chiral θ des nanotubes sont des fonctions des indices n et m telles que :

$$R_T = \frac{d_{cc}}{2\pi}\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}, \tag{2.1}$$

et

$$\cos\theta = \frac{2m + n}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, \tag{2.2}$$

où d_{cc} représentant la distance entre deux atomes de carbone adjacents (d_{cc}=1,42Å) [76, 100].

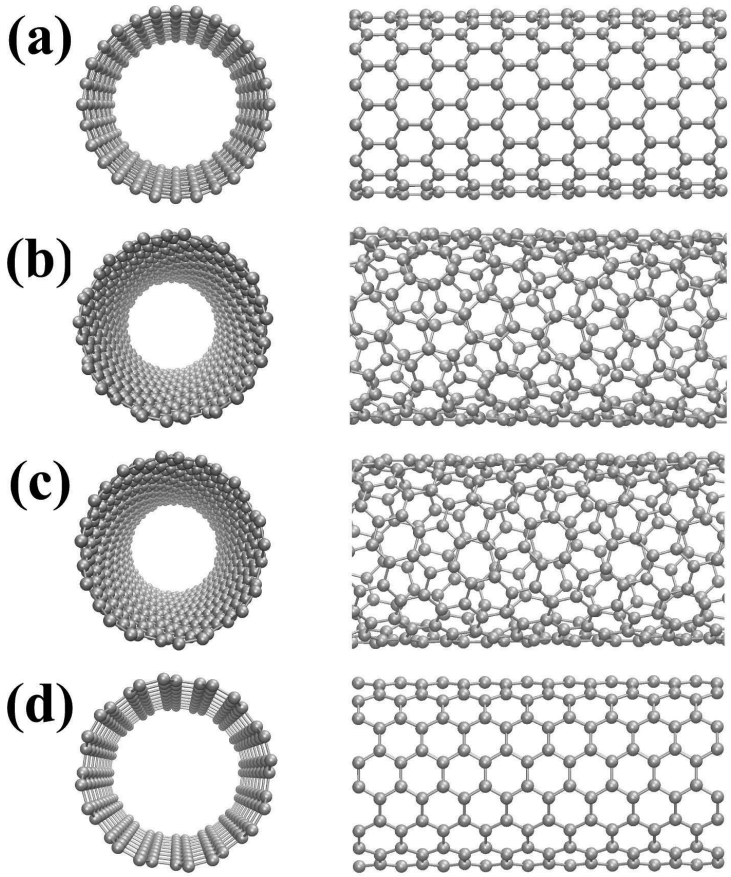


FIGURE 2.3 – Représentation de quatre nanotubes de carbone caractérisés par des vecteurs de base différents. (a) Nanotube zig-zag (14,0) : $R_T = 5.56$ Å ; $\theta = 0°$. (b) Nanotube chiral L-(4,11) : $R_T = 5.34$ Å ; $\theta = 14.9°$. (c) Nanotube chiral R-(11,4) : $R_T = 5.34$ Å ; $\theta = 45.1°$. (d) Nanotube armchair (8,8) : $R_T = 5.50$Å ; $\theta = \pi/6°$.

Les valeurs $\theta = 0$ et $\theta = \pi/6$ correspondent respectivement à des nanotubes zig-zag $(n, 0)$ (figure 2.3a) et armchair (n, n) (figure 2.3d) qui sont des structures achirales. Les autres valeurs engendrent des nanotubes chiraux (figures 2.3a et 2.3b) formés par un arrangement hélicoïdal des atomes de carbone.

On en distingue de plus deux types selon le nombre de paroi qu'ils possèdent. Les nanotubes mono-paroi (SWNT) sont constitués d'une paroi simple de carbone et les nanotubes multi-parois (MWNTs) sont constitués de plusieurs nanotubes mono-paroi im-

briqués. Notre travail sera essentiellement centré autour des propriétés des SWNTs.

Les nanotubes de carbone sont des espèces dont les propriétés mécaniques, thermiques et électroniques sont reconnues et prometteuses [101]. Ils peuvent être quasi-métalliques ou semi-conducteurs [102, 103] et leur caractère hautement polarisable fait d'eux de bons candidats pour la réalisation de capteurs électromagnétiques.

Dans ce travail, nous nous focaliserons particulièrement sur les propriétés électriques de ces entités et notamment sur les propriétés de polarisation. En effet, l'action d'un champ électrique sur le nanotube induit une réponse diélectrique dépendante de sa géométrie. Pour ce faire, les propriétés diélectriques de l'atome de carbone i sont définies par le tenseur de polarisabilité $\underline{\alpha}(\vec{r}_i)$ dont la composante parallèle (définie dans la direction parallèle au plan de graphène à l'origine du nanotube) et la composante perpendiculaire (perpendiculaire au plan de graphène) ont déjà été estimées [84]. Ces composantes ont pour valeur $\alpha_{C_{//}} = 2.47\text{Å}^3$ et $\alpha_{C_\perp} = 0.87\text{Å}^3$.

2.3 Capteur électromagnétique

Grâce à leur taille et à leurs propriétés électriques et mécaniques intéressantes [101], les nanotubes de carbone sont des candidats naturels à la réalisation de capteurs de molécules. Leur caractère chiral peut s'avérer également être un atout fondamental pour détecter les différents énantiomères d'espèces chirales. Il a déjà été prouvé que ces nanotubes permettaient de détecter des traces de gaz grâce à leur réponse rapide en conductance ou en capacitance [82, 83]. L'expérience décrite en [82, 83] utilise des nanotubes de carbone déposés sur une pastille de cuivre et introduits dans un résonateur électromagnétique (figures 2.4 et 2.5) dont la fréquence de résonance est calibrée.

Lorsqu'aucune molécule n'est introduite dans l'enceinte du résonateur électromagnétique, la fréquence de résonance expérimentale, f_0, des nanotubes de carbone seuls est de 3889.3 MHz [83]. L'adsorption de molécules à la surface des nanotubes de carbone conduit à un décalage de cette fréquence de résonance vers les basses fréquences (figure 2.6).

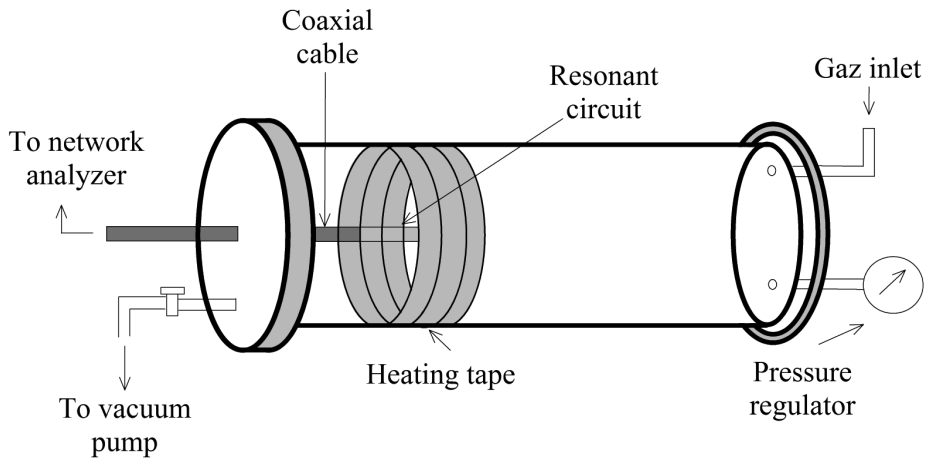


FIGURE 2.4 – Dispositif expérimental du résonateur électromagnétique développé par l'équipe du Professeur Rao [83].

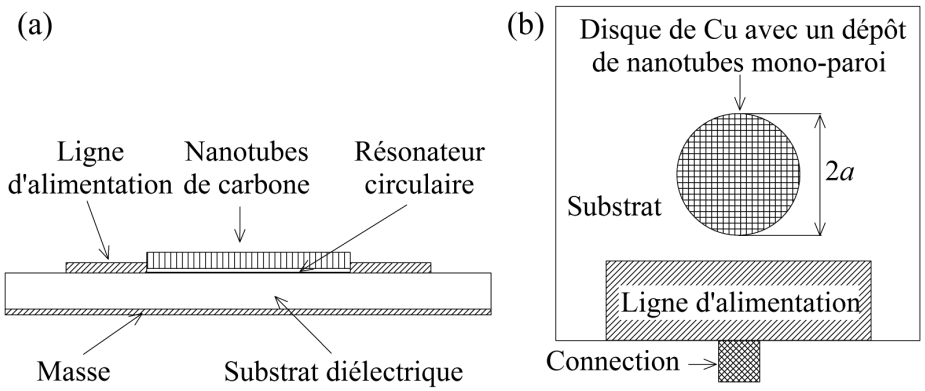


FIGURE 2.5 – Vues de coté (a) et de dessus (b) du circuit résonnant [82].

Or, la fréquence de résonance f du résonateur électromagnétique est reliée à la constante diélectrique ϵ_r du système par la relation suivante [83] :

$$f = \frac{1.841c}{2\pi a\sqrt{\epsilon_r}} \tag{2.3}$$

où c est la célérité de la lumière, a est le rayon du disque de cuivre et le nombre 1.841 caractérise les propriétés de réponse du résonateur.

La variation de la fréquence de résonance Δf (figure 2.6) résulte donc d'un changement de permittivité diélectrique des nanotubes de carbone (passage de ϵ_{r0} à ϵ_r) lors de l'adsorption de molécules.

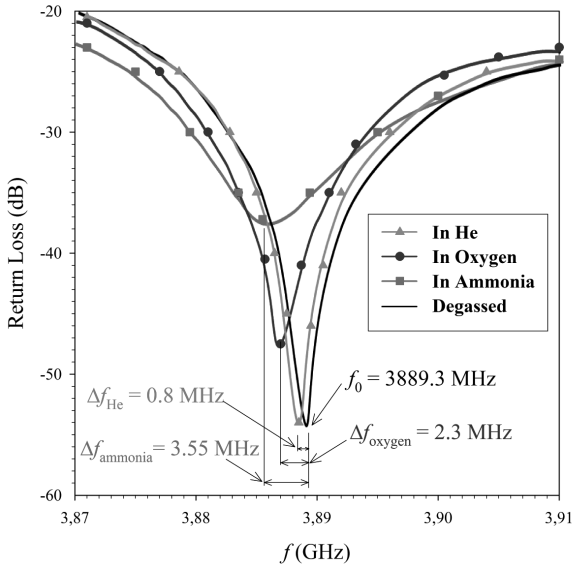


Figure 2.6 – Réponse du capteur à l'adsorption de différentes molécules dont la concentration est de 1500 ppm [83].

On peut alors établir une relation, entre le décalage de la fréquence de résonance Δf et la permittivité diélectrique des nanotubes de carbone seuls (ϵ_{r0}) ou avec adsorbat (ϵ_r) [85] telle que :

$$\Delta f = f_0 \left(\sqrt{\frac{\epsilon_{r0}}{\epsilon_r}} - 1 \right) \tag{2.4}$$

Les premiers résultats démontrent que l'adsorption de molécules achirales peut être détectée avec une sensibilité remarquable [82]. Néanmoins la faible sélectivité de ces capteurs est problématique, puisque la réponse à un mélange gazeux correspond approximativement à la somme des réponses des teneurs en gaz pris individuellement. Afin de remédier à ce problème, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des polymères [104], des enzymes [105] ou par des brins d'ADN [106] a permis de détecter sélectivement des protéines, voire même des traces d'odeurs particulières lorsqu'ils sont utilisés comme transistors à effet de champ.

Nous allons par la suite utiliser les propriétés chirales de ces nanostructures pour les rendre plus sélectives, et les fonctionnaliser astucieusement pour résoudre cette problématique.

Chapitre 3

Capteur linéaire

3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de comprendre si un nanotube de carbone seul, utilisé comme résonateur est capable, selon l'expérience précédente [82, 83], de répondre sélectivement à la présence de deux molécules identiques mais de chiralités différentes. Seuls les effets linéaires de polarisation seront traités, à savoir le rôle de la polarisabilité dipolaire des objets mis en présence. Afin d'obtenir une gamme assez large de réponse, nous avons étudié l'adsorption d'énantiomères d'acides aminés (alanine, acide aspartique, acide glutamique et thréonine) sur un ensemble de nanotubes de carbone chiraux pouvant être gauches (L) ou droits (R) selon les valeurs prises par les indices n et m. Les nanotubes de carbone ont une longueur L_T ($L_T \approx 25.8 \pm 0.4$Å) suffisamment grande par rapport à la taille des acides aminés pour que les effets de bords soient négligeables. La longueur L_T offre une réponse optimum du capteur puisqu'elle reste raisonnable par rapport à la taille des acides aminés choisis. Leur rayon R_T est compris entre 2.5 et 14Å et leur angle chiral θ est compris entre 3 et 28°.

Pour mettre en évidence la discrimination chirale nous avons calculé la variation de la fréquence de résonance, lors de l'adsorption successive des deux énantiomères de l'alanine (L ou R) sur un nanotube de carbone L ou R. Il nous a tout d'abord fallu déterminer, par une méthode de gradients conjugués, la position d'équilibre d'adsorption de l'alanine, en minimisant son énergie potentielle d'interaction W avec le nanotube. Une fois cette dernière obtenue, les champs électriques locaux $\vec{E}_l$ sont déduits en tout point du nanotube et de l'acide aminé, afin de connaître la polarisation du système, et d'en déduire la constante diélectrique du milieu. La détermination du décalage en fréquence de résonance du résonateur électromagnétique, peut alors être fait, conformément à l'équation 2.4.

Ce chapitre sera organisé ainsi. Dans un premier temps les modèles utilisés (modèles moléculaire, d'interaction, de champs locaux, de polarisation) seront décrits en détail pour aboutir à l'obtention de la permittivité diélectrique du milieu, essentielle à la réalisation de l'équation 2.4. Puis nous exposerons les résultats majeurs obtenus. Nous verrons notamment comment l'angle chiral des nanotubes de carbone influence la discrimination chirale. Nous étudierons également l'énantiosélectivité d'un mélange de molécules, et finirons par

démontrer qu'il est possible de déterminer la position d'une molécule (à l'intérieur ou l'extérieur du nanotube) en fonction de la réponse du capteur.

3.2 Le modèle

3.2.1 Les acides aminés

Les acides aminés utilisés dans cette partie sont l'alanine, l'acide aspartique, l'acide glutamique et la thréonine. Il présentent tous un nombre d'atomes N_A, une géométrie et des propriétés électriques ($\vec{\mu}_A$ et $\underline{\alpha}_A$) différents. Le (ou les) carbone(s) asymétrique(s) C_α appartenant à ces molécules est (sont) à l'origine de leur caractère chiral. Leurs différentes caractéristiques sont présentées ci-après.

L'alanine

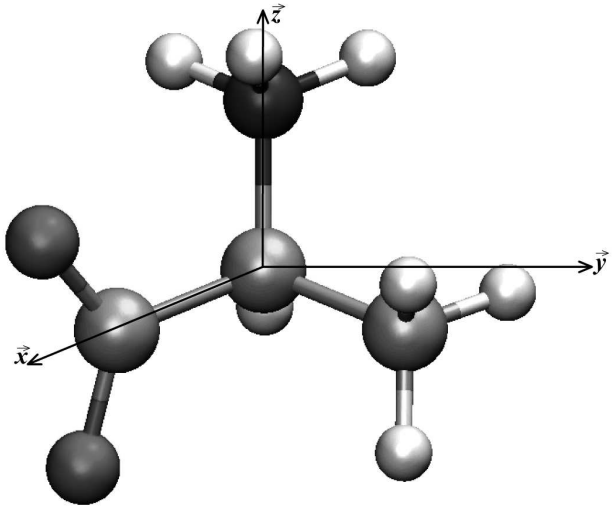


Figure 3.1 – Géométrie de l'alanine l. Les cercles de couleur verte, rouge, bleue et blanche correspondent respectivement aux atomes C, O, N et H.

L'alanine ($C_3H_7NO_2$) possède treize atomes ($N_A = 13$). Son carbone asymétrique est entouré de quatre groupements g ($N_g = 4$ avec $g = CO_2$, NH_3, CH_3 et H_α) dipolaires

($\vec{\mu}_A$) et polarisables $\underline{\alpha}_A$. On appellera H_α l'atome d'hydrogène lié directement au carbone asymétrique.

Le carbone asymétrique C_α est pris comme origine du repère orthonormé $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ (figure 3.1), l'axe $\vec{z}$ coïncide avec la liaison C_α-N, et le carbone du groupement CO_2 est dans le plan $(\vec{x}, \vec{z})$ pour l'alanine L. La structure de l'énantiomère R peut alors être déduite en interchangeant l'atome H avec le groupement CH_3 de l'alanine L.

Les dipôles $\vec{\mu}_A$ (tableau 3.1) sont distribués sur les quatre groupements g et appliqués sur les barycentres des charges négatives de chaque groupement. Les calculs permettant d'aboutir aux valeurs de ces dipôles sont détaillés dans l'annexe 7.1.

groupements	μ_x (D)	μ_y (D)	μ_z (D)
NH_3	0.000	0.000	1.124
CO_2	0.855	0.000	-0.312
H_α	-0.178	0.338	0.117
CH_3	-0.202	0.317	0.135

Table 3.1 – Valeurs des dipôles $\vec{\mu}_A$ de l'alanine L[107] dans le repère moléculaire.

Les tenseurs de polarisabilité $\underline{\alpha}_A$ (tableau 3.2) des groupements g sont respectivement portés par les atomes C, N, C et H_α et sont non diagonaux. L'annexe 7.1 détaille les calculs permettant d'obtenir ces tenseurs.

groupements	α_{xx} (Å^3)	α_{yy} (Å^3)	α_{zz} (Å^3)	$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ (Å^3)	$\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ (Å^3)	$\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ (Å^3)
NH_3	2.85	2.85	4.72	0.00	0.00	0.00
CO_2	3.99	1.91	3.48	0.19	-0.22	0.52
H_α	2.36	3.20	2.21	0.59	0.21	0.39
CH_3	8.43	8.55	8.40	-0.13	0.06	-0.07

Table 3.2 – Composantes des tenseurs de polarisabilité $\underline{\alpha}_A$ des groupements de l'alanine L[107] dans le trièdre de l'acide aminé.

L'acide aspartique

L'acide aspartique ($C_4H_7NO_4$) possède $N_A = 16$ atomes. L'acide aminé comporte six groupements ($N_g = 6$ avec $g = CO_2$, CO_2H, NH_3, H_α, H_1 et H_2), H_1 et H_2 correspondant aux liaisons C-H_1 et C-H_2 du groupement CH_2. La géométrie ainsi que les valeurs des dipôles ($\vec{\mu}_A$) et tenseurs de polarisabilité ($\underline{\alpha}_A$) sont présentées sur la figure 3.2 et données dans les tableaux 3.4 et 3.5.

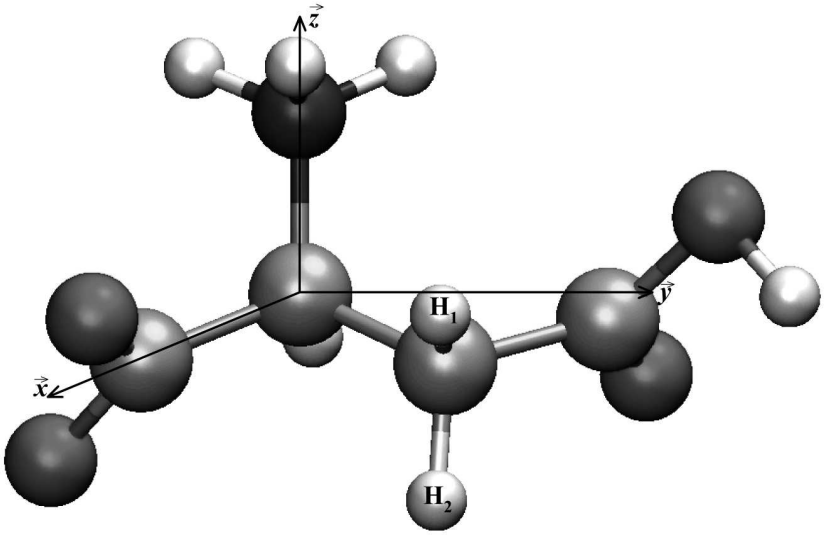


Figure 3.2 – Géométrie de l'acide aspartique l. Les cercles de couleur verte, rouge, bleue et blanche correspondent respectivement aux atomes C, O, N et H.

groupements	μ_x (D)	μ_y (D)	μ_z (D)
NH_3	0.000	0.000	1.124
CO_2	1.497	1.106	0.398
H_α	-0.179	-0.334	-0.128
H_1	0.161	0.338	0.140
H_2	0.042	0.001	-0.398
COOH	-0.979	1.008	3.448

Table 3.3 – Valeurs des moments dipolaires $\vec{\mu}_A$ portés par les groupements de l'acide aspartique dans le repère moléculaire.

groupements	α_{xx} (Å^3)	α_{yy} (Å^3)	α_{zz} (Å^3)	$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ (Å^3)	$\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ (Å^3)	$\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$ (Å^3)
NH_3	2.85	2.85	4.72	0.00	0.00	0.00
CO_2	4.18	5.51	5.34	0.00	0.49	0.00
H_α	2.40	3.19	2.24	0.60	0.23	0.43
H_1	2.34	3.22	2.28	0.54	0.22	0.47
H_2	2.10	2.08	3.65	0.00	-0.16	0.00
COOH	4.84	3.49	3.64	0.25	-0.29	1.11

Table 3.4 – Composantes des tenseurs de polarisabilité $\underline{\alpha}_A$ des groupements de l'acide aspartique dans le repère moléculaire.

L'acide glutamique

L'acide glutamique ($C_5H_9NO_4$) possède $N_A = 19$ atomes et huit groupements ($N_g = 8$ avec g = CO_2, CO_2H, NH_3, H_α, H_1, H_2, H_3 et H_4) portant respectivement des dipôles et des centres polarisables. La figure 3.3 nous donne la géométrie de cet acide aminé, les tableaux 3.5 et 3.6 donnent les différentes propriétés diélectriques de celui-ci.

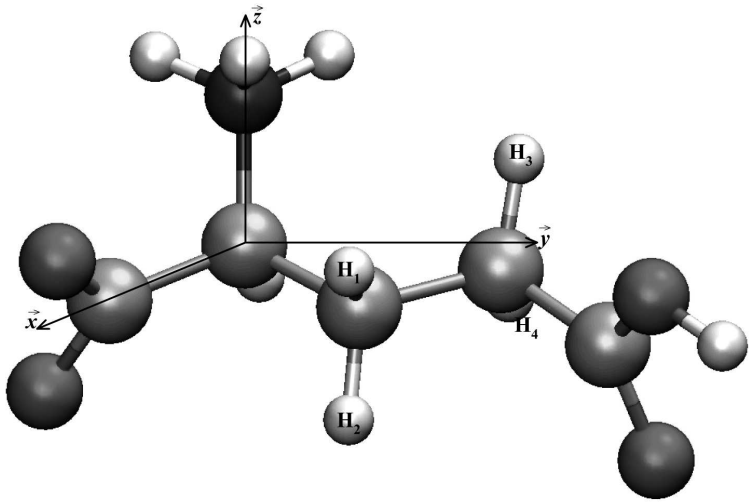


Figure 3.3 – Géométrie de l'acide glutamique L. Les cercles de couleur verte, rouge, bleue et blanche correspondent respectivement aux atomes C, O, N et H.

groupements	μ_x (D)	μ_y (D)	μ_z (D)
NH_3	0.000	0.000	1.124
CO_2	1.497	1.106	0.398
H_α	-0.179	-0.334	-0.128
H_1	0.161	0.338	0.140
H_2	0.042	0.001	-0.398
H_3	-0.055	0.043	0.394
H_4	-0.159	-0.350	-0.112
COOH	-1.269	2.812	2.071

Table 3.5 – Valeurs des moments dipolaires $\vec{\mu}_A$ des groupements de l'acide glutamique dans le repère moléculaire.

groupements	α_{xx} ($Å^3$)	α_{yy} ($Å^3$)	α_{zz} ($Å^3$)	$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ($Å^3$)	$\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ ($Å^3$)	$\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$ ($Å^3$)
NH_3	2.85	2.85	4.72	0.00	0.00	0.00
CO_2	4.18	5.51	5.34	0.00	0.49	0.00
H_α	2.40	3.19	2.24	0.60	0.23	0.43
H_1	2.34	3.22	2.28	0.54	0.22	0.47
H_2	2.10	2.08	3.65	0.00	-0.16	0.00
H_3	2.11	2.10	3.62	-0.02	-0.22	0.17
H_4	2.33	3.30	2.20	0.55	0.18	0.39
COOH	3.12	4.69	4.17	-0.51	1.00	0.17

Table 3.6 – Composantes des tenseurs de polarisabilité $\underline{\alpha}_A$ des groupements de l'acide glutamique dans le repère moléculaire.

La thréonine

La thréonine ($C_4H_9NO_2$) possède $N_A = 16$ atomes et six groupements ($N_g = 6$ avec $g = CO_2$, NH_3, H_α, H, OH et CH_3) dipolaires et polarisables. Sa différence principale par

rapport aux autres acides aminés provient de la présence de deux centres asymétriques pouvant être respectivement gauches ou droits. Elle possède ainsi deux formes diastéréoisomères, l'une pour laquelle les deux centres asymétriques sont gauches (ou droits) (notée (2L,3L) (ou (2R,3R))) et l'autre pour laquelle l'un est gauche et l'autre droit (respectivement droit et gauche)(notée (2L,3R) (ou (2R,3L))). L'écriture (2L,3R) signifie que le deuxième atome de carbone (le carbone C_α) est de chiralité gauche et le troisième atome de carbone de chiralité droite.

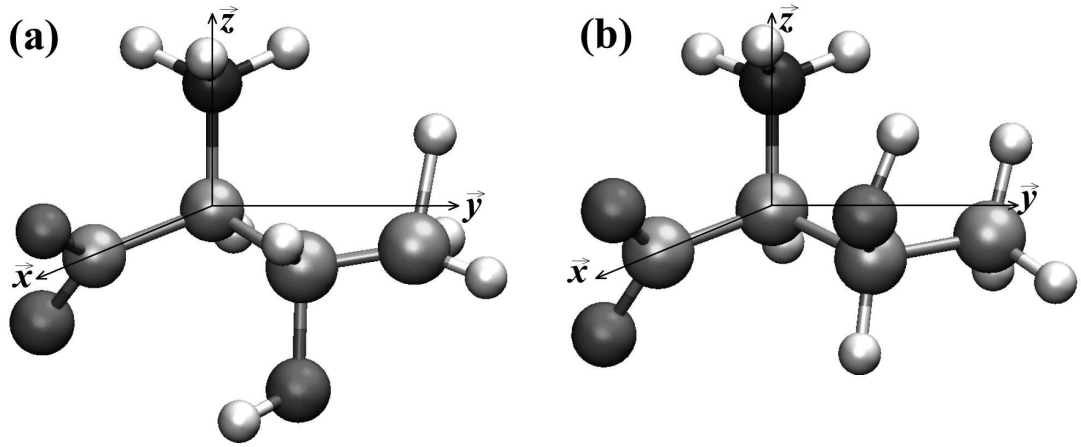


Figure 3.4 – Géométrie de la thréonine (2L,3L) (a) et (2L,3R) (b). Les cercles de couleur verte, rouge, bleue et blanche correspondent respectivement aux atomes C, O, N et H.

	Thréonine (2L,3L)			Thréonine (2L,3R)		
groupements	μ_x (D)	μ_y (D)	μ_z (D)	μ_x (D)	μ_y (D)	μ_z (D)
NH_3	0.000	0.000	1.124	0.000	0.000	1.124
CO_2	-0.745	0.000	-1.751	-0.745	0.000	-1.751
H_α	-0.189	-0.332	0.195	-0.104	-0.028	-0.385
H	0.169	0.338	-0.132	0.169	0.338	-0.132
OH	1.104	-0.075	-1.500	-0.555	-1.650	-0.666
CH_3	0.383	0.027	0.152	0.383	-0.027	0.152

Table 3.7 – Composantes des moments dipolaires $\vec{\mu}_A$ des groupements de la thréonine (2L,3L) (à gauche) et de la thréonine (2L,3R) (à droite) dans le repère moléculaire.

groupements	α_{xx} (Å^3)	α_{yy} (Å^3)	α_{zz} (Å^3)	$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ (Å^3)	$\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ (Å^3)	$\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$ (Å^3)
NH_3	2.85	2.85	4.72	0.00	0.00	0.00
CO_2	4.15	1.73	5.36	0.00	-0.46	0.00
H_α	2.20	1.69	2.46	0.36	-0.21	-0.64
H	2.36	3.21	2.25	0.57	-0.22	-0.44
OH	1.75	1.69	2.63	0.02	0.25	0.06
CH_3	8.53	8.44	8.44	0.01	0.01	0.00

Table 3.8 – Composantes du tenseur de polarisabilité $\underline{\alpha}_A$ de la thréonine (2L,3L) dans le repère moléculaire.

groupements	α_{xx} (Å^3)	α_{yy} (Å^3)	α_{zz} (Å^3)	$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ (Å^3)	$\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ (Å^3)	$\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$ (Å^3)
NH_3	2.85	2.85	4.72	0.00	0.00	0.00
CO_2	4.15	1.73	5.36	0.00	-0.46	0.00
H_α	5.16	1.97	4.11	0.91	0.38	-0.10
H	2.36	3.21	2.25	0.57	-0.22	-0.44
OH	1.76	2.37	1.94	0.23	-0.14	-0.42
CH_3	8.53	8.44	8.44	0.01	0.01	0.00

Table 3.9 – Composantes du tenseur de polarisabilité $\underline{\alpha}_A$ de la thréonine (2L,3R) dans le repère moléculaire.

3.2.2 Énergie d'interaction

L'énergie d'adsorption des acides aminés à la surface d'un nanotube est obtenue en minimisant, par une méthode de gradients conjugués, l'énergie potentielle d'interaction W entre la molécule et le nanotube de carbone par rapport à la position $\vec{r}$ et à l'orientation de la molécule. Toutes les molécules adsorbées sont supposées indéformables lors de leur adsorption.

L'énergie d'interaction W est la somme d'une énergie potentielle de dispersion-répulsion $V_{LJ}(\vec{r}_{ij})$ entre le nanotube et l'acide aminé adsorbé (premier terme de l'équation 3.1), où $\vec{r}_{ij}$ est la distance entre l'atome i du nanotube de carbone et l'atome j de la molécule, d'une contribution électrostatique (deuxième terme de l'équation 3.1) liée aux interactions entre les dipôles permanents ($\vec{\mu}(\vec{r}_g)$) de l'acide aminé considéré et le champ local ($\vec{E}_l(\vec{r}_g)$) (paragraphe 3.2.3) et d'une contribution (dernier terme de l'équation 3.1) qui prend en compte les phénomènes d'induction sur les centres polarisables du nanotube et de la molécule. $\vec{r}_g$ permet de repérer la position du groupement g par rapport au centre du repère absolu (pris ici au centre du nanotube). Les deux derniers termes de l'équation 3.1 sont dus à la polarisation mutuelle du nanotube et de la molécule en présence d'un champ électrique sonde extérieur $\vec{E}^0$. On écrit ainsi W sous la forme suivante :

$$W = \sum_{i=1}^{N_A}\sum_{j=1}^{N_T} V_{LJ}(\vec{r}_{ij}) - \sum_{g=1}^{N_g}\left[\vec{\mu}(\vec{r}_g).\vec{E}_l(\vec{r}_g) + \frac{1}{2}\underline{\alpha}(\vec{r}_g)(\vec{E}_l(\vec{r}_g))^2\right] \tag{3.1}$$

où $\vec{\mu}(\vec{r}_g)$ et $\underline{\alpha}(\vec{r}_g)$ sont les dipôles et les tenseurs de polarisabilité des groupements g de la molécule adsorbée donnés dans la partie 3.2.1.

Le modèle utilisé pour le potentiel de dispersion-répulsion est de type Lennard-Jones. Il s'écrit entre deux atomes i du nanotube de carbone et j de la molécule comme :

$$V_{LJ}(\vec{r}_{ij}) = -4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{\|\vec{r}_{ij}\|}\right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{\|\vec{r}_{ij}\|}\right)^{12}\right] \tag{3.2}$$

où $\|\vec{r}_{ij}\| = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ caractérise la distance entre l'atome i du nanotube et l'atome j de la molécule. Le paramètre ϵ_{ij} représente la profondeur du puits de potentiel à son minimum et σ_{ij} caractérise la distance pour laquelle les forces répulsives et attractives sont égales. Les valeurs utilisées pour tous les couples d'atomes rencontrés dans cette étude sont données dans le tableau 3.10.

3.2.3 Réponse diélectrique du capteur

Le champ local $\vec{E}_l(\vec{r}_i)$ sur un atome i du nanotube de carbone ou un centre polarisable de l'acide aminé s'exprime à l'aide du propagateur électrostatique de rang 2 noté $\underline{T}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$

atome i - atome j	ϵ_{ij} (meV)	σ_{ij} (Å)
C-C	2.10	3.50
C-O	3.10	3.23
C-N	2.63	3.44
C-H	2.10	3.01

Table 3.10 – Paramètres Lennard-Jones ϵ_{ij} et σ_{ij} entre un atome de carbone i du tube et un atome j de la molécule. [108]

(avec $\underline{T}(\vec{r}_i,\vec{r}_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left[\frac{3(\vec{r}_i-\vec{r}_j)\otimes(\vec{r}_i-\vec{r}_j)-|\vec{r}_i-\vec{r}_j|^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|^5}\right]$)[84]. Le champ local a pour expression :

$$\vec{E}_l(\vec{r}_i) = \left(\underline{1} - \sum_{j\neq i}^{N_T+N_g} \underline{T}(\vec{r}_i,\vec{r}_j).\underline{\alpha}(\vec{r}_j)\right)^{-1}\left(\vec{E}^0 + \sum_{j\neq i}^{N_g}\underline{T}(\vec{r}_i,\vec{r}_j).\vec{\mu}(\vec{r}_j)\right) \tag{3.3}$$

où la somme sur $j \neq i$ porte sur les N_T atomes de carbone du nanotube et sur les groupements dipolaires et polarisables (N_g) de la molécule. Le champ local résulte donc d'un calcul complexe mettant en jeu de façon auto-cohérente le champ extérieur $\vec{E}^0$ appliqué, le champ électrique permanent lié aux dipôles $\vec{\mu}(\vec{r}_j)$ de la molécule, ainsi que le champ électrique induit par les tenseurs de polarisabilité $\underline{\alpha}(\vec{r}_j)$ du nanotube et de la molécule.

C'est à partir de ces champs locaux que nous pourrons déduire la polarisation du milieu. En effet, la polarisation $\vec{P}^0$ du nanotube de carbone seul est calculée en présence du seul champ électrique extérieur $\vec{E}^0$. Lors de l'adsorption d'une molécule à la surface du nanotube, on observe une changement de polarisation ($\vec{P} - \vec{P}^0$) du système provenant des champs locaux supplémentaires créés par la molécule. Ce changement permet d'aboutir directement aux susceptibilités diélectriques du matériau, elles-mêmes reliées aux permittivités. On peut alors écrire :

$$\begin{aligned}\vec{P} - \vec{P}^0 &= \frac{1}{V}\left[\sum_j^{N_T+N_g}\underline{\alpha}(\vec{r}_j)\vec{E}_l(\vec{r}_j) - \sum_j^{N_T}\underline{\alpha}(\vec{r}_j)\vec{E}_l^0(\vec{r}_j)\right] \\ &= \epsilon_0\left(\underline{\chi} - \underline{\chi}^0\right)\vec{E}^0\end{aligned} \tag{3.4}$$

où V représente le volume du système et le champ $\vec{E}_l(\vec{r}_j)$ est donné par l'équation 3.3. $\vec{E}_l^0(\vec{r}_j)$ est le champ local du nanotube seul défini en annulant $\vec{\mu}(\vec{r}_j)$ et en ne sommant que

sur les N_T atomes de carbone du nanotube dans cette même équation 3.3. Le changement de polarisation engendre une variation de la susceptibilité diélectrique du système (passage de $\underline{\chi}^0$ à $\underline{\chi}$) lors de l'adsorption de la molécule à la surface du nanotube. La variation de la fréquence de résonance du capteur qui en découle s'écrit *via* l'équation 2.4 comme :

$$\Delta f = f_0 \left[\left(\frac{3\epsilon_0 + Tr\left[\underline{\chi}^0\right]}{3\epsilon_0 + Tr\left[\underline{\chi}\right]} \right)^{1/2} - 1 \right] \tag{3.5}$$

C'est cette grandeur que nous avons calculée lors de l'adsorption des différentes formes d'acides aminés (L ou R) sur un nanotube de carbone (L ou R) et qui caractérise l'énantiosélectivité (ou la discrimination chirale) du capteur.

3.3 Résultats

Afin d'aboutir à un spectre de résultats le plus large possible, les valeurs prises par l'angle chiral (θ) et le rayon (R_T) des nanotubes sont comprises entre 0 et 30° et 2,5 et 13 Å et ce, pour chaque type d'énantiomère adsorbé (qu'il soit gauche ou droit).

Ainsi, pour un nanotube de rayon R_T et d'angle chiral θ fixés (L ou R), nous calculons, après optimisation de la géométrie d'adsorption, les énergies d'interaction correspondantes W_{LL}, W_{RR}, W_{LR} et W_{RL} selon que la molécule et/ou le nanotube présentent une chiralité gauche (L) ou droite (R), le premier indice de l'énergie représente la molécule et le second le nanotube. Nous calculons ensuite les effets de polarisation sur le système et la variation de la fréquence de résonance Δf_{LL} (respectivement Δf_{RR}, Δf_{LR} et Δf_{RL}) du capteur.

A partir de ces huit données, quatre quantités ont ensuite été déterminées afin d'obtenir une information sur la sélectivité chirale du capteur. L'énergie d'adsorption moyenne $W = (W_{\mathrm{LR}} + W_{\mathrm{LL}})/2 \equiv (W_{\mathrm{RL}} + W_{\mathrm{RR}})/2$ et le décalage de fréquence de résonance moyen $\Delta f = (\Delta f_{\mathrm{LR}} + \Delta f_{\mathrm{LL}})/2 \equiv (\Delta f_{\mathrm{RL}} + \Delta f_{\mathrm{RR}})/2$ du résonateur électromagnétique nous donnent des renseignements sur l'adsorption de l'alanine pour l'ensemble des nanotubes étudiés. La différence chirale d'énergie d'adsorption $\Delta W = W_{\mathrm{LR}} - W_{\mathrm{LL}} \equiv W_{\mathrm{RL}} - W_{\mathrm{RR}}$ et la différence chirale de décalage de fréquence de résonance $\Delta\Delta f = \Delta f_{\mathrm{LR}} - \Delta f_{\mathrm{LL}} \equiv \Delta f_{\mathrm{RL}} - \Delta f_{\mathrm{RR}}$ nous

renseignent sur l'énantiosélectivité du capteur.

Dans un premier temps, nous étudierons l'adsorption des acides aminés sur des nanotubes de carbone d'angle chiral donné pour analyser le comportement de l'énergie d'adsorption W et le changement de fréquence de résonance Δf en fonction du rayon des nanotubes de carbone. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'influence de l'angle chiral des nanotubes de carbone sur les différences d'énergie d'adsorption et de fréquence de résonance entre les deux énantiomères de l'acide aminé.

3.3.1 Adsorption des acides aminés

L'analyse de la géométrie d'adsorption des acides aminés à la surface des nanotubes (figure 3.5) montre que les liaisons C-CO_2 et C-NH_3 de l'alanine (figure 3.5a) sont parallèles à la surface courbée du nanotube tandis que la liaison C-CH_3 pointe perpendiculairement vers l'extérieur du nanotube. On peut aussi remarquer que la liaison C-CO_2 est parallèle à l'hélicité du nanotube.

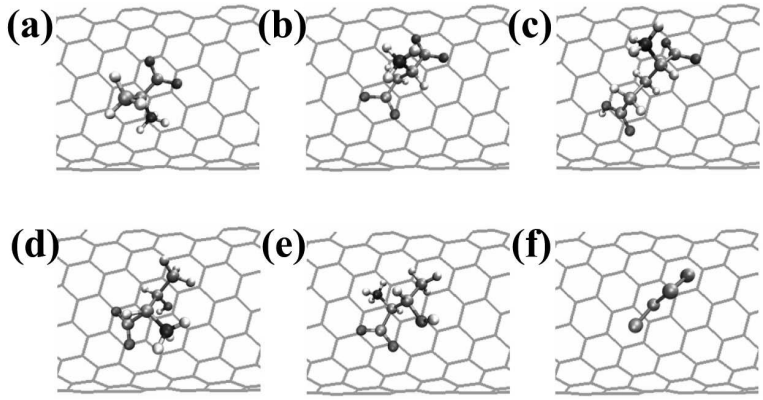


Figure 3.5 – Géométrie d'adsorption de l'énantiomère L de l'alanine (a), de l'acide aspartique (b) de l'acide glutamique (c) de la thréonine (2L,3L) (d) et de la thréonine (2L,3R) (e) sur le nanotube L-(4,11). Les cercles vert, blanc, bleu et rouge correspondent aux atomes de carbone, hydrogène, azote et oxygène. La figure (f) représente la projection du squelette C-C_α-C-C de l'acide aspartique montrant l'orientation de cet acide aminé le long de l'hélicité du nanotube.

Pour les acides aminés les plus longs (acide aspartique et acide glutamique), la projection de leur orientation sur les nanotubes est parallèle à l'enroulement des hexagones de carbone formant l'hélicité des nanotubes. Nous avons constaté que la liaison C_α-CO_2, commune aux quatre acides aminés, est parallèle à la surface du nanotube de carbone. Par ailleurs, pour les petits acides aminés (alanine et thréonine) la configuration d'adsorption apparaît être la même : la liaison C-NH_3 est parallèle à la surface du nanotube et le groupement CH_3 pointe vers l'extérieur de cette surface. Dans le cas des acides aminés plus volumineux (acide aspartique et acide glutamique), la liaison C-NH_3 est, quant à elle, perpendiculaire à la surface du nanotube et le groupement CO_2H est dirigé vers le nanotube. Les diastéréoisomères (2L,3L) et (2R,3L) de la thréonine sont différenciés par l'orientation des groupements H et OH qui sont tangents à la surface du nanotube pour le premier diastéréoisomère et dirigés vers l'extérieur pour le second. Les distances d'équilibre (distance entre le nanotube de carbone et le carbone asymétrique des acides aminés) sont comprises entre 3.5 Å pour les acides aminés les plus compacts et 4 Å pour les plus gros. Ces distances sont légèrement différentes pour les énantiomères L et R. La figure 3.5f montre la projection du squelette de carbone de l'acide aspartique. On peut constater d'après cette représentation que le carbone asymétrique est généralement au centre des hexagones du nanotube et que les liaisons C-C sont alignées selon l'hélicité du nanotube, privilégiant ainsi le rôle de la chiralité du nanotube lors de leur adsorption.

3.3.2 Énergie d'adsorption des acides aminés

La géométrie d'adsorption des différents acides aminés étudiés jusqu'alors ne varie que très peu avec la géométrie des nanotubes de carbone. C'est, par contre, l'énergie d'adsorption qui présente une forte dépendance par rapport aux caractéristiques des nanotubes.

Afin de trouver le site et la géométrie d'adsorption d'équilibre des acides aminés, nous avons optimisé l'énergie d'interaction W entre le nanotube et la molécule adsorbée. L'énergie d'interaction W pour la molécule d'alanine de chiralité R est représentée sur la figure 3.6 en fonction de la position (z_0 et θ_0) de la molécule par rapport au nanotube. Sur cette figure, on remarque que l'alanine n'aura pas une seule position d'adsorption mais plusieurs positions équivalentes (correspondant aux régions foncées). On peut également

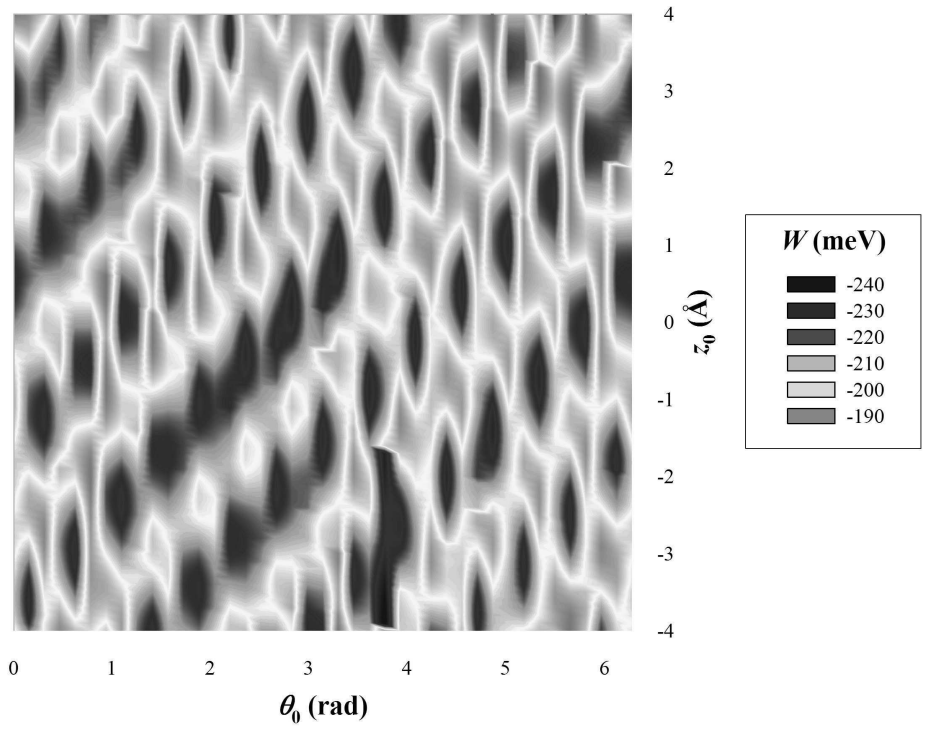


Figure 3.6 – Énergie d'adsorption W en fonction de la position de l'énantiomère R de l'alanine sur le nanotube L-(4,11). z_0 et θ_0 sont définis dans la figure 3.7.

noter que l'adsorption de la molécule est dictée par le potentiel Lennard-Jones qui se remarque sur la figure par la périodicité des puits de potentiel.

Les figures 3.8 et 3.9 montrent le comportement de l'énergie d'adsorption W en fonction du rayon du nanotube de carbone pour l'alanine, l'acide aspartique et l'acide glutamique (figure 3.8) et pour deux diastéréoisomères (2L,3L) et (2R,3L) de la thréonine (figure 3.9). Le comportement global de ces nuages de points est semblable. En effet on peut délimiter l'ensemble de ces énergies d'interaction en deux zones extrêmes dont les frontières varient comme l'inverse de R_T. Deux nanotubes de même rayon mais de chiralités différentes donnent des énergies d'interaction de même ordre de grandeur mais différentes puisque les variations d'énergie pour un rayon donné n'excèdent pas 40 meV pour une valeur moyenne de l'ordre de 300 à 400 meV. Ces énergies sont contenues dans les zones hachurées des figures 3.8 et 3.9. Ces énergies variant comme R_T^{-1}, on peut donc observer que l'énergie d'adsorption diminue quand le rayon du nanotube augmente avec une convergence de l'énergie d'interaction pour les forts rayons. En effet, lorsque le rayon aug-

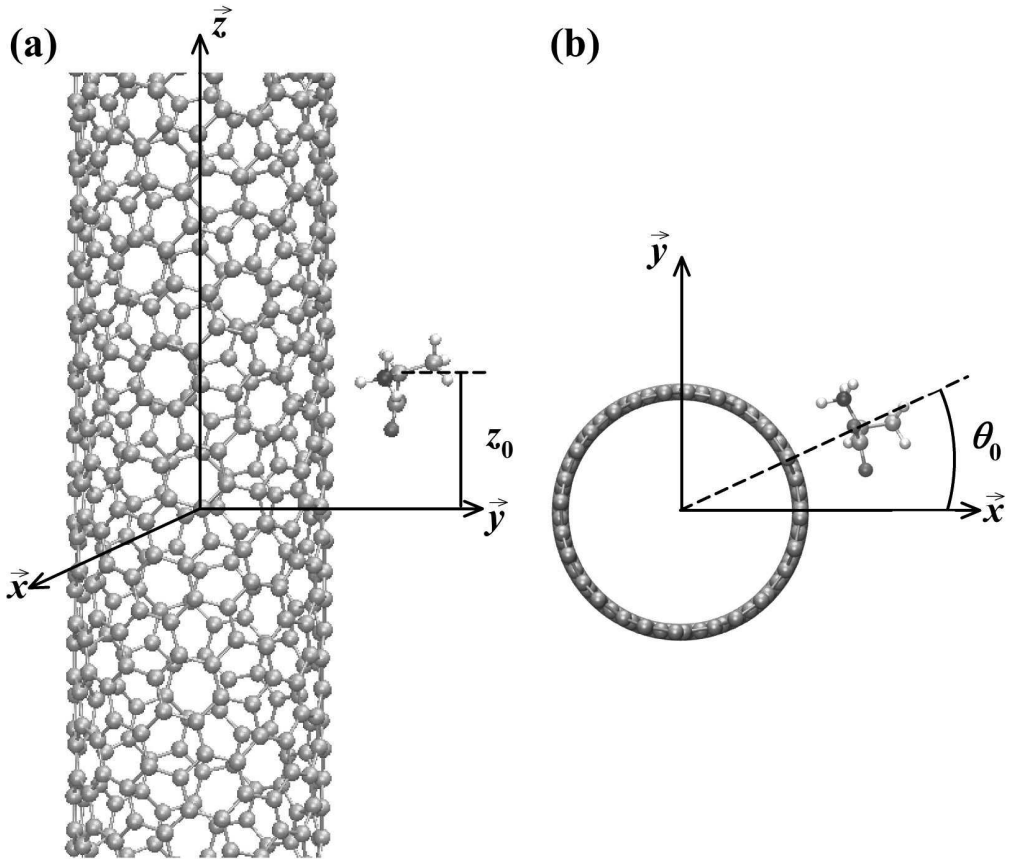


FIGURE 3.7 – Définition de z_0 et θ_0. (a) z_0 désigne la distance entre le plan $(\vec{x}, \vec{y}, 0)$ et le carbone C_α de la molécule adsorbée. (b) θ_0 désigne l'angle (en radian) entre l'axe $\vec{x}$ et la droite qui relie le point de coordonnées (x,y,z_0) et le carbone C_α.

mente, la courbure du nanotube diminue et il se comporte à la limite comme une feuille de graphène. Par conséquent le nombre d'atomes de carbone impliqués dans les interactions augmente significativement.

L'énergie d'interaction W varie de -290 à -240 meV pour l'alanine, de -300 à -240 meV pour la thréonine (2R,3L) , de -370 à -310 meV pour la thréonine (2L,3L), de -390 à -310 meV pour l'acide aspartique et -410 à -340 MeV pour l'acide glutamique, lorsque R_T diminue de 13 à 2.5 Å (figures 3.8 et 3.9).

Le tableau 3.11 donne, pour le nanotube L-(4,11), les différentes contributions à l'énergie d'interaction totale pour les acides aminés étudiés. En analysant ces différentes contri-

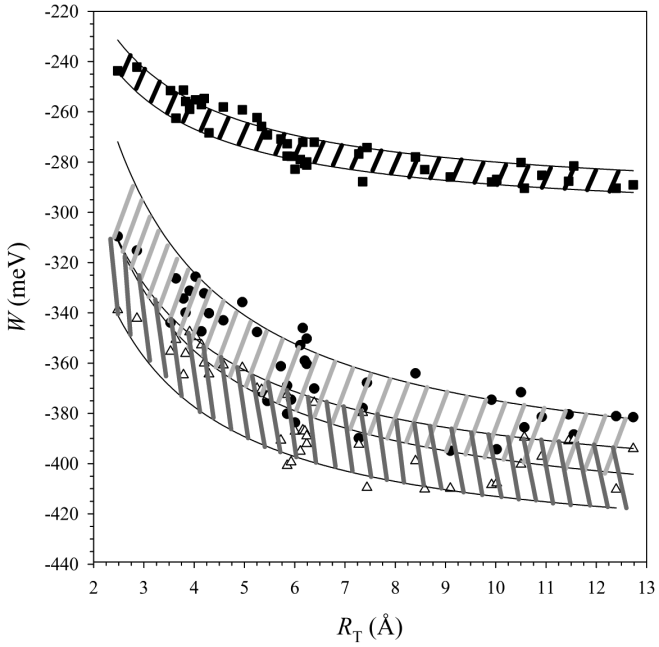


Figure 3.8 – Énergie d'adsorption W en fonction du rayon R_T du nanotube lors de l'adsorption de l'alanine (carrés noirs), de l'acide aspartique (cercles noirs) ou de l'acide glutamique (triangles blancs). Pour chaque acide aminé les énergies d'interaction sont contenues dans une zone hachurée dont les frontières varient comme R_T^{-1}.

	Alanine	Acide aspartique	Acide glutamique	Thréonine (2L,3L)	Thréonine (2R,3L)
Dispersion-répulsion	-234.6	-273.2	-314.1	-318.4	-249.0
Polarisation	-31.2	-9.3	-56.5	-29.3	-14.3
Énergie totale	-265.8	-371.5	-370.61	-347.7	-263.3

Table 3.11 – Valeurs (en meV) des différentes contributions à l'énergie d'interaction totale pour le nanotube L-(4,11) pour les 4 acides aminés étudiés.

butions, nous remarquons que les interactions de dispersion-répulsion contribuent pour environ 80-90 % à l'énergie totale et celles de polarisation n'interviennent qu'à hauteur de 10-20 %. Le rapport de ces différentes contributions est représentatif de l'ensemble des nanotubes échantillonnés.

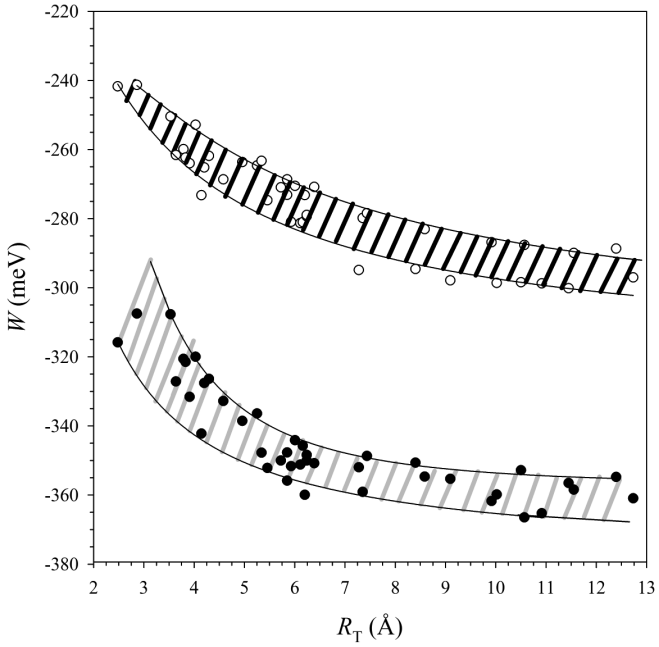


FIGURE 3.9 – Énergie d'adsorption W en fonction du rayon R_T du nanotube lors de l'adsorption de la thréonine (2L,3L) (cercles blancs) ou de la thréonine (2R,3L) (cercles noirs). Pour chaque acide aminé les énergies d'interaction sont contenues dans une zone hachurée dont les frontières varient comme R_T^{-1}.

Puisque la contribution principale à l'énergie d'interaction est celle liée à la dispersion-répulsion, nous pouvons, dans une première approche, modéliser et comprendre la dépendance en R_T de cette énergie à l'aide d'un modèle simple formé d'un cylindre infiniment long à densité constante de carbone (modélisant le nanotube de carbone) et d'une molécule ponctuelle dont les interactions sont limitées à un potentiel de Lennard-Jones.

Nous avons considéré l'énergie de dispersion-répulsion comme étant de type van der Waals entre un cylindre infiniment long (de rayon R_T) et une molécule ponctuelle (figure 3.10). Cette interaction s'exprime par un potentiel atome-atome comme :

$$\overline{W}_C = -\sum_i \frac{B}{r_i^6} \tag{3.6}$$

où B correspond à la constante de Hamaker entre l'atome de carbone i du nanotube

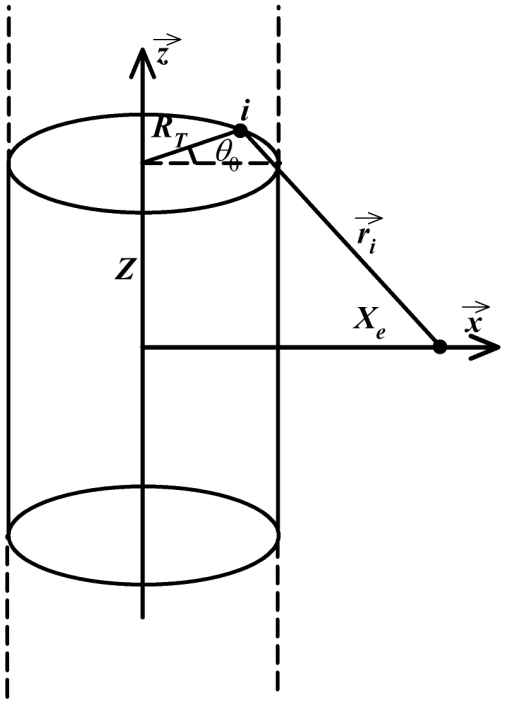


Figure 3.10 – Représentation schématique d'un nanotube infiniment long de rayon R_T et d'une molécule ponctuelle adsorbée à la distance X_e du nanotube.

et la molécule ponctuelle. Cette énergie devient :

$$\overline{W}_C = -n_T \frac{B}{2} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2R_T}{(Z^2 + C^2)^3} dZ d\theta_0 \tag{3.7}$$

avec n_T la densité d'atomes de carbone par nanotube et

$$C^2 = X_e^2 + (2X_e + 2R_T)2R_T sin^2\left(\frac{\theta_0}{2}\right). \tag{3.8}$$

L'intégration de l'équation 3.7 donne

$$\overline{W}_C = -\frac{4}{3}\frac{n_T\, B\, R_T}{X_e^5}\ \frac{2(2+t)E(\frac{\pi}{2},-t) - (1+t)F(\frac{\pi}{2},-t)}{(1+t)^2} \tag{3.9}$$

où $t = \frac{2R}{X_e^2}(2X_e + 2R_T)$ et F et E sont les intégrales elliptiques, respectivement de premier et second degrés définies par :

$$F(\phi, m) = \int_0^{\phi} (1 - m\sin^2\theta)^{-1/2} d\theta \tag{3.10}$$

et

$$E(\phi, m) = \int_0^{\phi} (1 - m \sin^2 \theta)^{1/2} d\theta \tag{3.11}$$

Pour une valeur de la distance d'équilibre X_e égale à 3.5 Å, conforme en moyenne aux distances optimisées dans le modèle discret, le comportement de $\overline{W}_C$ avec R_T peut être approché par l'expression $n_T B 10^{-3}(1-10R_T)/(1+0.6R_T)$. Lorsque les rayons sont compris entre 2.5 et 13 Å, on peut alors réécrire l'énergie d'interaction comme $-0.17\, n_T\, B(1 - (1/R_T))$, ce qui nous conduit bien à un comportement en R_T^{-1} pour l'énergie d'interaction.

D'après les figures 3.8 et 3.9, nous pouvons signaler que deux nanotubes de même rayon mais d'angles chiraux différents ne modifient pas fondamentalement les énergies d'interaction puisqu'un écart type de moins de 20 meV est observé.

Les figures 3.8 et 3.9, nous montrent finalement que l'énergie d'interaction entre le nanotube et l'acide aminé dépend principalement du type d'acide aminé adsorbé et du rayon du nanotube, mais dépend peu de l'angle chiral du nanotube comme l'indique l'épaisseur des bandes hachurées.

3.3.3 Modification de la fréquence de résonance du capteur lors de l'adsorption des acides aminés

Une fois la position et l'énergie d'interaction optimisées, nous pouvons alors déduire de l'équation 3.5 les variations de fréquence de résonance de notre capteur électromagnétique.

Sur les figures 3.11 et 3.12, sont représentées les variations de fréquence de résonance Δf en fonction du rayon R_T des nanotubes lors de l'adsorption de l'alanine, de l'acide aspartique, de l'acide glutamique (figure 3.11) et des diastéréoisomères (2R,3L) et (2L,3L) de la thréonine (figure 3.12).

Pour tous les acides aminés, les déplacements de fréquence adoptent une loi à nouveau en R_T^{-1} [84] :

$$\frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r0}} \approx \left(\frac{\Delta f}{f_0}\right)^2 \propto 1 + \frac{8\, \tau^r\, \alpha_A}{\alpha_T\, L_T\, R_T\, h\, (d + 4h)} \tag{3.12}$$

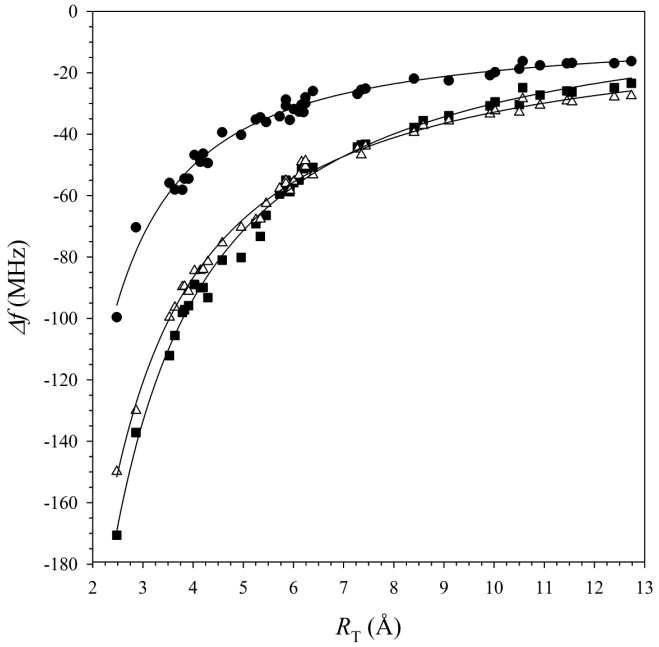


Figure 3.11 – Variation de la fréquence de résonance Δf en fonction du rayon R_T du nanotube lors de l'adsorption de l'alanine (carrés noirs), de l'acide aspartique (cercles noirs) ou de l'acide glutamique (triangles blancs).

Dans la relation 3.12, τ^r représente le taux de recouvrement du nanotube par les molécules, α_A et α_T sont respectivement la polarisabilité de l'acide aminé adsorbé et celle des atomes de carbone du nanotube et h correspond à la hauteur d'adsorption.

Il est donc clair, d'après ces comportements, que les nanotubes ayant un petit rayon auront une variation de fréquence de résonance plus importante. Ils représentent donc les capteurs les plus sensibles. De plus, la longueur choisie pour les nanotubes restant raisonnablement petite, on peut énoncer les deux caractéristiques essentielles à une bonne sensibilité : les meilleurs capteurs devront présenter d'une part une taille raisonnable par rapport à celle de la molécule à détecter et d'autre part un rayon suffisamment petit pour obtenir une variation de fréquence de résonance significative.

Le tableau 3.12 donne, pour le nanotube (4,11), les différentes modifications de la fréquence de résonance en fonction de l'acide aminé adsorbé. On constate donc bien ici

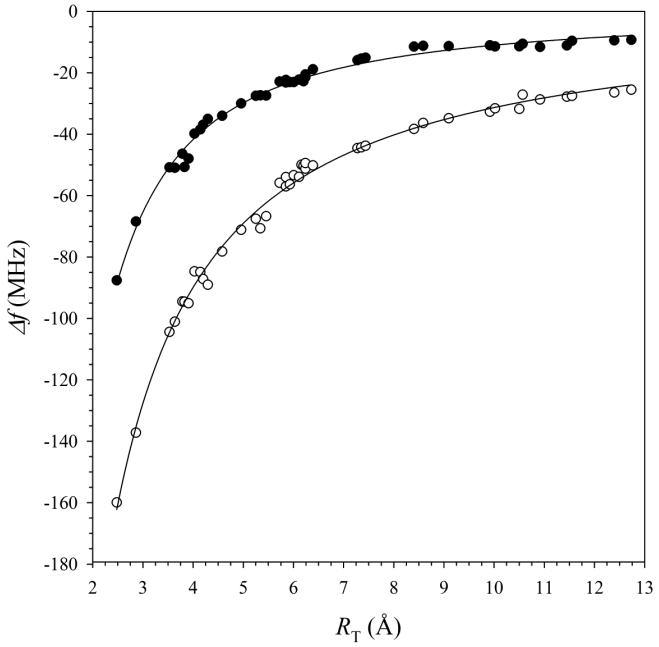


Figure 3.12 – Variation de la fréquence de résonance Δf en fonction du rayon R_T du nanotube lors de l'adsorption de la thréonine (2L,3L) (cercles blancs) ou de la thréonine (2R,3L) (cercles noirs).

	Alanine	Acide aspartique	Acide glutamique	Thréonine (2R,3L)	Thréonine (2L,3L)
Δf	-73.3	-34.6	-67.7	-24.7	-70.7

Table 3.12 – Modification de la fréquence de résonance Δf (en MHz) lors de l'adsorption de l'un des acides aminés étudiés pour le nanotube (4,11).

que les quatre acides aminés sont détectés de manière différentes par le capteur. Celui-ci est donc capable de répondre de manière sélective à l'adsorption d'un acide aminé à la fois grâce à la polarisation du système total, ainsi qu'à l'énergie d'adsorption de l'acide aminé à détecter.

On peut également noter que la modification de la fréquence de résonance est plus importante lors de l'adsorption de l'acide glutamique que lors de l'adsorption de l'acide

aspartique. De plus, bien que l'acide glutamique soit différent de l'alanine, la modification de leur fréquence de résonance est semblable. La différence significative entre l'acide glutamique et l'acide aspartique s'explique par le fait que l'acide glutamique possède un groupement CH_2 en plus de l'acide aspartique qui induit une distance plus petite entre le nanotube et le groupement CO_2H de l'acide glutamique (par rapport à l'acide aspartique). Ce sont donc les effets de polarisation de ce dernier groupement qui engendrent une différence importante entre la fréquence de résonance de l'acide aspartique et celle de l'acide glutamique.

Finalement, d'après les figures 3.11 et 3.12, nous remarquons que le décalage de la fréquence de résonance dépend peu de l'angle chiral du nanotube puisque deux nanotubes de mêmes rayons mais d'angles chiraux différents ont une fréquence de résonance similaire.

3.3.4 Enantioselectivité en énergie

Pour poursuivre notre étude, nous devons identifier la capacité des capteurs à détecter sélectivement deux énantiomères d'une même molécule. Pour cela, nous avons représenté sur la figure 3.13 le comportement de la discrimination chirale en énergie ΔW en fonction de l'angle chiral des nanotubes de carbone θ pour les acides aminés étudiés.

Bien que l'énergie d'adsorption des acides aminés soit relativement importante, la discrimination chirale en énergie ΔW reste faible. La dispersion des points obtenus ne permet pas d'élaborer de règle générale concernant le comportement de ΔW avec R_T et θ. Cette différence d'énergie varie de -8 à 16 meV selon l'acide aminé et le nanotube considérés. Cette quantité représente moins de 5% de l'énergie d'adsorption.

Puisque ΔW peut être généralement négative ou positive, elle ne permet pas de conclure quant à une sélectivité chirale des capteurs en terme d'énergie.

Cependant on peut voir que pour des valeurs de θ telles que $\theta = 15° \pm 4°$, la discrimination chirale en énergie est maximale pour tous les acides aminés étudiés ici.

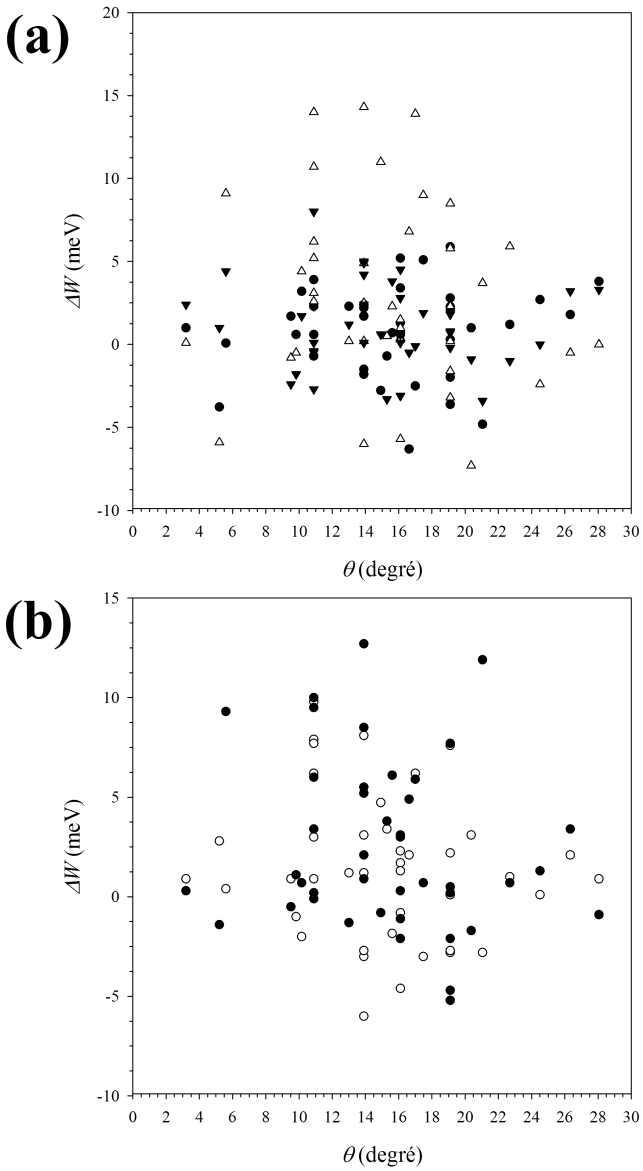


FIGURE 3.13 – Différence chirale d'énergie d'adsorption ΔW en fonction de l'angle chiral θ du nanotube lors de l'adsorption de (a) l'alanine (triangles noirs), de l'acide aspartique (cercles noirs) ou de l'acide glutamique (triangles blancs) ou de (b) la thréonine (2L,3L) (cercles blancs) ou de la thréonine (2R,3L) (cercles noirs).

3.3.5 Discrimination chirale en fréquence de résonance

Afin d'étudier la discrimination chirale en fréquence de résonance, nous devons calculer la différence de fréquence de résonance entre deux énantiomères.

Sur la figure 3.14 est représentée la discrimination chirale en fréquence de résonance $\Delta\Delta f$ du capteur en fonction de l'angle chiral θ des nanotubes de carbone pour les différents acides aminés étudiés.

Sur cette figure, nous pouvons remarquer que la discrimination chirale dépend fortement des caractéristiques des nanotubes (R_T et θ). L'angle chiral doit être proche de 15° et le nanotube doit avoir un rayon compris entre 2.5 et 6 Å pour obtenir une énantiosélectivité optimale.

Nous pouvons noter également que les différences de fréquence de résonance sont positives. L'énantiomère L a donc un déplacement de fréquence plus important lorsqu'il est adsorbé sur un nanotube de chiralité L par rapport à l'énantiomère R.

Au final, seul un petit nombre de nanotubes de carbone répond aux conditions permettant d'obtenir une sélectivité chirale importante ($R_T \approx 6$Å et $\theta \approx 15°$). Pour un ensemble de nanotubes répondant à ces conditions, W, ΔW, Δf et $\Delta\Delta f$ sont donnés dans les tableaux 3.13 et 3.14.

D'après ces tableaux, il ressort que le nanotube (4,11) est celui donnant la meilleure réponse chirale (entre 8.9 et 13.3 MHz) quel que soit l'acide aminé étudié. Le nanotube (3,8) donne également une sélectivité chirale notable mais moindre (comprise entre 6.4 et 8.9 MHz) ainsi que les nanotubes (4,10) et (5,13). Ce pouvoir de discrimination diminue fortement pour les autres nanotubes.

On peut noter que les résultats obtenus correspondent à l'adsorption d'un seul acide aminé à la surface d'un nanotube de carbone de longueur 26 Å. Or, la surface disponible à l'adsorption sur un tel nanotube est d'environ 900 Å^2 alors que la taille effective d'un acide aminé est de l'ordre de 30 Å^2. En négligeant les effets stériques, on pourrait en principe adsorber jusqu'à trente molécules à la surface d'un nanotube. Ceci semble irréaliste puisque les interactions entre acides aminés modifieraient radicalement la géométrie d'adsorption et donc la réponse du capteur. Cependant, nous pouvons, plus raisonnablement, étudier l'adsorption de deux ou quatre acides aminés à partir des conditions précédentes et voir si la sélectivité chirale est conservée.

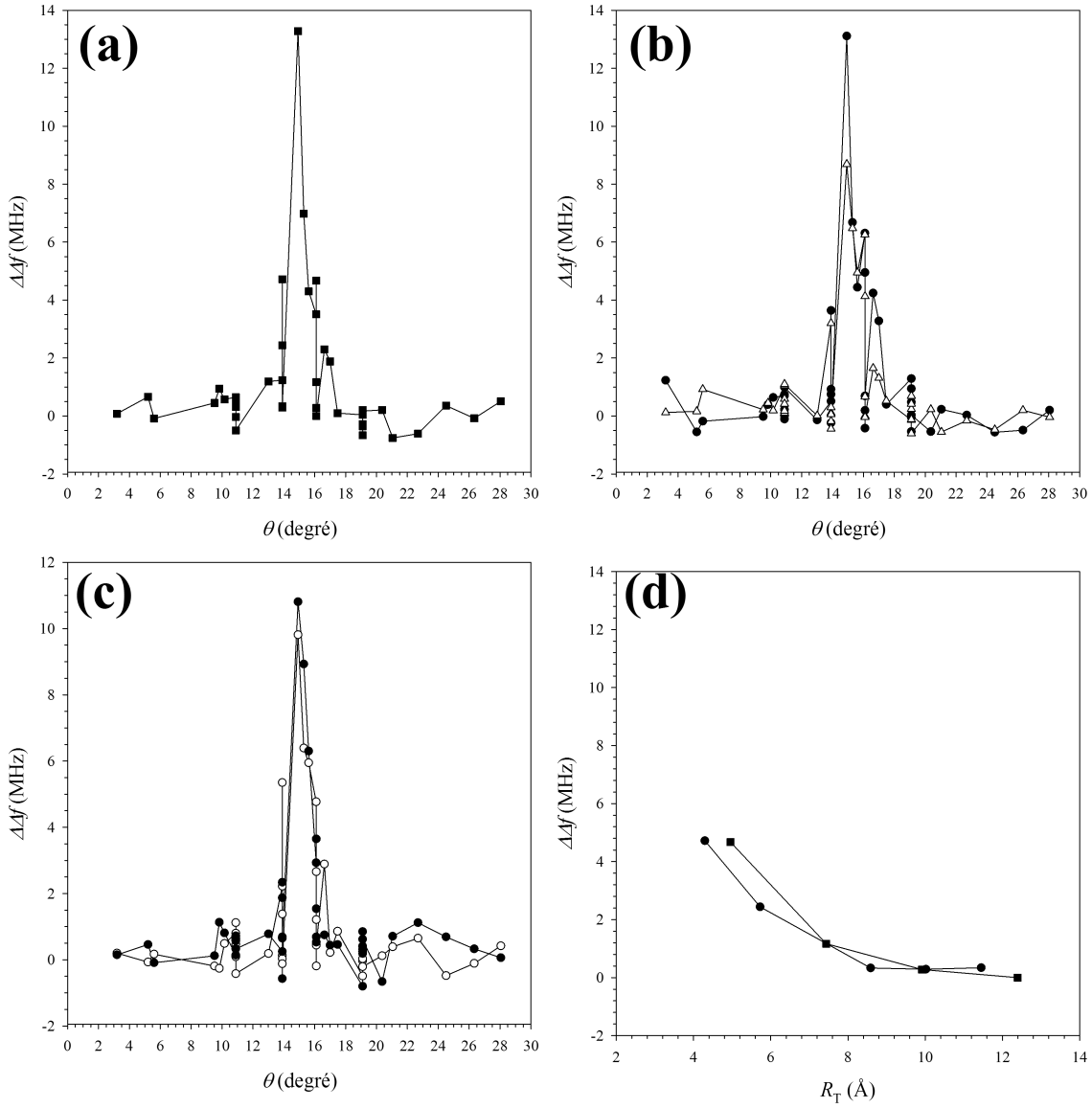


FIGURE 3.14 – Différence chirale de fréquence de résonance $\Delta\Delta f$ en fonction de l'angle chiral θ du nanotube lors de l'adsorption de (a) l'alanine, (b) l'acide aspartique (cercles noirs) ou de l'acide glutamique (triangles blancs) et (c) la thréonine (2L,3L) (cercles blancs) ou la thréonine (2R,3L) (cercles noirs). (d) Discrimination chirale $\Delta\Delta f$ en fonction du rayon R_T des nanotubes pour l'alanine et pour $\theta = 14°$ (cercles) et 16 ° (carrés).

Acides aminés	(n,m)	R_T	θ	W	ΔW	Δf	$\Delta\Delta f$
L alanine	(4.11)	5.34	14.9	-265.8	-2.8	-73.3	13.3
	(3.8)	3.91	15.3	-258.9	-0.7	-95.9	7.0
	(4.10)	4.96	16.1	-259.2	3.4	-80.2	4.7
	(5.13)	6.39	15.6	-272.0	0.7	-50.8	4.3
	(2.5)	2.48	16.1	-243.6	1.3	-170.6	3.5
	(4.12)	5.73	13.9	-270.8	2.4	-59.5	2.4
	(5.12)	6.01	16.6	-282.8	-6.3	-55.8	2.3
	(2.6)	2.86	13.9	-242.1	1.7	-137.1	1.2
L acide aspartique	(4.11)	5.34	14.9	-371.5	11.0	-34.6	13.1
	(3.8)	3.91	15.3	-331.2	0.5	-54.5	6.7
	(4.10)	4.96	16.1	-335.7	-5.7	-40.3	5.0
	(5.13)	6.39	15.6	-370.1	2.3	-26.0	4.4
	(2.5)	2.48	16.1	-309.5	1.5	-99.6	6.3
	(4.12)	5.73	13.9	-361.3	0.2	-34.2	3.6
	(5.12)	6.01	16.6	-383.7	6.8	-31.9	4.2
	(2.6)	2.86	13.9	-315.2	14.3	-70.4	0.5
L acide glutamique	(4.11)	5.34	14.9	-370.6	0.6	-67.7	8.7
	(3.8)	3.91	15.3	-347.5	-3.3	-91.3	6.5
	(4.10)	4.96	16.1	-361.8	-3.1	-70.4	4.1
	(5.13)	6.39	15.6	-375.7	3.8	-53.3	5.0
	(2.5)	2.48	16.1	-338.8	2.8	-149.9	6.3
	(4.12)	5.73	13.9	-390.7	5.0	-57.7	-0.4
	(5.12)	6.01	16.6	-387.1	-0.5	-55.4	1.7
	(2.6)	2.86	13.9	-342.2	2.4	-130.0	3.2

Table 3.13 – Énergies (en meV) et fréquences (en MHz) des capteurs donnant les meilleures détections de chiralité pour l'alanine, l'acide aspartique et l'acide glutamique.

Acides aminés	(n,m)	R_T	θ	W	ΔW	Δf	$\Delta\Delta f$
(2L,3L) thréonine	(4.11)	5.34	14.9	-347.7	4.7	-70.7	9.8
	(3.8)	3.91	15.3	-331.6	3.4	-95.1	6.4
	(4.10)	4.96	16.1	-338.5	1.7	-71.2	2.7
	(5.13)	6.39	15.6	-350.8	-1.8	-50.2	6.0
	(2.5)	2.48	16.1	-315.8	2.3	-159.9	4.8
	(4.12)	5.73	13.9	-350.0	-2.7	-55.9	5.4
	(5.12)	6.01	16.6	-344.1	2.1	-53.4	2.9
	(2.6)	2.86	13.9	-307.5	-3.0	-137.2	2.2
(2L,3R) thréonine	(4.11)	5.34	14.9	-263.3	-0.8	-27.4	10.8
	(3.8)	3.91	15.3	-264.0	3.8	-48.0	8.9
	(4.10)	4.96	16.1	-263.6	-1.1	-30.0	3.7
	(5.13)	6.39	15.6	-270.8	6.1	-18.9	6.3
	(2.5)	2.48	16.1	-241.7	0.3	-87.6	2.9
	(4.12)	5.73	13.9	-270.9	8.5	-22.9	2.3
	(5.12)	6.01	16.6	-270.5	4.9	-23.1	0.8
	(2.6)	2.86	13.9	-241.3	5.2	-68.5	0.3

TABLE 3.14 – Énergies (en meV) et fréquences (en MHz) des capteurs donnant les meilleures détections de chiralité pour les deux diastéréoisomères de la thréonine.

3.3.6 Adsorption de plusieurs acides aminés à la surface du nanotube de carbone

Pour poursuivre nos études sur la sélectivité chirale à l'aide d'un résonateur à base de nanotube, nous avons déterminé l'énergie d'adsorption et la variation de la fréquence de résonance du capteur lors de l'adsorption de deux ou quatre acides aminés différents ou identiques. L'adsorption de l'alanine et de l'acide aspartique a été étudiée sur le nanotube donnant la meilleure sélectivité chirale (c'est-à-dire le nanotube (4,11)). La variation de la fréquence de résonance du capteur est donnée dans le tableau 3.15 en fonction du nombre

et du type d'acide aminé adsorbé.

alanine	acide aspartique	Δf (MHz)
(L,L)		-126
(L,R)		-140
(R,R)		-145
	(L,L)	-70
	(L,R)	-74
	(R,R)	-80
L	L	-98
L	R	-104
R	L	-106
R	R	-112
(L,L,L,L)		-238
(L,L,L,R)		-243
(L,R,L,R)		-245
(L,L,R,R)		-249
(R,R,R,L)		-253
(R,R,R,R)		-257

Table 3.15 – Enantiosélectivité en fréquence du capteur R-(11,4) lors de l'adsorption de plusieurs acides aminés.

Les couples (L,L), (L,R) et (R,R) de l'alanine ont été adsorbés sur le nanotube R-(11,4) dans leurs sites d'équilibre. Les positions d'adsorption des acides aminés sont représentées sur la figure 3.15. Lorsque les acides aminés sont adsorbés comme indiqué sur cette figure, les effets de polarisation mutuelle, dus à la présence de plusieurs acides aminés, sont négligeables. Nous pouvons noter que les trois couples peuvent être discriminés par leur fréquence de résonance et que la valeur de la fréquence de résonance du capteur dépend de la position relative des deux molécules. En effet, la polarisation du nanotube est modifiée par la géométrie d'adsorption de la molécule et ce, surtout lorsque les molécules sont situées dans les positions (a) de la figure 3.15, la position représentée en (b) diminue les

effets pour des raisons de symétrie. La valeur de Δf dans le tableau 3.15 correspond à la moyenne de la réponse du capteur pour ces deux positions. Nous pouvons noter que les déplacements de fréquence sont inférieurs à la somme des déplacements de fréquence d'une seule molécule, déterminée indépendamment pour chaque énantiomère L ou R, en raison de l'influence mutuelle des deux molécules sur le nanotube. Les mêmes calculs effectués avec l'acide aspartique montrent des résultats similaires, avec des changements plus faibles.

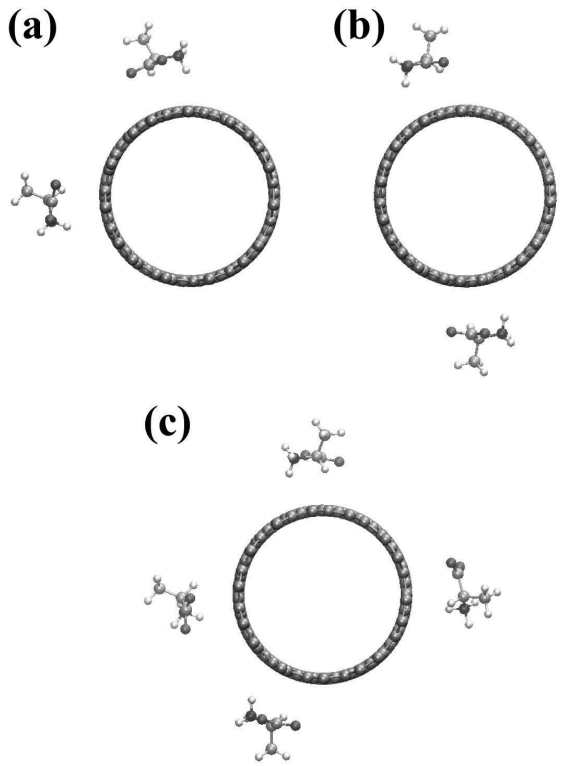


Figure 3.15 – Différentes positions d'adsorption des acides aminés sur le nanotube de carbone. Les deux énantiomères de l'alanine sont adsorbés sur le nanotube avec deux configurations possibles (a) et (b). Les quatre énantiomères de l'alanine sont adsorbés sur le nanotube dans la configuration (c).

Par la suite nous avons adsorbé deux acides aminés différents (l'alanine et l'acide aspartique) en conservant les mêmes conditions d'adsorption que précédemment. Une sélectivité chirale peut être obtenue pour ces quatre couples comme le montre le tableau 3.15. On peut tout de même noter que les fréquences de résonance de ces deux acides

aminés pris séparément sont différentes, ce qui n'est pas forcément le cas pour d'autres couples tels que l'alanine et la thréonine (2L,3R) ou l'alanine et l'acide glutamique (voir tableaux 3.13 et 3.14) pour lesquels la différence entre les fréquences de résonance est du même ordre de grandeur que la discrimination chirale en fréquence entre les deux énantiomères de chaque acide aminé. Pour ces derniers couples, il faudrait utiliser des techniques supplémentaires pour pouvoir discriminer les espèces adsorbées et leur chiralité. Il faudrait par exemple agir sur la température de façon à désorber sélectivement les acides aminés, puisque leurs énergies d'adsorption sont différentes.

Pour finir nous avons adsorbé quatre acides aminés à la surface du nanotube de carbone. L'adsorption des acides aminés s'est faite comme le montre la figure 3.15 c. Dans cette configuration les effets de polarisation mutuelle, dus à la présence de quatre acides aminés, sont négligeables. Les résultats montrent encore que le résonateur peut détecter sélectivement les six couples possibles puisque la résolution du résonateur est inférieure à 1 MHz[83].

3.3.7 Détection de molécules à l'intérieur ou à l'extérieur d'un nanotube

Le nombre de nanodispositifs adaptés pour le transport de médicaments s'est grandement développé avec des composés de polymères [109] ou des nanotubes de carbone fonctionnalisés [16, 17, 19]. L'incorporation de médicaments dans des nanotubes de carbone fonctionnalisés constitue un nanodispositif capable de traverser les membranes biologiques et ainsi de délivrer le médicament sur son site d'action.

L'objectif principal de cette partie est de montrer que nous pouvons détecter la position de la molécule, par des mesures diélectriques, pour être sûr que celle-ci est incorporée à l'intérieur du nanotube, afin d'utiliser ce dispositif pour transporter des médicaments.

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption ou à l'encapsulation de l'alanine, de l'acide aspartique et de l'acide glutamique dans différents nanotubes de rayons différents et de même longueur égale à 26 Å dans le but d'étudier le rôle du confinement lorsque les acides

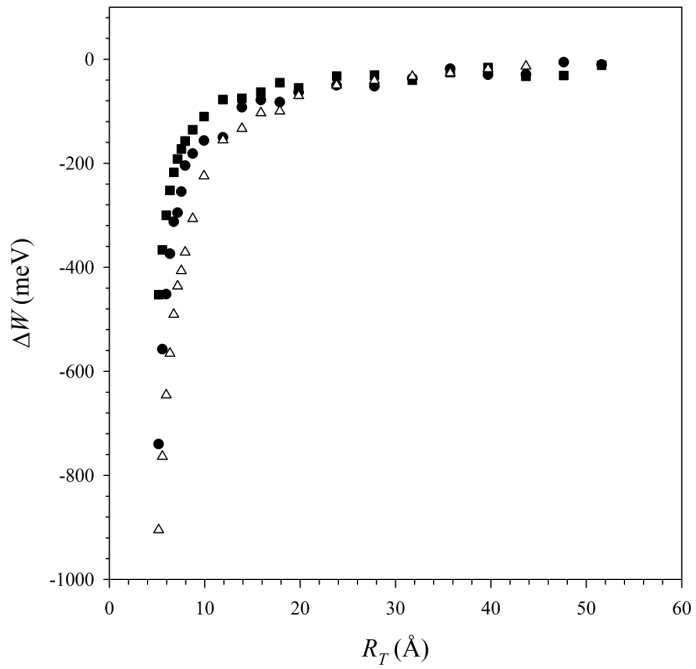


FIGURE 3.16 – Différence d'énergie d'adsorption ΔW en fonction du rayon du nanotube pour l'alanine (carrés), l'acide aspartique (cercles) et l'acide glutamique (triangles).

aminés sont adsorbés à l'intérieur des nanotubes.

Nous avons minimisé les positions d'adsorption des acides aminés à l'intérieur ou à l'extérieur des nanotubes, puis nous avons déterminé, pour ces positions d'équilibre, la fréquence de résonance du capteur en utilisant les relations données en début de chapitre.

Sur la figure 3.16 le comportement de la différence d'énergie $\Delta W = W_i - W_o$, entre l'énergie de l'acide aminé encapsulé (W_i), et celle de la molécule adsorbée (W_o), est montré en fonction de R_T. Cette différence d'énergie est négative pour tous les nanotubes de carbone, indiquant que la position d'adsorption la plus stable se situe à l'intérieur des nanotubes. En effet, pour une molécule adsorbée à l'extérieur ou à l'intérieur, la courbure apparente des nanotubes est inversée, ce qui permet d'augmenter le nombre d'atomes de carbone en interaction avec la molécule. La molécule aura donc tendance à s'adsorber à l'intérieur des nanotubes, de façon à minimiser son énergie et favoriser ainsi cette position. Lorsque le rayon du nanotube augmente (R_T supérieur à 20 Å), la différence d'énergie

ΔW entre les deux sites d'adsorption devient de l'ordre de -50 meV. La molécule adsorbée ressent plus faiblement l'influence du confinement, et le site préférentiel d'adsorption est plus délicat à différencier.

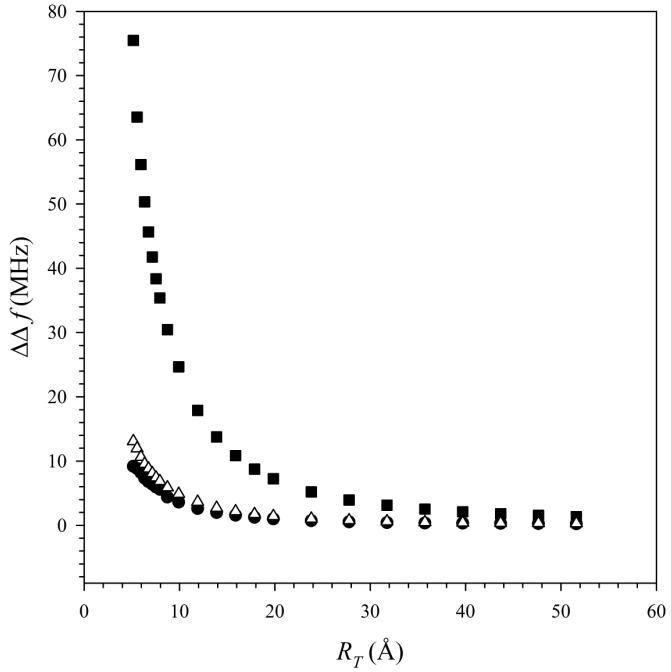


Figure 3.17 – Différence de fréquence de résonance $\Delta\Delta f$ en fonction du rayon du nanotube pour l'alanine (carrés), l'acide aspartique (cercles) et l'acide glutamique (triangles).

A partir de ces différentes configurations d'adsorption (ou d'encapsulation), nous avons représenté, sur la figure 3.17, la différence de fréquence de résonance $\Delta\,\Delta\,f\;=\;\Delta\,f_i - \Delta\,f_o$ en fonction du rayon des nanotubes. $(\Delta\ f_i)$ est la fréquence de résonance de la molécule à l'intérieur et (Δf_o) celle de la molécule adsorbée à l'extérieur du nanotube. Cette grandeur est toujours positive et supérieure à 1 MHz (limite de détection du capteur) lorsque le rayon du nanotube est inférieur à 20 Å. Par conséquent, pour ces nanotubes de carbone, majoritaires dans bon nombre d'échantillons expérimentaux, nous pouvons déterminer la position de la molécule adsorbée lorsque ceux-ci sont placés dans une configuration de résonateur. En effet, un $\Delta\Delta f$ positif permet de savoir que la molécule est située à l'intérieur du nanotube. Cependant, il a été montré, sur la figure 3.14d, que les résultats en terme de détection sont meilleurs lorsque le rayon du nanotube et la taille de la molécule sont raisonnablement voisins. Donc un nanotube de plus grande longueur tendrait à diminuer

la différence de fréquence de façon considérable, même s'il pourrait alors contenir plus de molécules.

Néanmoins, nos calculs montrent que ce dispositif peut être utilisé pour connaître le site d'adsorption de la molécule, à condition que le nanotube utilisé ait un rayon et une taille comparables à celle de la molécule.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que des nanotubes de carbone utilisés dans une configuration de résonateur sont capables de détecter de façon sélective les énantiomères d'espèces chirales.

Il apparaît, dans les résultats présentés ici, que l'énergie d'adsorption comparée des énantiomères d'un acide aminé ne permet généralement pas de distinguer une espèce chirale. La discrimination énergétique n'excède pas quelques pour cent pour tous les nanotubes et acides aminés étudiés.

En revanche, la fréquence de résonance de nanotubes de faible rayon tels que le (4,11), le (3,8), le (4,10) ou le (5,13), et à angle chiral proche d'une valeur de 15°, est fortement influencée par l'adsorption d'une molécule gauche ou droite, puisque la discrimination de fréquence peut atteindre jusqu'à une dizaine de MHz, donc bien supérieure à la résolution expérimentale de 1 MHz. Il est à noter que la valeur de 15° correspond à un angle chiral maximum.

Pour finir, il a été montré que le dispositif utilisé permet de connaître le site d'adsorption d'un acide aminé. Pour des nanotubes de rayons et de longueurs proches de celle de l'acide aminé, l'énergie d'adsorption comparée des deux sites dépasse 12 pour cent, et la différence en fréquence de résonance avoisine les 13 pour cent pour un nanotube de rayon égal à 20 Å.

Afin d'obtenir des capteurs chiraux sélectifs, il faut pouvoir trier les nanotubes par

leurs rayons et leurs chiralités. Les méthodes actuelles [81, 96, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131] ne permettant pas sélectionner, avec précision, les nanotubes en fonction de ces paramètres, nous allons développer, dans le chapitre suivant, une méthode alternative qui s'affranchira de la chiralité des nanotubes.

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Surface Science 601 (2007) 3818–3822
SURFACE SCIENCE
www.elsevier.com/locate/susc

Towards selective detection of chiral molecules using SWNT sensors

D. Vardanega, F. Picaud, C. Girardet *

Laboratoire de Physique Moléculaire, UMR 6624, Faculté des Sciences, La Bouloie, Université de Franche-comté, F25030 Besançon Cedex, France

Available online 11 April 2007

Abstract

Calculations are performed to demonstrate that chiral molecules should in principle be selectively detected on chiral semi-conducting single-walled carbon nanotubes. These nanotubes, when they are used in a resonator configuration, could discriminate the two enantiomers (left and right handed species) of an amino acid through the adsorption energy difference ΔW and through the resonance frequency shift $\Delta\Delta f$ directly connected to the permittivity change of the tubes due to the molecule adsorption. Application to the calculation of ΔW and $\Delta\Delta f$ for the adsorption of L and D-alanine on various chiral nanotubes defines the parameters which are crucial for an optimized detection.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Physisorption; Chiral molecules; Nanosensor

1. Introduction

Carbon nanotubes are a class of nanomaterials that demonstrate wide applicability as sensors for a large set of chemical and biological species. In particular, the electrical properties of single-walled carbon nanotubes (SWNT) have been shown to be very sensitive to adsorption of gases and vapors [1–8]. Adsorbates from dilute chemical vapors generally produce a rapid response in both the capacitance and the conductance of the NT's due to the combination of charge transfer and of polarization processes [9,10]. Such a sensitivity is transferable to the aqueous phase for biomolecule detection [11–14]. Other techniques using NT's in a resonator configuration to probe the resonance frequency shift of surface acoustic waves generated by adsorption of volatile organic compounds [15] or the change of permittivity constant of a nanotube bundle covered by gas traces [16] have also proved to be very efficient.

A remanent problem connected to these types of sensors is their poor selectivity to adspecies. Therefore, functionalized NT's have been built by coating them with polymer layers [13] or enzymes [12] to selectively detect specific protein binding. Multiplexed detection of distinct viruses using nanowire sensor devices modified with antibody receptors have been used to discriminate in parallel the response of the virus and adenovirus [17] in terms of the sign of the conductance. These approaches based on functionalization of the sensors for a direct and selective electrical detection of biological macromolecules are very promising, but binding/unbinding dynamics and kinetics of complex molecules on complex surfaces are not easy to quantitatively interpret in terms of interactions, adsorption sites, electron charge transfers,...

In this paper, we consider a simple model to show whether chiral nanotubes can selectively discriminate the adsorption of chiral molecules. Such a challenge is central for all concerns regarding biological molecules in life sciences as in industry. Experiments using a SWNT bundle in a resonator configuration (frequency around 4 GHz) have demonstrated a sensitivity of about 1 MHz in the resonance frequency shift due to adsorption of small achiral molecule traces (N_2, O_2, CO, NH_3, acetone,...) [16,18]. Concomitant calculations for the system formed by these molecular species separately adsorbed on a single achiral semi-conducting NT have interpreted the experimental results on the basis of a change in the dielectric constant of

* Corresponding author. Tel.: +33 381 666483; fax: +33 381 666475.
E-mail address: claude.girardet@univ-fcomte.fr (C. Girardet).

0039-6028/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.susc.2007.04.020

the system [19,20] due to mutual polarization of the tube and adsorbate in the presence of an external probe electric field. We extend the method to the adsorption of a small amino acid (levogyre L- and dextrogyre D-alanine) on chiral semi conducting SWNT's ($m \neq n$ and $m \neq 0$, $n - m \neq 3p$, p is an integer, according to the Hamada nomenclature). The adsorption energies for the two enantiomers and the corresponding permittivity changes of the system are calculated as a function of the tube characteristics (length, radius and chirality) to show selectivity.

2. The model

We study the adsorption of L- and D-alanine $C_3H_7NO_2$ on a set of (n,m) SWNT's. One of the criteria required to optimize the detection is that the sensed molecule and the tube must have similar sizes. We therefore consider tubes with length $L \approx 25$ Å ($L = 25.7 \pm 0.3$ Å) and radii $R \leqslant 10.6$ Å displaying chiral angles $6° < \theta < 28°$. Let us recall that tubes with $\theta = 0 \bmod 30°$ are not chiral. The chosen length ($L \approx 25$ Å) is consistent with a sufficiently large sampling of the interaction potential experienced by the molecule which allows us to limit side effects. The carbon atoms are polarizable, the bond polarizability parallel and perpendicular to any hexagon formed by six carbon atoms being $\alpha_{//}$ and $\alpha_{\perp}$.

The geometry of the L-alanine molecule is given in the molecular frame in Ref. [21]. The D-enantiomer structure can be obtained by an interchange of the H atom with NH_3. The molecule is dipolar [21], with bond dipole moments $\vec{\mu}_g$ for the four groups g = H, CH_3, NH_3 and CO_2, and it is polarizable, with bond polarizability tensors $\overleftrightarrow{\alpha}_g$ which are not diagonal due to chirality [21]. It contains N_a atoms.

For a given tube-molecule system, we determine the adsorption energy and the frequency response of the resonator corresponding to the four couples: "l-tube with L- and D-alanine", and "d-tube with L- and D-alanine", although the two former (or later) would be sufficient. Such a way allows us to test the accuracy of the computational method.

The interaction of the molecule with the tube and the probe external field $\vec{E}_0$ is written

$$W = \sum_{g=1}^{4}\left[-\vec{\mu}(\vec{r}_g)\cdot\vec{E}_l(\vec{r}_g) - \frac{1}{2}\overleftrightarrow{\alpha}(\vec{r}_g)\vec{E}_l(\vec{r}_g)^2\right] + \sum_{i=1}^{N_a}\sum_{j=1}^{N} V_{\mathrm{DR}}(\vec{r}_i,\vec{r}_j) \quad (1)$$

where the local electric field experienced by each molecular bond is itself given by

$$\vec{E}_l(\vec{r}_i) = \left[\overleftrightarrow{1} - \sum_{j\neq i}^{N+N_m}\overleftrightarrow{T}(\vec{r}_i,\vec{r}_j)\cdot\overleftrightarrow{\alpha}(\vec{r}_j)\right]^{-1}\left[\vec{E}_0 + \sum_{j\neq i}^{N_m}\overleftrightarrow{T}(\vec{r}_i,\vec{r}_j)\cdot\vec{\mu}(\vec{r}_j)\right] \quad (2)$$

$\overleftrightarrow{T}(\vec{r}_i,\vec{r}_j)$ is the double gradient of the Green generalized function for the Laplace equation. The sum over $j \neq i$ extend either over the N carbon atoms of the NT and over the four bonds N_m in the molecule, or is restricted to the carbon atoms, only. The first and second terms in Eq. (1) characterize the electrostatic and induction contributions between the molecule and the tube, while the third term is the usual Lennard-Jones contribution describing the dispersion–repulsion interactions between each carbon atom in the tube and each atom in the molecule.

W is minimized with respect to the linear coordinates defining the position of the C_α carbon atom and to the angular coordinates defining the orientation of the molecular frame with respect to the absolute one (Fig. 1) The difference ΔW characterizes the energy discrimination between the couples of enantiomers

$$\Delta W = W_{\text{L-l}} - W_{\text{L-d}} \equiv W_{\text{D-d}} - W_{\text{D-l}} \quad (3)$$

Positive values for ΔW mean that molecule and tube with the same chirality are less stable than the other pair, and reversely.

Let be $\vec{P}_0$ the polarization of the bare nanotube due to the external field $\vec{E}_0$, the polarization change $\vec{P} - \vec{P}_0$ of the system when the molecule is adsorbed on the tube of volume V can be written

$$\vec{P} - \vec{P}_0 = \frac{1}{V}\left[\sum_{j}^{N+N_m}\overleftrightarrow{\alpha}(\vec{r}_j)\vec{E}_l(\vec{r}_j) - \sum_{j}^{N}\overleftrightarrow{\alpha}(\vec{r}_j)\vec{E}_l^0(\vec{r}_j)\right] = \left(\overleftrightarrow{\chi} - \overleftrightarrow{\chi}_0\right)\vec{E}_0 \quad (4)$$

where $\vec{E}_l(\vec{r}_j)$ is given in Eq. (2), while $\vec{E}_l^0(\vec{r}_j)$ is the local field for the bare tube, i.e. restricted to the carbon polarization

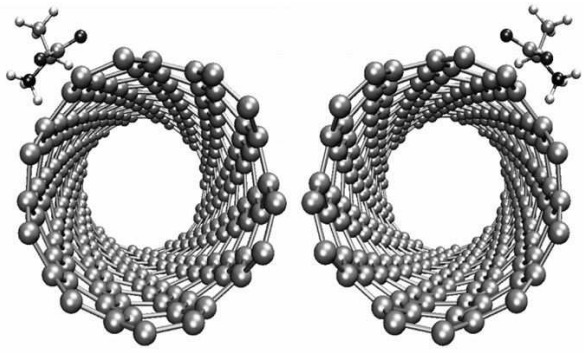


Fig. 1. Schematic view of the system formed by L-alanine adsorbed on d-(4,7) SWNT (left) and by D-alanine adsorbed on l-(7,4) SWNT (right). The absolute frame is defined by the $\vec{Z}$ axis along the tube axis and $(\vec{X},\vec{Y})$ are located in a plane perpendicular to the tube axis. In the molecular frame, the $\vec{z}$ axis is along the C_α–$C(O_2)$ axis joining the C_α carbon atom to the carbon of the CO_2 group. The $\vec{x}$ axis is along the vector joining the C_α atom to an hydrogen atom of the methyl group. The C_α carbon atom is assumed to be the molecular center (origin of the molecular frame) with coordinates x, y and z and the angles defining the orientation of the molecular frame with respect to the absolute one are the three usual Euler angles.

by the external field, only. This change can be easily related [19] to the change of the linear dielectric susceptibility of the system from $\overleftrightarrow{\chi}_0$ to $\overleftrightarrow{\chi}$, which produces the shift of the resonance frequency

$$\Delta f = f_0 \left[\sqrt{\frac{1 + \frac{4\pi}{3} T \overleftrightarrow{\chi}_0}{1 + \frac{4\pi}{3} T \overleftrightarrow{\chi}}} - 1 \right] \tag{5}$$

f_0 is the resonance frequency for the bare tube, and Tr means the trace of the susceptibility tensors, with $\overleftrightarrow{\chi}$ or without $\overleftrightarrow{\chi}_0$ the adsorbed molecule.

The difference $\Delta\Delta f$ is connected to the possibility for the tube to discriminate between the couples of enantiomers

$$\Delta\Delta f = |\Delta f_{\text{L-l}} - \Delta f_{\text{L-d}}| \equiv |\Delta f_{\text{D-d}} - \Delta f_{\text{D-l}}| \tag{6}$$

The quantities ΔW (Eq. (3)) and $\Delta\Delta f$ (Eq. (6)) are used to determine the sensitivity and selectivity of chiral nanotubes to chiral molecules.

3. Results and discussion

The quantities W (Eq. (1)), ΔW (Eq. (3)), Δf (Eq. (5)) and $\Delta\Delta f$ (Eq. (6)) have been calculated for L and D-alanine adsorbed on a set of 10 chiral (n,m) SWNT's. The values of the adsorption energy W for every pair L–D-alanine/l–d tube range between -270 and -240 meV, depending mainly on the tube radius. The central C_α carbon atom of alanine is located at distances 3.50 ± 0.15 Å from the tube surface. The Lennard-Jones potential contributes mainly (by about 85%) to W, while the remaining contribution (15%) is due to the induction potential. The corresponding values of the resonance frequency shift due to adsorption of L or D-alanine on every tube range between 110 MHz and 50 MHz, the largest shift being found for the smallest nanotube radius. Only the induction contributes to the shift, through the polarization changes of the system.

Fig. 2 displays the behavior of the energy discrimination ΔW and shift discrimination $\Delta\Delta f$ for the same pairs as a function of the chiral angle θ for each tube, defined as

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}n}{n+2m}\right) \tag{7}$$

We see that ΔW is small when θ is close to 0° and 30° (no chirality), and it oscillates, being maximum (15 meV) around 10°, minimum (-11 meV) around 15°, and reaching a second, less intense, maximum (5 meV) around 23°. The sign of ΔW changes between 15 and 20°, indicating that the interaction between molecule and tube with the same chirality is less stable in this interval, while the two different enantiomeric species are less stable outside. The curve $\Delta\Delta f$ *vs* θ exhibits a single maximum (≈7.5 MHz) around 15° (i.e. when ΔW is minimum) and vanishes for θ close to 0 and 30°, in consistency with vanishing chirality for $\theta = 0°$ and 30°. The result on the energy discrimination is consistent with the fact that the chirality of the small alanine molecule is better revealed when the path describing the helicoidal arrangement of the carbon atom in the tube is small. In other words, the energy discrimination of two chiral systems is maximum when the size of the parameters (here the tube helicity and the molecule size) determining their mutual chirality is close. The differential frequency shift is maximum when the chiral angle leads to maximum chirality, i.e. for $\theta \approx \frac{30°-0°}{2} = 15°$. Around this latter value of θ, the permittivity constant of the bare tube ϵ_r^0 suddenly

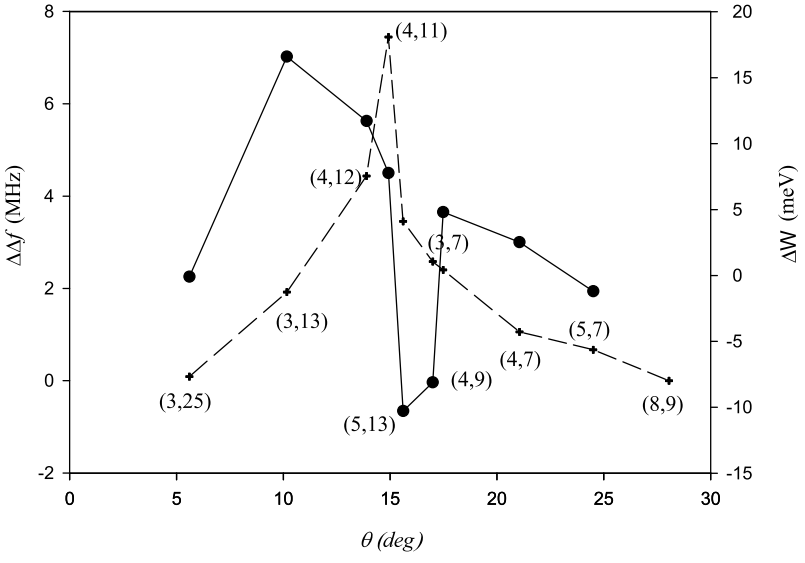


Fig. 2. Discrimination energy ΔW (meV) (full curve) and differential resonance frequency shift $\Delta\Delta f$ (MHz) (broken curve) *vs* the chiral angle θ of the tube. The lines joining the points are drawn as a guide to eyes. Each point corresponds to a given (n,m) SWNT, the radius of which is calculated according to the formula $R = 0.397\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$ Å.

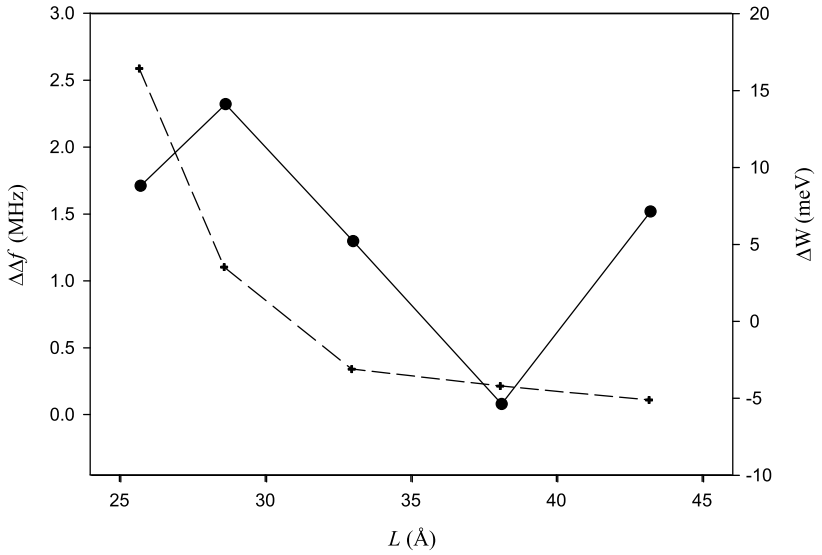


Fig. 3. Discrimination energy ΔW (meV) (full curve) and differential resonance frequency shift $\Delta\Delta f$ (MHz) (broken curve) behavior for the (3,7) SWNT *vs* the tube length L Å). The lines joining the points are drawn as a guide to eyes.

decreases due to the structural transition from zigzag ($\theta = 0°$) to armchair ($\theta = 30°$) rolling up of the carbon hexagon characterizing the tube. Note that the radius of the tube, which was an important factor in the behavior of W and Δf does not play a significant role to discriminate the enantiomers. For instance, ΔW and $\Delta\Delta f$ are large for (4,11) tube and very small for the (8,9) tube although the radius of these two species are similar (5.7 Å and 5.9 Å, respectively). Note also that the pairs L-l (or D-d) lead to resonance frequency shifts which are generally larger than the species L-d (or D-l).

To study the influence of the tube length on ΔW and $\Delta\Delta f$, we have drawn in Fig. 3, the behavior of these quantities for the (3,7) NT. The other SWNT's discussed in Fig. 2 behave similarly, with however a scaling factor. The differential frequency shift decreases very quickly when L increases since it becomes twenty times smaller when the length is twofold (from 25 to 50 Å). The behavior of the discrimination energy *vs* L is less obvious and it seems to oscillate, favoring the tube and molecule with the same chirality for a length around 38 ± 3 Å, while the two different enantiomers are more stable outside this range.

4. Discussion and conclusions

The aim of this paper was to demonstrate on a simple model that chirality of molecules can be selectively detected using chiral sensors. Although the amino acid description seems to be oversimplified (it is not embedded in physiological medium) and a single nanotube or a set of identical nanotubes to mimic the resonator appears, presently, to be idealized, L and D enantiomers could be discriminated through the modification of the dielectric permittivity of the tube induced by their adsorption on this tube. The differential frequency shift remains generally small in the examples discussed here ($\Delta\Delta f < 8$ MHz) but detectable (detection limit $\approx$1 MHz) for the resonator configuration used in Ref. [16]. Besides, the discrimination energy ratio $\frac{\Delta W}{W}$ of these chiral nanotubes is less than 5%, indicating a poor discriminating power in terms of adsorption energy difference. However, this model allows us to define the conditions required to optimize chirality detection in more general systems.

(1) While the energy discrimination of L/D adspecies is mainly governed by the dispersion–repulsion interactions between the molecule and the tube, the induction contribution related to the dielectric polarization of the tube/molecule system is responsible for the frequency shift discrimination. Increasing the energy discrimination and the differential frequency shift could be done by modifying the sensor. Functionalization mechanisms of the sensor by adsorption at its surface, or, in a better way, by inclusion inside the tube of chiral species in order to keep the sensor reversibility, should improve the twofold discrimination (energy and frequency shift).
(2) The tube helicity characterized by the chiral angle θ is a crucial parameter for the sensitivity. θ values around 15° produce maximum frequency shift discriminations for small chiral admolecules. The energy discrimination is maximum for $\theta \approx 10°$ and changes its sign around 10°. Extension to larger amino acid molecules and even to biomolecules described by L and D helices could provide additional information on the influence of θ.

(3) The tube length when compared to the molecule size is also an important factor. The differential frequency shift decreases significantly when L increases for a given admolecule size while the energy discrimination is maximum for small L values. By contrast, the tube radius does not play a role in the discrimination since this is essentially the molecule/tube surface distance which is implied in the selectivity.
(4) The choice of alanine as a model chiral molecule, justified by a good knowledge of its dielectric properties, is probably not the most illustrative example in terms of maximum frequency shift and energy discriminations. Indeed, the sensor detection in a resonator configuration has been shown for achiral molecules to be proportional to the molecular polarizability. Although such an influence has not been discussed in this paper, the discrimination follows the same rule. Thus, larger amino acid molecules with larger distributed polarizabilities should induce more significant differential frequency shifts.

Changing the adspecies (item (4)) and functionalizing the tube (item (1)) are the two points which will be developed in forthcoming papers.

References

[1] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Science 287 (14) (2000) 622.
[2] P. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zeatl, Science 287 (2000) 1801.
[3] E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch, E. Itkis, S. Sunshine, R. Haddon, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 19717.
[4] T. Someyat, J. Small, P. Kim, C. Nuckulls, J. Yardley, NanoLett. 3 (2003) 877.
[5] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan, NanoLett. 3 (2003) 929.
[6] A. Goldoni, R. Larciprete, L. Petaccia, S. Lizzit, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 11329.
[7] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, K. Cho, NanoLett. 3 (2003) 347.
[8] J. Novak, E. Snow, E. Houser, D. Park, J. Stepnowoski, R. McGill, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4026.
[9] E. Snow, F. Perkins, NanoLett. 5 (2005) 2414.
[10] E. Snow, F. Perkins, E. Houser, S. Bradescu, T. Reinecke, Science 307 (2005) 1942.
[11] R. Chen, S. Bangsaruntip, K. Drouvalakis, N. Wong, M. Shim, Y. Li, W. Kim, P. Utz, H. Dai, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 100 (2003) 4984.
[12] K. Besteman, J. Lee, F. Wiertz, H. Heering, C. Dekker, NanoLett. 3 (2003) 727.
[13] A. Star, J. Gabriel, K. Bradley, G. Gruner, NanoLett. 3 (2003) 459.
[14] R. Chen, H. Choi, S. Bangsaruntip, E. Yenilmez, X. Tang, Q. Wang, Y. Chang, H. Dai, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 1563.
[15] M. Penza, F. Antolini, M.V. Antisari, Sensor. Actuat. B 100 (2004) 47.
[16] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, A.M. Rao, Appl. Phys. Lett. 80 (24) (2002) 4632.
[17] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, C. Lieber, Proc. Natl. Acad. Sci. 101 (2004) 14017.
[18] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A.M. Rao, A. Pham, Appl. Phys. Lett. 83 (11) (2003) 2280.
[19] R. Langlet, M. Arab, F. Picaud, M. Devel, C. Girardet, J. Chem. Phys. 121 (19) (2004) 9655.
[20] F. Picaud, R. Langlet, M. Arab, M. Devel, C. Girardet, S. Natarayan, S. Chopra, A. Rao, J. Appl. Phys. 97 (2005) 114316.1.
[21] L. Vega, J. Breton, C. Girardet, L. Galatry, J. Chem. Phys. 84 (1986) 5171.

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Chemical Physics Letters 443 (2007) 113–117
CHEMICAL PHYSICS LETTERS
www.elsevier.com/locate/cplett

Selective detection of chiral molecules by chiral single walled nanotubes

C. Girardet, D. Vardanega, F. Picaud *

Laboratoire de Physique Moléculaire, UMR CNRS 6624, Faculté des Sciences, La Bouloie, Université de Franche-comté, F25030 Besançon Cedex, France

Received 2 May 2007; in final form 6 June 2007
Available online 15 June 2007

Abstract

Calculations are conducted to demonstrate that chiral nanotubes used in a resonator configuration can discriminate the enantiomers and diastereoisomers of chiral molecules through their different dielectric properties. Application to amino acids adsorbed on various single walled nanotubes with different sizes and chiral angles gives the conditions for optimum detection and selectivity.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Chirality is a fundamental aspect in biology and of central importance in pharmacology. Consequently, there is great interest in techniques of distinguishing between right (D) and left (L) handed forms of compound. Aside from the usual separation tools based on gas and liquid chromatography columns with additional chiral recognition by cyclodextrins [1], nanoscopic probes such as chemical force microscopy [2], using chiral molecules attached to the probe tip, have shown their discriminating power of the D and L enantiomers of simple amino acids. Enantiospecific adsorption on chiral reconstructions of surfaces has also been experimentally demonstrated [3,4].

Besides, single walled nanotubes (SWNT) are recognized to be ideal sensor materials to detect gas traces and chemical vapors, through their rapid response in terms of conductance and capacitance [5,6]. When coated with polymers and used as field effect transistor devices [7], they can selectively detect protein binding, while coated with DNA or enzyme [8,9], they respond to gas odor or act as pH and enzymatic activity sensors. SWNT's used in a resonator configuration (frequency f around 4 GHz) to probe the resonance frequency shift due to adsorption of small achiral molecules have demonstrated [10] high sensitivity (a few MHz). These results have been interpreted [11] as due to the change of the permittivity constant ϵ_r of the resonator in the presence of the molecules since $f \propto \epsilon_r^{-1/2}$, this latter quantity depending on the dielectric properties of both the sensed molecule and the sensor.

(n,m) SWNT's are intrinsically chiral molecular objects when, according to the Hamada nomenclature, the integers n and m are such that $n \neq m \neq 0$. Anion exchange chromatography on DNA–SWNT hybrids has been used to separate the metallic against semi conducting NT species [12]. Magneto-chiral anisotropy in charge transport through metallic NT's has been observed [13]. Sorting tube diameter $d\,(n,m)$ and chiral angle $\alpha\,(n,m)$ has been shown to be possible by combining fluorimetric measurements with resonance Raman data [14].

The goal of this letter is to demonstrate that properly selected chiral SWNT's can discriminate D and L enantiomers and SS/SR diastereoisomers through their dielectric response to the adsorption of chiral species. Three amino acids (alanine $C_3H_7NO_2$, aspartic acid $C_4H_7NO_4$ and the two diastereoisomers of threonine $C_4H_9NO_3$) have been adsorbed on various SWNT's characterized by their length $l = 25.7 \pm 0.3$ Å, their diameter $5 \leqslant d \leqslant 26$ Å, and their chiral angle $0° \leqslant \alpha \leqslant 30°$. These values of l and d can conciliate reasonably small computational times, optimal detection (the sizes of the probe and sensed system should not be too different [15]) and vanishing influence of tube sides. Symmetry rules applied to the NT's show that chirality vanishes when $\alpha = 0 \bmod \pi/6$ corresponding to zig-zag and armchair achiral structures, respectively.

* Corresponding author.
E-mail address: fabien.picaud@univ-fcomte.fr (F. Picaud).

0009-2614/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.cplett.2007.06.042

The amino acids are assumed to be protonated (and not in their zwitterion form) to mimic interactions with a solvent. Four quantities which are specific to each amino acid A are calculated. The mean adsorption energy $W = (W_{LD} + W_{LL})/2 \equiv (W_{DL} + W_{DD})/2$ of an amino acid in its two enantiomeric forms L and D, and the corresponding mean frequency shift $\Delta f = (\Delta f_{LD} + \Delta\ f_{LL})/2 \equiv (\Delta f_{DL} + \Delta f_{DD})/2$ of the resonator due to amino acid adsorption on the SWNT give information on the dielectric properties of each sensed species. The first index describes the A enantiomer and the second index the tube chirality. The chiral adsorption energy $\Delta W = W_{LD} - W_{LL} \equiv W_{DL} - W_{DD}$ and chiral frequency shift $\Delta\Delta f = \Delta f_{LD} - \Delta\ f_{LL} \equiv \Delta f_{DL} - \Delta f_{DD}$ discriminate the two enantiomers. W is the sum of pairwise dispersion–repulsion contributions V_{DR} between the carbon atoms i of NT and the atoms j of A, and the induction contributions due to the mutual polarization of NT and A experiencing the probe external electric field $\vec{E}_0$. It is written as

$$W = \sum_{i,j} V_{DR}(i,j) - \sum_{g}^{*} \left[\vec{\mu}(g) \cdot \vec{E}(g) + \frac{1}{2} \overleftrightarrow{\alpha}(g) (\vec{E}(g))^2 \right] \quad (1)$$

V_{DR} is assumed to have the usual Lennard–Jones form with coefficients given in Table 1, $\vec{E}(g)$ characterizes the local electric field experienced by any atom g belonging to the NT + A system and due to all the other atoms. The star means that the self contributions should be omitted. $\vec{\mu}(g)$ are the dipole moments distributed on the amino acid calculated from the model proposed in Ref. [16]. The polarizability tensors $\overleftrightarrow{\alpha}(g)$ are determined from Refs. [16,17] for the atoms of the amino acids and given in Ref. [11] for any carbon atoms of NT. $\vec{E}(g)$ is expressed in terms of the second order action tensor T as [11]:

$$\vec{E}(g) = \left(1 - \sum_{g'} \overleftrightarrow{T}_{gg'} \cdot \overleftrightarrow{\alpha}(g') \right)^{-1} \left(\vec{E}_0 + \sum_{g'} \overleftrightarrow{T}_{gg'} \cdot \vec{\mu}(g') \right) \quad (2)$$

The frequency shift Δf of the resonator is directly related to the linear dielectric susceptibility tensors $\overleftrightarrow{\chi}_0$ of the bare SWNT and $\overleftrightarrow{\chi}$ of the NT + A system

$$\Delta f = f_0 \left[\left(\frac{3\epsilon_0 + \mathrm{Tr}\left[\overleftrightarrow{\chi}_0\right]}{3\epsilon_0 + \mathrm{Tr}[\overleftrightarrow{\chi}]} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (3)$$

where f_0 is the resonance frequency of the bare NT and ϵ_0 the vacuum permittivity. Tr means a trace over the three orientations of the external electric field $\vec{E}_0$, and $\overleftrightarrow{\chi}$ is deduced from the expression of the polarization $\vec{P} = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi} \vec{E}_0$ of the system with volume V, including $(\overleftrightarrow{\chi})$ or disregarding $(\overleftrightarrow{\chi}_0)$ the amino acid influence. $\vec{P}$ is defined as [18]:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{g} \overleftrightarrow{\alpha}(g) \vec{E}(g) \quad (4)$$

The quantities W and Δf have been determined for various couples NT–A and for the four combinations ($LL \equiv DD$, $LD \equiv DL$), including also, for threonine, the R and S carbon conformations of the diastereoisomers. The energy W has been minimized with respect to the position $\vec{r}$ and orientation $\vec{\Omega}$ of the amino acid for each couple and it has been verified that LL/DD and LD/DL species give exactly the same results. Fig. 1 displays the equilibrium configuration for the L enantiomer of the amino acids adsorbed on the D enantiomer of (4,11) SWNT. We see that the C–C axis of the amino acids lies nearly flat on the tube surface and perpendicular to the tube axis. The equilibrium distance varies between 3.5 and 4.0 Å, depending on the tube characteristics (d and α) and on the amino

Table 1
Lennard–Jones coefficients between a carbon atom of the tube and any atom of the amino acid, used in V_{DR} interaction energy

	ϵ (meV)	σ (Å)
C–C	2.10	3.50
C–O	3.10	3.23
C–N	2.63	3.44
C–H	2.10	3.01

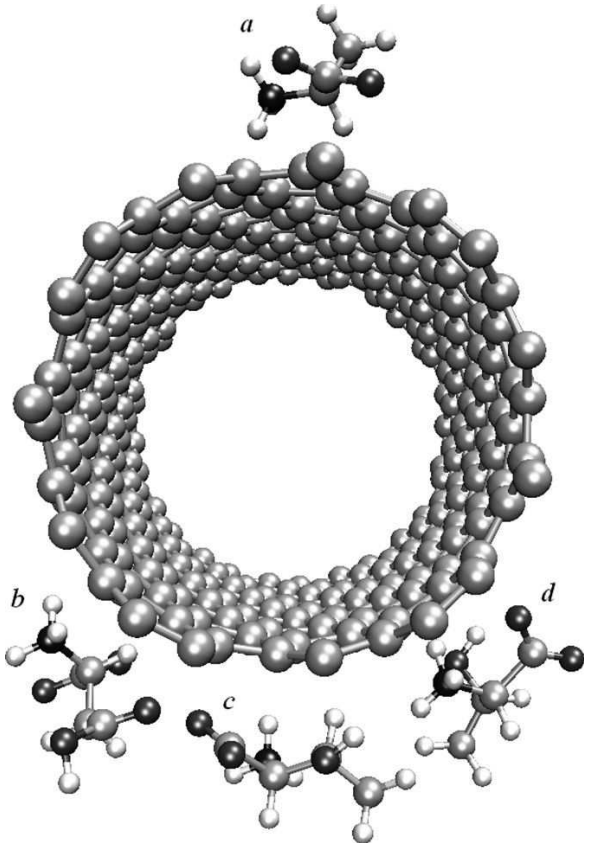


Fig. 1. Equilibrium geometry of the L enantiomer of alanine (a), aspartic acid (b), $2S,3S$ threonine (c) and $2S,3R$ threonine adsorbed on a (4,11) SWNT with diameter $d = 10.68$ Å and chiral angle $\alpha = 14°92'$. Black, gray dark, gray light and small white circles correspond to nitrogen, oxygen, carbon and hydrogen atoms, respectively.

acid species. The V_{DR} part in Eq. (2) is dominant in W, contributing from 90% to 70% of the total energy for alanine (Ala) and aspartic acid (Asp), respectively. By contrast, Δf depends on the polarization contribution, only, through the values of $\overleftrightarrow{\chi}$ and $\overleftrightarrow{\chi}_0$.

Before studying the chiral discrimination between enantiomers, let us analyze the adsorption energy W and frequency Δf responses of amino acids. Although relatively close from each other in terms of chemical structure, the three amino acids can be well differentiated. Fig. 2a displays the behavior of W and Δf for Ala and Asp *vs.* the tube diameter. The set of computed data for W are contained in the gray light areas with settling boundaries varying as d^{-1}. The energy decreases when the tube diameter increases and it would reach its minimum for the graphene sheet ($d \to \infty$). The values of these energies are well separated for both species. The computed frequency shifts Δf, which are clearly distinguishable for the two amino acids are well fitted by d^{-1} curves, in agreement with the fact that the resonance frequency depends on the inverse of the tube volume through the polarization. The best detection in terms of Δf is obtained for the (4, 11) SWNT with a diameter consistent with the size of amino acids ($d = 10.68$ Å) and a chiral angle equal to 14°92′. The sensitivity decreases significantly, when d increases and α shifts from its maximum value equal to 15°. Similar conclusions are reached

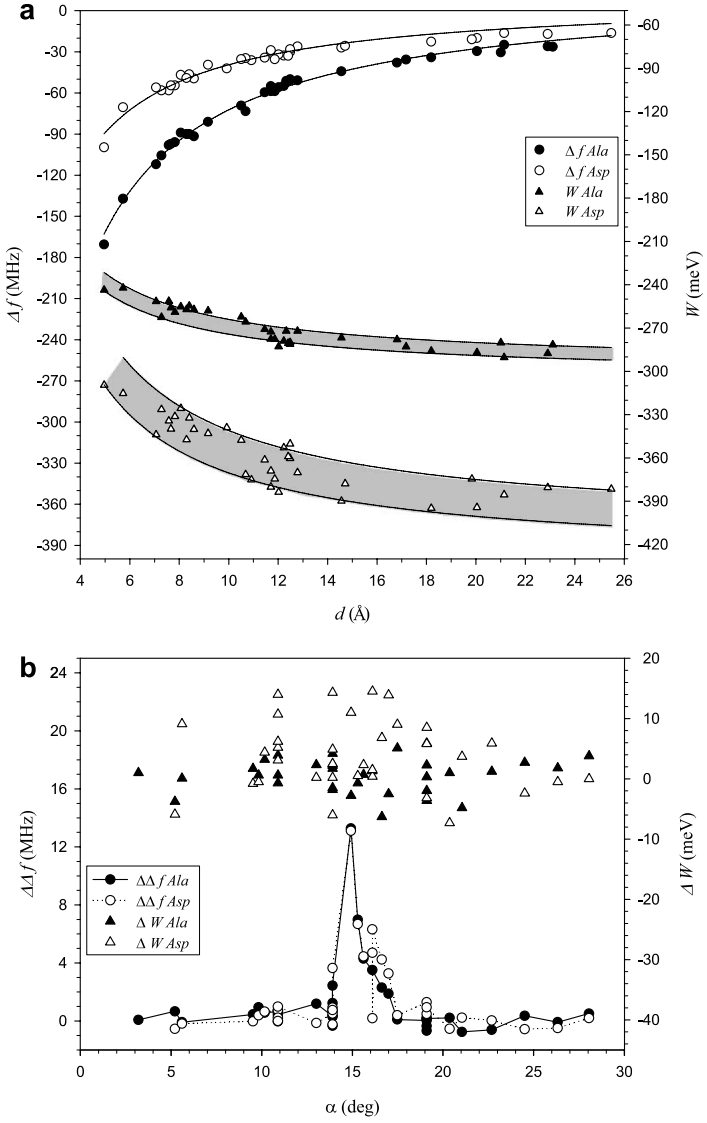


Fig. 2. (a) Frequency shift Δf (circles) and adsorption energies (triangles) for Alanine (dark) and Aspartic acid (empty) *vs.* the tube diameter d. (b) Differential frequency shift $\Delta\Delta f$ (circles) and discrimination energy ΔW (triangles) for Alanine (dark) and Aspartic acid (empty) *vs.* the tube chirality angle α. d and α are related to (n,m) by the relations $d = 0.458\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}$ and $\alpha = \tan^{-1}(\frac{\sqrt{3}n}{n+2m})$. The values of n (and m) are not given in the figures.

with the two diastereoisomers of threonine (Thr) (Fig. 3a) with larger frequency shifts Δf and weaker binding energies W for Thr $(2S,3S)$ than for Thr $(2S,3R)$.

Chiral discrimination between enantiomers is shown in Fig. 2b for Ala and Asp and in Fig. 3b for the diastereoisomers of Thr, as a function of the chiral angle of the SWNT's. The energy discrimination ΔW appears to be small, 2% and 9% of the binding energy for Ala and Asp, respectively, and 6% and 10% of the Thr diastereoisomers. In contrast, the differential frequency shift $\Delta\Delta f$ exhibits clearly a peak for α close to 15° with positive values ranging from 14 MHz, for Ala and Asp, and 10 MHz for Thr $2S,3S$ and Thr $2S,3R$. A positive value for $\Delta\Delta f$ means that (L,D) couples are favored with respect to the (L,L) or (D,D) ones. The largest differential shifts are obtained for (4,11), (3,8), (5,13), (4,12) and (4,10) tubes with diameters $d = 10.7$, 7.8, 12.8,11.4 and 9.9 Å and chiral angles $\alpha = 14.92$, 15.30, 15.61, 13.90 and 16.10°, respectively, for each species. The maximum shift corresponds to the (4,11) SWNT whitch appears to be the best sensor of chirality for such amino acids.

It may be noted that all the calculations are based on a semi-empirical description of interaction energy and of linear dielectric susceptibility of the system. *Ab initio* approaches could be used to refine the interaction and polarization model, but they should be very time consum-

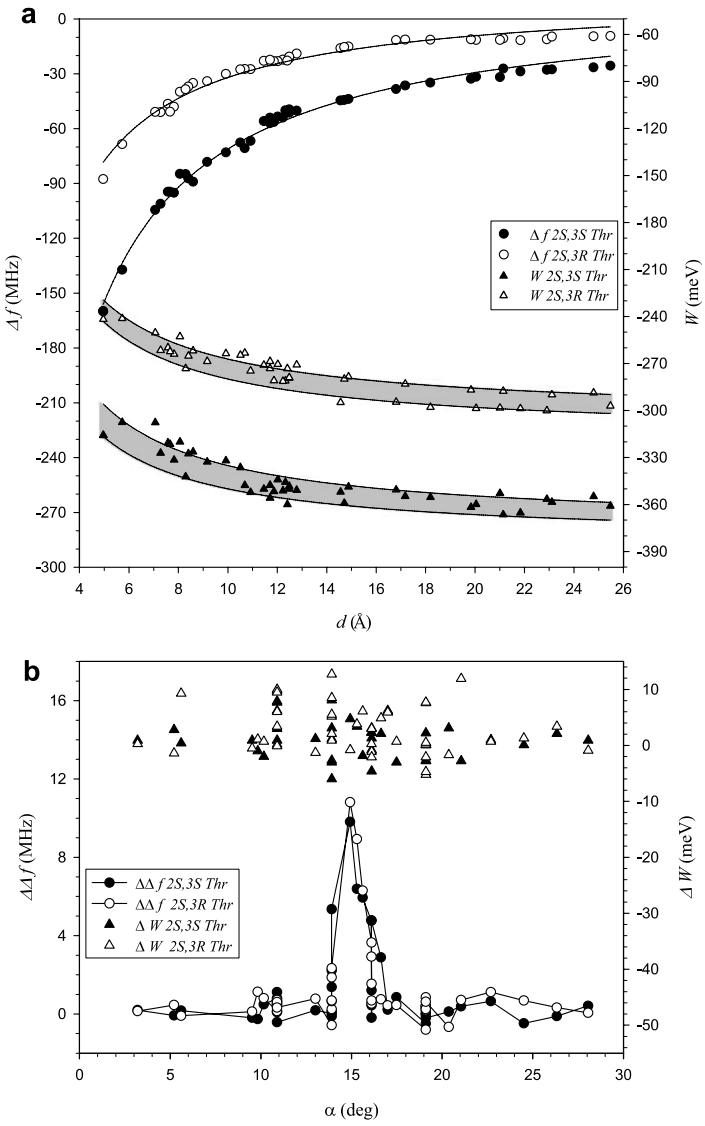


Fig. 3. (a) Frequency shift Δf (circles) and adsorption energies (triangles) for $2S,3S$ (dark) and $2S,3R$ (empty) diastereoisomers of threonine *vs.* the tube diameter d. (b) Differential frequency shift $\Delta\Delta f$ (circles) and discrimination energy ΔW (triangles) for $2S,3S$ (dark) and $2S,3R$ (empty) diastereoisomers of threonine *vs.* the tube chirality angle α. Same remarks as Fig. 2 caption.

Table 2
Absolute resonance frequency of various amino acids calculated from Eq. (3) on the *D* enantiomer of (4,11) SWNT

	Enantiomer	*f* (MHz)
Ala	*L*	3823
	D	3809
Asp	*L*	3861
	D	3848
(2*S*,3*S*) Thr	*L*	3824
	D	3814
(2*S*,3*R*) Thr	*L*	3867
	D	3857

The resonance frequency f_0 for the bare tube is taken to be equal to the frequency 3889 MHz measured in Ref. [10] for a SWNT bundle.

ing regarding the number of atoms to consider in a self-consistent treatment. Such semi-empirical methods using distributed moment approximation have shown their pertinency in many applications [19]. Moreover, the present approach was used to describe the interactions between simple achiral molecules (CO, NH_3, hexane, bromopropane ...) to prove that carbon nanotubes can detect gas traces [20]. The excellent agreement between the results and the measurements clearly demonstrated that such an empirical treatment of the linear polarization was sufficient to explain the experiments, and that the numerical margins of the method were much less than the experimental detection limit ($\leqslant$1 MHz) of the calculated frequency shifts.

From these results, we demonstrate that chirality of small biomolecules can be discriminated using SWNT's in resonator configuration with size and chiral angle consistently tailored to the size of the probed molecules. For the amino acid molecules discussed in this letter, the absolute resonance frequencies calculated with the (4,11) SWNT sensor show (Table 2) that the three amino acid species and their enantiomers and diastereoisomers can be recognized. We are nevertheless aware that, in real conditions, solvent effect and temperature should influence the results. Preliminary results issued from molecular dynamics simulations show that, when an amino acid and a SWNT are embedded in water to simulate the physiological medium, water molecules tend to avoid the interfacial zone between the hydrophilic molecule A and the hydrophobic NT, without significantly perturbing the amino acid adsorption on the tube. In contrast, temperature could partially erase chirality recognition by averaging over the positions and the orientations of the molecule. This would require to increase the discriminating power of the tubes, for instance, by coating them with strongly chiral molecules such as α helices. Such calculations are in progress.

References

[1] E.L. Izake, J. Pharma. Sci. 96 (2007) 1659.
[2] R. McKendry, M.E. Theoclitou, T. Rayment, C. Abell, Nature (London) 391 (1998) 566.
[3] R.B. Rankin, D.S. Sholl, J. Chem. Phys. 124 (2006) 074703.
[4] C.A. Orme et al., Nature (London) 411 (2001) 775.
[5] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Science 287 (2000) 622.
[6] E.S. Snow, F.K. Perkins, Nano Lett. 5 (2005) 2414.
[7] R.J. Chen et al., PNAS 100 (2003) 4984.
[8] C. Stail, A.T. Johnson Jr., M. Chen, A. Gelperin, Nano Lett. 5 (2005) 1774.
[9] K. Besteman, J.O. Lee, F.G.M. Wiertz, H.A. Heering, C. Dekker, Nano Lett. 3 (2003) 727.
[10] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A.M. Rao, A. Pham, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2280.
[11] R. Langlet, M. Arab, F. Picaud, M. Devel, C. Girardet, J. Chem. Phys. 121 (2004) 9655.
[12] M. Zheng et al., Science 302 (2003) 1545.
[13] V. Krstic, S. Roth, M. Burghard, K. Kern, G.L.J.A. Rikken, J. Chem. Phys. 117 (2002) 11315.
[14] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Robert, R.E. Smalley, R.B. Weisman, Science 298 (2002) 5602.
[15] F. Picaud, R. Langlet, C. Girardet, J. Chem. Phys. 125 (2006) 164708.
[16] L. Vega, J. Breton, C. Girardet, L. Galatry, J. Chem. Phys. 84 (1986) 5171.
[17] V.M. Anisimov, G. Lamoureux, I.V. Vorobyov, N. Huang, B. Roux, A.D. MacKerell, J. Chem. Theory Comput. 1 (2005) 153.
[18] D. Vardanega, F. Picaud, C. Girardet, Surf. Sci. (2007), doi:10.1016/j.susc.2007.04.020.
[19] A.J. Stone, The Theory of Intermolecular Forces, Oxford University Press, 1996.
[20] F. Picaud et al., J. Appl. Phys. 97 (2005) 114316.

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **127**, 194702 (2007)

Chiral response of single walled carbon nanotube based sensors to adsorption of amino acids: A theoretical model

D. Vardanega, F. Picaud, and C. Girardet[a)]
Laboratoire de Physique Moléculaire, UMR CNRS 6624, Faculté des Sciences, La Bouloie, Université de Franche-Comté, F25030 Besançon Cedex, France

(Received 21 June 2007; accepted 21 September 2007; published online 15 November 2007)

Calculations of the interaction energy and dielectric responses of chiral single walled carbon nanotubes to the presence of amino acid enantiomers are carried out. A theoretical study is developed to show that the frequency shifts of selected nanotubes conveniently tailored to the size of the probed molecules and used in a resonator configuration can selectively detect different species of amino acids and the left- and right-handed enantiomers of these species. Criteria for an optimization of the adsorption energy and frequency response on the size and chiral angle of the nanotubes are given. It is found that a very small set of carbon tubes obeys these conditions. © *2007 American Institute of Physics*. [DOI: 10.1063/1.2798756]

I. INTRODUCTION

In the last decade, the progress in the detection of molecules by nanostructures has been exceptional.[1] In particular, it has been shown that carbon nanotube (CNT) devices are ideal sensors via the modification of their conductance and capacitance properties by adsorption of very small amounts of molecules.[2–9] Selectivity of CNT has been improved by coating them with polymers[10] and biological entities such as DNA (Ref. 11) and enzyme[12] to detect protein binding, gas odor, *p*H, and enzymatic activity. Since they are structurally chiral, nanotubes and especially single walled carbon nanotubes (SWNTs) are in principle able to sense the chirality of admolecules. However, an accurate response of such sensors to molecule chirality rests on an accurate sorting of the nature (metal or semiconductor), the diameter, and the chirality of SWNTs.

Enrichment and separation of metallic and semiconducting nanotubes have been conducted by drawing on the differences in their electronic properties. Electrical[13,14] current differentiation, dispersion in solvents[15,16] and surfactants,[17] and functionalization by reagents[18] have been widely used to select metals against semiconductors. Chiral nanotweezers[19] have been demonstrated to be efficient in separating right- and left-handed nanotubes. Separations based on nanotube size have also been carried out using chromatography[20–24] coupled to various additional detection methods. Combination of fluorimetric measurements and resonance Raman data has been shown to provide information[25] on the distribution of both tube diameters and chiral angles. Very recently, specific DNA wrapping of SWNT enantiomers has been conducted to determine the tube chirality using induced circular dichroism.[26] The analysis of the radial distribution functions of different SWNTs issued from neutron powder diffraction[27] has also led to the characterization of the structures of CNTs (zigzag or armchair) and it is believed to be a potentially powerful method to study chiralities induced by different techniques of nanotube production.

Despite all these studies, a simultaneous detection of tube diameter and chiral angle is not yet experimentally available and at present, one of the main challenges in CNT science is to produce SWNTs with only one diameter and one chirality in a selective way.

When such an objective is reached, very accurate sensors using such selected NT species in a resonator configuration[28] should be available to uniquely detect the enantiomers of biomolecules. The aim of the present paper is to demonstrate that the dielectric response of chiral nanotubes is sufficiently modified by the adsorption of chiral amino acids to discriminate first the nature of the amino acid (species and diastereoisomers) and then the *l* (left-handed) and *d* (right-handed) enantiomers through the resonator frequency shifts they produce. We will see that these shifts depend on the tube characteristics (length, diameter, and chiral angle) and, of course, on the dielectric properties of the probed amino acid. We will then give the ideal conditions required for an optimum detection of these species, which will be useful for the coming experiments. We note that a general outline of the method has already been presented in Ref. 29. Here, we give a detailed derivation of the relevant equations required to determine the interaction energy and frequency response of the system formed by the amino acid and the tube.

The paper is organized as follows. In Sec. II, we present the theoretical basis leading to the calculation of the adsorption energy and the permittivity constant of the system. Section II also contains information on the dielectric properties of the NT and amino acids, which are used to determine their mutual polarization in the presence of an external electric field. The results on the chiral discrimination of various amino acids by a large set of SWNTs are presented in Sec. III. The "best sensor" is then used to discriminate the adsorption of *dd*, *ll*, and *ld* couples of enantiomers belonging to the

[a)]Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: claude.girardet@univ-fcomte.fr

 © 2007 American Institute of Physics

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

same amino acid or to two different amino acids. In Sec. IV, we summarize the results and discuss the improvements of the model.

II. THE MODEL

A. The SWNT characteristics

According to the Hamada nomenclature, the (n,m) carbon nanotubes are intrinsically chiral[30,31] when the integers n and m are different, and n or $m \neq 0$. Their diameter D is defined as

$$D = \frac{d_{CC}\sqrt{3}}{\pi}\sqrt{(n^2+m^2+nm)}, \tag{1}$$

where d_{CC} is the carbon-carbon nearest neighbor distance ($d_{CC}=1.44$ Å), and their chiral angle is given by

$$\gamma = \tan^{-1}\left[\frac{\sqrt{3}n}{(n+2m)}\right]. \tag{2}$$

The values $\gamma=0$ and $\gamma=\pi/6$ correspond to zigzag $(n,0)$ and armchair (n,n) structures of nonchiral nanotubes, while values of γ ranging between 0 and $\pi/6$ lead to chiral NTs ($n \neq m \neq 0$). Symmetry operations for general chiral CNTs can be found in Ref. 32.

The carbon nanotube is formed by a helical arrangement of N_T carbon atoms. The dielectric properties of the ith carbon atom are described by the anisotropic static polarizability tensor $\overleftrightarrow{\alpha}(i)$. The values of the components of this tensor parallel and perpendicular to any hexagonal plane defined by six neighboring carbon atoms at the tube surface are issued from previous calculations.[33] These values are $\alpha_{\parallel}=2.47$ Å^3 and $\alpha_{\perp}=0.87$ Å^3. Used in a resonator configuration, the carbon atoms in the tube are mutually polarized when they experience the probe, constant, electric field $\mathbf{E}_0$. The linear response of the tube to this field defines the tube polarization $\mathbf{P}=\epsilon_0\overleftrightarrow{\chi}_T\mathbf{E}_0$, where ϵ_0 is the vacuum permittivity and $\overleftrightarrow{\chi}_T$ the linear dielectric susceptibility. This latter quantity can be expressed in terms of the tensors $\overleftrightarrow{\alpha}(i)$ as

$$\overleftrightarrow{\chi}_T = \frac{1}{\epsilon_0 \pi DeL}\sum_{i,i'} \overleftrightarrow{\alpha}(i)\cdot\overleftrightarrow{G}_{ii'}, \tag{3}$$

where πDeL is the NT volume, with $e=3.4$ Å the thickness and L the length of the tube. $\overleftrightarrow{G}$ is the Green propagator connecting the ith and i' th carbon atoms, which is defined[33] from the renormalized second gradient tensor $\overleftrightarrow{T}_{ii'}$ as the inverse of the $(3N_T\times 3N_T)$ tensor $(\overleftrightarrow{1}-\overleftrightarrow{T}\cdot\overleftrightarrow{\alpha})$. This propagator accounts for the mutual polarizations of the carbon atoms in the NT due to the dipoles induced by the probe electric field. The relative permittivity constant $\epsilon_r^T(n,m)$ of the (n,m) tube is then obtained by averaging the susceptibility tensor over the three space absolute directions $(\mathbf{X},\mathbf{Y},\mathbf{Z})$ to account for the orientation of the tube with respect to the external electric field $\mathbf{E}_0$. This gives

$$\epsilon_r^T(n,m) = 1 + \frac{\mathrm{Tr}[\overleftrightarrow{\chi}_T]}{3}, \tag{4}$$

where Tr means the space average.

We finally obtain the resonance frequency f^T of the (n,m) SWNT resonator alone, which is related to ϵ_r^T as[34]

$$f^T = B(\epsilon_r^T(n,m))^{-1/2}, \tag{5}$$

where B is a parameter which depends on the resonator geometry, but not on its dielectric properties.

It may be noted that in Eq. (3) and later in Eq. (9), the linear susceptibilities of the bare tube and the molecule +tube system are expressed per volume unit of the tube. This implies the use of the parameter e defining the thickness of the carbon layer, which can be subject to discussion. Within such an approach, the NT is described as a mesoscopic solid with a volume which contains the part filled by carbon atoms as will be the graphene sheet (an asymptotic limit of a NT with infinite D). It means that the macroscopic law defining the permittivity of a bulk solid is assumed to remain valid for the NT. This assumption seems to work for the detection of small gas molecules since it gives an excellent agreement between the calculated and measured frequency shifts due to adsorption of gas traces.[34] In fact, it may be noted that, in our calculations, the volume plays a minor role since the relevant quantity depends on the ratio of the capacitances of the nanotube with and without adspecies. Another reliable approach could be the use of an effective medium theory[35] to define a local dielectric tensor at every point in the NT which would prevent the use of the parameter e. However, the conclusions would not be qualitatively changed and the results themselves should not be very different.

B. The amino acid characteristics

Four amino acids [alanine ($C_3H_7NO_2$), aspartic ($C_4H_7NO_4$), and glutamic ($C_5H_9NO_4$) acids and the two diastereoisomers of threonine ($C_4H_9NO_2$)] have been considered as probed chiral molecules. They are assumed to be protonated and not in their zwitterion form to partially mimic the presence of a solvent.

The positions of the N_A atoms in the four amino acids have been calculated in the molecular frame $(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$ by using GAUSSIAN 03[36,37] at the Hartree-Fock 6-31G(d) level of theory to optimize the geometry of the molecule. This starting geometry has been obtained by considering that each amino acid is embedded in water, consistently with the protonation hypothesis. It may be nevertheless noted that first principles calculations of gas phase conformations of some amino acids have been carried out,[38] showing, in particular, for alanine that several configurations with very similar energy values could occur. In our case we have retained the most stable "in-water" configuration given by *ab initio* calculations. The origin of the molecular frame is taken on the asymmetric carbon C^{α} which is common to the four amino acids. The $\mathbf{z}$ axis is directed along the $C^{\alpha}N$ bond and the $\mathbf{x}$ axis is such that the C bond of the CO_2 group is contained in the $(\mathbf{x},\mathbf{z})$ plane.

The dipole moments in the amino acids are distributed on each group g. There are four groups ($g=1,\ldots,4$) for alanine: NH_3, CO_2, H^{α}, and CH_3, respectively; six groups ($g=1,\ldots,6$) for aspartic acid: NH_3, CO_2, H^{α}, H_1, H_2, and CO_2H (H_1 and H_2 correspond to the CH_1 and the CH_2

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

TABLE I. Dipole moment components for the various groups in the amino acids expressed in the molecular frame.

Amino acids	Groups	μ_z (D)	μ_y (D)	μ_z (D)
l alanine	NH_3	0.000	0.000	1.124
	CO_2	0.855	0.000	−0.312
	H^α	−0.178	0.338	0.117
	CH_3	−0.202	0.317	0.135
l aspartic acid	NH_3	0.000	0.000	1.124
	CO_2	1.497	1.106	0.398
	H^α	−0.179	−0.334	−0.128
	H_1	0.161	0.338	0.140
	H_2	0.042	0.001	−0.398
	COOH	−0.979	1.008	3.448
l (2*S*,3*S*) threonine	NH_3	0.000	0.000	1.124
	CO_2	−0.745	0.000	−1.751
	H^α	−0.189	−0.332	0.195
	H	0.169	0.338	−0.132
	OH	1.104	−0.075	−1.500
	CH_3	0.383	0.027	0.152
l (2*S*,3*R*) threonine	NH_3	0.000	0.000	1.124
	CO_2	−0.745	0.000	−1.751
	H^α	−0.104	−0.028	−0.385
	H	0.169	0.338	−0.132
	OH	−0.555	−1.650	−0.666
	CH_3	0.383	−0.027	0.152
l glutamic acid	NH_3	0.000	0.000	1.124
	CO_2	1.497	1.106	0.398
	H^α	−0.179	−0.334	−0.128
	H_1	0.161	0.338	0.140
	H_2	0.042	0.001	−0.398
	H_3	−0.055	0.043	0.394
	H_4	−0.159	−0.350	−0.112
	COOH	−1.269	2.812	2.071

bonds) and threonine: NH_3, CO_2, H^α, H, OH, and CH_3; and eight groups for glutamic acid: NH_3, CO_2, H^α, H_1, H_2, H_3, H_4, and CO_2H. Note that, among these molecules, only the threonine exists in two diastereoisomeric forms (2*S*,3*S*) and (2*S*,3*R*) depending on the spatial configuration of the C–H and C–OH bonds with respect to the $C^\alpha C$ bond. The values of the dipole moments given in Refs. 39 and 40 for each binary bond $a-b$ have been used to determine the dipole $\boldsymbol{\mu}(g)$ tied to each group in the frame $(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$ (Table I). The origin of these dipoles is chosen to be the barycenter of the negative charges in each group.

The polarizability tensors for each group have been calculated in a similar way. The components of the polarizability tensor for each atom-atom bond $a-b$ given in Ref. 41 have been used to determine the polarizability tensor $\overleftrightarrow{\alpha}(g)$ of the gth group in the molecular frame $(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$ (Table II) (see supplementary information for full details).

C. Interaction between the tube and the amino acid

The interaction energy between the (n,m) SWNT and the amino acid is the sum of a dispersion-repulsion contribution described by pairwise Lennard-Jones potentials, and of electrostatic and induction contributions due to the mutual polarization of the SWNT and amino acid and to their interaction with the external field $\mathbf{E}_0$. It is expressed as

$$W(n,m) = \sum_i \sum_j \left(-\frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{C_{12}^{ij}}{r_{ij}^{12}} \right) - \sum_g \boldsymbol{\mu}(g) \cdot \mathbf{E}(g) - \frac{1}{2} \sum_k \overleftrightarrow{\alpha}(k) \mathbf{E}(k) \mathbf{E}(k), \tag{6}$$

where $i=1,\ldots,N_T$ labels any carbon atom of the tube and $j=1,\ldots,N_A$ an atom of the amino acid. g defines a group in the amino acid and $k=(i,g)$ refers to any carbon of the tube or group of the molecule. $\mathbf{E}(k)$ is the local electric field experienced by any atom of the system given by

$$\mathbf{E}(k) = \sum_{k'} \overleftrightarrow{\Gamma}_{kk'} \left(\mathbf{E}_0 + \sum_{g'} \overleftrightarrow{T}_{kg'} \cdot \boldsymbol{\mu}(g') \right). \tag{7}$$

The Green propagator $\overleftrightarrow{\Gamma}$ is defined as the inverse of the $[3(N_T+N_A)\times 3(N_T+N_A)]$ tensor $(\overleftrightarrow{1}-\overleftrightarrow{T}\cdot\overleftrightarrow{\alpha})$, not to be confused with $\overleftrightarrow{G}$ in Eq. (3). Indeed $\overleftrightarrow{\Gamma}$ accounts for the mutual polarization, due to the probe field $\mathbf{E}_0$ and the dipolar molecule field, of the carbon atoms for $k=i$ and $k'=i'$, of the molecule groups for $k=g$ and $k'=g'$, and of the two species for $k=i,g$ and $k'=g',i'$. $\mathbf{E}(g)$ is obtained from Eq. (7) by replacing index k by g. The values of $\boldsymbol{\mu}$ and $\overleftrightarrow{\alpha}$ written in the molecular frame for the amino acids are given in Tables I and II. They are then expressed in the absolute frame $(\mathbf{X},\mathbf{Y},\mathbf{Z})$ using the three conventional Euler angles ϕ, θ, and χ. $\overleftrightarrow{T}$ is the second gradient tensor extended to the total system, i.e., including the interaction between the tube and the amino acid. The Lennard-Jones coefficients C_6 and C_{12} are given in Table III for each atomic pair.

D. The polarization of the system

Let us define $\overleftrightarrow{\chi}_{AT}$ as the linear dielectric susceptibility tensor of the "amino acid+SWNT" system. The polarization is written as

$$\mathbf{P}_{AT} = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}_{AT} \mathbf{E}_0. \tag{8}$$

In analogy with Eq. (3) obtained for the bare tube, the susceptibility of the system is expressed as

$$\overleftrightarrow{\chi}_{AT} = \frac{1}{\epsilon_0 \pi D e L} \sum_{k,k'} \overleftrightarrow{\alpha}(k) \cdot \overleftrightarrow{\Gamma}_{kk'}, \tag{9}$$

where $k=(i,g)$. Note that $\overleftrightarrow{\chi}_{AT}$ contains an additional term due to the influence of $\boldsymbol{\mu}(g)$, which does not depend on the probe electric field. This term will be disregarded in the following. The relative permittivity constant for the (n,m) SWNT with adsorbed amino acid is finally obtained as

$$\epsilon_r^{AT}(n,m) = 1 + \frac{\mathrm{Tr}(\overleftrightarrow{\chi}_{AT})}{3} \tag{10}$$

and the resonance frequency of this system is related to ϵ_r^{AT} as

$$f^{AT} = B(\epsilon_r^{AT}(n,m))^{-1/2}. \tag{11}$$

B is the same as in Eq. (5).

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

TABLE II. Polarizability tensor components for the various groups in the amino acids expressed in the molecular frame.

Amino acids	Groups	α_{xx} (Å^3)	α_{yy} (Å^3)	α_{zz} (Å^3)	$\alpha_{xy}=\alpha_{yx}$ (Å^3)	$\alpha_{xz}=\alpha_{zx}$ (Å^3)	$\alpha_{zy}=\alpha_{yz}$ (Å^3)
l alanine	NH_3	2.85	2.85	4.72	0.00	0.00	0.00
	CO_2	3.99	1.91	3.48	0.19	−0.22	0.52
	H^α	2.36	3.20	2.21	0.59	0.21	0.39
	CH_3	8.43	8.55	8.40	−0.13	0.06	−0.07
l aspartic acid	NH_3	2.85	2.85	4.72	0.00	0.00	0.00
	CO_2	4.18	5.51	5.34	0.00	0.49	0.00
	H^α	2.40	3.19	2.24	0.60	0.23	0.43
	H_1	2.34	3.22	2.28	0.54	0.22	0.47
	H_2	2.10	2.08	3.65	0.00	−0.16	0.00
	COOH	4.84	3.49	3.64	0.25	−0.29	1.11
l (2*S*,3*S*) threonine	NH_3	2.85	2.85	4.72	0.00	0.00	0.00
	CO_2	4.15	1.73	5.36	0.00	−0.46	0.00
	H^α	2.20	1.69	2.46	0.36	−0.21	−0.64
	H	2.36	3.21	2.25	0.57	−0.22	−0.44
	OH	1.75	1.69	2.63	0.02	0.25	0.06
	CH_3	8.53	8.44	8.44	0.01	0.01	0.00
l (2*S*,3*R*) threonine	NH_3	2.85	2.85	4.72	0.00	0.00	0.00
	CO_2	4.15	1.73	5.36	0.00	−0.46	0.00
	H^α	5.16	1.97	4.11	0.91	0.38	−0.10
	H	2.36	3.21	2.25	0.57	−0.22	−0.44
	OH	1.76	2.37	1.94	0.23	−0.14	−0.42
	CH_3	8.53	8.44	8.44	0.01	0.01	0.00
l glutamic acid	NH_3	2.85	2.85	4.72	0.00	0.00	0.00
	CO_2	4.18	5.51	5.34	0.00	0.49	0.00
	H^α	2.40	3.19	2.24	0.60	0.23	0.43
	H_1	2.34	3.22	2.28	0.54	0.22	0.47
	H_2	2.10	2.08	3.65	0.00	−0.16	0.00
	H_3	2.11	2.10	3.62	−0.02	−0.22	0.17
	H_4	2.33	3.30	2.20	0.55	0.18	0.39
	COOH	3.12	4.69	4.17	−0.51	1.00	0.17

At this stage, we can determine all the quantities required to discriminate the enantiomers of the amino acids.

E. Observables

We define first the arithmetic average $\bar{W}=(W_{ld}+W_{dd})/2 \equiv (W_{dl}+W_{ll})/2 \equiv (W_{dl}+W_{dd})/2 \equiv (W_{ld}+W_{ll})/2$ of the interaction energy between the *l* and *d* enantiomers of the amino acids (first index) and the *l* and *d* geometries of the (n,m) SWNT (second index). This energy corresponds at 0 K to the adsorption energy of the amino acid on the tube and gives us information on the magnitude of the binding. Its first derivatives with respect to the position and orientation of the molecule give the geometry of the amino acid on the tube through the rule $\nabla W_{ld}=0$, $\nabla W_{dd}=0$, $\nabla W_{dl}=0,\ldots$.

TABLE III. Lennard-Jones coefficients between carbon atom *i* of the tube and any atom *j* of the amino acid, used in the Lennard-Jones potential [Eq. (6)].

i–*j*	C_6^{ij} (10^3 meV Å^6)	C_{12}^{ij} (10^5 meV Å^{12})
C–H	6.25	4.65
C–N	17.43	28.89
C–C	15.44	28.39
C–O	14.08	16.00

The chiral energy discrimination between *l* and *d* enantiomers is obtained as the difference $\Delta W=W_{ld}-W_{dd} \equiv W_{dl}-W_{ll} \equiv W_{dl}-W_{dd} \equiv W_{ld}-W_{ll}$ after minimization of the respective energies W_{ld}, W_{dd}, $W_{dl},\ldots$.

The relative shift of the resonance frequency $\overline{\Delta f}/f^T=(f_{ld}^{AT}-f_{dd}^{AT})/(2f_d^T)-1 \equiv (f_{dl}^{AT}-f_{ll}^{AT})/(2f_l^T)-1 \equiv \cdots$ determines the sensitivity of (n,m) SWNT to the adsorption of an amino acid. This shift is a measurement of the dielectric influence of the amino acid on the (n,m) tube and it should in principle allow us to separate the amino acids, including their diastereoisomers, through the dielectric response of the resonator.

The fourth observable, the relative frequency shift $\Delta\Delta f/f_{l,d}^T=(f_{ld}^{AT}-f_{dd}^{AT})/f_d^T \equiv (f_{dl}^{AT}-f_{ll}^{AT})/f_l^T \equiv \cdots$ is a direct measurement of the chirality of an amino acid experienced by a chiral (n,m) SWNT since it should allow us to discriminate the two enantiomers *l* and *d* of a given amino acid using *l* or *d* tubes.

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

III. RESULTS

A. General

The theoretical model has been applied to the four amino acids, with their optimized conformations described in Sec. II B, adsorbed on (n,m) chiral SWNTs which have been selected according to the following criteria regarding the tube size and chiral angle. As shown from Eq. (6), the interaction energy between every enantiomer (d or l) of the amino acids and d or l chiral (n,m) tube depends on the amino acid configuration (the number and spatial arrangement of atoms through the dispersion-repulsion contribution) and on its dielectric characteristics (values of the polarizabilities of each group). $\bar{W}$ will in principle reach its minimum value (maximum binding of the amino acid on the tube) when D and L will tend to infinity, i.e., for an infinite, planar (achiral) graphite sheet (the graphene). On the contrary, $\vec{\chi}_{AT}$ [Eq. (9)] is inversely proportional to L and D, thus requiring relatively small values for these quantities to maximize the response of the resonator. There is therefore a competition concerning the choice of the tube size between the energy and frequency response. In fact, due to the fast convergence of the interaction potentials with the distance between the molecule and the tube, and to save computational time, we have limited the length of every tube to $L \leqslant 26$ Å. This value allows us to prevent the influence of the tube sides since the mean length of the amino acids ranges between 4 Å (alanine) and 8 Å (glutamic acid). Based on the same arguments, we have considered tube diameters D ranging between 5 and 26 Å. These reasonably small values for D and L are moreover consistent with an optimized response of the linear susceptibility of the AT system.

In contrast, no general rule can *a priori* be given concerning the choice of the chiral angle for the tube. Indeed, the chirality of the amino acid and the tube is totally masked in the interaction energy and the susceptibility. Therefore detailed calculations have to be performed to analyze their behavior with γ.

The interaction energy $W(n,m)$ for d or l tube and d or l enantiomer of the various amino acids has been minimized using the usual conjugate gradient technique. The optimized amino acid conformation was assumed to be unchanged during the minimization process. To test the accuracy of the minimization, we have, for each (A,T) pair, verified that the couples (W_{dl},W_{ld}) and (W_{dd},W_{ll}) give the same equilibrium configuration. In order to prevent side effects due to the finite length of the NT, we have explored locations for the amino acid center (C^{α}) close to the middle of the tube along the **Z** axis.

We have found that the $C^{\alpha}C$ axis of the CO_2 group which is common to the four amino acids lies flat on the tube surface. For the clearly preferential orientation of the amino acid, the projection of this axis on the surface was found to be parallel to the curve describing the helicity of the tube surface which joins the centers of consecutive hexagons [Fig. 1(f)]. For the more compact amino acids (alanine and threonine) the symmetry axis of the NH_3 group is parallel to the surface of the tube and the CH_3 one points outside, while for the longer species (aspartic and glutamic acids) NH_3 is perpendicular to the surface and the CO_2H group is directed toward the tube axis. These geometries, which are nearly the same for the two enantiomers, can be understood as the results of the minimum stacking configuration. Note that the two diastereoisomers $(2S,3S)$ and $(2S,3R)$ are differentiated by the orientations of the two groups OH and CH which are tangent to the tube surface for the first species and point outside for the second species.

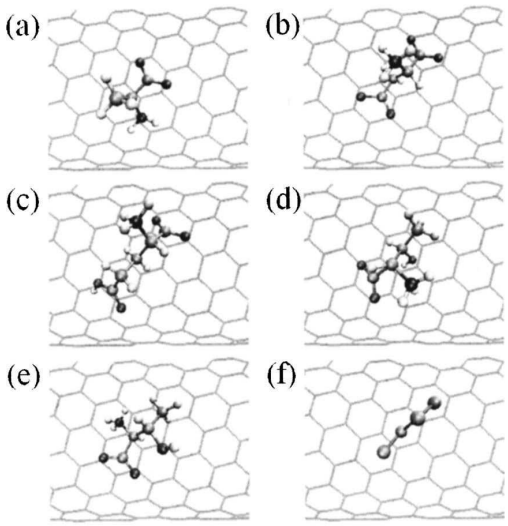


FIG. 1. Equilibrium geometry of the l enantiomer of (a) alanine, (b) aspartic acid, (c) glutamic acid, (d) $(2S,3S)$ threonine, and (e) $(2S,3R)$ threonine on the l (4,11) SWNT from left to right. Black, gray dark, light gray, and small white circles correspond to nitrogen, oxygen, carbon, and hydrogen atoms, respectively. (f) Projection of the $C-C^{\alpha}-C-C$ axis defining the orientation of the aspartic acid along the helicity curve. The other amino acids obey the same orientation.

The equilibrium distances X_e for the four amino acids taken as the distances of the asymmetric carbon C^{α} position to the tube surface range between 3.5 Å for the smallest amino acid (alanine) and 4 Å for the largest one (glutamic acid), and they are slightly different for the (l,d) and (d,d) pairs, and so on. Figures 1(a)–1(e) show the geometry of the l enantiomer of the four amino acids adsorbed on a (4,11) tube. It may be seen that the stable position of the C^{α} carbon atom is generally shifted from the center of a NT hexagon to reach its equilibrium energy.

B. Detection of a single enantiomer

Figure 2 displays the behavior of $\bar{W}$ as a function of the tube diameter D and chiral angle γ for a large set of (n,m) SWNTs, three amino acids (alanine, aspartic acid, and glutamic acid), and Fig. 3 corresponds to the two diastereoisomers of threonine. $\bar{W}$ decreases appreciably with D^{-1} while its behavior with γ appears more erratic. The curves drawn for the eyes, which correspond to a set of values with approximately the same chirality, $\gamma = 13.9°$, 16.1°, and 19.1°, display such a behavior with D^{-1}. Although this behavior cannot be analytically explained due to the complexity of the potential including dispersion-repulsion and induction terms, it can be discussed in a simpler case. Indeed, we can remark

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

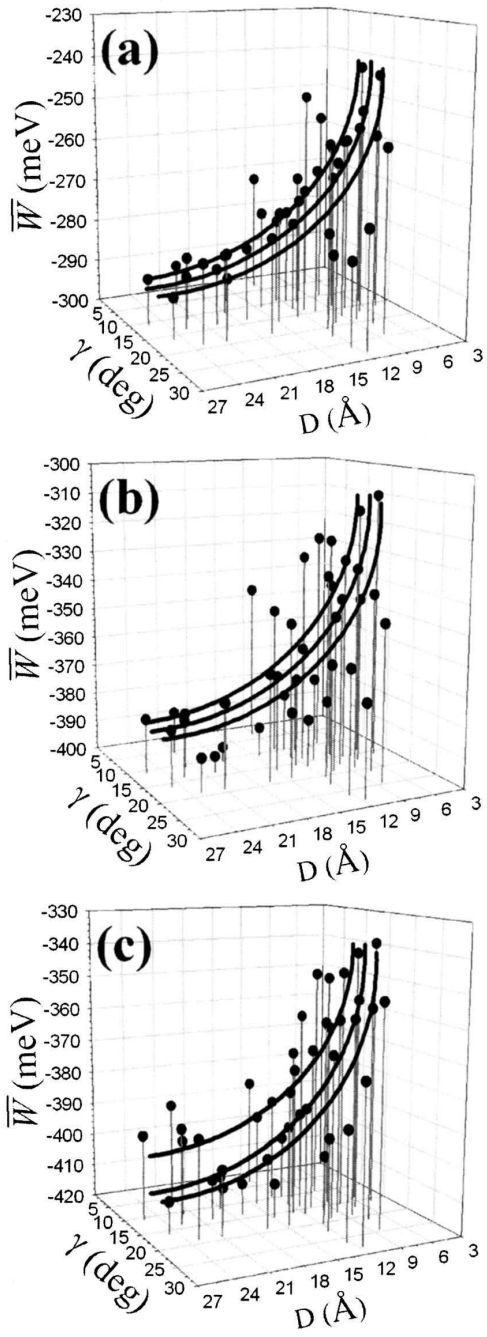


FIG. 2. Mean adsorption energy $\bar{W}$ as a function of the tube diameter D and chiral angle γ for (a) alanine, (b) aspartic acid, and (c) glutamic acid. The curves represent the average behavior of $\bar{W}$ vs D for γ around 13.9°, 16.1°, and 19.1°.

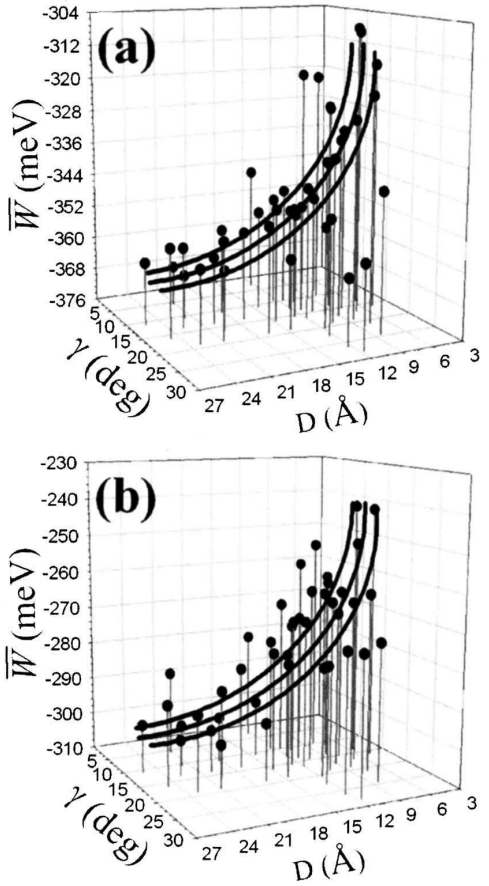


FIG. 3. Mean adsorption energy $\bar{W}$ as a function of the tube diameter D and chiral angle γ for the diastereoisomer (a) $(2S,3S)$ and (b) $(2S,3R)$ of threonine. The curves represent average behavior of $\bar{W}$ vs D for γ around 13.9°, 16.1°, and 19.1°.

that the main contribution to the interaction between the NT and the amino acid at equilibrium configuration is the attractive part of the Lennard-Jones potential. Therefore, we can calculate the dependence on D of a model system formed by an infinitely long cylinder and a point molecule interacting via the van der Waals term only. With this approach detailed in the Appendix, we can approximately interpret the D^{-1} behavior of $\bar{W}$ for NT diameter values smaller than 25 Å. The values of $\bar{W}$ are different for the four species, varying from −290 to −240 meV for alanine, −300 to −240 meV for $(2S,3R)$ threonine, −370 to −310 meV for $(2S,3S)$ threonine, −390 to −310 meV for aspartic acids, and −410 to −340 meV for glutamic acid, when D decreases from 26 to 5 Å. Note the nearly vanishing slope of this curve when D increases, indicating good convergence of the interaction energy. For similar values of D, the standard deviation of these curves due to changes of γ is less than 20 meV.

Although the adsorption energy of each amino acid on (n,m) SWNTs appears relatively large, the chiral energy discrimination ΔW remains very small (not shown). There is no general rule to interpret the behavior of ΔW with D and γ. This energy varies from −10 to 10 meV according to the system considered. This quantity represents around 2% of the mean adsorption energy. It is generally negative, indicating that the l,d system is more stable than the l,l or $\underline{d},d$ one.

The relative shift of the resonance frequency $\overline{\Delta f/f^T}$ is drawn in Figs. 4 and 5 as a function of D and γ. We see the expected behavior of this frequency with D^{-1}, with a shift that increases as D decreases. In contrast, the variations of

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

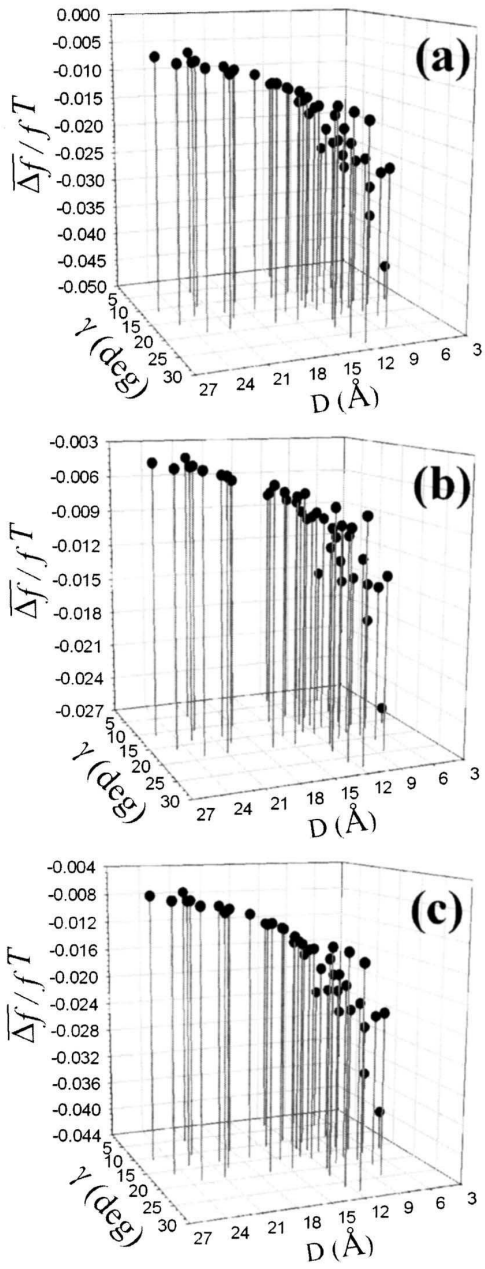


FIG. 4. Relative shift of the resonance frequency $\overline{\Delta f}/f^T$ as a function of the tube diameter D and chiral angle γ for (a) alanine, (b) aspartic acid, and (c) glutamic acid.

this shift with γ remain smaller. The values of $\overline{\Delta f}/f^T$ appear to be different for the three amino acids (Fig. 4) and for the two diastereoisomers of threonine (Fig. 5), indicating that the SWNT is able to detect selectively the adsorption of a specific molecule through both the polarizability of the amino acid and its adsorption energy on the tube. The response is maximum when the tube diameter has the smallest value consistent with the size of the amino acid.

The differential relative shift of the resonance frequency $\Delta\Delta f/f^T$ displayed in Figs. 6 and 7 is the quantity which is

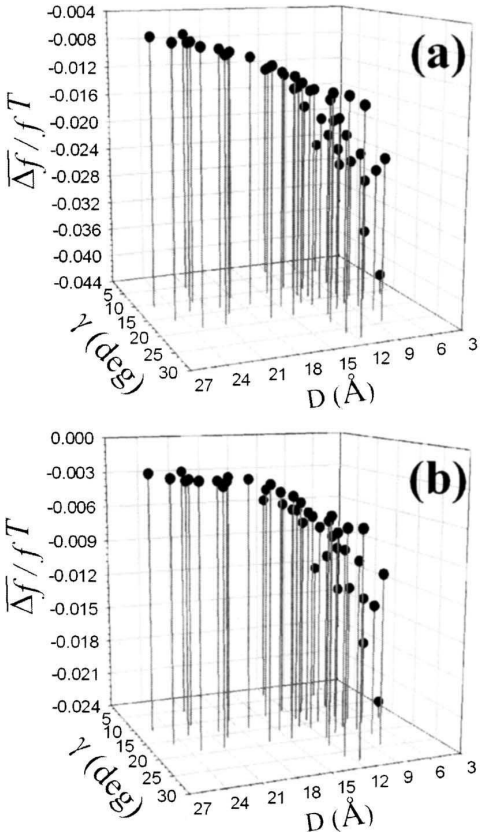


FIG. 5. Relative shift of the resonance frequency $\overline{\Delta f}/f^T$ as a function of the tube diameter D and chiral angle γ for (a) $(2S,3S)$ and (b) $(2S,3R)$ threonine.

dominant to separate the enantiomeric species. We see that $\Delta\Delta f/f^T$ depends strongly on the tube diameter D and chiral angle γ. This latter angle must be close to 15° and the tube diameter must range between 5 and 12 Å to observe a significant response. These conditions are relatively drastic for the use of SWNTs as chiral sensors, since they are fulfilled by a small number of carbon tubes. Note that this differential shift depends also on the amino acid dielectric properties through the polarizability tensor. Figure 6 shows that the shift is positive for every amino acid, which corresponds to a better response for the l (respectively, d) enantiomer on an l (respectively, d) tube. This result is also valid for the diastereoisomers of threonine (Fig. 7).

To go beyond for the selection of ideal SWNT sensor, the differential frequency shift is able to give much drastic conditions on the values of the diameter and chiral angle of the tube. Only a very small set of SWNTs obeys the conditions $D \leqslant 12$ Å and $\gamma \approx 15° \pm 1°$. They are presented in Table IV, with their characteristics (D and γ). The corresponding energies $\bar{W}$ and ΔW and the frequency shifts $\overline{\Delta f}$ and $\Delta\Delta f$ determined by assuming a resonance frequency for the bare SWNT equal to 3889 MHz used in Ref. 28 are given for each species. In Table IV, we see that the (4,11) SWNT is always the best sensor for the four amino acids with chiral discrimination shifts around or more than 10 MHz. The sec-

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

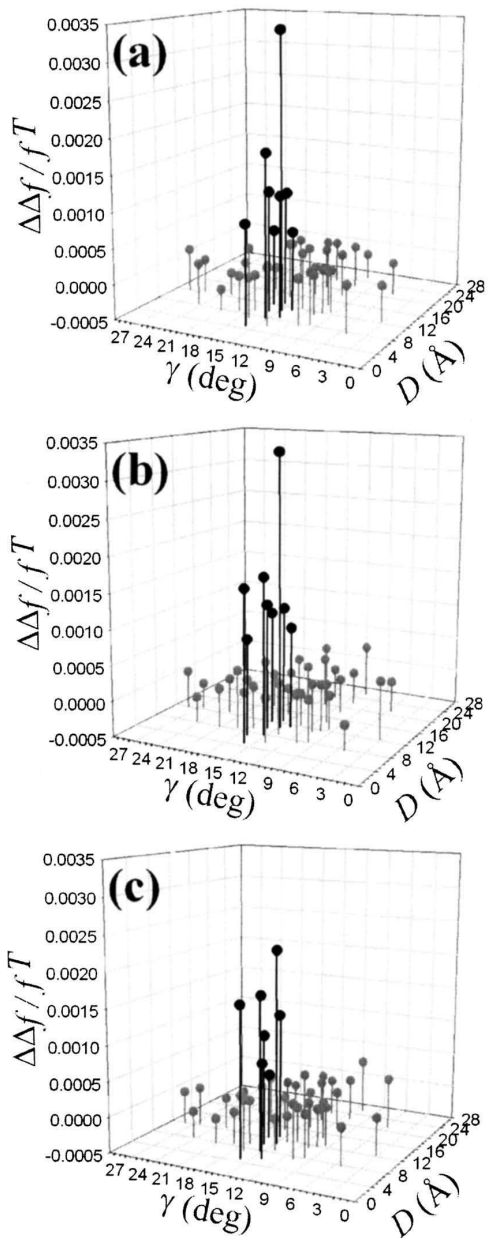


FIG. 6. Relative shift of the resonance frequency $\Delta\Delta f/f^T$ as a function of the tube diameter D and chiral angle γ for (a) alanine, (b) aspartic acid, and (c) glutamic acid. Black circles correspond to the best SWNT sensors (see Table IV).

ond ideal SWNT is the (3,8) tube with a discrimination shift ranging between 6 and 9 MHz. The (4,10) and (5,13) also have a significant discrimination power, while this power decreases appreciably for the other tubes.

It may be noted that the present calculations of $\bar{W}$, ΔW, Δf, and $\Delta\Delta f$ correspond to the adsorption of a single amino acid molecule on a tube with length equal to $\approx$26 Å. Increasing the coverage would increase the differential energy and frequency responses. Indeed, for the (4,11) SWNT considered here ($D \approx 11$ Å, $L \approx 26$ Å), the adsorption area is typically 9×10^2 Å^2 while the effective area of any amino acid can be estimated around 30 Å^2. Neglecting steric effects, we could in principle adsorb up to 30 molecules on the tube. This would appear totally unrealistic since (i) side effects and (ii) mutual interactions between the amino acids should drastically modify the adsorption geometry and thus the SWNT response. However, we can expect (more reasonable) smaller coverages which obey the previous conditions (the two items) to demonstrate that selectivity can be reached.

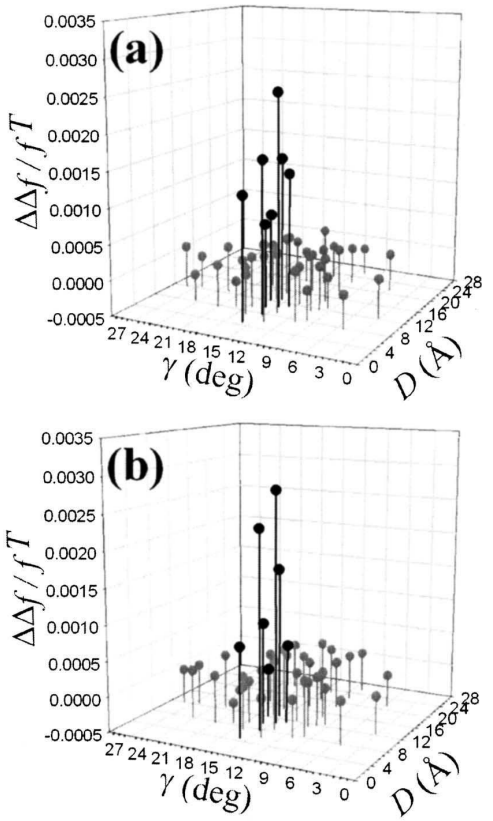


FIG. 7. Relative shift of the resonance frequency $\Delta\Delta f/f^T$ as a function of the tube diameter D and chiral angle γ for (a) (2S,3S) and (b) (2S,3R) threonine. Black circles correspond to the best SWNT sensors (see Table IV).

C. Detection of two (and four) enantiomers of the same or different amino acids

In order to prove that selectivity can be obtained using SWNT resonator, we have determined the adsorption energy W (not given) and frequency shift Δf of various couples of enantiomers belonging to the same amino acid or to two different amino acids. We have chosen the (4,11) SWNT tube which has been shown to give the largest frequency response to adsorption of alanine and aspartic acid. Results are presented in Table V.

Couples (l,l), (l,d), and (d,d) of alanine enantiomers have been adsorbed on the d tube in their respective equilibrium sites. The respective locations of these sites have been chosen in order to minimize both the mutual interactions between the admolecules and the side effects. We see that the

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

TABLE IV. Chiral energies and frequency responses of the best SWNT sensors. See the text for the definition of the various quantities.

Amino acids	(n,m)	D (Å)	γ (deg)	$\bar{W}$ (meV)	ΔW (meV)	$\overline{\Delta f}$ (MHz)	$\Delta\Delta f$ (MHz)
l alanine	(4,11)	10.68	14.9	−265.8	−2.8	−73.3	13.3
	(3,8)	7.82	15.3	−258.9	−0.7	−95.9	7.0
	(4,10)	9.92	16.1	−259.2	3.4	−80.2	4.7
	(5,13)	12.78	15.6	−272.0	0.7	−50.8	4.3
	(2,5)	4.96	16.1	−243.6	1.3	−170.6	3.5
	(4,12)	11.45	13.9	−270.8	2.4	−59.5	2.4
	(5,12)	12.01	16.6	−282.8	−6.3	−55.8	2.3
	(2,6)	5.72	13.9	−242.1	1.7	−137.1	1.2
l aspartic acid	(4,11)	10.68	14.9	−371.5	11.0	−34.6	13.1
	(3,8)	7.82	15.3	−331.2	0.5	−54.5	6.7
	(4,10)	9.92	16.1	−335.7	−5.7	−40.3	5.0
	(5,13)	12.78	15.6	−370.1	2.3	−26.0	4.4
	(2,5)	4.96	16.1	−309.5	1.5	−99.6	6.3
	(4,12)	11.45	13.9	−361.3	0.2	−34.2	3.6
	(5,12)	12.01	16.6	−383.7	6.8	−31.9	4.2
	(2,6)	5.72	13.9	−315.2	14.3	−70.4	0.5
l (2*S*,3*S*) threonine	(4,11)	10.68	14.9	−347.7	4.7	−70.7	9.8
	(3,8)	7.82	15.3	−331.6	3.4	−95.1	6.4
	(4,10)	9.92	16.1	−338.5	1.7	−71.2	2.7
	(5,13)	12.78	15.6	−350.8	−1.8	−50.2	6.0
	(2,5)	4.96	16.1	−315.8	2.3	−159.9	4.8
	(4,12)	11.45	13.9	−350.0	−2.7	−55.9	5.4
	(5,12)	12.01	16.6	−344.1	2.1	−53.4	2.9
	(2,6)	5.72	13.9	−307.5	−3.0	−137.2	2.2
l (2*S*,3*R*) threonine	(4,11)	10.68	14.9	−263.3	−0.8	−27.4	10.8
	(3,8)	7.82	15.3	−264.0	3.8	−48.0	8.9
	(4,10)	9.92	16.1	−263.6	−1.1	−30.0	3.7
	(5,13)	12.78	15.6	−270.8	6.1	−18.9	6.3
	(2,5)	4.96	16.1	−241.7	0.3	−87.6	2.9
	(4,12)	11.45	13.9	−270.9	8.5	−22.9	2.3
	(5,12)	12.01	16.6	−270.5	4.9	−23.1	0.8
	(2,6)	5.72	13.9	−241.3	5.2	−68.5	0.3
l glutamic acid	(4,11)	10.68	14.9	−370.6	0.6	−67.7	8.7
	(3,8)	7.82	15.3	−347.5	−3.3	−91.3	6.5
	(4,10)	9.92	16.1	−361.8	−3.1	−70.4	4.1
	(5,13)	12.78	15.6	−375.7	3.8	−53.3	5.0
	(2,5)	4.96	16.1	−338.8	2.8	−149.9	6.3
	(4,12)	11.45	13.9	−390.7	5.0	−57.7	−0.4
	(5,12)	12.01	16.6	−387.1	−0.5	−55.4	1.7
	(2,6)	5.72	13.9	−342.2	2.4	−130.0	3.2

three couples can be discriminated through their frequency response. It can be noted that the value of the frequency depends on the relative position of the two molecules in the couple since their influence on the tube polarization is different, especially when these molecules are located in positions (1) and (2) as shown in Fig. 8(a). The values of Δf in Table V correspond to an average over these positions. We see that the shifts are always smaller than the simple sum of the shifts determined independently for each *l* or *d* enantiomer due to the mutual influence of the two molecules on the tube. The same calculations carried out on aspartic acid show similar results with, however, smaller shifts.

Then, enantiomers of a couple of two different amino acids (alanine and aspartic acid) have been adsorbed on the tube by obeying the same conditions as previously. Selectivity regarding these adsorbed couples can be reached, as shown in the frequency response, with the same remarks done on the couples of alanine enantiomers. However, it may be noted that the magnitudes of the frequency shift for these two couples are rather different. This is not the case for other couples such as alanine and (2*S*,3*S*) threonine, alanine and glutamic acid, etc. (see Table V), for which the differences between the resonance frequencies of the two species are in the same order as the values of the differential shift between the two enantiomers of the same species. For this situation, selective detection can only be reached using additional information on the adsorbed species. Indeed, the adsorption

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

TABLE V. Frequency shifts of the *d* (4,11) SWNT resonator due to adsorption of enantiomers.

Ala	Asp	Δf (MHz)
ll		−126
ld		−140
dd		−145
	ll	−70
	ld	−74
	dd	−80
llll		−238
llld		−243
ldld		−245
lldd		−249
dddl		−253
dddd		−257
l	*l*	−98
l	*d*	−104
d	*l*	−106
d	*d*	−112

energy $\bar{W}$ is very different for these latter couples (Table V), and it could be used to discriminate the adspecies, for instance, by acting on the temperature to selectively desorb the various amino acids.

Finally, we have doubled the number of enantiomer couples to prove that the frequency response changes with the enantiomeric nature of the adsorbed species. The adsorption sites for the four enantiomers have been chosen as indicated in Fig. 8(b) and in such a way that the side effects are minimized. Here again, the results indicate that the resonator can selectively detect the six different arrangements on the tube when the resolution is better than 2 MHz. It may be noticed that the experimental resolution for a bundle of SWNTs with a mean diameter around 14 Å has been shown[28] to be less than 1 MHz for the detection of simple achiral molecules.

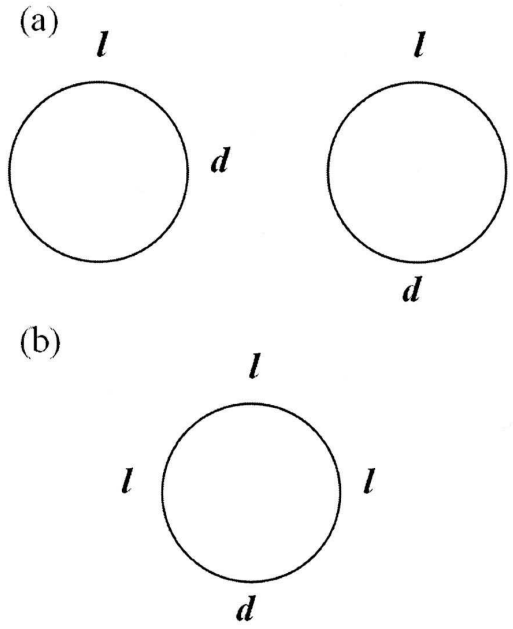


FIG. 8. Scheme of the geometry of adsorbed enantiomers. (a) For a couple of enantiomers with two possible configurations. (b) For a set of four enantiomers with a single configuration. Note that the adsorption sites are not located in the same plane perpendicular to the tube axis.

IV. CONCLUSION

The mean adsorption energy and mean relative frequency shift are two observables which can be used to separate amino acid species on chiral nanotubes. These two quantities have been shown to be very sensitive to the tube diameter and to the amino acid configuration and polarization. The length and the diameter of the SWNTs, which would correspond to ideal sensors, should be the largest possible for the energy while they should be the smallest possible for the frequency shift. To these antagonistic conditions, we have to add specific rules on the relative size of the tube and probe molecule. Indeed the use of too small tubes must be discarded to reduce the influence of side effects, while the use of too large tubes leads to vanishingly small frequency detection (and increases computational times).

The selective detection of amino acid enantiomers and diastereoisomers by chiral SWNTs used in a resonator configuration has been demonstrated to be potentially efficient when the size and chiral angle of the nanotubes are consistently tailored to the size of the probe molecules. For the simplest biological species considered here, with lengths less than 10 Å, two or three (n,m) SWNTs give a maximum response for the enantiomeric discrimination. SWNTs in gigahertz resonator configuration used as sensors of gas traces have been experimentally shown to be reliable to detect still much simpler molecules (N_2, O_2, CO, NH_3, C_3H_7Br, etc.) than the amino acids. Extension to the detection of these latter species should be straightforward, provided that CNTs with well defined size and chirality are available.

However, it may be noticed that the real conditions for which these sensors should apply are rather different from the ideal situation considered in this paper (a single NT, $T=0$ K, and no solvent). Indeed, bundles or films of NTs are generally used to fabricate sensors. The value of the adsorption energy, which is specific to a given amino acid on a single SWNT with a single adsorption site, as shown in this paper, will depend on the nature of available adsorption sites characteristic of the spatial arrangement of the NTs. Several adsorption sites will blunder the energy response of a given molecular species. Besides, the resonant frequency shift of a given tube mainly depends on the polarizability of the probed species, leading to a selectivity for a limited number of enantiomers or amino acid species. When the concentration of the adsorbed molecules will increase, the measurement of this shift alone will not be sufficient to identify the type of molecules in a mixture of amino acids. Technological developments of these sensors including other detection processes will thus be required, for instance, by adding to the NTs chemical species with specific molecular recognition, as

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

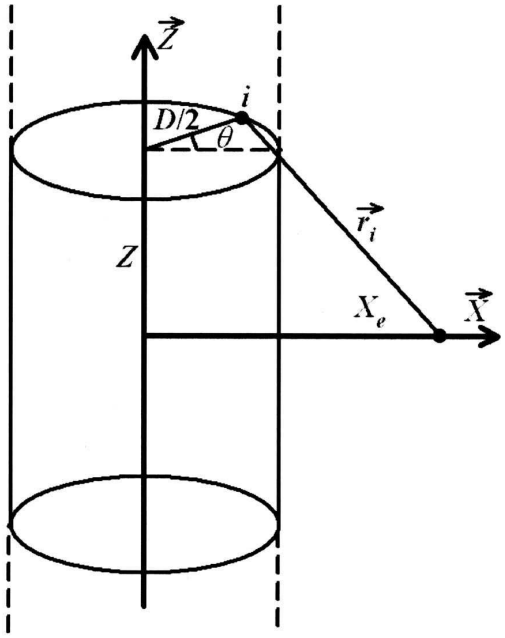


FIG. 9. Schematic representation of an infinitely long hollow nanotube in the continuum approximation. The point molecule is at a distance X_e from the tube surface.

discussed in the Introduction. The temperature could be used to selectively adsorb or desorb amino acids via the differences in their adsorption energies. Unfortunately, this temperature will tend to erase the chirality recognition of the amino acid by the tube by averaging the dielectric response of the system over the orientation of the probed molecules. Optimized enantiomeric separation therefore would require to work at low temperature or to increase the chirality of the sensor, for instance, by functionalizing it with strongly chiral objects. Finally, the presence of a solvent needed in real conditions for biological systems should also influence the results. Indeed, embedding the tube and the molecule in water will introduce modifications in the interfacial region, since pure carbon nanotubes (without defects) are known to be hydrophobic while the amino acid contains both hydrophilic and hydrophobic parts. We are performing molecular dynamics simulations to analyze the influence of water on the configuration of the molecule enantiomers adsorbed on the tube, and thus on the chiral response of the sensor.

APPENDIX: ASYMPTOTIC BEHAVIOR OF $\bar{W}$ WITH D

Let us consider the van der Waals interaction between an infinitely long hollow cylinder (diameter D) with a continuous distribution of carbon atoms and a point molecule (Fig. 9). This interaction can be expressed as a pairwise atom point molecule potential as

$$\overline{W_C} = -\sum_i \frac{B}{r_i^6}, \tag{A1}$$

where B corresponds to the usual Hamaker constant between the ith carbon atom of the NT and the point molecule. The continuous expression of this energy becomes

$$\overline{W_C} = -n_T \frac{B}{2} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D}{(Z^2+C^2)^3} dZ d\theta, \tag{A2}$$

where n_T is the number density of carbon atoms in the tube and

$$C^2 = X_e^2 + (2X_e + D)D \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right). \tag{A3}$$

The integration of Eq. (A2) gives

$$\overline{W_C} = -\frac{2}{3} \frac{n_T B D}{Xe^5} \frac{2(2+t)E(\pi/2,-t) - (1+t)F(\pi/2,-t)}{(1+t)^2}, \tag{A4}$$

where $t = D(2Xe+D)/Xe^2$ and F and E are the elliptic integrals of the first and second kinds, respectively.

The behavior with D of $\overline{W_C}$ for X_e value equal to 3.5 Å fits well to the expression $n_T B\ 10^{-3}(1-5D)/(1+0.3D)$. In our case, the values of D range between 5 and 25 Å, and the interaction energy can be reasonably approximated by $-0.17\ n_T B(1-2/D)$, thus leading to the D^{-1} behavior. Note that for larger D values, not considered here, this approximation fails and we recover for D infinite a constant value for the interaction energy between a point molecule and a graphene surface.

[1] N. Sinha, J. Ma, and J. T. W. Yeow, J. Nanosci. Nanotechnol. **6**, 573 (2006).
[2] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, Science **287**, 622 (2000).
[3] E. S. Snow and F. K. Perkins, Nano Lett. **5**, 2414 (2005).
[4] J. Novak, E. Snow, E. Houser, D. Park, J. Stepnowoski, and R. McGill, Appl. Phys. Lett. **83**, 4026 (2003).
[5] E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch, E. Itkis, S. Sunshine, and R. Haddon, J. Phys. Chem. B **108**, 19717 (2004).
[6] A. Goldoni, R. Larciprete, L. Petaccia, and S. Lizzit, J. Am. Chem. Soc. **125**, 11329 (2003).
[7] T. Someyat, J. Small, P. Kim, C. Nuckulls, and J. Yardley, Nano Lett. **3**, 877 (2003).
[8] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, and M. Meyyappan, Nano Lett. **3**, 929 (2003).
[9] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, and K. Cho, Nano Lett. **3**, 347 (2003).
[10] R. J. Chen, S. Bangsaruntip, K. A. Drouvalakis, N. W. Shi Kam, M. Shim, Y. Li, W. Kim, P. J. Utz, and H. Dai, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **100**, 4984 (2003).
[11] C. Staii, A. T. Johnson, Jr., M. Chen, and A. Gelperin, Nano Lett. **5**, 1774 (2005).
[12] K. Besteman, J. O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, and C. Dekker, Nano Lett. **3**, 727 (2003).
[13] P. G. Collins, M. S. Arnold, and P. Avouris, Science **292**, 706 (2001).
[14] R. Krupke, F. Hennrich, H. V. Löhneysen, and M. M. Kappers, Science **301**, 344 (2003).
[15] H. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. Gu, W. Wang, K. A. S. Fernando, S. Kumar, L. F. Allard, and Y. P. Sun, J. Am. Chem. Soc. **126**, 1014 (2004).
[16] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Strupp, and M. C. Hersam, Nat. Nanotechnol. **1**, 60 (2006).
[17] Y. Maeda, M. Kanda, M. Hashimoto, T. Hasegawa, S. I. Kimura, Y. Lian, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, T. Okazaki, Y. Hayamizu, K. Hata, J. Lu, and S. Nagase, J. Am. Chem. Soc. **128**, 12239 (2006).
[18] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, and R. E. Smalley, Science **301**, 1519 (2003).
[19] X. Peng, N. Komatsu, S. Bhattucharya, T. Shimawaki, S. Aonuma, T. Kimura, and A. Osuka, Nat. Nanotechnol. **2**, 361 (2007).

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

[20] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Sernke, M. Usrey, and D. J. Walls, Science **302**, 1545 (2003).
[21] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, and S. Roth, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **67**, 117 (1998).
[22] G. S. Duesberg, W. Blau, H. J. Byrne, J. Muster, M. Burghard, and S. Roth, Springer Tracts Mod. Phys. **103**, 2484 (1999).
[23] E. Farkas, M. E. Anderson, Z. Chen, and A. G. Rinzler, Chem. Phys. Lett. **363**, 111 (2002).
[24] D. A. Heller, R. M. Mayrhofer, S. Baik, Y. V. Grinkova, M. L. Usrey, and M. S. Strano, J. Am. Chem. Soc. **126**, 14567 (2004).
[25] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Robert, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, Science **298**, 5602 (2002).
[26] G. Dukovic, M. N. Balaz, P. Doak, N. D. Berova, M. Zheng, R. S. Mclean, and L. E. Brus, J. Am. Chem. Soc. **128**, 9004 (2006).
[27] P. Ojeda-May, M. Terrones, H. Terrones, D. Hoffman, T. Proffen, and A. K. Cheetham, Diamond Relat. Mater. **16**, 473 (2007).
[28] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, and A. Pham, Appl. Phys. Lett. **83**, 2280 (2003).
[29] C. Girardet, D. Vardanega, and F. Picaud, Chem. Phys. Lett. **443**, 113 (2007).
[30] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, Nature (London) **391**, 62 (1998).
[31] Z. Liu, K. Suenaga, H. Yoshida, T. Sugai, Hi. Shinohara, and S. Iijima, Phys. Rev. Lett. **95**, 187406 (2005).
[32] R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 16671 (1993).
[33] R. Langlet, M. Arab, F. Picaud, M. Devel, and C. Girardet, J. Chem. Phys. **121**, 9655 (2004).
[34] F. Picaud, R. Langlet, M. Arab, M. Devel, and C. Girardet, J. Appl. Phys. **97**, 114316 (2005).
[35] F. J. Garcia-Vidal, J. M. Pitarke, and J. B. Pendry, Phys. Rev. Lett. **78**, 4289 (1997).
[36] J. B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed. (Gaussian, Pittsburgh, PA, 1996).
[37] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomeli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, GAUSSIAN 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
[38] R. Maul, F. Ortmann, M. Preuss, K. Hannewald, and F. Bechstedt, J. Comput. Chem. **28**, 1817 (2007).
[39] L. Vega, J. Breton, C. Girardet, and L. Galatry, J. Chem. Phys. **84**, 5171 (1986).
[40] C. P. Smith, *Dielectric Behavior and Structure* (McGraw-Hill, New York, 1955).
[41] V. M. Anisimov, G. Lamoureux, I. V. Vorobyov, N. Huang, B. Roux, and A. D. MacKerell, J. Chem. Theory Comput. **1**, 153 (2005).

Downloaded 26 Jan 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

Journal of Biotechnology 144 (2009) 96–101

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Biotechnology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jbiotec

Detection of amino acids encapsulation and adsorption with dielectric carbon nanotube

D. Vardanega, F. Picaud*

Institut UTINAMB, UMR CNRS 6213, Faculté des Sciences, La Bouloie, Université de Franche-comté, F25030 Besançon Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 9 February 2009
Received in revised form 25 August 2009
Accepted 27 August 2009

Drug vector
Carbon nanotube
Biosensor
Amino acid

ABSTRACT

Calculations of the interaction energy and dielectric responses of single-walled carbon nanotubes to the presence of amino acid inside (encapsulation) or outside (adsorption) the nanotube are carried out. It is shown that the frequency shifts of selected nanotubes conveniently tailored to the size of the probed molecules and used in a resonator configuration can selectively detect the position (encapsulated or adsorbed in the tube) of different species. We demonstrate in particular that adsorption outside the nanotube is better detected than encapsulation whatever the amino acid tested. Without explicitly dealing with drug delivery, these calculations represent the first step toward the detection of amino acids encapsulation in potential drug vector.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the past thirty years, the explosive growth of nanotechnology has developed challenging innovation in pharmacology which could revolutionize the delivery of biologically active compounds. The development of effective drug delivery nanosystems that can transport and deliver a drug precisely and safety to its site of action is becoming the major challenge for pharmaceutical researchers. Since 1974, the number of nanodevices suitable for drug delivery intensively increases. They are either made of lipids or composed of polymers (Jain, 2004; Vasir and Labhasetwar, 2005). Recently, new drug delivery systems based on carbon assemblies were also suggested (Bianco et al., 2005a,b,c; Venkatesan et al., 2005). These systems are exploited for therapeutic purpose to carry the drug in the body in a controlled manner from the site of administration to the therapeutic target. Hence, a numerous physiological barriers should be passed which represent the most challenging goal in drug targeting (Vasir and Labhasetwar, 2005; Bianco et al., 2005a,b,c; Venkatesan et al., 2005; Alonso, 2004). The incorporation of the drug inside a nanodevice which can cross the biological barriers and then delivers the drug is an alternative to target the infection disease. This implies that the absorbed nanodevice should be rapidly degraded in the biological media. Carbon nanotubes have been discovered by Iijima (1991) and play a central role in many field of research due to their fantastic properties. Since a few years, a new way has been opened to understand the influence of this kind of carbon structure which could be easily absorbed due to their limited size. For example, their toxicity is not yet well elucidated (Wick et al., 2007) and the possibility to use them as ionic or molecular bioconductors presents an alternative way to understand the selectivity of ionic human channels (Nednoor et al., 2007). However very few papers deal with the ability of carbon nanotube to carry molecules or atoms onto a specific way. Chemical reactions, which result in a functionalized nanosystems with modified properties, seem to be the only way to transport a chemical compound via the nanotubes (Kostarelos et al., 2007; Campidelli et al., 2008; Stefopoulos et al., 2008). Indeed, the major technological drawback to use CNTs in biosystems is their complete insolubility in all types of solvents. To increase it, a powerful method consists to functionalize CNTs via the 1–3 dipolar cycloaddition of azomethine ylides. This reaction works efficiently and allows afterward, to link covalently through the first reacting amino group, other amino acids or bioactive peptides depending on the applications as delivery systems (Kostarelos et al., 2007; Campidelli et al., 2008; Stefopoulos et al., 2008). Here we would like to show that molecules could be detected inside the nanotubes (without chemical reactions) in order to use them latter as a drug delivery system. The main goal of this paper is only to show that we can detect the position of the active substance via simple dielectric measurements to be sure that this one has been incorporated inside the capsule or if the molecule is still upon it. Besides, the progress in the detection of molecules by nanostructures has been exceptional. In particular, it has been shown that carbon nanotube (CNT) devices are ideal sensors via the modification of their conductance and capacitance properties due to adsorption of very small amounts of molecules (Kong et al., 2000; Snow and Perkins, 2005; Novak et al., 2003; Bekyarova et al., 2004; Goldoni et al., 2003; Someya et al., 2003; Li et al., 2003; Qi et al., 2003). As a consequence, sensoring the dielectric response

* Corresponding author.
E-mail address: fabien.picaud@univ-fcomte.fr (F. Picaud).

0168-1656/$ – see front matter © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jbiotec.2009.08.016

of the nanotubes with and without the presence of the molecule could answer to the question of its local position (inside or outside the capsule). This will represent the purpose of this paper in order to insure latter the good delivery of the drug.

The paper is organized as follows. In Section 2, we present the theoretical basis leading to the calculation of the adsorption energy and the permittivity constant of the system. Section 2 contains information on the dielectric properties of the NT and the molecules, which are used to determine their mutual polarization in the presence of an external electric field. The results on the detection of the position of the molecules are then presented in Section 3 in parallel with the role of the nanotube geometry.

2. The model

2.1. The SWNT and molecule characteristics

A single-walled carbon nanotube (SWNT) is formed by a helical arrangement of N_T carbon atoms after rolling up a graphene sheet. According to the Hamada nomenclature, the (n, m) carbon nanotubes can present or not chiral structures (Odom et al., 1998; Liu et al., 2005) depending on the integers n and m. If they are different, and if n (or m) $\neq$ 0, the SWNT are chiral. Their radius R is defined as

$$R = \frac{d_{CC}\sqrt{3}}{2\pi}\sqrt{(n^2 + m^2 + nm)} \quad (1)$$

where d_{CC} is the carbon–carbon nearest neighbor distance (d_{CC} = 0.144 nm), and their chiral angle is given by

$$\gamma = \tan^{-1}\left[\frac{\sqrt{3}n}{(n+2m)}\right] \quad (2)$$

The values $\gamma = 0$ and $\gamma = \pi/6$ correspond to zig-zag $(n, 0)$ and armchair (n, n) structures of non-chiral nanotubes, while values of γ ranging between 0 and $\pi/6$ lead to chiral SWNT's ($n \neq m \neq 0$) (Jishi et al., 1993).

The dielectric properties of the ith carbon atom are described by its anisotropic static polarizability tensor $\overleftrightarrow{\alpha}(i)$. The values of the components of this tensor parallel ($\alpha_{||} = 2.47\,\text{Å}^3$) and perpendicular ($\alpha_{\perp} = 0.87\,\text{Å}^3$) to any hexagonal plane defined by six neighboring carbon atoms at the tube surface are issued from previous calculations (Langlet et al., 2004).

Used in a resonator configuration, the carbon atoms in the tube are mutually polarized when they experience the probe, constant, electric field $\vec{E}_0$. The linear response of the tube to this field defines the tube polarization $\vec{P} = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}_T \vec{E}_0$, where ϵ_0 is the vacuum permittivity and $\overleftrightarrow{\chi}_T$ the linear dielectric susceptibility which can be expressed in terms of the tensors $\overleftrightarrow{\alpha}_{(i)}$ as

$$\overleftrightarrow{\chi}_T = \frac{1}{\epsilon_0 V_T}\sum_{i,i'} \overleftrightarrow{\alpha}(i) \cdot \overleftrightarrow{G}_{ii'} \quad (3)$$

where V_T is the SWNT volume, $\overleftrightarrow{G}$ is the Green propagator connecting the ith and i' th carbon atoms as defined in Langlet et al. (2004).

The resonance frequency f_0^T of the (n, m) SWNT resonator alone is related to the inverse square root of its relative permittivity constant $\epsilon_r^T(n, m)$. Averaging the susceptibility tensor over the three space directions to account for the orientation of the tube with respect to the external electric field $\vec{E}_0$ allows us to estimate $\epsilon_r^T(n, m)$ and to write the resonance frequency as:

$$f_0^T = B\left(1 + \frac{Tr[\overleftrightarrow{\chi}_T]}{3}\right)^{-1/2} \quad (4)$$

where Tr means the space average and B is a parameter which depends on the resonator geometry, but not on its dielectric properties.

Three amino acids (alanine $C_3H_7NO_2$, aspartic $C_4H_7NO_4$ and glutamic $C_5H_9NO_4$ acids) have been considered as probed molecules. They are assumed to be protonated and not in their zwitterion form to partially mimic the presence of a solvent. Moreover, we are aware that a good description of amino acids incorporation inside nanotube should deal with real physiological conditions and that talking about drug delivery should necessitate study of proteins or peptides. Unfortunately, this cannot be envisage due to the too long computer time consuming. Only effective methods as those used in Picaud and Girardet (2007) could allow to mimic real biological systems. This work is only a first attempt to show that the incorporation of elementary protein components can be demonstrated.

The geometry of these molecules has been optimized using GAUSSIAN 03 (Foresman and Frisch, 1996; Frisch et al., 2004) at the Hartree–Fock 6-31G(d) level of theory. The electrostatic properties of these molecules are then characterized by two preponderant distributed quantities: the dipole moments and the polarizabilities. The dipole moments in the amino acids are distributed on four groups (NH_3, CO_2, H^{α} and CH_3) for alanine; six groups (NH_3, CO_2, H^{α}, H_1, H_2 and CO_2H) for aspartic acid and 8 groups (NH_3, CO_2, H^{α}, H_1, H_2, H_3, H_4 and CO_2H) for glutamic acid. The values of the dipole moments have been calculated based on previous existing bond data (Vega et al., 1986; Smith, 1955) and can be found in Vardanega et al. (2007).

The polarizability tensors for each dipolar group ($\overleftrightarrow{\alpha}(g)$) have been calculated using the components of the polarizability tensor of each atom–atom bond a–b as given in Anisimov et al. (2005). Their values are also listed in Vardanega et al. (2007).

2.2. Interaction between the tube and the amino acid

The interaction energy between the (n, m) SWNT and the amino acid is the sum of a dispersion–repulsion contribution described by pairwise Lennard–Jones potentials, and of electrostatic and induction contributions due to the mutual polarization of the SWNT and amino acid and to their interaction with the external field $\vec{E}_0$. It is expressed as

$$W(n, m) = \sum_i \sum_j \left(-\frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{C_{12}^{ij}}{r_{ij}^{12}}\right) - \sum_g \vec{\mu}(g) \cdot \vec{E}(g) - \frac{1}{2}\sum_k \overleftrightarrow{\alpha}(k)\vec{E}(k)\vec{E}(k) \quad (5)$$

where $i = 1, \ldots, N_T$ labels any carbon atom of the tube and $j = 1, \ldots, N_A$ an atom of the amino acid. g defines a group in the amino acid which presents a dipole moment $\vec{\mu}(g)$ and $k = (i, g)$ refers to any carbon of the tube or group of the molecule having a polarizability tensor $\overleftrightarrow{\alpha}(k)$. $\vec{E}(k)$ is the local electric field experienced by any atom of the system given by

$$\vec{E}(k) = \sum_{k'} \overleftrightarrow{\Gamma}_{kk'}\left(\vec{E}_0 + \sum_{g'} \overleftrightarrow{T}_{kg'} \cdot \vec{\mu}(g')\right) \quad (6)$$

$\overleftrightarrow{\Gamma}$ is defined as the Green propagator of the system formed by the $(N_T + N_A)$ atoms. It is different from $\overleftrightarrow{G}$ in Eq. (3) given for the tube alone. $\vec{E}(g)$ is obtained from Eq. (6) by replacing index k by g. $\overleftrightarrow{T}$ is the second gradient tensor extended to the total system, i.e. including the interaction between the tube and the amino acid. The Lennard-

Jones coefficients C_6 and C_{12} are given in Vardanega et al. (2007) for each atomic pair.

Using these preliminary calculations we can determine the polarization of the whole system "SWNT + amino acid" $\vec{P}_{TA}$ in terms of its linear dielectric susceptibility tensor $\overleftrightarrow{\chi}_{TA}$ as

$$\vec{P}_{TA} = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}_{TA} \vec{E}_0 \tag{7}$$

where $\overleftrightarrow{\chi}_{TA}$ is obtained in analogy with Eq. (3)

$$\overleftrightarrow{\chi}_{TA} = \frac{1}{\epsilon_0 V_T} \sum_{k,k'} \overleftrightarrow{\alpha}(k) \cdot \overleftrightarrow{\Gamma}_{kk'} \tag{8}$$

where $k = (i, g)$. Note that $\overleftrightarrow{\chi}_{TA}$ contains an additional term due to the influence of $\vec{\mu}(g)$, which does not depend on the probe electric field. This term will be disregarded in the following. As a consequence, following the same reasoning than in Section 2.1, the resonance frequency of this system can be related to $\overleftrightarrow{\chi}_{TA}$ via $\epsilon_r^{TA}(n, m)$ as

$$f^{TA} = B \left(1 + \frac{Tr\left[\overleftrightarrow{\chi}_{TA}\right]}{3} \right)^{-1/2} \tag{9}$$

B is the same as in Eq. (4).

At this stage, we can determine all the quantities required to discriminate the position of the amino acids inside (encapsulation) or outside (adsorption) the nanotube. For this, we define the energy discrimination between inside (*in*) and outside (*out*) positions as the difference $\Delta W = W_{in} - W_{out}$ after minimization of the respective energies W_{in} and W_{out}. Secondly, the resonance frequency shift $\Delta f_{in} = (f_{in}^{TA} - f_0^T)$, determines the sensitivity of (n, m) SWNT to the adsorption of an amino acid depending on its encapsulation *in* (or respectively adsorption *out*). This shift is a measurement of the dielectric influence of the amino acid on the (n, m) tube and it should in principle allow us to separate the position of the amino acids, through the dielectric response of the resonator.

3. Results and discussion

3.1. Energy calculations

The main goal of our investigation is to determine the possibility for the three amino acids to be encapsulated or adsorbed on the nanocapsule in order to prove that the porous nanotube could be viewed as a potential drug carrier system. The calculations of the adsorption energy have been conducted using a gradient conjugate procedure which allows us to reach the minimum of energy depending on the orientation and the position of the molecules. The length of the tube has been chosen constant (equal to 26 Å) but its radius has been progressively extended in order to understand the role of the confinement in the encapsulation. We can mention here that the results obtained when R varied can be integrally transposed to deduce the behavior of the sensor with its length (Langlet et al., 2004). It has been shown on point molecule that the length affects the dielectric response by decreasing the detection when length increases. To prove that and study also the role of the chirality, we will show latter the response of a sensor formed by the (4,11) nanotube with various length.

The position and the orientation of the three amino acids are shown in their minimum of energy of adsorption (left part of Fig. 1) or encapsulation (right part of Fig. 1) for the nanotube (17,0) with radius equal to 0.685 nm. This radius is the most commonly obtained in experimental growth. It should be noticed that, for each radius, all degrees of freedom of the molecules have been optimized. For alanine and aspartic acid, at the minimized site, the dipole moment tends to be aligned with the tube axis in order to favor the electrostatic interaction with the nanotube, keeping the dispersion repulsion terms reasonably low. Concerning the glutamic acid, its longer carbonyl chain allows it to adsorb in a staple conformation around the tube. This increases the role of the dispersion repulsion terms in the total potential energy since a maximum number of molecular groups faces the surface of the tube. Inside the nanotube, the orientation of the glutamic acid is inverted to follow the endohedral tube curvature. The molecular length and the tube radius play thus a crucial role in the adsorption geometry of the system. This could influence strongly the polarization effects and involve a strong variation of the resonance frequency shift.

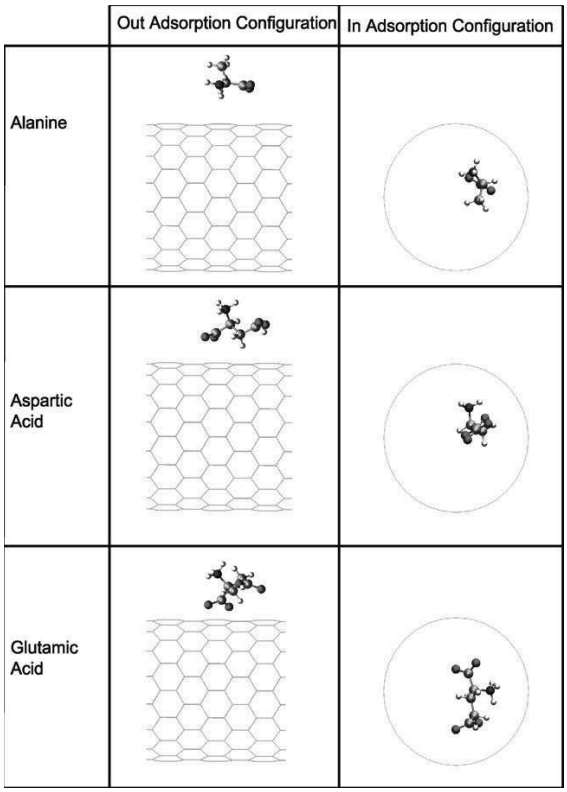


Fig. 1. Equilibrium geometry of the alanine, aspartic acid and glutamic acid adsorb on (left) and encapsulate in (right) the (17,0) SWNT from up to down. Black, gray dark, gray light and small white circles correspond to nitrogen, oxygen, carbon and hydrogen atoms, respectively.

The evolution of the endohedral or exohedral energy is depicted in Fig. 2 as a function of the tube radius for the three molecules. The main information obtained regarding these calculations is the more stable attractive place given by the endohedral site whatever the tube radius and molecule. Thus, it can be deduced from these curves that encapsulation would always be favored due to the increasing number of neighbors coming from the confinement. On the other hand, for sufficiently high diameter, the curvature of the carbon wall tends to infinity, which implies an equivalent adsorption energy site for each molecule as shown in Fig. 2 for radius larger than 3 nm. Of course, these steric effects should be manipulated with caution. Increasing the carbon skeleton of the active substance should replace this limit of 3 nm. We would just like to show here that confinement is crucial to allow a positive discrimination between encapsulation and adsorption. Besides, a calculation made on helicoidal arrangement of alanine, mimicking peptide fragment, shows that encapsulation is still favored com-

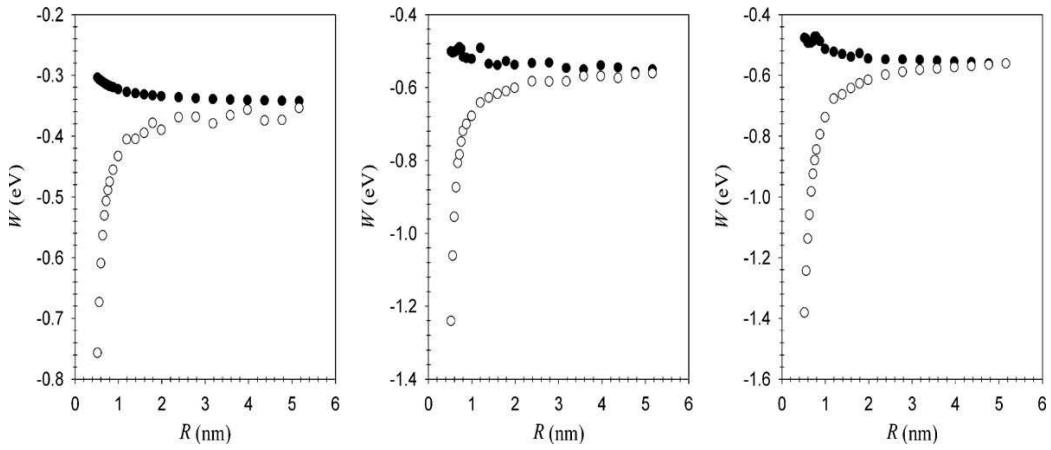


Fig. 2. Total potential energy W as a function of the tube radius R for alanine (left), aspartic acid (middle) and glutamic acid (right) and for the encapsulated (empty circles) and adsorbed (black circles) positions of the molecules.

pared to adsorption. An important attention should be paid here with the radius of the tube since the most favorable energy is obtained when tube (14,0) is used. Before and above, the encapsulation leads to an energy which dramatically decreases, showing the important role of the steric effect in our calculations. For this particular tube (i.e. tube (14,0)), a value of −3.381 eV has been obtained when the molecule is encapsulated compared to −0.721 eV when the molecule is adsorbed on the tube.

We can then conclude that, from an energetical point of view, SWNT could be used as a system that can encapsulate molecule preferentially if they are first opened and second, present a small radius which better discriminates the thermodynamical position of the molecule. This discrimination does not necessitate chemical reactions between the vector and the active molecule which could change its properties. Multiwalled carbon nanotubes which are formed by several SWNTs with different radii could not, a priori, separate in energy the position of the molecules used here since their mean diameter is larger than 20 nm while its internal one is about 5 nm, well beyond the limit of distinction discussed above. However, for larger active molecules, they can represent an alternative way to discriminate the molecular positions as far as the internal and external tube diameters deal with the dimension of the protein.

3.2. Resonance frequency shift calculations

After minimizing the position and the orientation of the molecule inside (or outside) the carbon nanotube, we have to determine, in its equilibrium position, the behavior of the resonance frequency shift obtained via the sensor in order to detect if the molecule can be carried or not inside the capsule. The results are shown in Fig. 3 which presents the sensor response as a function of the tube radius for the three molecules.

From a general point of view, the detection is higher (the frequency shift is low) when the molecules are adsorbed on the nanotube whatever the geometry of the sensor. Indeed, the dielectric response depends on the polarization effects when a probe field is applied on the system. But, when a molecule adsorbs, it polarizes the system because of its permanent dipoles. As a consequence it perturbs the local polarization due to the probe field alone and decreases the quality of the detection. Depending on the adsorption site, this polarization could affect more (this leads to a less important signal) or less (this leads to an increased shift) atoms of the sensor. The exohedral position of the molecules can only polarized one carbon side while endohedral adsorption has an influence on both nanotube walls which involves a complete polarization of the sensor before the application of the probe field. This explains the better detection of the molecules adsorbed on the carbon nanotube.

For high radius, the sensor response tends to equality since the curvature of the tube is identical right through. It should be noticed also that for small radii, the behavior of the resonant frequency shift changes from alanine to aspartic (or glutamic) acid. Indeed, from Fig. 3, we observe a small decrease in the sensor response for alanine inside the capsule while it always decreases for the two other amino acids. This can be understood by analyzing the geometrical arrangement of the molecular groups for each acid. Aspartic, respectively glutamic, acids adopt a quasi linear conformation and can arrange themselves in (or on) the tube to reduce the effect of the confinement on the energy and on the sensor detection by lining up their axes to the nanotube one. On the contrary, alanine which can be modelized by a quasi spherical arrangement of its molecular groups cannot rearrange itself in a linear profile when confinement becomes high. The total energy is thus less favorable than for the two other species and the polarization of the system is perturbed.

3.3. Discussion

The results presented in Figs. 2 and 3 summarize all the informations due to the adsorption and the detection inside (or outside) the carbon nanotubes. From these, we can extract two observables which could distinguish between the encapsulation or the adsorption of the molecules to know if the drug could be delivered safety (the capsule wall protects it) or not (the molecule adsorbs on it) to the target. In Fig. 4 we have plotted the energy differences ΔW between the encapsulated and adsorbed positions giving, if negative, the preferential site for any molecules deposited on a carbon nanotube. From these curves, we can easily conclude that any active (or not) molecule tends to encapsulate since it optimizes its potential energy. The number of neighboring carbon atoms increases inside the nanotube because of the curvature and then, favors this position. These observations have been already obtained in several studies (Babaa et al., 2003; Xie et al., 2007) where, for example, the adsorbed quantity increases rapidly in the isotherms of adsorption (Babaa et al., 2003) due to the capture of the atom inside the opened tube. Moreover, molecular dynamics simulations conducted on an ADN fragment placed around an opened nanotube and submitted to an electric field have also given the same conclusion. After 100 picoseconds, this fragment tends to penetrate inside the capsule

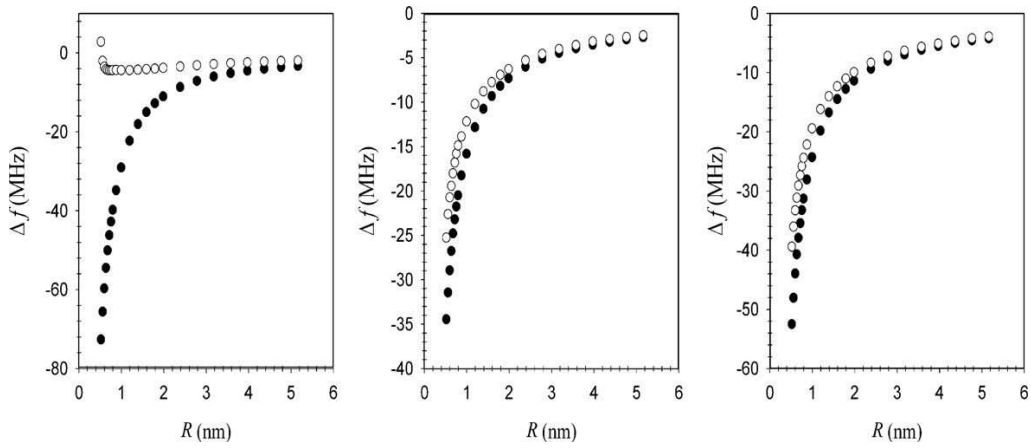


Fig. 3. Resonance frequency shift Δf as a function of the tube radius R for alanine (left), aspartic acid (middle) and glutamic acid (right) and for encapsulated (empty circles) and adsorbed (black circles) positions of the molecules.

due to a more favorable adsorption energy (Xie et al., 2007). As a consequence, we can conclude that carbon nanotube presents a real option to carry active substance on target avoiding a chemical reaction on it. However, our study is not complete since experimental tubes are always capped by hexagonal and pentagonal arrangement of carbon rings which forbid the accession to the internal sites. To open these tubes, chemical attack by liquid HF, mechanical ball milling or abrasion between two diamond disks followed by annealing at 873 K are currently used (Satishkumar et al., 1996). These methods are quite outstanding but cannot predict with precision if all the tubes have been opened or not. Another quantity should then be used in order to detect where the molecules are positioned.

Here we measure $\Delta\Delta f$ which represents the differential resonance frequency shift between the encapsulated and adsorbed sites. Of course, a perfect calibration, used as reference Δf_{out}, should be done based on the response of the closed tubes sampling (Babaa et al., 2003) in order to interpret carefully this observable. After chemical or mechanical aperture of the same sample, the measurement of Δf_{in} can be performed and $\Delta\Delta f = \Delta f_{in} - \Delta f_{out}$ is deduced from these two measurements. Fig. 5 gives the evolution of $\Delta\Delta f$ as a function of the tube radius R for the three amino acids studied in this paper. We can observe that this value is always positive for each geometrical capsule aperture with a very high value concerning the smallest molecule. As a consequence, this observable could be an excellent way to know if the active substance has been incorporated (or not) inside the capsule. Indeed, a positive value of $\Delta\Delta f$ implies the encapsulation while adsorption would cancel this observable. The role of the tube length and chirality has not been studied here explicitly. However, we have recently demonstrated that the best detection is obtained when tube and molecular lengths are compatible. From this, we can conclude that the frequency discrimination would certainly tend to 0 if tube length becomes too important compared to the molecular size. Increasing the number of active substance can go round this. For example, the calculation of $\Delta\Delta f$ for the helicoidal arrangement of alanine leads to a discrimination equal to 72.2 MHz. Moreover the influence of the tube chirality is more delicate to interpret. We have shown however that tube (4,11), presenting the maximal chiral angle, could help us to discriminate the enantiomeric adsorption on the tube. To corroborate these calculations, we have performed $\Delta\Delta f$ as a function of the tube length L for the (4,11) tube. The results presented in Fig. 6 clearly show that the encapsulation is better detected using high chiral nanotubes with low length since it varies from 63 MHz for tube (4,11) of length 25 Åto 48 MHz for non-chiral tube corresponding to the same characteristics (length and radius). However we should mention here that no experimental technique exists to extract this particular chiral angle into a tube sample. This can limit our concluding remarks.

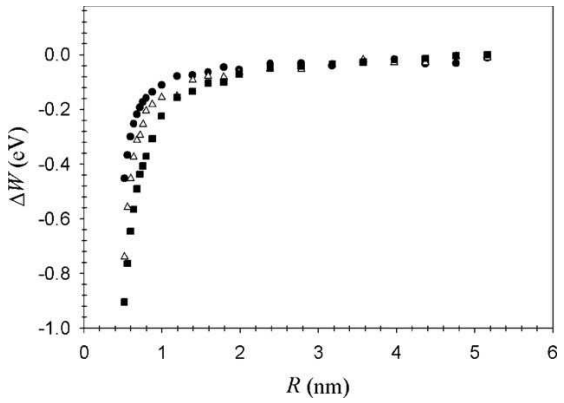


Fig. 4. Differential potential energy W as a function of the tube radius R for alanine (circle), aspartic acid (triangle) and glutamic acid (square).

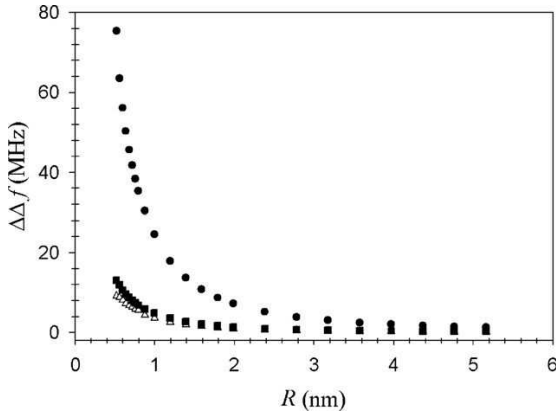


Fig. 5. Differential resonance frequency shift $\Delta\Delta f$ as a function of the tube radius R for alanine (circle), aspartic acid (triangle) and glutamic acid (square).

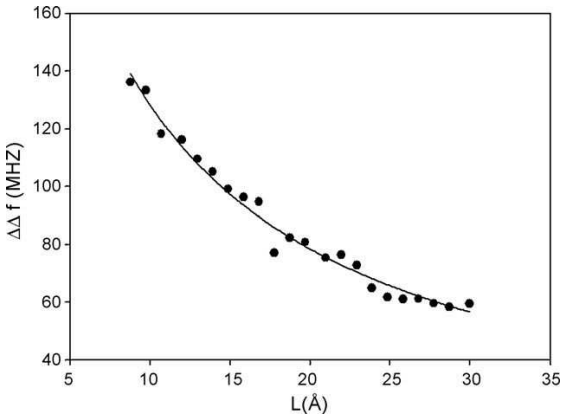


Fig. 6. Differential resonance frequency shift $\Delta\Delta f$ (MHz) as a function of the tube length L (Å) for alanine adsorbed on a chiral tube (4,11). A tendency curve has been plotted to show the dependence of $\Delta\Delta f$ with the inverse of the tube length.

This can be generalized to an assembly of tubes in a bundle despite a larger number of adsorption sites. In fact, adsorption could occur only on the external surface of the tubes or on the groove site at the junction of two adjacent tubes. On the other hand, encapsulation could only appear inside the tube or even in the interstitial site, between three adjacent tubes in the bundle. However these sites (groove and interstitial) are always present in a bundle and could thus only modify the calibration measurement Δf_{out} by a small displacement since there are not preponderant compared to the external sites. The role of the tube diameter dispersion could also modify the measurement of $\Delta\Delta f$. However, in experimental sampling, this dispersion is very low (less than 0.2 nm)and could not really influence the interpretation of this observable. Moreover the use of a bundle, i.e. a multitude of nanocapsules, could be envisaged only if an important dose of active molecule is necessary to reach the target.

4. Conclusion

We have shown in these calculations that carbon nanotube could be used as nanocapsules to deliver molecule without their chemical modification. The energy always favors the encapsulation due to an increased curvature between encapsulated and adsorbed positions of the molecules. Moreover, to insure that molecules are inside the drug vector, a comparison between the two different resonance frequency shifts has been proposed. A positive value would give the proof of the molecular encapsulation while a value of zero necessary involves adsorption, i.e. with no protection during its transfer to the target through human body. The encapsulation of the active molecule by the tube is thus assumed but its deliverance is still an opened question. A chemical functionalization of the tube (Bianco et al., 2005b,c) could be a solution to attempt and deliver the product on the good target.

References

Alonso, M.J., 2004. Biomedicine and Pharmacotherapy 58 (3), 168–172.

Anisimov, V., Lamoureux, G., Vorobyov, I., Huang, N., Roux, B., MacKerell, A., 2005. Journal of Chemical Theory and Computation 1 (1), 153–168.

Babaa, M.R., Stepanek, I., Masenelli-Varlot, K., Dupont-Pavlovsky, N., McRae, E., Bernier, P., 2003. Surface Science 531 (1), 86–92.

Bekyarova, E., Davis, M., Burch, T., Itkis, M.E., Zhao, B., Sunshine, S., Haddon, R.C., 2004. Journal of Physical Chemistry B 108 (51), 19717–19720.

Bianco, A., Hoebeke, J., Godefroy, S., Chaloin, O., Pantarotto, D., Briand, J., Muller, S., Prato, M., Partidos, C.D., 2005a. Journal of the American Chemical Society 127 (1), 58–59.

Bianco, A., Kostarelos, K., Partidos, C.D., Prato, M., 2005b. Chemical Communications (5), 571–577.

Bianco, A., Kostarelos, K., Prato, M., 2005c. Current Opinion in Chemical Biology 9 (6), 674–679.

Campidelli, S., Ballesteros, B., Filoramo, A., Di?az, D.D., De La Torre, G., Torres, T., Rahman, G.M.A., Ehli, C., Kiessling, D., Werner, F., Sgobba, V., Guldi, D.M., Cio, C., Prato, M., Bourgoin, J., 2008. Journal of the American Chemical Society 130 (34), 11503–11509.

Foresman, J.B., Frisch, A., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, second ed. Gaussian, Inc., Pittsburgh.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Cli ord, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople Jr., J.A., 2004. Gaussian 03, Revision C. 02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.

Goldoni, A., Larciprete, R., Petaccia, L., Lizzit, S., 2003. Journal of the American Chemical Society 125 (37), 11329–11333.

Iijima, S., 1991. Nature 354 (6348), 56–58.

Jain, K.K., 2004. Drug Discovery Today: Technologies 1 (2), 75–78.

Jishi, R.A., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., 1993. Physical Review B 47 (24), 16671–16674.

Kong, J., Franklin, N.R., Zhou, C., Chapline, M.G., Peng, S., Cho, K., Dai, H., 2000. Science 287 (5453), 622–625.

Kostarelos, K., Lacerda, L., Pastorin, G., Wu, W., Wieckowski, S., Luangsivilay, J., Godefroy, S., Pantarotto, D., Briand, J., Muller, S., Prato, M., Bianco, A., 2007. Nature Nanotechnology 2 (2), 108–113.

Langlet, R., Arab, M., Picaud, F., Devel, M., Girardet, C., 2004. Journal of Chemical Physics 121 (19), 9655–9665.

Li, J., Lu, Y., Ye, Q., Cinke, M., Han, J., Meyyappan, M., 2003. Nano Letters 3 (7), 929–933.

Liu, Z., Suenaga, K., Yoshida, H., Sugai, T., Shinohara, H., Iijima, S., 2005. Physical Review Letters 95 (18), 1–4.

Nednoor, P., Gavalas, V.G., Chopra, N., Hinds, B.J., Bachas, L.G., 2007. Journal of Materials Chemistry 17 (18), 1755–1757.

Novak, J.P., Snow, E.S., Houser, E.J., Park, D., Stepnowski, J.L., McGill, R.A., 2003. Applied Physics Letters 83 (19), 4026–4028.

Odom, T.W., Huang, J., Kim, P., Lieber, C.M., 1998. Nature 391 (6662), 62–64.

Picaud, F., Girardet, 2007. Surface Science 602 (11), 235–240.

Qi, P., Vermesh, O., Grecu, M., Javey, A., Wang, Q., Dai, H., Peng, S., Cho, K.J., 2003. Nano Letters 3 (3), 347–351.

Satishkumar, B.C., Govindaraj, A., Mofokeng, J., Subbanna, G.N., Rao, C.N.R., 1996. Journal of Physics B: Atomic. Molecular and Optical Physics 29 (21), 4925–4934.

Smith, C.P., 1955. Dielectric Behavior and Structure. Mc Graw-Hill, New York.

Snow, E.S., Perkins, F.K., 2005. Nano Letters 5 (12), 2414–2417.

Someya, T., Small, J., Kim, P., Nuckolls, C., Yardley, J.T., 2003. Nano Letters 3 (7), 877–881.

Stefopoulos, A.A., Chochos, C.L., Prato, M., Pistolis, G., Papagelis, K., Petraki, F., Kennou, S., Kallitsis, J.K., 2008. Chemistry—A European Journal 14 (28), 8715–8724.

Vardanega, D., Picaud, F., Girardet, C., 2007. Journal of Chemical Physics 127 (19), 194702.

Vasir, J.K., Labhasetwar, V., 2005. Technology in Cancer Research and Treatment 4 (4), 363–374.

Vega, L., Breton, J., Girardet, C., Galatry, L., 1986. The Journal of Chemical Physics 84 (9), 5171–5180.

Venkatesan, N., Yoshimitsu, J., Ito, Y., Shibata, N., Takada, K., 2005. Biomaterials 26 (34), 7154–7163.

Wick, P., Manser, P., Limbach, L.K., Dettla-Weglikowska, U., Krumeich, F., Roth, S., Stark, W.J., Bruinink, A., 2007. Toxicology Letters 168 (2), 121–131.

Xie, Y., Kong, Y., Soh, A.K., Gao, H., 2007. Journal of Chemical Physics 127 (22), 225101.

Chapitre 4

Capteur non linéaire

4.1 Introduction

Nous avons montré au chapitre précédent que la prise en compte des termes de premier ordre n'apportait pas encore une réponse satisfaisante en terme de discrimination chirale. En effet, seule une chiralité marquée du nanotube permettait d'exalter l'énantiosélectivité. Afin de répondre plus précisément à cette problématique nous allons, dans ce chapitre, compléter le modèle théorique développé précédemment en y ajoutant les contributions non linéaires de polarisation. Nous tenterons ainsi de quantifier ces termes et constater s'ils permettent de discriminer la réponse de deux énantiomères.

De plus, pour augmenter la sélectivité du capteur étudié dans le chapitre 3, celui-ci sera fonctionnalisé en y insérant des hélices polaires formées d'une succession d'atomes polarisables ou de molécules d'alanine. Le choix de placer ces hélices à l'intérieur du nanotube provient de notre volonté d'empêcher toute réaction chimique entre le capteur et la molécule à détecter puisque la réponse deviendrait alors non réversible.

Les effets non linéaires de polarisation sont alors liés au champ créé par les dipôles permanents de l'hélice et au champ externe E_0.

Nous conservons donc dans cette configuration une des propriétés les plus importantes souhaitée par les expérimentateurs (c'est-à-dire la réversibilité) mais, en revanche, nous ne permettons pas une exaltation complète des effets non linéaires. En effet, le nanotube agit comme une cage de Faraday [132, 133] sur l'hélice, et la molécule adsorbée ne ressent qu'une partie des propriétés électriques de l'hélice. La réponse et la sélectivité en sont probablement altérées.

Le chapitre sera organisé comme suit. Nous apporterons tout d'abord les détails théoriques nécessaires à l'extension du modèle aux effets non linéaires de polarisation. Puis nous discuterons ces effets dans deux cas particuliers, le cas où seuls des atomes polarisables et dipolaires forment l'hélice insérée et le cas où l'hélice devient plus proche de la réalité puisque formée à base de molécules d'alanine.

4.2 Description du système

4.2.1 Le modèle

Dans cette partie, le capteur est désormais composé d'un nanotube de carbone (quelconque) fonctionnalisé par une hélice formée d'atomes ou de molécules dipolaires et polarisables incluse dans le nanotube. La description de chacune de ces entités dans le cadre de l'approximation non linéaire de polarisation est donnée dans ce qui suit.

Les nanotubes de carbone

Comme précédemment, le nanotube de carbone simple paroi (SWNT) est supposé sans défaut. Il est défini par ses indices (n,m), sa longueur L_T, son rayon R_T et l'angle chiral θ, définis en 2.2. Les propriétés diélectriques des atomes à nouveau sont décrites par le tenseur de polarisabilité $\underline{\alpha}_T$ contenant à la base seulement deux composantes parallèles $\alpha_{C_{//}}$ et une composante perpendiculaire $\alpha_{C_\perp}$ à la surface de graphène à l'origine du nanotube (voir chapitre 2.2). De plus, afin de pouvoir tenir compte des contributions non linéaires de polarisation, nous avons calculé, en utilisant les principes de chimie quantique, le tenseur d'hyperpolarisabilité de premier ordre $\underline{\beta}_T$ *via* le logiciel Gaussian 03 [134]. Le tenseur d'hyperpolarisabilité de deuxième ordre $\underline{\gamma}_T$ est connu dans la littérature [135, 136, 137, 138]. Pour simplifier, toutes les composantes de ces tenseurs seront exprimées (tableaux 4.1 et 4.2) en fonction d'une seule constante (β_C ou γ_C) utilisée comme paramètre dans les calculs.

L'acide aminé

Le modèle non linéaire devenant particulièrement complexe, nous nous sommes uniquement focalisés dans cette partie sur les deux énantiomères (L et R) de l'alanine ($C_2H_7NO_2$). La géométrie de la molécule a été optimisée à nouveau avec GAUSSIAN03 [134] au niveau de théorie Hartree-Fock 6-31+G*. Dans cette partie l'alanine est prise sous sa forme

Composantes	Valeur	Composantes	Valeur
β_{xxx}	$-\frac{1}{8}\beta_C$	β_{xxz} β_{xzz}	$-\frac{3}{16}\beta_C$
β_{yyy}	$-\frac{1}{80}\beta_C$	β_{xyy}	$\frac{25}{4}\times 10^{-3}\beta_C$
β_{zzz}	$-\beta_C$	$\beta_{yyz}=-\beta_{xyz}$	$\frac{5}{4}\times 10^{-4}\beta_C$
β_{xxy}	$\frac{5}{4}\times 10^{-5}\beta_C$	β_{yzz}	$-\frac{15}{4}\times 10^{-4}\beta_C$

Table 4.1 – Composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité de premier ordre $\underline{\beta}_T$ en fonction de β_C.

Composantes	Valeur
$\gamma_{xxxx}=\gamma_{yyyy}=3\gamma_{xxyy}$	$\frac{5}{8}\gamma_C$
γ_{zzzz}	$\frac{5}{3}\gamma_C$
$\gamma_{xxzz}=\gamma_{yyzz}$	$\frac{5}{12}\gamma_C$

Table 4.2 – Composantes non nulles du tenseur d'hyperpolarisabilité de deuxième ordre $\underline{\gamma}_T$ en fonction de $\gamma_C = 9\ 10^{-2}$ Å^5.V^{-2} [137].

protonnée NH_3-CH_3-CH-CO_2 (stable en solution aqueuse). La forme neutre de l'alanine NH_2-CH_3-CH-COOH est, quant à elle, stable en phase gazeuse. L'alanine possède quatre groupements polaires et polarisables : NH_3^+, CH_3, CH et COO^- possédant chacun un moment dipolaire $\vec{\mu}_A(g)$, un tenseur de polarisabilité $\underline{\alpha}_A(g)$ et un tenseur d'hyperpolarisabilité de premier ordre $\underline{\beta}_A(g)$. Les moments dipolaires ainsi que les tenseurs de polarisabilité sont ceux utilisés dans le chapitre précédent. Les composantes des tenseurs d'hyperpolarisabilité de premier ordre ont été calculées lors de l'optimisation. Une valeur moyenne de cette grandeur a été utilisée et distribuée sur les quatre centres polarisables.

Les composantes du tenseur $\underline{\beta}_A(g)$ sont données dans le tableau 4.3 dans le repère moléculaire ($\vec{x}$,$\vec{y}$,$\vec{z}$) dont l'axe $\vec{z}$ est dirigé selon la liaison C_α-N et dont l'axe $\vec{x}$ est choisi tel que la liaison C_α-CO_2 soit dans le plan ($\vec{x}$,$\vec{z}$).

β_{xxx}	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{xxy}	β_{xxz}	β_{xyy}	β_{xzz}	β_{yyz}	β_{yzz}	β_{xyz}
-3.02	0.39	-22.78	-5.98	15.38	25.37	3.84	-57.59	3.46	7.77

Table 4.3 – Composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité de premier ordre ($\text{Å}^4.\text{V}^{-1}$) de l'énantiomère L de l'alanine dans le repère moléculaire.

L'hélice

Les nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés par un enroulement hélicoïdal d'atomes ou de molécules (hélice alpha) introduits à l'intérieur de ceux-ci et dont la position a été optimisée (nous le verrons par la suite). L'hélice a la même longueur que le nanotube de carbone ($L_H = L_T$). Les atomes de l'hélice ont un moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_H$, une polarisabilité $\underline{\alpha}_H$ et une hyperpolarisabilité de premier ordre $\underline{\beta}_H$. L'hélice est caractérisée par une densité de dipôles $\rho_{\vec{\mu}_H}$ pouvant prendre plusieurs valeurs. Une densité de dipôles $\rho_{\vec{\mu}_H} = 1/4$ signifie qu'un atome sur quatre porte un moment dipolaire. Dans le cas de l'hélice formée d'atomes, la densité de dipôles $\rho_{\vec{\mu}_H}$ et la valeur de ceux-ci seront utilisées comme paramètres dans la suite du travail. L'hélice alpha d'alanine [139] est, quant à elle, composée d'un arrangement hélicoïdal des groupements C_α-CH_3-H, NH et CO de l'alanine (figure 4.1). Cette hélice a été modélisée par l'arrangement régulier de ces trois groupements comme le serait une hélice peptidique formée par cette base unique. Les dipôles, les polarisabilités et les hyperpolarisabilités sont les mêmes que ceux décrits précédemment.

4.2.2 Propriétés diélectriques du système

Moments dipolaires effectifs

Tous les atomes ou groupes d'atomes du système possèdent un moment dipolaire effectif $\vec{\tilde{\mu}}(l)$ (avec $l = i$ pour un atome de carbone du nanotube, $l = j$ pour un atome de l'hélice et $l = g$ pour un groupe d'atomes de l'alanine). Ce moment est la somme du moment dipolaire permanent $\vec{\mu}^0(l)$ (pour l'hélice et l'alanine) et d'une contribution d'induction

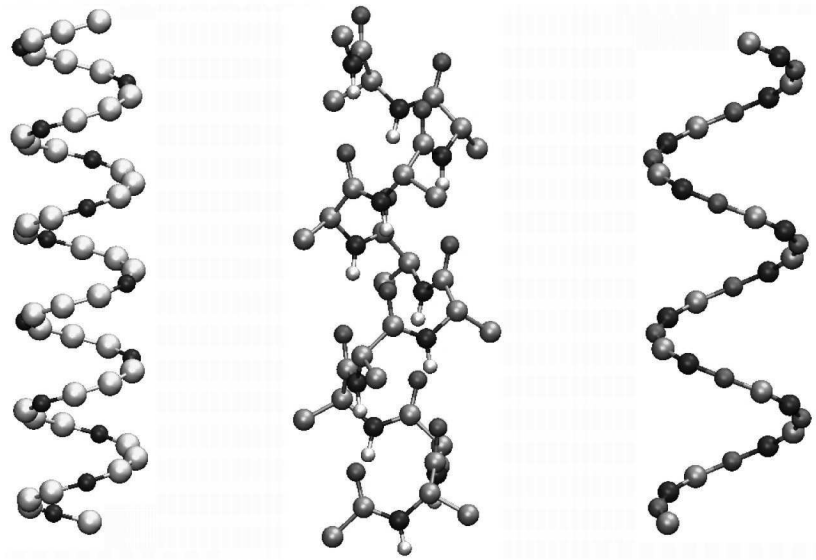


Figure 4.1 – a) Enroulement hélicoïdal d'atomes ayant une densité de dipôles de 1/4, b) hélice d'alanine, c) modélisation de l'hélice d'alanine.

due à la polarisation mutuelle par les autres atomes. En présence du champ externe $\vec{E}^0$ (constant et faible) la composante a (x, y ou z) du moment dipolaire effectif a pour expression :

$$\widetilde{\mu}_a(l) = \widetilde{\mu}_a^0(l) + \sum_b \left[\alpha_{ab}(l) E_b(l) + \frac{1}{2} \sum_c \beta_{abc}(l) E_b(l) E_c(l) + \frac{1}{6} \sum_{cd} \gamma_{abcd}(l) E_b(l) E_c(l) E_d(l) \right] \tag{4.1}$$

où $E_b(l)$ est la composante b du champ électrique local sur l'atome l, définie par :

$$E_b(l) = E_b^0 + \sum_{l'} \sum_c T_{bc}(\vec{r}_{ll'}) \widetilde{\mu}_c(l') \tag{4.2}$$

Le tenseur $\underline{T}$ est le propagateur électrostatique (défini dans le chapitre précédent) entre les atomes l et l'. l et l' peuvent prendre comme indice i, i', j, j', g et g' mais toujours avec $i \neq i'$, $j \neq j'$ et $g \neq g'$. $\vec{r}_{ll'}$ est la distance entre les atomes l et l'.

Pour retrouver une réponse linéaire par rapport au champ $\vec{E}^0$ tout en conservant un développement non linéaire au niveau local, on peut alors écrire chaque dipôle comme un

dipôle effectif :

$$\vec{\widetilde{\mu}} = \vec{\widetilde{\mu}}_0 + \underline{\widetilde{\alpha}}\vec{E}^0 \tag{4.3}$$

où $\vec{\widetilde{\mu}}_0$ prend justement en compte tous les effets indépendants de $\vec{E}^0$. On peut alors l'écrire comme suit (on a adopté la convention d'Einstein où la somme est effective sur des indices répétées) :

$$\vec{\widetilde{\mu}}_0(l) = \underline{G}_{ll'}\left[\underline{A}_{l'} + \underline{D}_{l'l''l'''}\underline{G}_{l''l''''}\underline{A}_{l''''}\underline{G}_{l''''l''''}\underline{A}_{l''''}\right] \tag{4.4}$$

où $\underline{G}_{ll'}$ est le propagateur de Green reliant les atomes l et l' de la même espèce (tube, hélice, alanine). Le tenseur effectif de polarisabilité $\underline{\widetilde{\alpha}}(l)$ qui inclut à la fois les effets linéaires ($\underline{\alpha}$) et non linéaires ($\underline{\beta}$ et $\underline{\gamma}$), est donné par

$$\underline{\widetilde{\alpha}}(l) = \underline{G}_{ll'}\left[\underline{B}_{l'} + \underline{D}_{l'l''l'''}\underline{G}_{l''l''''}\underline{A}_{l''''}\underline{G}_{l''''l''''}\underline{B}_{l''''} + \left(\underline{C}_{l'l''} + \vec{E}_{l'l''l'''}\underline{G}_{l'''l''''}\underline{A}_{l''''}\right)\underline{G}_{l'l''''}\underline{A}_{l''''}\right] \tag{4.5}$$

où

$$\sum_{b,l'} G^{ab}_{ll'}M^{bc}_{l'l''} = \delta_{l,l''}\delta_{c,a} \tag{4.6}$$

et

$$M^{bc}_{l'l''} = \delta_{l',l''}\delta_{b,c} - \alpha^{bd}_{l'}\left(T^{dc}_{l'l''} + \sum_{l'''=j''',g'''} T^{de}_{l'l'''}\alpha^{ef}_{l'''}T^{fc}_{l'''l''}\right) - \frac{1}{2}\left(\beta^{bde}_{l'} + \beta^{bed}_{l'}\right)T^{ec}_{l'l''}\mu^{f}_{l''0} \tag{4.7}$$

Les différentes contributions sont exprimées dans l'annexe 7.3.

Les potentiels d'interaction

Pour rendre le système cohérent, la position de l'hélice a d'abord été optimisée en minimisant l'énergie d'interaction potentielle entre le nanotube et celle-ci. Ce n'est qu'après avoir positionné cette hélice à l'intérieur du nanotube que l'alanine sera adsorbée sur ce système complexe. Nous avons inséré une hélice droite (R) ou gauche (L) dans un nanotube quelconque et calculé l'énergie d'interaction W^{T-H} entre les deux entités. Celle-ci

est la somme d'une énergie de dispersion-répulsion de type Lennard-Jones (donnée dans la section 3.2.2) et d'une contribution d'induction :

$$W^{T-H} = \sum_{i,j} V_{LJ}(\vec{r}_{ij}) - \frac{1}{2}\sum_{l=i,j} \underline{\widetilde{\alpha}}(l) \left(\sum_{l'=i',j'} \underline{T}(\vec{r}_{ll'}) \vec{\widetilde{\mu}}^{0}(l') \right)^2 \tag{4.8}$$

Dans l'équation 4.8, seule la contribution des dipôles permanents est considérée pour déterminer la configuration la plus stable du capteur. Aucune action du champ externe n'a été prise en compte lors de l'insertion de l'hélice.

Après avoir minimisé la position de l'hélice dans le nanotube de carbone, nous avons étudié l'adsorption de l'acide aminé et optimisé son énergie d'interaction W^{TH-A}. Cette énergie dépend des interactions entre le nanotube et l'acide aminé mais également des interactions entre l'hélice et l'acide aminé. L'énergie d'interaction W^{TH-A} est donc la somme i) d'une contribution de dispersion-répulsion de type Lennard-Jones, ii) d'une contribution d'induction entre le nanotube et l'acide aminé et entre l'hélice et l'acide aminé et iii) d'une contribution électrostatique directe entre les dipôles permanents de l'hélice et ceux de l'acide aminé :

$$\begin{aligned} W^{TH-A} = & \sum_{i,k} V_{LJ}(\vec{r}_{ik}) - \frac{1}{2}\sum_{l=i,g} \underline{\widetilde{\alpha}}(l) \left(\sum_{l'=i',g'} \underline{T}(\vec{r}_{ll'}) \vec{\widetilde{\mu}}^{0}(l') \right)^2 \\ & + \eta \sum_{j,k} V_{LJ}(\vec{r}_{jk}) + \eta^2 \sum_{j,g} \frac{\mu(j)\mu(g)}{r_{jg}^3} \\ & - \eta^2 \frac{1}{2}\sum_{l=j,g} \widetilde{\alpha}(l) \left(\sum_{l'=j',g'} \underline{T}(\vec{r}_{ll'}) \vec{\widetilde{\mu}}^{0}(l') \right)^2 \end{aligned} \tag{4.9}$$

Les deux premières contributions caractérisent l'interaction entre l'acide aminé et le nanotube. Les trois autres contributions décrivent l'interaction entre l'hélice et l'acide aminé et sont corrigées par un facteur η ($\eta = 1-\xi$). ξ est un facteur d'écran qui représente l'atténuation des interactions entre l'hélice et la molécule en raison de la présence du nanotube. Les interactions dipôles-dipôles et d'induction dépendent du carré du champ électrique et sont donc proportionnelles à η^2.

Réponse diélectrique du capteur

Le présent capteur (hélice + nanotube) est placé dans une configuration de résonateur comme précédemment. La réponse diélectrique du capteur en présence d'un champ externe et d'un champ permanent lié aux dipôles doit toutefois être réétudiée. En effet, la polarisation totale du système s'écrit de façon générale,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \underline{\chi} \vec{E}_{macro} \tag{4.10}$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, $\underline{\chi}$ le tenseur de susceptibilité diélectrique du système. Le champ macroscopique $\vec{E}_{macro}$ est la somme du champ externe et des champs locaux moyens ressentis par chaque atome du capteur. Celui-ci se décompose de la façon suivante :

$$\vec{E}_{macro} = \vec{E}^0 + \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \underline{T}(\vec{r}_{ll'}) \left(\vec{\tilde{\mu}}^0(l') + \underline{\widetilde{\alpha}}(l') \vec{E}^0 \right) \tag{4.11}$$

où la somme sur l et l' porte sur les N atomes du capteur (nanotube, hélice ou acide aminé), $\vec{E}^0$ est le champ sonde, $\vec{\tilde{\mu}}^0(l')$ le dipôle électrique permanent de l'atome l' (équation 4.1) et $\underline{\widetilde{\alpha}}(l')$ le tenseur effectif total de polarisabilité (équation 4.5).

La polarisation $\vec{P}$ peut également s'exprimer comme :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{l'} \left[\vec{\tilde{\mu}}^0(l') + \underline{\widetilde{\alpha}}(l') \vec{E}^0 \right] \tag{4.12}$$

où V est le volume du capteur nanotube - hélice ($V = \pi R_T^2 L_T$) assimilé à un cylindre plein.

D'après les équations 4.10 et 4.12 et en ne gardant que les termes linéaires par rapport au champ sonde $\vec{E}^0$, l'expression de la susceptibilité diélectrique linéaire $\underline{\chi}$ s'exprime alors comme :

$$\underline{\chi} = \frac{N}{\epsilon_0 V} \sum_{l} \underline{\widetilde{\alpha}}(l) \left(1 + \sum_{l'} \underline{T}(\vec{r}_{ll'}) \underline{\widetilde{\alpha}}(l') \right)^{-1} \tag{4.13}$$

En utilisant cette définition, l'expression de la susceptibilité diélectrique $\underline{\chi}_{TH}$ du capteur seul s'obtient en ne sommant que sur les indices l et l' égaux à i, j, i' et j' alors

que l'expression de la susceptibilité diélectrique du système total $\underline{\chi}_{TH-A}$ prend en compte toutes les interactions.

A partir de la susceptibilité diélectrique, nous pouvons déterminer la fréquence de résonance du capteur, avec ou sans molécule adsorbée, en calculant la moyenne du tenseur $\underline{\chi}$ et en utilisant les données du chapitre précédent :

$$f = B\left(1 + \frac{1}{3}Tr\underline{\chi}\right)^{-1/2} \tag{4.14}$$

où B est la constante qui prend en compte les caractéristiques géométriques du résonateur [83].

Lorsque l'acide aminé est adsorbé sur le capteur, la fréquence de résonance est modifiée et doit dépendre du type d'énantiomère adsorbé. La différence de fréquence de résonance comparée des énantiomères d'un acide aminé $\Delta\Delta f$ représente la discrimination chirale ou encore l'énantiosélectivité du capteur. Elle a pour expression lorsque le nanotube est achiral :

$$\Delta\Delta f = \Delta f_{\text{RL}} - \Delta f_{\text{LL}} \equiv \Delta f_{\text{LR}} - \Delta f_{\text{RR}} \tag{4.15}$$

Lorsque le nanotube fonctionnalisé est chiral, nous obtenons deux discriminations chirales différentes, une pour laquelle le nanotube et l'hélice ont la même chiralité, et une pour laquelle leurs chiralités sont différentes. Elles ont pour expression :

$$\Delta\Delta f^{(1)} = \Delta f_{\text{RLL}} - \Delta f_{\text{LLL}} \equiv \Delta f_{\text{LRR}} - \Delta f_{\text{RRR}} \tag{4.16}$$

$$\Delta\Delta f^{(2)} = \Delta f_{\text{RLR}} - \Delta f_{\text{LLR}} \equiv \Delta f_{\text{LRL}} - \Delta f_{\text{RRL}} \tag{4.17}$$

Dans Δf_{RLL}, le premier indice fait référence à la chiralité de l'acide aminé adsorbé, le second à la chiralité de l'hélice et le dernier à celle du nanotube. Ainsi, Δf_{RLL} désigne la modification de la fréquence de résonance lors de l'adsorption de l'acide aminé R sur un nanotube de carbone L fonctionnalisé par une hélice L.

4.3 Résultats

La discrimination chirale du capteur fonctionnalisé est donc l'observable qui va nous guider dans cette étude. Avant d'en arriver à sa détermination, les énergies d'adsorption de l'acide aminé dans ses deux formes (L ou R) doivent être obtenues sur différents capteurs choisis pour leurs chiralités différentes. Une fois la géométrie d'adsorption de l'acide aminé optimisée, la fréquence de résonance du capteur et la discrimination chirale en fréquence seront calculées.

4.3.1 Préparation des capteurs fonctionnalisés

Afin d'augmenter la sélection chirale des capteurs, nous avons fonctionnalisé les nanotubes de carbone en insérant tout d'abord une hélice alpha d'atomes à l'intérieur de ceux-ci. La position de cette hélice a été optimisée en minimisant l'énergie d'interaction nanotube-hélice (W^{T-H}) par rapport à θ_0 et z_0, en supposant que l'axe de l'hélice restait confondu avec celui du nanotube. La même procédure sera répétée dans le cadre de l'hélice d'alanine. Trois nanotubes de carbone différents ont été utilisés : le nanotube (14,0) (zig-zag, achiral), le nanotube (4,11) (chiral) et le nanotube (8,8) (armchair, achiral). Ces trois nanotubes ont respectivement des rayons de 5.50 Å, 5.34 Å et 5.56 Å et leur longueur L_T a été choisie en accord avec les conclusions précédentes autour de 26 Å.

L'énergie d'interaction W^{T-H} est représentée sur la figure 4.2 en fonction de la distance z_0 entre le centre de l'hélice et celui du nanotube lors de l'insertion de l'hélice alpha L dans les nanotubes (14,0), (8,8), L-(4,11) et R-(4,11). Les énergies trouvent leur minimum lorsque le centre de l'hélice coïncide avec le centre du nanotube de carbone, permettant une insertion complète de cette hélice. Le tableau 4.4 donne les minima d'énergies d'interaction pour ces quatre capteurs.

Lorsqu'une hélice droite (R) ou gauche (L) est insérée dans un nanotube achiral, les énergies d'interaction entre les deux systèmes énantiomères (W_{R}^{T-H} et W_{L}^{T-H}) ont la même valeur à l'équilibre. A l'inverse, lorsque ces hélices sont introduites dans un nanotube chiral, quatre capteurs sont alors possibles. Deux capteurs possèdent des chiralités

identiques pour l'hélice et le nanotube (et dont les énergies d'interaction sont notées W_{RR}^{T-H} et W_{LL}^{T-H}), et deux capteurs présentent une chiralité de l'hélice différente de celle du nanotube (leur énergie sera alors dénotée : W_{RL}^{T-H} ou W_{LR}^{T-H}).

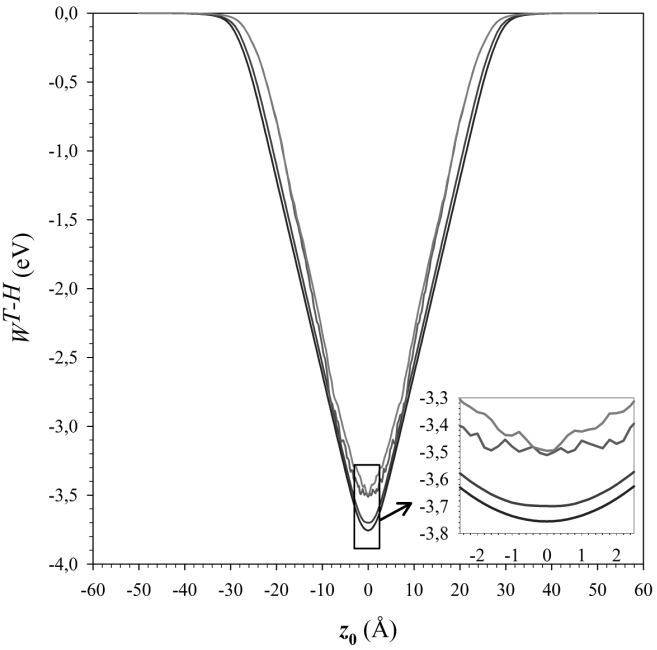


FIGURE 4.2 – Énergie d'interaction W^{T-H} en fonction de la distance z_0 entre le centre de l'hélice alpha L et celui des nanotubes (14,0), (8,8), L-(4,11)et R-(11,4) (courbes de bas en haut). Les nanotubes (14,0), (8,8), L-(4,11) et R-(11,4) sont fonctionnalisés par une hélice de chiralité L, une densité de dipôles $\rho_{\vec{\mu}_H} = 1/3$ et un moment dipolaire $\mu_H = 2$ D.

Pour la suite du travail nous considèrerons ces quatre capteurs pour lesquels l'hélice alpha sera figée dans sa position la plus stable.

4.3.2 Adsorption de l'alanine sur les capteurs fonctionnalisés

Une fois les capteurs fonctionnalisés et optimisés, l'adsorption des deux énantiomères de l'alanine à leur surface a été étudiée.

La position (x, y, z) de l'atome C_α de l'alanine, et l'orientation de la molécule (angles

(n,m)	R_T (Å)	W^{T-H} (eV)
(14,0)	5.56	-3.76
(8,8)	5.50	-3.70
L-(4,11)	5.34	-3.51
R-(11,4)	5.34	-3.50

Table 4.4 – Énergie d'interaction W^{T-H} des quatre capteurs les plus stables comportant chacun 300 atomes de carbone. Les nanotubes (14,0), (8,8), L-(4,11) et R-(11,4) sont fonctionnalisés par une hélice de chiralité L, une densité de dipôles $\rho_{\vec{\mu}_H} = 1/3$ et un moment dipolaire $\mu_H = 2$ D.

d'Euler ϑ, ϕ et χ) par rapport au repère absolu du système, constituent l'ensemble des variables caractérisant l'énergie d'interaction W^{TH-A} entre le capteur et la molécule. La méthode de gradients conjugués a été utilisée pour minimiser cette énergie d'interaction par rapport aux six variables. De plus, le facteur d'écran ξ, la valeur des dipôles μ_H et la densité des dipôles $\rho_{\vec{\mu}_H}$ de l'hélice ont été choisis comme des paramètres. Différentes valeurs ont été imposées afin d'en étudier l'influence sur l'adsorption de l'acide aminé. Pour finir, l'adsorption de l'alanine s'est faite dans une région autour du centre du nanotube ($z_0 = 0$), afin de limiter les éventuels effets de bords.

Lorsque le paramètre $\eta = 1 - \xi$ prend une valeur inférieure à 0.3 (c'est-à-dire un facteur d'écran ξ supérieur à 0.7), et lorsque les dipôles de l'hélice ont une valeur inférieure à 1 D, nous constatons que deux potentiels contribuent principalement à l'énergie d'interaction W^{TH-A}. Le potentiel Lennard-Jones, entre les atomes de carbone du nanotube et les atomes de la molécule, prédomine avec une contribution d'environ 75% sur l'énergie d'interaction totale. Le potentiel d'induction, entre les dipôles induits des atomes de carbone et les dipôles permanents de l'alanine, ne compte que pour environ 20%. L'interaction électrostatique dipôle-dipôle, entre l'hélice et l'acide aminé, est fortement affaiblie, mais sans forcément devenir négligeable, puisqu'elle reste supérieure à 10% dès que $\eta \geq 0.4$ et $\mu_H \geq 2$ D. Ces résultats sont généraux, et ne dépendent pas de la nature du nanotube (chiral ou non). Nous avons également constaté que les énergies d'adsorption de l'alanine sur le capteur fonctionnalisé sont similaires pour les deux énantiomères adsorbés, ce n'est

donc pas l'énergie d'interaction qui permettra d'obtenir une différenciation chirale.

Cependant, la géométrie d'adsorption de l'alanine est très sensible aux valeurs données aux paramètres η et μ_H et à la nature du capteur (nanotube chiral ou non). Lorsque la contribution Lennard-Jones est dominante, l'atome C_α de l'acide aminé a tendance à être adsorbé au-dessus du centre d'un hexagone de carbone du nanotube, quelle que soit la nature du nanotube.

Néanmoins, l'enroulement des atomes de carbone du nanotube et l'enroulement de l'hélice à l'intérieur du capteur entrent en concurrence pour positionner la molécule adsorbée, soit par la contribution d'induction (si $\eta \leq 0.3$ et $\mu_H \leq 1$ D), soit par la contribution électrostatique (pour les autres valeurs de η et μ_H). Ces contributions influencent les surfaces d'énergie potentielle ressentie par la molécule adsorbée, et peuvent modifier son orientation lorsque les paramètres η et μ_H prennent des valeurs importantes. Sur les figures 4.3 et 4.4, sont représentées les valeurs des énergies d'interaction W^{TH-A} en fonction de la position (x, y, z) de l'atome C_α de l'alanine. Nous pouvons observer une série de minima qui suivent la courbure de l'hélice, ce qui nous indique que la polarisation du nanotube par les dipôles de l'hélice joue un rôle important lors de l'adsorption de l'alanine sur un nanotube achiral, mais également sur un nanotube chiral.

L'énergie d'adsorption de l'alanine R sur le capteur L-(4,11), en fonction de z_0 et θ_0 (figure 4.4b) et les positions d'adsorption du même énantiomère de l'alanine sur le même nanotube non fonctionnalisé (figure 3.6) sont représentées sur la figure 4.5.

En comparant le capteur non fonctionnalisé au capteur fonctionnalisé, on remarque que l'on retrouve, pour ce dernier, les puits de potentiel liés aux interactions de type Lennard-Jones, qui étaient prépondérantes dans le cas du capteur non fonctionnalisé. On peut également remarquer l'apparition de bandes plus larges (zones de couleur bleu et orange) sur les figures 4.3 et 4.4. Les zones de couleur bleu sont des régions de stabilité maximale, c'est-à-dire où l'énergie d'interaction entre l'alanine et le capteur est plus grande en valeur absolue, alors que les zones de couleur orange sont des régions de moindre stabilité, c'est-à-dire où l'énergie d'interaction est la plus faible en valeur absolue. Cette énergie est dominée par l'interaction entre les dipôles de l'hélice et ceux de l'acide aminé.

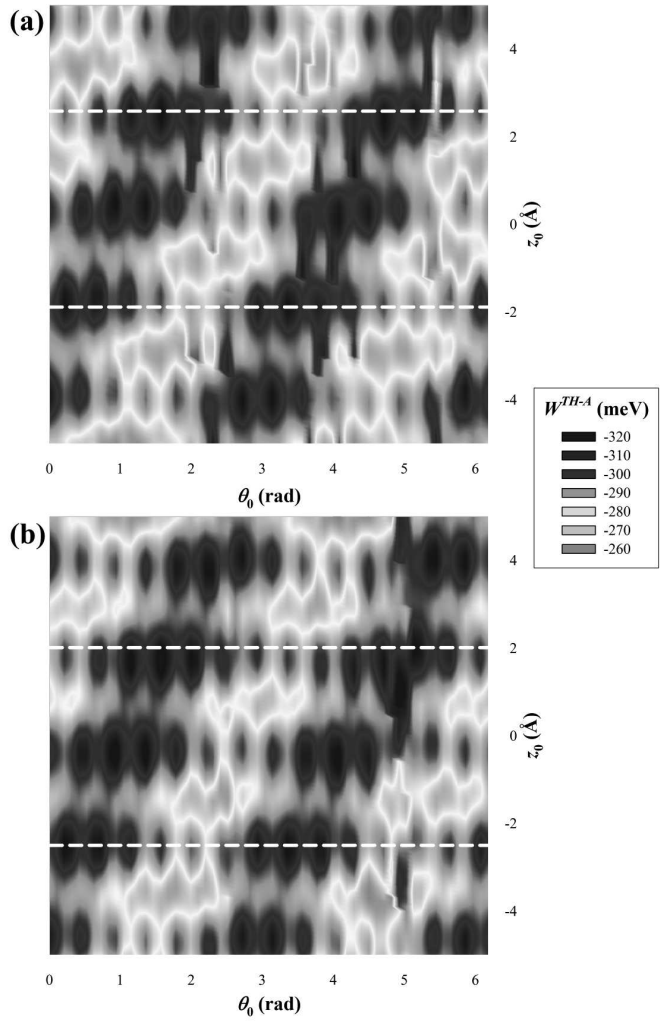


Figure 4.3 – Énergie d'interaction W^{TH-A} en fonction de la position (a) de l'énantiomère L de l'alanine sur le capteur (14,0) et (b) de l'énantiomère R de l'alanine sur le capteur (14,0). z_0 et θ_0 sont définis dans la figure 3.7. Les lignes blanches en pointillés représentent la chiralité du nanotube (ici $\theta = 0°$). La direction des régions sombres du graphique correspond à l'hélicité de la protéine. Les énergies ont été calculées pour les valeurs $\eta = 0.2$, $\mu_H = 2$ D et $\rho_{\vec{\mu}_H} = 1/4$.

On voit clairement que ce n'est pas le nanotube (à travers l'interaction Lennard-Jones entre le nanotube et l'alanine), mais l'hélice (par l'interaction dipôles-dipôles) qui induit la position d'adsorption de l'alanine.

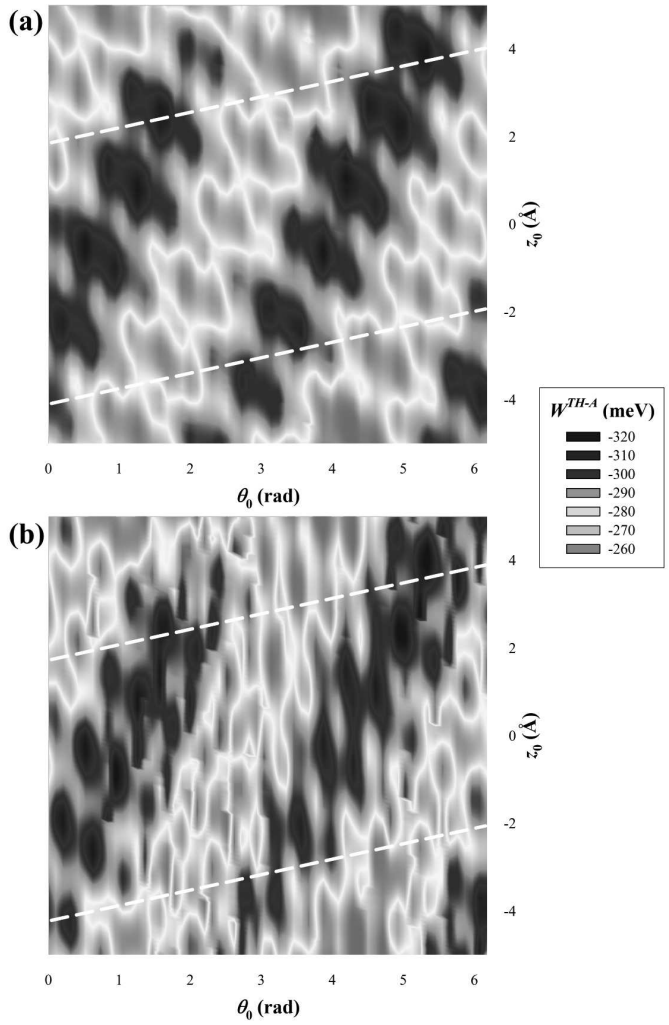


FIGURE 4.4 – Énergie d'interaction W^{TH-A} en fonction de la position (a) de l'énantiomère L de l'alanine sur le capteur L-(4,11) et (b) de l'énantiomère R de l'alanine sur le capteur L-(4,11). z_0 et θ_0 sont définis dans la figure 3.7. Les lignes blanches en pointillés représentent la chiralité du nanotube (ici $\theta = 14.9°$). L'hélicité de la protéine correspond à la direction des régions sombres du graphique. Les énergies ont été calculées avec $\eta = 0.2$, $\mu_H = 2$ D et $\rho_{\vec{\mu}_H} = 1/4$.

Bien que les énergies d'adsorption soient proches, la géométrie des énantiomères de l'alanine sur les nanotubes (chiraux ou non) est très différente. Sur le nanotube (14,0) fonctionnalisé par l'hélice alpha L, les liaisons C_α-CO_2^- et C_α-NH_3^+ des deux énantiomères sont situées dans le plan parallèle à la surface du nanotube, et l'atome C_α se trouve à

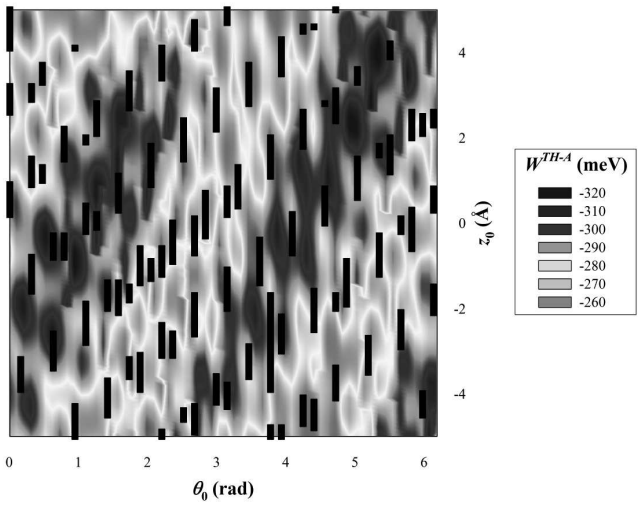


Figure 4.5 – Énergie d'interaction W^{TH-A} en fonction de la position de l'énantiomère R de l'alanine sur le capteur L-(4,11). z_0 et θ_0 sont définis dans la figure 3.7. Les zones noircies représentent les positions d'adsorption de l'alanine R sur le nanotube L-(4,11) non fonctionnalisé par l'hélice.

une distance de 3.5 Å de cette surface. La liaison C_α-CH_3, qui est le groupement le plus polarisable, est quasiment perpendiculaire au nanotube et dirigée vers l'extérieur, tandis que le groupement le moins polarisable (liaison C_α-H) pointe vers le nanotube. De plus, pour les énantiomères L et R de l'alanine, la liaison C_α-CO_2^- est respectivement parallèle et anti-parallèle à l'axe du nanotube, alors que la liaison C_α-NH_3^+ est respectivement perpendiculaire et parallèle à l'hélicité de la protéine.

Lors de l'adsorption de l'alanine sur le nanotube (4,11) (figures 4.4a et 4.4b), on peut noter que nous obtenons des géométries similaires à celles du nanotube (14,0). Cependant les surfaces d'énergie potentielle sont plus compliquées, car modifiées par l'influence de la chiralité du nanotube de carbone. On peut observer une distorsion des courbes, correspondant à la compétition entre les hélicités du nanotube et de la molécule insérée, qui modifie la région d'adsorption de l'alanine sur le capteur chiral par rapport au cas où le nanotube est achiral (figures 4.3a et 4.3b). Néanmoins, les positions d'adsorption des énantiomères de l'alanine restent similaires à celles obtenues avec le nanotube (14,0). La liaison C_α-CO_2^- est parallèle ou perpendiculaire au nanotube en fonction de la nature de l'énantiomère (L ou R) de l'alanine, alors que la liaison C_α-NH_3^+ est perpendiculaire ou parallèle à cette

même surface. De manière plus générale, quel que soit le type de capteur, les énantiomères de l'alanine suivent les mêmes règles d'adsorption. L'atome d'azote du groupement NH_3^+ et l'atome de carbone du groupement CO_2^- se trouvent loin de la surface du nanotube afin de diminuer la répulsion. La molécule se trouve dans une région où l'induction créée par les dipôles de l'hélice sur le nanotube est la plus importante.

Les énantiomères L et R de l'alanine ont plusieurs positions d'adsorption équivalentes à la surface des nanotubes, dues à la périodicité du nanotube. Les énergies d'interaction sont reportées dans le tableau 4.5 pour les deux énantiomères de l'alanine et pour les différents capteurs étudiés. Pour un même capteur la différence d'énergie d'adsorption entre les deux énantiomères est inférieure à 1%. Cette différence n'est pas suffisante pour être mesurée expérimentalement. L'énergie d'adsorption n'apparaît donc pas, une fois de plus, comme une grandeur permettant une sélection chirale.

capteur	L alanine (meV)	R alanine (meV)
L-(4,11)	313.4	316.6
(14,0)	316.5	319.8

TABLE 4.5 – Énergie d'interaction W^{TH-A} lors de l'adsorption de l'énantiomère R (ou L) de l'alanine sur les capteurs étudiés.

Sur la figure 4.6, l'énergie d'interaction W^{TH-A} entre l'alanine et le capteur fonctionnalisé est représentée en fonction du facteur d'écran et pour plusieurs valeurs de dipôles μ_H. Nous pouvons voir que l'énergie d'adsorption de l'alanine dépend plus de la valeur du dipôle que du type de capteur, puisque chaque groupe de courbes (une valeur de μ_H donnée) est globalement concentré autour d'une même tendance (pentes voisines). Lorsque la valeur des dipôles de l'hélice est élevée ($\mu_H = 2$ D), la contribution électrostatique devient importante, et modifie la géométrie d'adsorption de l'alanine tout en augmentant son énergie d'adsorption. C'est avec de telles fonctions que la discrimination chirale en énergie pourra éventuellement être obtenue, comme nous le verrons avec l'hélice alpha d'alanine.

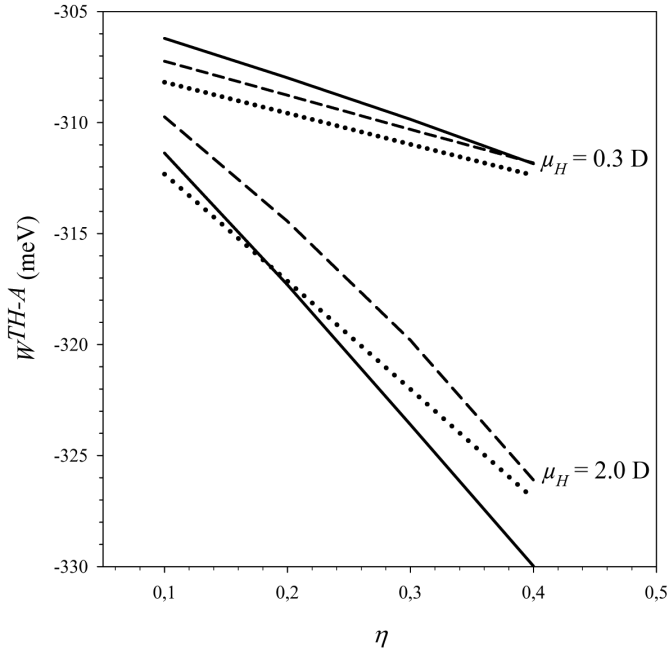


Figure 4.6 – Énergies d'adsorption des énantiomères L et R de l'alanine pour les capteurs (14,0), R-(4,11) et L-(4,11) (respectivement pointillés, traits pleins et tirets) en fonction du facteur $\eta = 1 - \xi$ pour deux valeurs du dipôle de l'hélice et pour une densité de dipôles $\rho_{\vec{\mu}_H} = 1/3$.

4.3.3 Discrimination chirale en fréquence

Comme nous avons pu le constater dans le paragraphe précédent, l'énergie d'adsorption ne permet pas d'obtenir une sélectivité chirale, chaque énantiomère ayant la même probabilité de se retrouver adsorbé sur le nanotube. Néanmoins, la fréquence de résonance du capteur pourrait s'avérer très différente, puisqu'elle est liée aux effets de polarisation qui varient en fonction des champs électriques. Elle nous permettra donc de conclure quant à une sélectivité chirale liée à la polarisation. Cette dernière est en effet extrêmement sensible à l'orientation de la molécule adsorbée, et donc de ses tenseurs de polarisabilité $\underline{\widetilde{\alpha}}$ et d'hyperpolarisabilité $\underline{\beta}$, alors que ces derniers ont une contribution faible dans l'énergie d'interaction.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la sélectivité chirale du capteur fonctionnalisé

par une hélice polaire d'enroulement gauche (L) en fonction de sa chiralité, puisque deux types de nanotubes différents seront envisagés. Il s'agit des nanotubes (14,0) achiral et (4,11) chiral. Les valeurs des dipôles de l'hélice μ_H seront modifiées de 0.3 à 2.0 D, avec une densité $\rho_{\vec{\mu}_H}$ égale à 1/2 ou 1/3. Le facteur d'écran ξ sera également changé afin d'étudier son effet sur la sélectivité. Il prendra ainsi des valeurs distribuées entre 0.6 et 0.9 (donc $\eta = 0.1$ à 0.4).

Pour une analyse simplifiée des courbes tracées sur les figures 4.7 et 4.8, l'équation 4.15 a été développée au premier ordre en utilisant le fait que $(1+\frac{1}{3}Tr\underline{\chi})$ est proportionnel à la polarisabilité de chaque espèce du capteur (nanotube, hélice et alanine). Le décalage en fréquence relative permet alors de faire apparaître simplement les paramètres $\underline{\alpha}$, $\underline{\beta}$, $\underline{\gamma}$ et η :

$$\frac{\Delta\Delta f}{f_0} \approx \frac{\widetilde{\underline{\alpha}}_A^{\mathrm{R}} - \widetilde{\underline{\alpha}}_A^{\mathrm{L}}}{2(\eta\widetilde{\underline{\alpha}}_H + \underline{\alpha}_T)} \left[1 + \frac{\left|\underline{\beta}_T \vec{E}_d\right| - \frac{1}{3}\underline{\gamma}_T \vec{E}_d^2}{\eta\widetilde{\underline{\alpha}}_H + \underline{\alpha}_T} \right] \tag{4.18}$$

Seules les grandeurs relatives au capteur ($\underline{\alpha}_H$, $\underline{\alpha}_T$ et η) apparaissent au dénominateur, alors que le numérateur fait intervenir à la fois les grandeurs relatives à la molécule adsorbée ($\widetilde{\underline{\alpha}}_A^{\mathrm{R}}$ et $\widetilde{\underline{\alpha}}_A^{\mathrm{L}}$), celles relatives au capteur ($\underline{\alpha}_H$, $\underline{\alpha}_T$) et $\vec{E}_d$, le champ électrique effectif ressenti par le capteur lors de l'adsorption de l'alanine. D'après l'équation 4.18, le décalage en fréquence décrivant la sélectivité chirale de l'alanine varie comme la différence des tenseurs de polarisabilité des deux énantiomères de l'alanine. L'énantioséléctivité chirale sera d'autant plus marquée que les propriétés chirales de l'acide aminé le sont, bien qu'elle soit réduite par la polarisabilité totale du capteur contenue dans le dénominateur de l'équation 4.18. Ainsi, puisqu'on ne peut pas changer les propriétés chirales de l'acide aminé, il faut donc, pour augmenter la sélectivité chirale, diminuer la valeur du dénominateur. $\underline{\alpha}_T$ étant à nouveau une grandeur intrinsèque au nanotube, seules les valeurs du paramètre η ou de la polarisabilité $\underline{\alpha}_H$ de l'hélice peuvent être variées en diminuant leur effet. Dans le premier cas, le facteur η peut être diminué en augmentant la longueur du nanotube ou en fermant ses extrémités. Cependant, une longueur plus grande du capteur diminue le décalage en fréquence de résonance[84], qui est proportionnel à $(L_T R_T)^{-1/2}$. La fermeture des nanotubes, bien que fréquente lors de la croissance de ceux-ci, est difficilement envisageable puisqu'il faut pouvoir auparavant insérer l'hélice à l'intérieur des nanotubes. Dans

le deuxième cas, une diminution de la polarisabilité de l'hélice entraîne une réduction de l'effet d'induction responsable essentiellement de la discrimination chirale sur les atomes du nanotube par l'hélice. Elle agit donc de façon contraire, et un choix judicieux doit être fait afin de ne pas perdre trop d'induction.

La discrimination chirale $\Delta\Delta f$ peut également être optimisée en augmentant l'hyperpolarisabilité $\underline{\beta}_T$ du nanotube. La valeur de $\underline{\beta}_T$ est plus grande pour un nanotube chiral que pour un nanotube achiral et augmente avec le nombre de défauts présents sur le nanotube. Cependant l'hyperpolarisabilité de deuxième ordre $\underline{\gamma}_T$ augmenterait également, ce qui tendrait à diminuer le décalage en fréquence. Une autre façon d'optimiser le décalage en fréquence serait d'exalter le champ électrique $\vec{E}_d$. Pour cela, la valeur des dipôles de l'hélice pourrait être augmentée, mais la compétition entre ces termes linéaires et quadratiques en $\vec{E}_d$ nous oblige à choisir de façon judicieuse $\vec{\mu}_H$. On constate donc qu'une optimisation de la sélectivité chirale en fréquence est une affaire sensible puisque chaque variation à priori favorable d'un paramètre peut finalement avoir un effet contradictoire. Il est donc nécessaire de chiffrer chaque modification des paramètres.

Sur les figures 4.7 et 4.8, l'influence des différents paramètres cités précédemment sur les deux types de capteurs formés des nanotubes (14,0) L-(4,11) est montrée. Sur la figure 4.7 nous avons étudié le comportement de $\Delta\Delta f$ en fonction de l'hyperpolarisabilité d'un atome de carbone du nanotube β_C pour différentes valeurs de η, en gardant constantes toutes les autres grandeurs. Le moment dipolaire de l'hélice est fixé à 0.3 D. Lorsque le capteur est composé du nanotube (14,0), nous observons une discrimination chirale détectable, alors qu'elle était nulle avec ces même nanotubes achiraux mais non fonctionnalisés. Le décalage en fréquence $\Delta\Delta f$ est non nul même lorsque $\beta_C = 0$, dû à la présence de l'hélice.

Sur la partie inférieure de la figure 4.7, on constate également une dépendance linéaire entre $\Delta\Delta f$ et β_C, avec une pente qui dépend du facteur η. Plus le facteur η est petit, plus la discrimination chirale est importante, ce qui est confirmé par l'équation 4.18. La sélectivité chirale d'un tel capteur varie de 2 MHz à 5 MHz en fonction des valeurs prises par η et β_C.

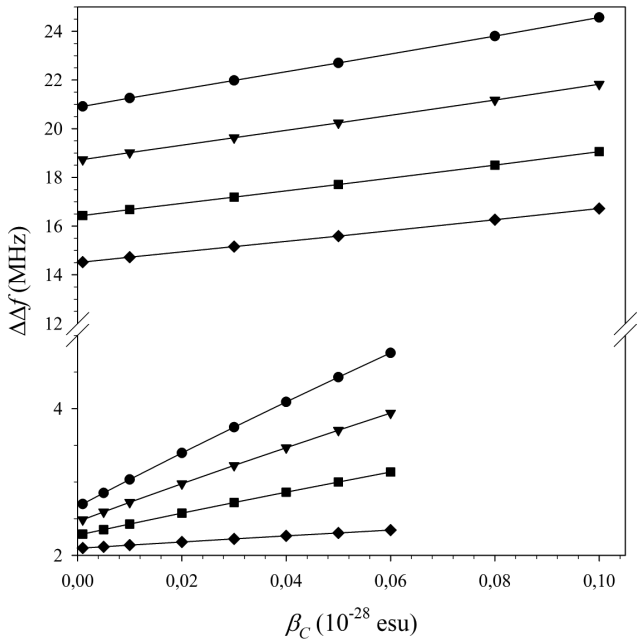


FIGURE 4.7 – Différence de fréquence de résonance $\Delta\Delta f$ en fonction de l'hyperpolarisabilité β_C du nanotube pour les capteurs (14,0) (en bas) et L-(4,11) (en haut) pour $\eta = 0.1$, 0.2, 0.3 et 0.4 (symboles correspondant respectivement aux cercles, triangles, carrés, losanges).

Dans la partie supérieure de la figure 4.7, sont représentés les résultats obtenus pour un capteur formé par le nanotube L-(4,11). La tendance observée précédemment reste valable pour ce type de capteur. Cependant les décalages en fréquence sont beaucoup plus importants. Lorsque $\eta = 0.4$ et $\beta_C = 0$, la discrimination chirale est d'environ 14 MHz, et atteint 21 MHz pour $\eta = 0.1$. La valeur maximum de l'énantiosélectivité est de 24 MHz lorsque $\beta_C = 0.2$ Å^4.V^{-1} et $\eta = 0.1$. On constate néanmoins que la variation de $\Delta\Delta f$ avec β_C est moins marquée pour le nanotube L-(4,11) que pour le nanotube (14,0).

La figure 4.8 montre l'influence de l'hyperpolarisabilité du nanotube β_C, de la valeur des dipôles de l'hélice μ_H et de leur densité $\rho_{\vec{\mu}_H}$ sur la discrimination chirale $\Delta\Delta f$. La différence de fréquence de résonance dépend linéairement de l'hyperpolarisabilité du nanotube β_C lorsque la valeur des dipôles de l'hélice et leur densité restent constantes. Les pentes des courbes observées sont indépendantes du type de capteur, de la valeur de $\vec{\mu}_H$

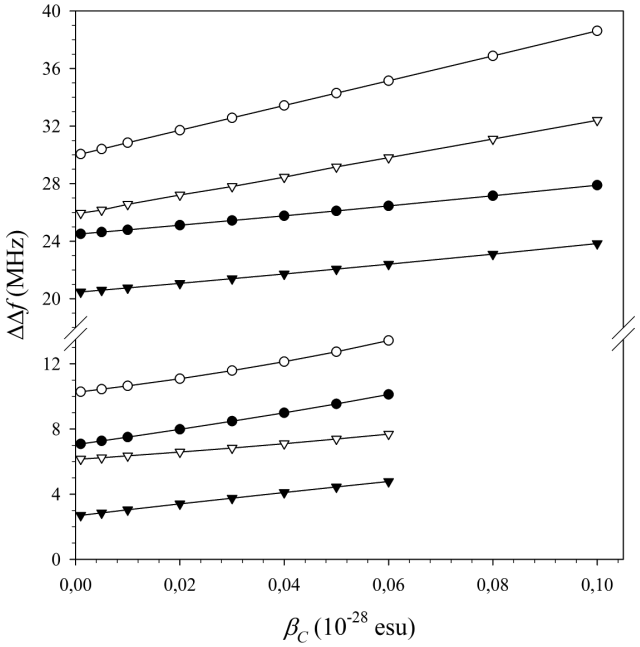


Figure 4.8 – Différence de fréquence de résonance $\Delta\Delta f$ en fonction de l'hyperpolarisabilité β_C du nanotube pour les capteurs (14,0) (en bas) et L-(4,11) (en haut) pour $\rho_{\vec{\mu}_H}$ =1/3 et 1/2 (triangles et cercles) et $\mu_H = 0.3$ et 2 D (symboles noirs et symboles blancs).

($\mu_H = 0.3$ ou 2 D) et de la densité de dipôles $\rho_{\vec{\mu}_H}$. Lorsque la densité de dipôles augmente et passe de 1/3 à 1/2 à μ_H constant, la discrimination chirale $\Delta\Delta f$ augmente de 4 à 5 MHz ($\beta_C = 0$). L'énantiosélectivité est également augmentée de 3 à 5 MHz lorsque la valeur des dipôles augmente de 0.3 à 2 D pour une densité de dipôles constante. Finalement, le décalage de fréquence de résonance peut varier de 5 à 13 MHz, lorsque $\beta_C = 0.13$ Å^4.V^{-1} pour le capteur formé du nanotube (14,0), et varie de 22 à 35 MHz pour le capteur L-(4,11) dans les mêmes conditions. La fonctionnalisation des nanotubes chiraux ou non permet donc une amélioration notable de l'énantiosélectivité. Dans le cas de nanotubes achiraux, la fonctionnalisation marque plus cette propriété (5 à 13 MHz soit près de 200 % d'augmentation), alors que pour les nanotubes chiraux, une augmentation de 50% est constatée.

Dans cette partie, nous avons seulement exposé les résultats obtenus pour le capteur formé de l'énantiomère L du nanotube (4,11) fonctionnalisé par une hélice L. Les décalages

en fréquence observés pour le capteur formé du nanotube R-(11,4) sont généralement moins importants d'environ 5 MHz, car les chiralités du nanotube et de l'hélice sont alors antagonistes, ce qui perturbe les effets d'induction et réduit la discrimination en fréquence.

4.3.4 Fonctionnalisation des nanotubes par une hélice d'alanine

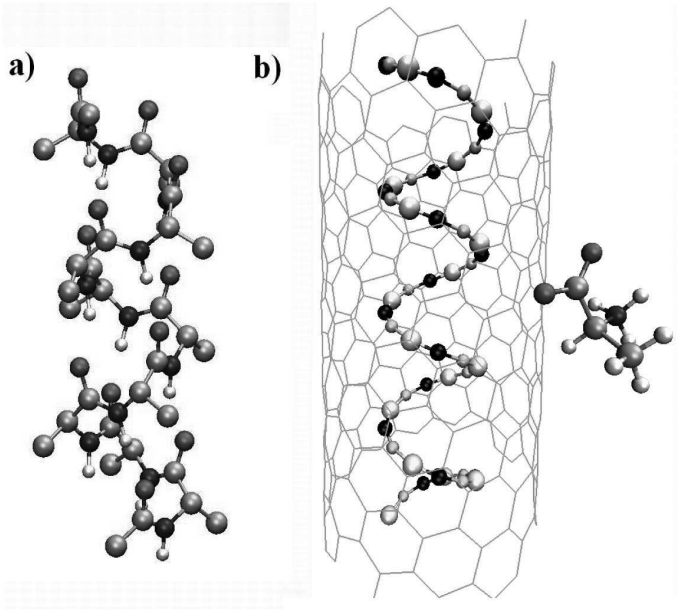


FIGURE 4.9 – a) Structure tertiaire de l'hélice alpha d'alanine. b) Molécule d'alanine $C_3NO_2H_7$ adsorbée sur un capteur chiral formé d'un nanotube L-(4,11) fonctionnalisé par l'hélice alpha d'alanine modélisée par un arrangement hélicoïdal de C_α-CH_3-H (cercles verts), NH (cercles noirs) et CO (cercles jaunes).

Pour être plus proche de la réalité expérimentale, nous avons également fonctionnalisé les nanotubes de carbone ((14,0) et L-(4,11)) par une hélice alpha d'alanine. Cette hélice est composée d'un enroulement hélicoïdal d'alanine (figure 4.9) et est décrite à l'aide des moments dipolaires, des polarisabilités et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre de la molécule d'alanine.

La figure 4.10, montrant les résultats de discrimination chirale, est divisée en trois parties, par souci de clarté. La partie gauche décrit la réponse en fréquence chirale du

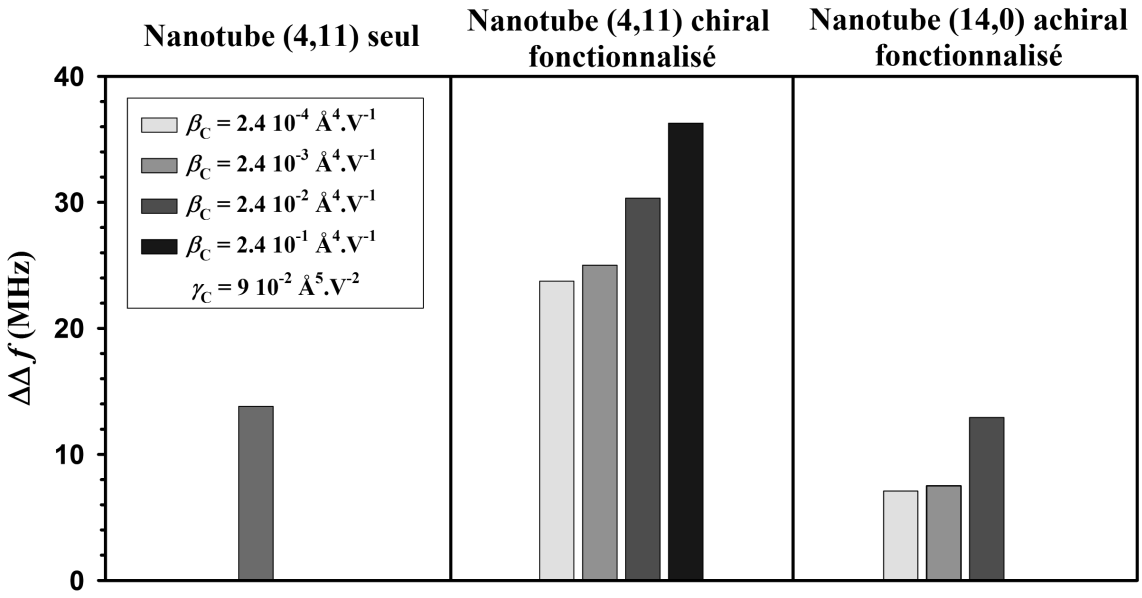


Figure 4.10 – Réponse du capteur pour un nanotube chiral non fonctionnalisé (à gauche), pour un nanotube chiral fonctionnalisé par l'hélice alpha et pour différentes valeurs de l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_C) (au milieu), et pour un nanotube achiral fonctionnalisé par cette même hélice et pour différentes valeurs de β_C (à droite). Les résultats pour les nanotubes fonctionnalisés ont été obtenus pour $\eta = 0.1$.

nanotube chiral non fonctionnalisé. La partie médiane décrit les résultats obtenus avec un nanotube chiral fonctionnalisé par l'hélice alpha, et dont les différentes valeurs de l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_C) ont été changées alors que γ_C est fixé. La partie droite donne les valeurs obtenues pour un nanotube achiral fonctionnalisé par cette même hélice et pour différentes valeurs de β_C.

Cette figure nous montre que la fonctionnalisation d'un nanotube chiral par une hélice alpha augmente la réponse chirale de 13.8 à 23 MHz dès la plus faible valeur de β_C testée. Lorsque les effets non linéaires de premier ordre sont augmentés (avec une augmentation de β_C de 2.4 10^{-4} à 2.4 10^{-1}Å^4.V^{-1}), l'énantiosélectivité du capteur passe de 23 à 36 MHz.

Lorsque la fonctionnalisation porte sur un nanotube achiral, la réponse chirale du capteur varie entre 7 et 13.4 MHz, selon la valeur de l'hyperpolarisabilité de premier ordre. La fonctionnalisation d'un nanotube achiral par une hélice alpha d'alanine permet d'obtenir,

lorsque les effets non linéaires sont maximum, une réponse du capteur équivalente à celle donnée par un nanotube chiral non fonctionnalisé. Il semble donc inutile de fonctionnaliser des nanotubes non chiraux.

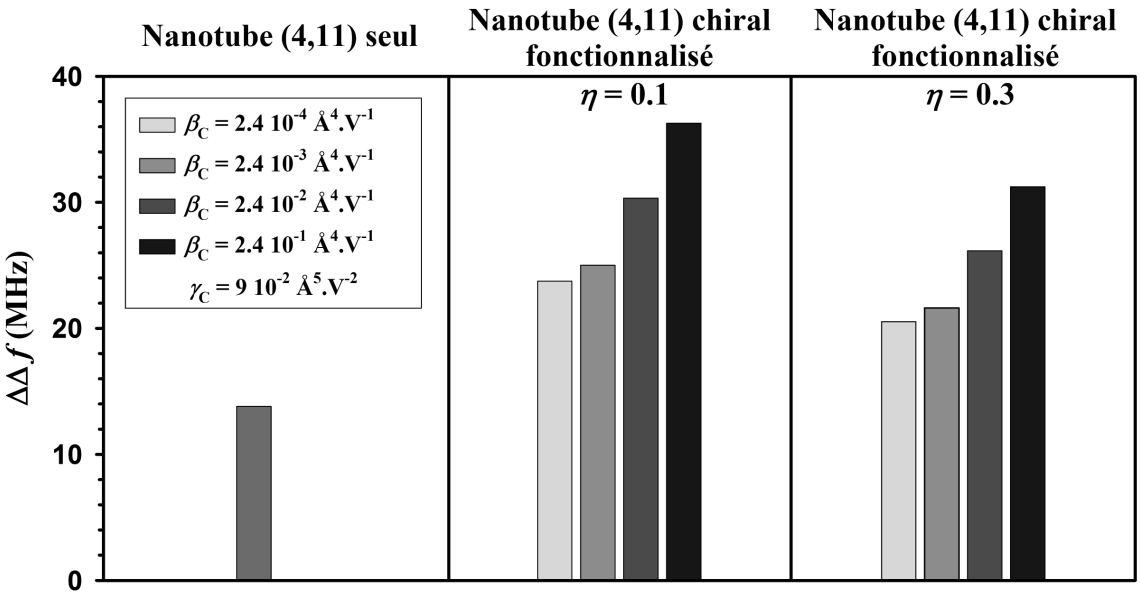


FIGURE 4.11 – Réponse du capteur pour un nanotube chiral non fonctionnalisé (à gauche), pour un nanotube chiral fonctionnalisé par l'hélice alpha, pour différentes valeurs de l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_C), pour $\eta = 0.1$ (au milieu), et pour $\eta = 0.3$ (à droite).

La figure 4.11 compare la réponse en fréquence chirale du nanotube chiral non fonctionnalisé (partie gauche) à celle d'un nanotube chiral fonctionnalisé par une hélice alpha (parties médiane et droite). Les parties médiane et droite reprennent les résultats obtenus avec un nanotube chiral fonctionnalisé par l'hélice alpha, et dont les valeurs de l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_C) et du facteur d'écran (ξ) ont été changées. Les résultats de la partie médiane ont été obtenus pour $\eta = 0.1$, et ceux de la partie gauche pour $\eta = 0.3$. Lorsque la valeur du facteur d'écran ξ est diminuée (de 0.9 à 0.7), l'énantioséléctivité du capteur diminue de 36 à 31 MHz (pour $\beta_C = 2.4\ 10^{-1}$ Å^4.V^{-1}). La discrimination chirale $\Delta\Delta f$ diminue donc lorsque le facteur d'écran (ξ) diminue comme nous l'avions déjà constaté sur la figure 4.7. La différence de réponse chirale pour les deux valeurs du facteur d'écran étudiée ici est de l'ordre de 3 à 5 MHz en fonction de la valeur prise par β_C. Ainsi,

plus le facteur d'écran est grand, plus la discrimination chirale est importante.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence des effets non linéaires de polarisation et de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone sur la détection d'espèces chirales.

L'introduction d'un arrangement hélicoïdal de dipôles, puis d'une hélice peptidique, à l'intérieur du nanotube permet d'obtenir une réponse chirale augmentée de plus de 100 % pour les nanotubes de carbone chiraux, et une réponse similaire au nanotube chiral donnant le maximum de détection pour un nanotube achiral fonctionnalisé. La fonctionnalisation de nanotubes de carbone permet donc de s'affranchir de la chiralité des nanotubes, afin d'en faire des capteurs de molécules chirales performants. Le challenge expérimental reste néanmoins maintenant à faire entrer ces molécules dans les nanotubes.

Chemical Physics Letters 469 (2009) 172–176

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Nonlinear polarization effects in superchiral nanotube sensors of amino acids

D. Vardanega, C. Girardet *

Laboratoire de Physique Moléculaire, UMR CNRS 6624, Faculté des Sciences, La Bouloie, Université de Franche-Comté, F25030 Besançon Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 21 November 2008
In final form 22 December 2008
Available online 30 December 2008

ABSTRACT

We develop a theoretical model showing that insertion of a polar and polarizable α-helix in a chiral carbon nanotube, used in resonator configuration, substantially improves the enantiospecific detection of chiral molecules. The differential resonance frequency shift associated with the adsorption of the two alanine enantiomers is calculated to increase by about 50% when compared to the response of the tube alone at the linear polarization approximation, and up to 100% when nonlinear polarization effects are taken into account.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

Single wall carbon nanotubes (SWNT) used in resonator configuration have proved to be highly and reversibly sensitive to adsorption of traces of simple molecular species [1,2]. Such types of sensors are generally designed using a simple microstrip conducting disk resonator coated on its surface with NTs, which are high sensitive to the adsorption of molecules [1]. Noticeable shifts in resonant frequency are measured according to the nature and density of the admolecules. Calculations carried out on tubes with nanoscopic lengths ($\approx$3 nm) and diameters ($\leqslant$1.5 nm) have interpreted [3,4] the shift of the resonance frequency as due to the modification of the mutual dielectric linear polarizability of the system formed by the tube and the admolecules experiencing the external electric field. It was shown that an optimal detection requires the knowledge of the size (length and diameter) and the nature (semiconducting or metallic) of the tube. Sorting the tube size appears nowadays a feasible, though difficult, experimental task [5–9]. Selectivity of the sensors can only be reached in most cases by functionalyzing the nanotubes i.e. adding metallic compounds in their surface [10] or organic molecules generally linking to the tube ends [11]. However, we have demonstrated [12] that the enantiomeric selectivity of biomolecules could be obtained using chiral unfunctionalized SWNT, i.e. tube formed by graphene rolling up geometries for which the chiral angle is close to 15°. Selective detection of the right- and left-handed enantiomers of amino acids (alanine, aspartic acid, ...) has been optimized in a theoretical model by using a (4,11) SWNT, which satisfies the size, nature and chirality criteria specific to these amino acids. Although sorting NT chirality is not straightforward, the use of DNA wrapping [13,14] or chiral tweezers [15] appears to be very efficient to separate the (n,m) and (m,n) tubes. A very recent paper [16] has moreover presented a strategy to control the chirality of SWNT's synthesized by chemical vapor deposition, which demonstrates the feasability in promoting desired structures of nanotubes. One can hope that the spectacular progresses obtained for the tube sorting should quickly open the way to the fabrication of ideally tailored nanotubes devoted to sensor applications.

In an attempt to answer the following question: 'Is it possible to substantially improve the selective detection of two enantiomeric species, when keeping unchanged the reversibility of such ideal NT sensors?' we develop a model based on the creation of strong local chiral electric fields in the nanotubes. This could be made by considering the NT as a template to roll up chiral proteins (or DNA) around it, thus forming a chiral sensor. Unfortunately this type of sensors would not generally obey to reversibility due to the chemisorption of probed molecules on the protein. To preserve reversibility, we rather insert chiral protein in a chiral SWNT which is then used as a sensor of chiral molecules as described above with the bare NT [1]. The goal is thus to show that a judicious selection of the tube and protein characteristics can lead to an enhancement by a factor 2 of the resonance frequency shift associated with enantioselectivity of amino acids. Such an enhancement is created by the mutual linear and nonlinear polarizations of the chiral tube and the superchiral protein (chiral helix bearing a chiral motive) which are modified by amino acid adsorption on the tube.

The model system that we consider (Fig. 1) is formed by the (4,11) SWNT with diameter $D_T \approx 1.1$ nm, chiral angle $\theta_T = 14.9°$, and length equal to its half period ($L_T \approx 2.86$ nm). Its dielectric properties are characterized by a linear atomic polarizability tensor $\underline{\alpha}_C$ with parallel and perpendicular components [3] $\alpha_C^{\parallel} = 2.47$ Å^3 and $\alpha_C^{\perp} = 0.87$ Å^3, and a second order atomic hyperpolarizability tensor $\underline{\gamma}_C$ with a mean value [17] equal to $\gamma_C = 910^{-2}$ Å$^5 \cdot$ V^{-2}. To account (i) for the small length of the tube, (ii) for the insertion of the helix, (iii) for the molecule adsorption, and (iv) for the presence of defects on the tube, we have considered a first order atomic hyperpolarizability $\underline{\beta}_C$, whose value will be varied between 2.410^{-3} and 2.410^{-1} Å$^4 \cdot$ V^{-1} corresponding to a large range around the value of 2.410^{-2} Å$^4 \cdot$ V^{-1} (10^{-28} esu) proposed in the literature [18]. Let

* Corresponding author. Fax: +33 3 81 66 64 75.
E-mail address: claude.girardet@univ-fcomte.fr (C. Girardet).

0009-2614/$ - see front matter © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.cplett.2008.12.083

us recall that for an infinite, perfect, chiral tube, only some components of $\underline{\beta}_C$ do not vanish. The superchiral protein is a alanine-alpha helix with half period L_H nearly equal to L_T ($L_H \approx 2.8$ nm) and a diameter $D_H = 0.47$ nm, which permits its insertion in the tube. The three groups NH, CO and CH_3–H forming, with the C_α carbon, the motive of the helix bear permanent dipole moments $\underline{\mu}$ and they are polarizable with linear polarizability $\underline{\alpha}$ whose values are given in Ref. [19] and hyperpolarizability $\underline{\beta}$ tensors determined from Gaussian 03 [20,21] (mean value equal to 1.210^{-2} Å$^4 \cdot$ V^{-1}). The probed amino acid has been considered to be alanine in order to reduce the number of input data, but the model could be extended to any other biological molecule. The molecular conformation of alanine has been taken at the isoelectric point pI = 6.11, meaning that it has a neutral form, either NH_2–CH_3–CH–COOH in gas phase or a zwitterion NH_3^+–CH_3–CH–COO^- when it is embedded in water. The charged forms for other values of pI are not considered. The dipole moments calculated from the knowledge of the partial charge distribution using Gaussian 03 and the electronic polarizabilities have been distributed along the molecular bonds for the two conformations. The values of these dipoles and polarizabilities are given in Ref. [22] for the gas molecule and in Ref. [19] for the zwitterion. We have chosen to describe the non local electric character of the helix and admolecule through dipole and polarizability distribution to allow for a more practical analysis of the results. The handedness of the SWNT, helix and molecule can be chosen independently. Moreover, the system is not immersed in water, but to partially mimic its influence, the molecule is protonated. We are aware that water should favor insertion of protein [23] or DNA [24] via Van der Waals and hydrophobic interactions, but it could also denature the inserted helix [25,26] and probably reduce the discrimination power of the sensor. However, to go beyond the present approach would dramatically increase the calculations.

Three successive steps in the model are required before asserting the compared efficiency of the bare tube and of the helix-tube sensitivity and enantiomeric selectivity. Firstly, we have to 'build' the tube + helix sensor by defining its optimal configuration, depending on the chirality of each partner. Secondly, the equilibrium geometry of the alanine molecule adsorbed on this 'so-built' sensor must be determined. Thirdly, the resulting polarization of the total system 'tube + helix + molecule' shown in Fig. 1b must be calculated to evaluate the differential frequency shift, when the two enantiomers are separately adsorbed on this sensor. These calculations require to determine the local electric field experienced by any atom l of the tube, helix or admolecule, and thus the corresponding dipole moment $\underline{\tilde{\mu}}_l = \underline{\tilde{\mu}}_l^{(0)} + \underline{\tilde{\alpha}}_l \underline{E}_0$, including the self polarization in each partner and the mutual polarization between partners. $\underline{\tilde{\mu}}_l(0)$ characterizes the effective dipole moment on the lth atom experiencing all the local fields when the external probe electric field is missing, while $\underline{\tilde{\alpha}}_l$ describes the effective polarization including the local fields and the external field $\underline{E}_0$. These quantities are expressed in terms of the Green propagator $\underline{G} = (\underline{1} - \underline{\alpha}\underline{T})^{-1}$, where $\underline{T}$ is the double gradient action tensor defined in Ref. [3], as

$$\underline{\tilde{\mu}}_l^{(0)} = \sum_{ll'} \underline{G}_{ll'} \left[\underline{\mu}_{l'} - \underline{\alpha}_{l'} \sum_{l''} \underline{T}_{l'l''} \underline{\mu}_{l''} \right] \tag{1}$$

and

$$\underline{\tilde{\alpha}}_l = \sum_{ll'} \underline{G}_{ll'} \left[\underline{\alpha}_{l'} \left(1 + \sum_{l''} \underline{T}_{l'l''} \underline{\mu}_{l''} \right) + \frac{1}{2} \underline{\beta}_{l'} \sum_{l''} \underline{T}_{l'l''} \underline{\mu}_{l''} \right] \tag{2}$$

$\underline{\mu}_l$, $\underline{\alpha}_l$ and $\underline{\beta}_l$ are the intrinsic dipole, polarizability and first hyperpolarizability tensor for the lth atom, respectively. When l labels a carbon atom of the SWNT ($l = i$), one has $\underline{\mu}_i = \underline{0}$, while $\underline{\mu}_j$ and $\underline{\mu}_k$ (j for a helix atom and k for an atom of the molecule) do not vanish. Note, at this step, two important points. Firstly, in all equations, we give the first order expansion in terms of the action tensor $\underline{T}$, while the calculations have been performed at the second order expansion to include the second order hyperpolarizability tensor $\underline{\gamma}$. Secondly, the external field $\underline{E}_0$ is assumed to remain small (linear response approximation) while the local fields include nonlinear effects.

After optimization of the geometry of the two helix enantiomers using Gaussian 03, the left L (or right R)-handed helix is inserted in the (4,11) and (11,4) SWNT by minimizing the tube-helix interaction potential. This potential is the sum of a pairwise quantum dispersion–repulsion contribution between SWNT carbon atoms i and helix atoms j, at distance r_{ij}, and of an induction contribution due to the mutual polarization of the two partners, as

$$W^{T-H} = \sum_{i,j} V_{ij}^{T-H}(r_{ij}) - \frac{1}{2} \sum_{l=i,j} \underline{\tilde{\alpha}}_l \left(\sum_{l'=i',j'} \underline{T}_{ll'} \underline{\tilde{\mu}}_{l'}^{(0)} \right)^2 \tag{3}$$

The calculations show that the stable configuration is obtained when the tube and the helix have the same handedness (both L or both R). The energy difference between LL and LR species is equal to 10 meV indicating that the couple of identical enantiomers LL or RR are slightly more stable. This feature is consistent with recent experiments on insertion of chiral nanotubes in larger chiral ones [27]. This small energy difference means that such sensors should be constructed at low temperature to be clearly identified as LL or LR species before being used as detector of chiral adspecies at room temperature.

The LL (or RR) and LR (or RL) sensors are then used in resonator configuration to detect selectively L or R-handed alanine admolecules. The interaction energy between the sensors and the alanine molecule is written

$$W^{TH-A} = \sum_{i,k} V_{ij}^{T-A}(r_{ik}) - \frac{1}{2} \sum_{l=i,k} \underline{\tilde{\alpha}}_l \left(\sum_{l'=i',k'} \underline{T}_{ll'} \underline{\tilde{\mu}}_{l'}^{(0)} \right)^2 + \left[\eta V_E^{H-A}(r_{jk}) + \eta^2 \sum_{j,k} V_{ij}^{H-A}(r_{jk}) - \frac{1}{2} \eta^2 \sum_{l=j,k} \underline{\tilde{\alpha}}_l \left(\sum_{l'=j',k'} \underline{T}_{ll'} \underline{\tilde{\mu}}_{l'}^{(0)} \right)^2 \right] \tag{4}$$

where the first two terms correspond to the tube–molecule interaction, while the three remaining terms describe the molecule–helix interaction, which is screened by the tube. η is a screening parameter which accounts for the decrease of the magnitude of an external field as experienced by a charge located inside the NT. In Eq. (4), the molecule dipole-helix dipole electrostatic potential V_E^{H-A} is thus proportional to η, while the other two contributions (Lennard-Jones and induction), which depend on the square of the local electric field, are proportional to η^2. Molecular dynamics simulations have been carried out [28] and values of the screening parameter as low as 0.06 have been obtained for a caped semiconductor tube while a value of 0.25 has been found [29] inside a fullerene. In fact, the values of η can range between zero for an infinitely long tube and 1 when the Faraday cage effect is inefficient. Therefore, η will be considered as a variable parameter.

The potential in Eq. (4) is minimized with respect to the molecule position and orientation above the nanotube for the two conformations of alanine (zwitterion and gaseous phase). We have found that, with the set of considered values for the parameters $\underline{\mu}$, $\underline{\alpha}$, $\underline{\beta}$ and η, the adsorption energies and geometries were similar, although the dipole distribution is slightly different. Therefore we present here only the results corresponding to the form which exists in water. The corresponding energy surfaces $W^{TH-A}(z,\theta)$ drawn *vs* the position (z,θ) of the C_α carbon atom of $R-$ and $L-$ alanine adsorbed on the RR-sensor display the chiral behavior of the three partners (Fig. 2a and b). The chiral Lennard–Jones interactions be-

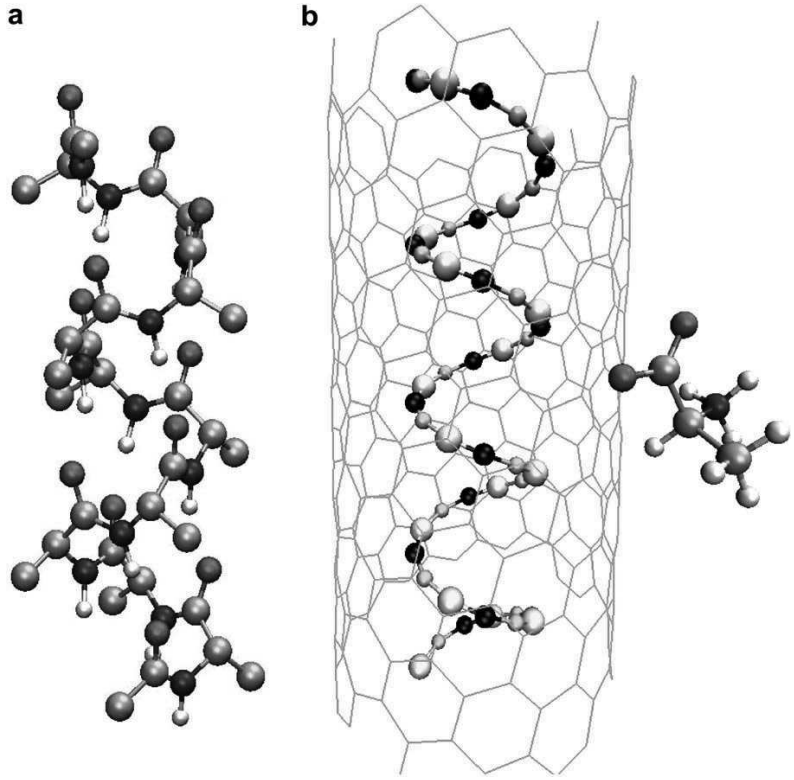


Fig. 1. (a) Ternary structure of alanine α-helix issued from Ref. [31]. Carbon atoms appear in blue, nitrogen in dark blue, oxygen in red and hydrogen in white. (b) Superchiral sensor geometry displaying the carbon hexagons of the (4,11) tube and the three C_α–CH_3–H (large green circles), NH (medium black circles) and CO (small orange circles) groups of the inserted helix. The protonated alanine molecule $C_3NO_2H_7$ is adsorbed at the sensor surface.

tween the NT and alanine represent about 70% of the total interaction, with minima corresponding to carbon hexagon centers, while maxima correspond to carbon atoms. The regular distribution of minima and maxima along the chiral rolling up is significantly perturbed by the helix dipoles, which induce linear and nonlinear polarizations in the carbon atoms. The induced dipoles at the NT surface interact with the permanent and induced dipoles in the admolecule, resulting in an induction potential of about 25% of the interaction. This interaction is responsible for such a perturbation which follows the dipole distribution along the helix (see Fig. 2). The other contributions to the potential remain small ($\leqslant$5%) and, especially the electrostatic term V_E when η is less than 0.3.

The potential minima result from the competition between the two main contributions. Although there is an absolute minimum, a lot of secondary minima are formed with close energy values and similar geometries for a given enantiomer. For all these minima, including the absolute one, the *R*-alanine prefers to move close to the SWNT carbon atoms mainly polarized by the dipoles of the helix CO groups, while the *L*-alanine prefers those polarized by the dipoles of the helix NH groups. We thus find a series of quasi-equivalent orientational configuration, for which the values of the molecule–sensor interaction energy are very close. In both situations, these configurations reconcile large negative induction and quantum contributions. The adsorption energies for the two alanine enantiomers are close in these respective minima, −310 meV and −308 meV for the *L* and *R* enantiomers on the *RR* sensor, although their equilibrium geometries and sites on the NT are quite different. We conclude that adsorption energy does not appear to be a criterion to discriminate enantiomeric species. This is consistent with previous calculations [30] indicating that chiral SWNTs did not seem to show significant enantiospecific adsorption of organic molecules inside them.

However, the fact that the adsorption geometries of the two enantiomers are very different due to the helix insertion suggests that enantiospecificity of such superchiral sensors should be reached by measuring the differential shift of the resonance frequency of these sensors. This shift is taken into account by formally determining the change in the effective dielectric permittivity of the sensor + admolecule systems. The relative differential shift is given by [12]

$$\frac{\Delta\Delta f}{f} = \left(\left(\frac{\epsilon_{RR}}{\epsilon_{RRR}}\right)^{1/2} - 1\right) - \left(\left(\frac{\epsilon_{RR}}{\epsilon_{RRL}}\right)^{1/2} - 1\right) \tag{5}$$

where $f \approx 3.9$ GHz is the resonance frequency of the sensor alone. ϵ_{RR}, ϵ_{RRR} and ϵ_{RRL} correspond to the dielectric permittivity of the *RR* sensor alone, and of the *RR* sensor with *R*- and *L*-alanine admolecules, respectively. These permittivities can be determined from the knowledge of the effective dipolar susceptibility tensor $\underline{\chi}$ describing the response of the system to the small external field $\underline{E}_0$ and averaged over the three orientations of the sensor $\left(\epsilon_r = \left(1 + \frac{1}{3} Tr\underline{\chi}\right)\right)$ where $\underline{\chi}$ is defined from Eq. (2), as

$$\underline{\chi} = \frac{N}{\epsilon_0 V} \sum_{ll'} \underline{\alpha}_l [\underline{\delta}_{ll'} - \underline{T}_{ll'} \underline{\alpha}_{l'}] \tag{6}$$

For the bare sensor, the values of l and l' correspond to the tube and helix atoms (i,j) and (i',j'), while for the sensor with the admolecule,

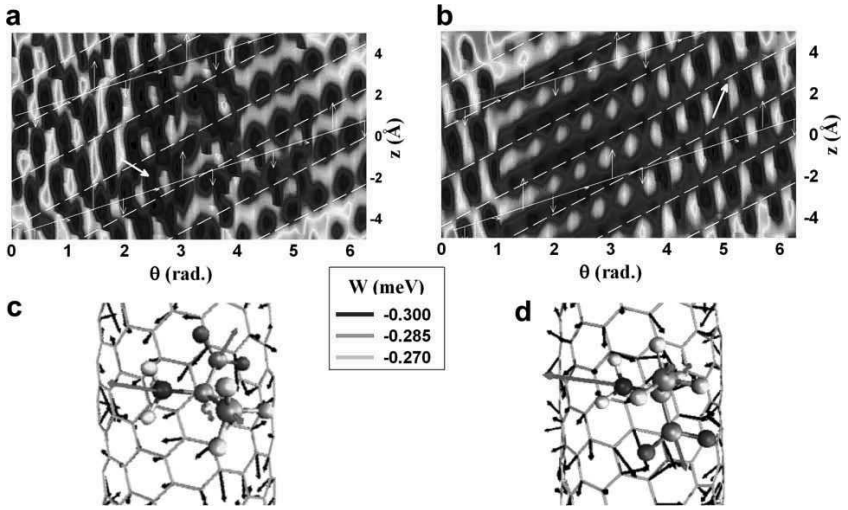


Fig. 2. Unrolled potential energy surfaces $W^{TH-A}(z,\theta)$ experienced by the *R*-handed alanine molecule (a) and the *L*-handed alanine one (b) adsorbed on the same superchiral sensor formed by the *R*-(4,11) nanotube and the *R*-helix. $z = 0$ is taken at the medium of the tube axis and θ corresponds to the spatial position of the C_α atom of alanine around the tube. Very dark colors correspond to minima of the total interaction. The absolute alanine configurations are indicated by bold arrows mimicking the effective molecular dipole located on the C_α carbon atom of the molecule. The broken lines describe the nanotube helicity (distribution of the carbon hexagon centers) while the full lines bearing arrows describe the α-protein helicity (distribution of groups along the helix). Upward arrows mean that the CO groups in the helix are close to the tube wall in the corresponding regions, downward and horizontal arrows correspond to NH groups and C_α–CH_3–H groups, respectively. A restricted sampling of *z* values along the sensor axis has been made around the middle part of the tube to prevent artifacts due to side effects. (c) and (d): geometry of the *R*- and *L*-alanine enantiomers above their equilibrium sites at the sensor surface, respectively. The C_α carbon atom is moved with respect to the hexagon center and the bond N–C_α–CO_2 forms a plane parallel to the tube surface. The dipole moments on each carbon atom of the tube induced by the helix and alanine nonlinear electric fields are shown by black arrows and the distributed permanent dipoles in the molecule are represented by red arrows. The magnitude of the alanine dipoles has been reduced by a factor 3 when compared to that of the carbon atoms.

the indices l and l' can take all values (i,j,k) and (i',j',k') excepted $i = i'$, $j = j'$ and $k = k'$. $\delta_{ll'}$ is the Kronecker symbol and $\frac{N}{V}$ the number of atoms per volume unit of the sensor.

In Fig. 3, the resonator sensitivity to enantiospecific detection of *R* and *L*-alanine is analyzed, depending on the characteristics of the resonator. It may be noted that χ is highly sensitive to the admolecule orientation through its polarizability distribution on the bond. The fact that a set of quasi-equivalent adsorption sites on the NT are found, with energies values ranging between −310 meV for the absolute minimum and −295 meV including all the secondary minima, leads to a distribution of the frequency shifts for each enantiomer. This distribution remains relatively narrow, being around 0.4 MHz for all the differential frequency shifts, and we will therefore give the mean value of these shifts in the following.

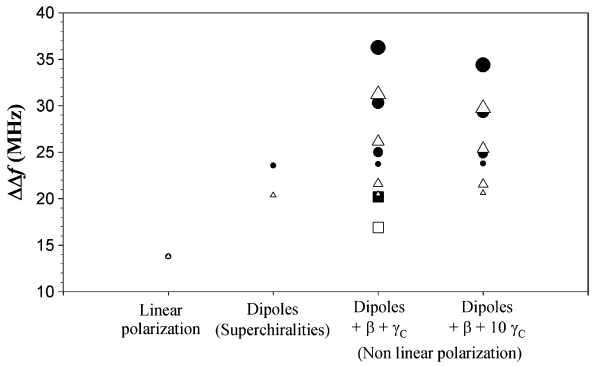


Fig. 3. Behavior of the differential frequency shift of the *RR* resonator measuring the enantiospecificity of the alanine molecule. Black circles correspond to shifts obtained when the tube screening effect is $\eta = 0.1$, while white triangles are calculated for $\eta = 0.3$. In abscissae, we give the sensor characteristics: linear means a (4,11) SWNT sensor without including nonlinear effects. These nonlinear effects are then included by first increasing the first hyperpolarizability value from 2.410^{-4}, 2.410^{-3}, 2.410^{-2} and 2.410^{-1} Å$^4 \cdot$ V^{-1} (the size of the triangles and circles increases with the increasing value of β_C) and then by increasing the second hyperpolarizability value of the carbon atoms by a factor 10 (the value in the literature corresponds to $\gamma_C = 910^{-2}$ Å$^5 \cdot$ V^{-2}). The full and empty squares define the differential shift calculated for the values of β_C and γ_C of the literature for the *RL* sensor instead of the *RR* one, for $\eta = 0.1$ and 0.3, respectively, and for $\beta_C = 2.410^{-2}$ Å$^4 \cdot$ V^{-1} and $\gamma_C = 910^{-2}$ Å$^5 \cdot$ V^{-2}.

The differential frequency shift of a single (4,11) SWNT, without inserted helix, is 14 MHz. When protein helix is inserted in the SWNT, the differential shift can reach at least 21 MHz within the linear polarization approximation, indicating that superchirality can increase the selective detection by at least 30%. Inclusion of nonlinear polarization effects, and especially through the chiral first order hyperpolarizability of the sensor leads to a subsequent increase of the differential shift around 27 MHz. This shift depends in fact on three NT characteristics (η, $\underline{\beta}_C$ and $\underline{\gamma}_C$), whose influence can be discussed. An increase of the values of the screening factor, which can be reasonably taken within 0.1 and 0.3, according to previous estimates [28], decreases the differential frequency shift. It could be a priori surprising that increasing the direct electrostatic interaction between the helix and the amino acid should decrease the enantiomeric recognition of the sensor. In fact, this effect can be readily interpreted in terms of the effective polarizability tensors, even at the linear approximation, by remarking that $\Delta\Delta f/f \approx (\underline{\tilde{\alpha}}_A(R) - \underline{\tilde{\alpha}}_A(L))/2(\underline{\tilde{\alpha}}_C + \eta\underline{\tilde{\alpha}}_H)$, i.e. the screening factor occurs in the denominator, only, as a weighting term of the effective helix polarizability $\underline{\tilde{\alpha}}_H$, while the numerator contains the difference of effective polarizabilities for the *R* and *L*-alanine molecule. We conclude that a full screening effect due to the SWNT ($\eta \to 0$) tends to optimize the enantioselectivity of the resonator. Indeed for

$\eta = 0.1$, the differential shift increases from 14 to 24 MHz (instead of 21 for $\eta = 0.3$) when only the superchirality is considered. Beyond the superchirality influence of the enantioselectivity, an increase of the first order hyperpolarizability $\underline{\beta}_C$ significantly increases the frequency shift, while the second order hyperpolarizability $\underline{\gamma}_C$ acts in a reverse way. For $\eta = 0.1$, this shift rises from 31 MHz up to 37 MHz by doubling the value of $\underline{\beta}_C$ when the values of the literature for $\underline{\gamma}_C$ are kept. However, increasing the mean value of $\underline{\gamma}_C$ by one order of magnitude decreases this shift to 34 MHz, due to a phenomenon similar to what has been discussed for η, but now for the nonlinear tensors. Indeed, while $\underline{\beta}_C$ is a chiral tensor, $\underline{\gamma}_C$ is not, and as a result, its influence disappears in the numerator of $\Delta\Delta f/f$, while it remains in the denominator, thus decreasing the corresponding ratio.

To complete this analysis, we have also changed the distributed dipole values on the helix by multiplying them by the same factor. No significant effect is obtained when this factor takes values 1/2 or 2. Moreover, when *LR* or *RL* sensors, instead of *LL* or *RR* ones, are used to detect alanine enantiospecificity, we see in Fig. 3 that the differential shift appreciably decreases (20 MHz instead of 31 MHz for $\eta = 0.1$). This result demonstrates the high sensitivity of the sensor response to the specific geometry of the inserted helix.

To conclude, we have shown that introducing superchirality in SWNT used in resonator configuration by insertion of polar and polarizable protein helix consistently tailored to the size of the SWNT, and considering non linear polarization induced on the SWNT by the helix electric dipoles can increase the enantiospecific detection of amino acids by 100%. Since the present sensitivity of resonators formed by SWNT bundle is around 1 MHz, the discrimination of two enantiomers of a chiral molecule should be readily feasible, when conveniently prepared superchiral nanotubes will be available. Although limited to alanine enantiospecificity detection, the present results could apply to most of other amino acids and biological molecules and such sensor should offer a pertinent tool for the separation of enantiomers.

References

[1] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A.M. Rao, A. Pham, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2280.
[2] M. McGrath, A. Pham, Int. J. High Speed Elect. Syst. 16 (2006) 913.
[3] R. Langlet, M. Arab, F. Picaud, M. Devel, C. Girardet, J. Chem. Phys. 121 (2004) 9655.
[4] F. Picaud, R. Langlet, M. Arab, M. Devel, C. Girardet, J. Appl. Phys. 97 (2005) 114316.
[5] H. Li et al., J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 1014.
[6] D.A. Heller, R.M. Mayrhofer, S. Baik, Y.V. Grinkova, M.L. Usrey, M.S. Strano, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 14567.
[7] X. Huang, R.S. Mclean, M. Zheng, Anal. Chem. 77 (2005) 6225.
[8] M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, M.C. Hersam, Nat. Nanotech. 1 (2006) 60.
[9] H. Peng, N.T. Alvarez, C. Kittrell, R.H. Hauge, H.K. Schmidt, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 8396.
[10] Y. Maeda et al., J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 12239.
[11] M.S. Strano et al., Science 301 (2003) 1519.
[12] C. Girardet, D. Vardanega, F. Picaud, Chem. Phys. Lett. 443 (2007) 113.
[13] G. Dukovic, M.N. Balaz, P. Doak, N.D. Berova, M. Zheng, R.S. Mclean, L.E. Brus, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 9004.
[14] M. Zheng, E.D. Semke, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 6084.
[15] X. Peng, N. Komatsu, S. Bhattacharya, T. Shimawaki, S. Aonuma, T. Kimura, A. Osuka, Nat. Nanotech. 2 (2007) 361.
[16] H. Zhu, K. Suenaga, J. Wei, K. Wang, D. Wu, J. Cryst. Growth 310 (2008) 5473.
[17] L. Jensen, P.O. Astrand, K.V. Mikkelsen, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 8795.
[18] L. De Dominicis, Comput. Lett. 1 (2005) 198.
[19] D. Vardanega, F. Picaud, C. Girardet, J. Chem. Phys. 127 (2007) 194702.
[20] J.B. Foresman, A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, second edn., Gaussian, Inc., (Pittsburgh, PA), 1996.
[21] M.J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
[22] L. Vega, J. Breton, C. Girardet, L. Galatry, J. Chem. Phys. 84 (1986) 5171.
[23] Y. Xie, Y. Kong, A.K. Soh, H. Gao, J. Chem. Phys. 127 (2007) 225101.
[24] H. Gao, Y. Kong, D. Cui, C.S. Ozkan, NanoLetters 3 (2003) 471.
[25] E. Sorin, V.S. Pande, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 6316.
[26] H.X. Zhou, J. Chem. Phys. 127 (2007) 245101.
[27] Z. Liu, K. Suenaga, H. Yoshida, T. Sugai, H. Shinohara, S. Iijima, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 187406.
[28] J.Y. Lee et al., J. Korean Phys. Soc. 45 (2004) 432.
[29] P. Delaney, J.C. Greer, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 431.
[30] T.D. Power, A.I. Skoulidas, D.S. Sholl, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 1858.
[31] G.N. Ramachandran, A.S. Kolaskar, D. Ramakrishnan, V. Sasisekharan, Biochim. Biophys. Acta 359 (1974) 298.

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **130**, 114709 (2009)

Enantioselectivity of amino acids using chiral sensors based on nanotubes

D. Vardanega, F. Picaud, and C. Girardet[a)]
Laboratoire de Physique Moléculaire, UMR CNRS 6624, Faculté des Sciences, La Bouloie, Université de Franche-Comté, F25030 Besançon Cedex, France

(Received 15 December 2008; accepted 29 January 2009; published online 20 March 2009)

The selective detection of amino acid enantiomers can be achieved by considering chiral nanotubes used in a resonator configuration. We show that this enantioselectivity is appreciably increased when a peptide molecule is inserted in the tube. The chiral polarization of the nanotube at the linear and nonlinear levels due to the inserted polar peptide is very sensitive to the adsorption of left- or right-handed alanine molecules. This leads to a difference in the resonance frequency of the sensor which can increase to 12 MHz when the nanotube is not chiral (instead of 0 for the bare tube) and can reach 38 MHz for a chiral tube (instead of 14 MHz for the bare tube). The influence of the various parameters which are responsible for such a differential frequency shift, i.e., the tube hyperpolarizability, the polar electric properties of the peptide, and the screening effect due to the tube on the peptide-alanine interactions, is discussed and some general rules are given regarding the optimization of the enantioselectivity of these sensors. © *2009 American Institute of Physics*.
[DOI: 10.1063/1.3086042]

I. INTRODUCTION

Carbon nanotube (CNT)-based sensors have shown a very strong potential to make huge impact in most of the domains, including industry, security, environment, food quality, biomedicine, and drug delivery.[1] Their unique electromechanical properties make them a versatile nanomaterial for detecting inorganic or organic molecules as well as biological molecules. They are highly sensitive to gas traces through the modification of their conductance or capacitance when molecules are adsorbed on their surface.[2] When applied as electromaterial in electrochemical biosensors, CNTs are promising tools to analyze DNA sequence,[3] when coated with polymers or functionalized/graphted with proteins, they can be used as selective sensors[4,5] of enzymes, etc. The sensitivity of these sensors can still be significantly improved by incorporation of metal nanoparticles or films in the surface.[6]

Beyond sensitivity and selectivity, the repeatability and reversibility of sensors are other challenges which require physisorption of the probe species, while most of measurements generally apply to chemisorbed species. Single walled nanotubes (SWNTs) used in a resonator configuration[7] seem to satisfy reversibility condition of the simple probed chemical species, since it has been shown that an approach based on the physisorption of these species on a CNT can satisfactorily interpret[8] the experimental resonance frequency shifts. The change in the dielectric permittivity of the SWNTs due to adsorption of the molecules explains the frequency shift as a function of the polarization efficiency of the adspecies. The bare sensor frequency is rapidly restored after degassing and several cycles are possible.[9] However, selectivity of such sensors is very poor since physisorption condition generally prevents any functionalization of the tube which could lead to chemisorption of the probe species.

In previous papers,[10,11] we have nevertheless demonstrated that a type of selectivity could be reached by considering a specificity of some nanotubes (NTs) used in a resonator configuration. Indeed, (n,m) SWNTs, where n and m are two integers defining the characteristics of a tube according to the Hamada nomenclature, are chiral when $n \neq m \neq 0$. Thus (n,m) and (m,n) tubes are enantiomers defined by the same chiral angle $\theta_T \neq 0$ and $\neq \pi/6$ modulo $\pi/6$, and the chirality maximum is obtained for $\theta_T = \pi/12$ modulo $\pi/6$. Since the dielectric susceptibilities of L_T [left-handed rolled up graphene sheet forming the (n,m) tube] and R_T [right-handed rolled up graphene sheet forming the (m,n) tube] are different for a chiral object probing this susceptibility, physisorption of l and r enantiomers of molecules should lead to a differential shift of the resonance frequency of a given (n,m) tube. We have shown[11] that optimal detection of amino acids by various SWNTs strongly depends (i) on the tube size (length and diameter) compared to the size of the sensed molecule, (ii) on the chiral angle, and (iii) on the electric characteristics (dipole moment and polarizability distribution) of the molecule.

A selective detection of the two enantiomers of a molecule by a NT sensor therefore implies to sort the nature (metal or semiconductor), length, diameter, and chirality of the tubes. Sorting each of these quantities appears, still nowadays, to be a long way before total fractionation of a NT mixture was achieved. Many separation mechanisms have nevertheless been devised, as mentioned in Ref. 11, and we will only quote here the DNA wrapping method[12–14] combined with different detection techniques, which has some similarities with the ideas developed in the present paper, and the strategy to control the chirality of SWNTs synthesized by chemical vapor deposition.[15]

[a)]Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: claude.girardet@univ-fcomte.fr.

 © 2009 American Institute of Physics

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

The influence of backbone water on helix formation inside a NT has been critically studied in Refs. 16 and 17, showing that water can alter the protein stability while confinement alone predicts stabilization of helices in sufficiently small tube diameters.[18] Whether confinement helps or not the protein structure stabilization remains still an open question. However, spontaneous insertion of proteins or DNA oligonucleotides in CNTs has been shown using molecular dynamics simulations[19,20] provided that a critical tube size is fulfilled.

In this paper, we demonstrate that insertion of a chiral system, here an alpha helix in a SWNT with size tailored to accept insertion and to give a maximum detection, can discriminate the enantiomers of chiral molecules such as simple amino acids. The goal is thus to determine the various electrical parameters of this system which will optimize the chiral recognition of molecular species. The sensor formed by the helix and the tube is used in a resonator configuration to determine the differential shift of the resonance frequency due to physisorption of the two amino acid enantiomers. Whether the SWNT is itself chiral or not, helix insertion produces on the tube a polarization which can discriminate chirality of adspecies. Moreover, due to the fact that the molecule is not directly in contact with the alpha helix, thanks to the tube isolation, the adspecies do not chemisorb, and the sensor reversibility is thus kept. The counterpart is that the SWNT acts as a partial Faraday cage for the electric properties of the helix, which screens the direct discrimination between the helix and the amino acid. This screening, which is generally complete for an infinitely long SWNT, can nevertheless range[21] between 90% and 70% for small tubes, compatible with the conditions of maximum detection.

The main challenges in this theoretical study are as follows. (i) Select SWNT and helices which have consistent diameters and lengths to favor insertion and to optimize detection when used as sensors. (ii) Select helices which are polar and polarizable to create a helical polarization on the carbon atoms of the tube and to compensate for the tube screening. (iii) Calculate the stable configuration of the helix in the SWNT. (iv) Determine the adsorption geometries of the two amino acid enantiomers on the so-formed sensor. (v) Calculate the dielectric response of the sensor to the adsorption through the resonance frequency shift. These various points require an accurate treatment of the linear and nonlinear polarization properties of the three partners "SWNT+helix+amino acid."

Section II deals with the sensor model. The electric properties of the SWNT, helix, and amino acid are described. The local electric fields including linear and nonlinear effects are then determined and the expressions of the effective dipoles and polarizabilities for the three partners are formalized in Sec. III. The relevant quantities leading to chiral discrimination of enantiomers are presented in Sec. IV, and the results of calculations are given in Sec. V. A discussion on the respective properties of the sensors depending on the helix properties and of the probed amino acids is presented in Sec. VI.

II. THE MODEL

A. The SWNT

The characteristics of the (n,m) SWNT, where n and m are integers, can be defined from its length Λ_T, its diameter $D_T=(d_{CC}\sqrt{3}/\pi)(n^2+m^2+2nm)^{1/2}$ and its chiral angle $\theta_T=\tan^{-1}[\sqrt{3}n/(n+2m)]$, where $\theta_T=0$ corresponds to the zigzag configuration, $\theta_T=\pi/6$ to the armchair one, and $0<\theta_T<\pi/6$ to a chiral configuration. The Lennard-Jones parameters characterizing any carbon atom i of the tube are ϵ_C and σ_C and the dielectric properties of the carbon atoms are described by the polarizability tensor $\underline{\alpha}_C$ containing only components parallel $\alpha_C^{\parallel}$ and perpendicular $\alpha_C^{\perp}$ to a hexagonal carbon plane at the tube surface. First order $\underline{\beta}_C$ and second order $\underline{\gamma}_C$ polarizability tensors following the symmetry properties of the SWNT need also to be taken into account. It may be noted that $\underline{\beta}_C$ vanishes for an infinitely long achiral tube, while it has a finite value for a chiral one.[22] In fact, when the SWNT has a finite length Λ_T, the tensor $\underline{\beta}_C$ no longer vanishes and its components can be calculated using the GAUSSIAN 03 approach.[23,24] However, as this tensor is fundamental to study the influence of nonlinear polarization on the sensor selectivity, all its components will be expressed in terms of a mean value used as a parameter in the calculations. The second order hyperpolarizability $\underline{\gamma}_C$ contains 21 nonzero components which can be expressed in terms of the average value[25] $\bar{\gamma}_C$. The values of these various quantities are presented and discussed in Appendix A.

B. The helix

The alpha helix is formed by a discrete chiral arrangement of polarizable atoms and of dipole moments. The helix geometry is defined by its length Λ_H which is taken to be equal to Λ_T and its diameter D_H is chosen to ensure optimum insertion stability, $D_H \approx D_T - 6$ Å. The dipole moments $\underline{\mu}_H$ and the atoms are distributed on the helix according to densities $\rho_{\underline{\mu}_H}$ and ρ_{a_H}, respectively. For simplicity, we will assume that these dipoles are located at the center of mass of the atoms, thus meaning that each atom can bear or not a dipole depending on the relative densities $\rho_{\underline{\mu}_H}$ and ρ_{a_H} ($\rho_{\underline{\mu}_H} \leq \rho_{a_H}$). The dielectric properties of any helix atom are described by the linear polarizability tensor $\underline{\alpha}_H$ and the first hyperpolarizability tensor $\underline{\beta}_H$, the components of which are given in Appendix A. The Lennard-Jones parameters of each helix atom are ϵ_H and σ_H.

C. The amino acid

The considered amino acid is alanine ($C_3H_7NO_2$), which contains $N_A=13$ atoms. Each atom k of alanine is characterized by the Lennard-Jones coefficients ϵ_k and σ_k. The position of the N_A atoms has been calculated in the molecular frame $(\vec{x},\vec{y},\vec{z})$ by using GAUSSIAN 03[23,24] at the Hartree–Fock 6-31+G* level of theory to optimize the geometry of the molecule. The starting geometry has been obtained by considering that the amino acid occurs in its neutral form corresponding to the isoelectric point $p_I=6.11$. This neutral form is $NH_2-CH_3-CH-COOH$ in gas phase, or a zwitterion

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

$NH_3^+-CH_3-CH-COO^-$ when it is embedded in water. The origin of the molecular frame is taken on the asymmetric carbon C_α. The $\vec{z}$ axis is directed along the $C_\alpha N$ bond and the $\vec{x}$ axis is such that the C bond of the CO_2 group is contained in the $(\vec{x},\vec{z})$ plane. The dipole moments $\underline{\mu}_A(g)$, the polarizability tensor $\underline{\alpha}_A(g)$, and the first order hyperpolarizability tensor $\underline{\beta}_A(g)$ are distributed on each group g of the amino acid (A). There are four groups $(g=1,\ldots,4)$ for alanine: NH_3^+, CO_2^-, $C_\alpha H$, and CH_3. The values of the dipole moments given in Refs. 26 and 27 for each binary bond have been used to determine the dipole $\underline{\mu}_A(g)$ tied to each group in the frame $(\vec{x},\vec{y},\vec{z})$. The origin of these dipoles is chosen to be the barycenter of the negative charges in each group. The polarizability tensor for each group has been calculated in a similar way. The components of the polarizability tensor for each atom-atom bond given in Ref. 28 have been used to determine the polarizability tensor $\underline{\alpha}_A(g)$ of the gth group in the molecular frame $(\vec{x},\vec{y},\vec{z})$. The components of the first order hyperpolarizability tensor for the alanine have been calculated using GAUSSIAN 03[23,24] at the Hartree–Fock 6-31+G* level of theory. This tensor has been distributed on the four groups of the alanine and its components are given in Appendix A.

III. DIELECTRIC PROPERTIES OF THE SYSTEM

A. Effective dipole and polarizability

The effective dipole moment $\underline{\tilde{\mu}}(l)$ at any given point l of the total system ($l=i$ for a carbon atom of the tube, j for a helix atom, or g for an alanine group) is the sum of the permanent dipole moment $\tilde{\mu}^0(l)$ (for $l=g$ or eventually j) and of an induction contribution due to the mutual polarization of the other partners. In the presence of the external electric field $\underline{E}^0$ assumed to remain constant and small, the ath component of $\underline{\tilde{\mu}}(l)$ is written as

$$\tilde{\mu}_a(l) = \tilde{\mu}_a^0(l) + \sum_b \left[\alpha_{ab}(l)E_b(l) + \frac{1}{2}\sum_c \beta_{abc}(l)E_b(l)E_c(l) + \frac{1}{6}\sum_{cd} \gamma_{abcd}(l)E_b(l)E_c(l)E_d(l) \right], \quad (1)$$

where $\underline{E}(l)$ means the local field experienced by the lth atom, defined by its component b, as

$$E_b(l) = E_b^0 + \sum_{l'} \sum_c T_{bc}(\underline{r}_{ll'})\tilde{\mu}_c(l'). \quad (2)$$

$\underline{T}$ is the second gradient action tensor between the lth and the l'th atoms,[8] where l and l' can take indices i, i', j, j', g, g' with $i \neq i'$, $j \neq j'$, and $g \neq g'$ only, and $\underline{r}_{ll'}$ means the distance between atoms l and l'.

Within the linear response approximation with respect to the external field but including the nonlinear contributions due to the local fields, the self-consistency of Eqs. (1) and (2) allows us to express any component of the effective dipole on a given atom of the system as

$$\tilde{\mu}_a(l) = \tilde{\mu}_a^0(l) + \sum_b \tilde{\alpha}_{ab}(l)E_b^0. \quad (3)$$

$\underline{\tilde{\mu}}^0(l)$ is the dipole moment contribution which does not depend on the probe electric field, while $\underline{\tilde{\alpha}}(l)$ characterizes the effective polarizability tensor, including linear and nonlinear effects due to $\underline{\alpha}$, $\underline{\beta}$, and $\underline{\gamma}$. $\underline{\tilde{\mu}}^0(l)$ is expressed as

$$\underline{\tilde{\mu}}^0(l) = \underline{G}_{ll'}[\underline{A}_{l'} + \underline{D}_{l'l''l'''}\underline{G}_{l''l'''}\underline{A}_{l'''}\underline{G}_{l'''l''''}\underline{A}_{l''''}], \quad (4)$$

where $\underline{G}_{ll'}$ is the Green propagator connecting two atoms l and l' which belong to the same partner (tube, helix, alanine). The effective polarizability tensor $\underline{\tilde{\alpha}}(l)$ is given in a similar way as

$$\underline{\tilde{\alpha}}(l) = \underline{G}_{ll'}[\underline{B}_{l'} + \underline{D}_{l'l''l'''}\underline{G}_{l''l'''}\underline{A}_{l'''}\underline{G}_{l'''l''''}\underline{B}_{l''''} + (\underline{C}_{l'l''} + \underline{E}_{l'l''l'''}\underline{G}_{l'''l''''}\underline{A}_{l''''})\underline{G}_{l'l''''}\underline{A}_{l''''}]. \quad (5)$$

The first order $\underline{A}$, second order $\underline{B}$, third order $\underline{C}$ and $\underline{D}$, and fourth order $\underline{E}$ tensors are expressed up to the second order series expansion of the action tensor $\underline{T}$ to include the contribution of the hyperpolarizabilities. Their expression and that of the Green propagator are given in Appendix B. Note that in Eqs. (4) and (5) and in Appendix B, the Einstein convention on repeated indices has been used.

Equations (3)–(5) are the basic expressions that can be used to determine the interaction potentials between two or three partners and the corresponding dielectric susceptibility $\underline{\chi}$ of the system.

B. The interaction potentials

The insertion of a L- or R-handed helix in the $R_T \equiv (n,m)$ tube is driven by the tube-helix interaction potential $W^{T\text{-}H}$ which is a sum of a quantum dispersion repulsion described by a usual pairwise Lennard-Jones term and of an induction contribution as

$$W^{T\text{-}H} = \sum_{i,j} V_{\mathrm{LJ}}(\underline{r}_{ij}) - \frac{1}{2}\sum_{l=i,j} \tilde{\alpha}(l)\left(\sum_{l'=i',j'} \underline{T}(\underline{r}_{ll'})\underline{\tilde{\mu}}^0(l') \right)^2. \quad (6)$$

In Eq. (6), only the dipole contribution which does not depend on $\underline{E}^0$ is considered to determine the stable configuration of the sensor since insertion of the helix in the tube is assumed to be made at zero external electric field. Note that indices l and l' take values i, i', j, and j'.

The adsorption of the amino acid molecule on the optimized tube+helix geometry obtained after minimization of $W^{T\text{-}H}$ is determined by minimizing the sensor-molecule interaction potential $W^{TH\text{-}A}$. This potential contains quantum and induction contributions between the three partners and an additional term characterizing the electrostatic interaction between the helix and alanine dipoles. It is expressed as

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

$$W^{TH\text{-}A} = \left[\sum_{i,k} V_{\mathrm{LJ}}(\underline{r}_{ik}) - \frac{1}{2} \sum_{l=i,g} \tilde{\underline{\alpha}}(l) \left(\sum_{l'=i',g'} \underline{T}(\underline{r}_{ll'}) \tilde{\underline{\mu}}^0(l') \right)^2 \right] + \left[\eta \sum_{j,k} V_{\mathrm{LJ}}(\underline{r}_{jk}) + \eta^2 \sum_{j,g} V_{\mu\mu}(\underline{r}_{jg}) - \eta^2 \frac{1}{2} \sum_{l=j,g} \tilde{\alpha}(l) \left(\sum_{l'=j',g'} \underline{T}(\underline{r}_{ll'}) \tilde{\underline{\mu}}^0(l') \right)^2 \right]. \quad (7)$$

The first two contributions characterize the interaction between the tube and the molecule, while the other contributions containing the factor η describe the interaction between the helix and the molecule. We define $\eta = 1 - \xi$, where ξ is the screening factor which accounts for the decrease of the electric field experienced by the helix and due to the admolecule, and vice versa, in the presence of the tube. For the dispersion and induction potentials, which depend on the square of the field, the screening dependence is proportional to η^2. Let us mention that the minimization of Eq. (7) is performed by considering the presence of the external field $\underline{E}^0$, even if the frequency response of the sensor does not depend on $\underline{E}^0$, within the linear approximation.

C. Dielectric response of the sensor

The linear dielectric response of the sensor to the external field is defined as

$$\underline{P} = \epsilon_0 \underline{\chi} \underline{E}_{\mathrm{macro}}, \quad (8)$$

where $\underline{P}$ is the polarization of the total system, ϵ_0 defines the vacuum permittivity, and $\underline{\chi}$ is the linear susceptibility tensor of the system experiencing a macroscopic field $\underline{E}_{\mathrm{macro}}$. This macroscopic field is the sum of the external field and of the average local field experienced by any atom of the sensor,

$$\underline{E}_{\mathrm{macro}} = \underline{E}^0 + \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \underline{T}(\underline{r}_{ll'}) (\tilde{\underline{\mu}}^0(l') + \tilde{\underline{\alpha}}(l') \underline{E}^0), \quad (9)$$

where N is the number of tube+helix atoms in the sensor. The polarization $\underline{P}$ can also be rewritten, using Eq. (3), as

$$\underline{P} = \frac{1}{V} \sum_{l'} [\tilde{\underline{\mu}}^0(l') + \tilde{\underline{\alpha}}(l') \underline{E}^0], \quad (10)$$

where V is the sensor volume ($V \approx \pi D_T^2 \Lambda_T / 4$) assumed to be a full cylinder. Identifying Eqs. (8) and (10) and retaining the linear term with respect to the probe electric field $\underline{E}^0$ leads to

$$\underline{\chi} = \frac{N}{\epsilon_0 V} \sum_{l} \tilde{\underline{\alpha}}(l) \left(1 + \sum_{l'} \underline{T}(\underline{r}_{ll}) \tilde{\underline{\alpha}}(l') \right)^{-1}. \quad (11)$$

The so-defined linear polarizability with respect to $\underline{E}^0$ can be expressed for the sensor without any admolecule by considering the alanine contributions (the sum over indices $g, g', \ldots$) equal to zero and for the sensor with the admolecule by keeping all the contributions.

The relative permittivity constants for the sensor and for the molecule+sensor are then obtained from Eq. (11) by averaging over the three absolute directions of the space. The resulting resonance frequencies are then given as

$$f = B \left(1 + \tfrac{1}{3} \mathrm{Tr}\, \underline{\chi} \right)^{-1/2}, \quad (12)$$

where B is a constant depending on the resonator geometry.

IV. CHIRAL DISCRIMINATION OF THE SENSOR

A. Energy discrimination

When the tube itself is achiral ($\theta_T = 0$ modulo $\pi/6$), i.e., for armchair or zigzag configurations, the chirality of the sensor is due to the helicoidal arrangement of atoms and dipoles inside the tube. When a L- or R-handed helix is inserted in the tube, the interaction energy $W^{T\text{-}H}(L)$ or $W^{T\text{-}H}(R)$ has the same value at equilibrium. In contrast, when the tube is chiral ($\theta_T \neq 0$), insertion of L or R helix enantiomers in the $R_T \equiv (n,m)$ or in the $L_T \equiv (m,n)$ tubes leads to different interaction energies $[W^{T\text{-}H}(L_T,L) = W^{T\text{-}H}(R_T,R)] \neq [W^{T\text{-}H}(L_T,R) = W^{T\text{-}H}(R_T,L)]$. For the first sensor, we use a single symbol R or L to define the two enantiomeric forms, while for the second sensor, two symbols R_TR, L_TL, R_TL, or L_TR are necessary to define the chirality of the tube and of the helix. As a result, the stability of racemic couples or enantiomeric couples is different, and the corresponding sensors will respond differently to a chiral signal.

When a l or r enantiomer is adsorbed on the first type of sensor (achiral tube), the energy discrimination due to this sensor is written as

$$\Delta W_1^{TH\text{-}A} = W^{TH\text{-}A}(L,l) - W^{TH\text{-}A}(L,r) \equiv W^{TH\text{-}A}(R,r) - W^{TH\text{-}A}(R,l). \quad (13)$$

For the second type of sensor (chiral tube), the discrimination energies are

$$\Delta W_2^{TH\text{-}A} = W^{TH\text{-}A}(L_TL,l) - W^{TH\text{-}A}(L_TL,r) \equiv W^{TH\text{-}A}(R_TR,r) - W^{TH\text{-}A}(R_TR,l) \quad (14)$$

or

$$\Delta W_{2'}^{TH\text{-}A} = W^{TH\text{-}A}(L_TR,l) - W^{TH\text{-}A}(L_TR,r) \equiv W^{TH\text{-}A}(R_TL,r) - W^{TH\text{-}A}(R_TL,l) \quad (15)$$

depending on whether the sensor is formed by the same enantiomers or different enantiomers of the tube and helix, respectively.

B. Resonance frequency discrimination

For a given couple of tube and helix, the resonance frequency f_0 of the chiral sensor to the electric field $\underline{E}^0$ is independent of the enantiomers forming this sensor. When the amino acid is adsorbed on the sensor, the resonance frequency shifts to a value which depends on the enantiomeric specificity of both the sensor and the probed molecule.

The differential shift of the resonance frequency characterizes the enantiomeric selectivity of the sensor to chiral species. We therefore define the relative frequency shift for a given sensor (type 1, 2, or 2′) as $\Delta f / f_0$ [see Eq. (12)], where Δf corresponds to the difference $f(L,l) - f(L,r) = f(R,r) - f(R,l)$ and $f_0 = f(L) = f(R)$ for the first sensor type. Similar relations hold for the sensors of the second type with

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

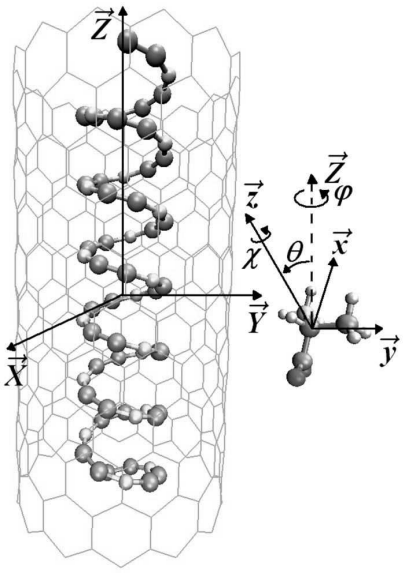


FIG. 1. (Color online) Geometric view of the tube+inserted helix forming the sensor and of the adsorbed alanine. The absolute frame $(\vec{X},\vec{Y},\vec{Z})$ is tied to the sensor with $\vec{Z}$ along the tube axis. Three Euler angles θ, φ, and χ are used to define the frame $(\vec{x},\vec{y},\vec{z})$ tied to the molecule having its origin on the C_α carbon. The helix is formed by an arrangement of $C-C_\alpha-N$ atoms (carbon atoms in green and nitrogen atoms in yellow). For the alanine, the oxygen atoms are in red and the hydrogen atoms in white.

$f_0=f(L_TL)=f(R_TR)$ or $f_0=f(L_TR)=f(R_TL)$. Using Eq. (12), the differential frequency shift can be written for the first type of sensor as

$$\frac{\Delta f}{f_0}=\frac{(3+\mathrm{Tr}\,\chi(L,l))^{-1/2}-(3+\mathrm{Tr}\,\chi(L,r))^{-1/2}}{(3+\mathrm{Tr}\,\chi(L))^{-1/2}} \tag{16}$$

and using the double notations $L_TL,L_TR,\ldots$ for the second type of sensor.

V. RESULTS

A. The sensor

The sensor is formed by inserting an alpha helix (peptide) in a SWNT as shown in Fig. 1. The characteristics of this helix are its length $\Lambda_H=26$ Å and its diameter $D_H=4.24$ Å, and the skeleton is formed by regularly distributed carbon and nitrogen atoms along the helix at a mutual distance of 1.5 Å with the sequence $C-C_\alpha-N$ characteristic of all these peptides. Several SWNTs have been considered to determine those which have diameters D_T consistent with the diameter of the helix. We have found that the nonchiral (14,0) and (8,8) NTs and the chiral (4,11) NT lead to a minimum insertion energy (see Table I). The radii of other (n,m) tubes were either too large or too small and they did not give lower energy minima when the helix was fully inserted in these tubes.

Figure 2 shows the potential energy $W^{T\text{-}H}$ minimized with respect to the helix orientation when the helix moves along the tube axis to enter the tube. When the alpha helix is fully inside the tube, the energy reaches its minimum, which is around 3.7 eV when the SWNT contains 300 carbon atoms, i.e., for a tube length $\Lambda_T\approx\Lambda_H$. We see in Table I and Fig. 2 that the helix is slightly more stable in the nonchiral tubes, with a smooth shape for the potential curves. In the chiral (4,11) tube, the potential curves display oscillations resulting from the different chiral angles for the tube and the helix. Figure 2 shows that the helix L (R) is more stable in the L_T (R_T) tube by about 24 meV, only i.e., 0.08 meV per carbon atom of the tube. Since the nonchiral (14,0) and (8,8) tubes display a very similar behavior with respect to the helix, we will discuss in the following the sensor formed by the achiral (14,0) SWNT+helix and the chiral (4,11) SWNT +helix only.

TABLE I. Interaction energy $W^{T\text{-}H}$ for the four stable sensors, each containing 300 carbon atoms.

(n,m)	D_T (Å)	$W^{T\text{-}H}$ (eV)
L (14,0)	11.12	−3.76
L (8,8)	11.00	−3.70
L_TL (4,11)	10.68	−3.51
R_TL (4,11)	10.68	−3.50

B. The alanine adsorption

The position (x,y,z) of the C_α atom of alanine and the orientation of alanine (Euler angles θ, ϕ, and χ) with respect to an absolute frame defined by its $\vec{Z}$ axis along the tube and having its origin at the middle of the tube (Fig. 1) form the set of variables characterizing the interaction energy $W^{TH\text{-}A}$ between the sensor and the molecule. A conjugate gradient approach is used to minimize this energy with respect to these six variables. Moreover, we consider the factor η in Eq. (7) and the dipole value μ_H and density ρ_{μ_H} in the helix as parameters which will be varied to study their influence on the adsorption of the molecule. It may be noted that the

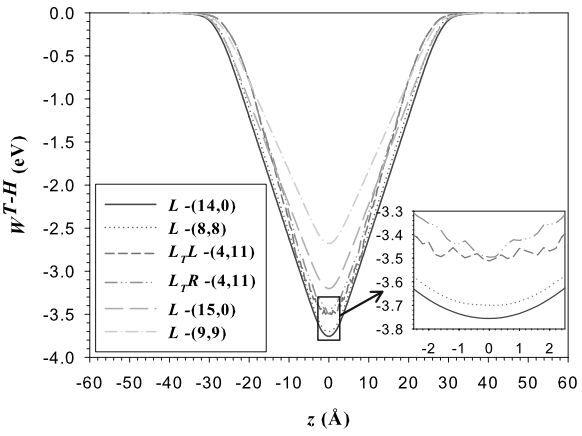


FIG. 2. Behavior of the interaction energy (meV) between the α-helix and various NTs during the helix insertion. $z=0$ corresponds to the full insertion of the helix in the tubes. The energy is drawn when each tube is formed by 300 carbon atoms and the helix contains a dipole density of 1/3 with $\mu_H=2$ D. The zoom shows the behavior of the tube-helix interaction around the minimum for the most stable sensors.

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

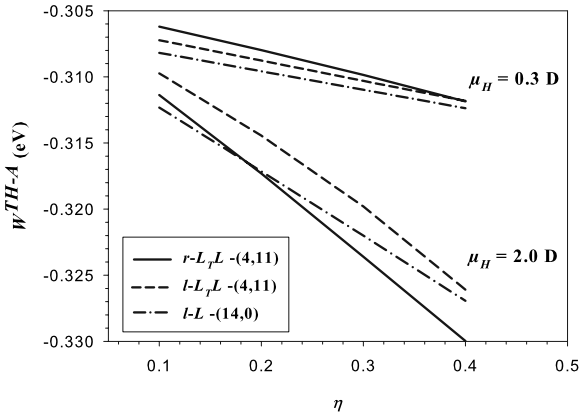


FIG. 3. Adsorption energy (meV) of the *l*- and *r*-alanine enantiomers on the two types of sensors vs $\eta=1-\xi$ where ξ is the screening factor due to the tube and for two values of the helix dipole $\underline{\mu}_H$ distributed with a density $\rho_{\underline{\mu}_H}=1/3$.

minimization is carried out by preventing the molecule from exploring regions close to the two sides of the tube in order to avoid side effects.

For η values less than 0.3 (i.e., interaction screening ξ due to the tube more than 0.7) and helix dipole moments $\mu_H \leq 1$ D, we see that two potentials mainly contribute to the interaction energy W^{TH-A}. They are the Lennard-Jones contribution between the tube and the admolecule (≈75%) and the induction contribution between the tube polarized by the helix dipoles and the alanine molecule (≈20%). The electrostatic dipole-dipole interaction between the helix and the admolecule remains vanishingly small for the previous values of η and μ_H, but it contributes in a non-negligible way (≥10%) when $\eta \geq 0.4$ and $\mu_H \geq 2$ D. This is a general result, which holds for both nonchiral and chiral SWNTs. We find that the adsorption energy is nearly the same for the two SWNTs and for the two alanine enantiomers, demonstrating that energy is not a quantity which can discriminate *l*- and *r*-handed species for these sensors (Fig. 3).

By contrast, the adsorption geometry of alanine is much more sensitive to the values of η, μ_H, and $\rho_{\underline{\mu}_H}$ and to the nature of the sensor. Since the Lennard-Jones is the dominant contribution to the sensor-alanine interaction energy, the admolecule center (the C_α carbon atom of alanine) tends to be adsorbed above the center of a carbon hexagon at the tube surface in all situations. However, the competition between the rolling up of the carbon atoms on the tube and the rolling up of the helix inside the tube, which occurs through the induction contribution (for $\eta \leq 0.3$ and $\mu_H \leq 1$ D) and eventually through the electrostatic one (for larger values of η and μ_H), modifies significantly the potential energy surfaces experienced by the admolecule (Fig. 4). Examination of Fig. 4 shows a set of energy minima which follow the helix curvature, indicating that the electric polarization of the tube by the helix dipoles plays an important role in the arrangement of these minima in nonchiral as well as in chiral tubes. Such a role is clearly evidenced in Figs. 4(a) and 4(b) and in Figs. 4(c) and 4(d) where the two enantiomers of alanine are adsorbed on (14,0) and (4,11) tubes, respectively.

While the adsorption energies are very close, as already mentioned, the geometries of the alanine enantiomers on the nonchiral and chiral tubes are very different. On the *L*-handed (14,0) sensor, the C_α–CO_2^- and C_α–NH_3^+ bonds of the two alanine enantiomers are located in a plane which is parallel to the tube surface, the C_α carbon atom being at a distance of 3.5 Å from this surface. The C_α–CH_3 bond, which is the most polarizable group, lies nearly perpendicu-

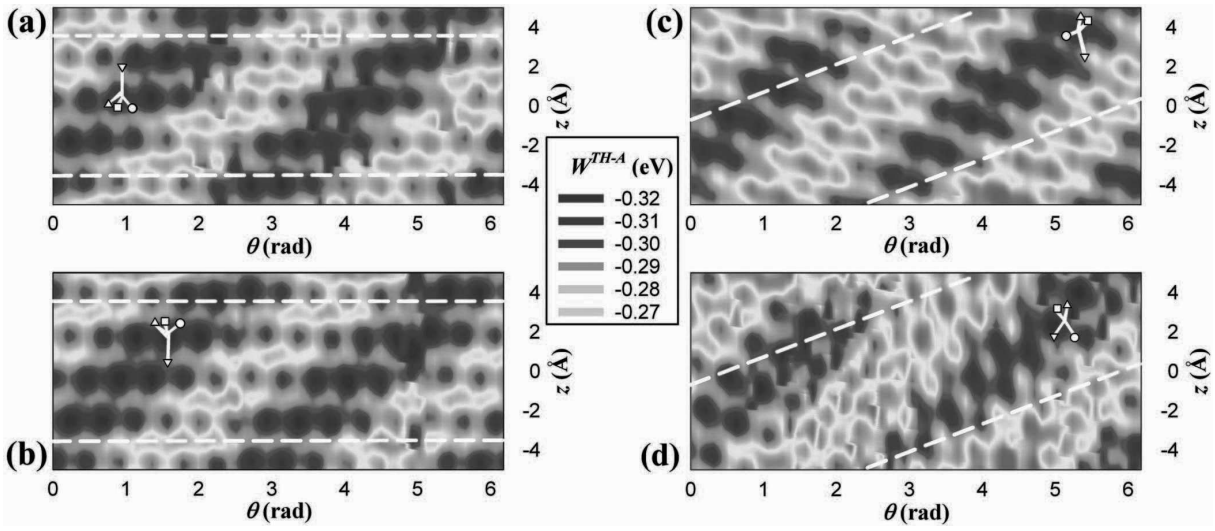


FIG. 4. (Color) Potential energy surface W^{TH-A} experienced by the two enantiomers of alanine moving above the surface of the sensor. z (Å) is along the tube direction ($z=0$ corresponds to the middle of the tube) and θ (radian) defines the length of the unrolled tube circumference. The white broken lines describe the tube chirality (rolling up of the graphene sheet), while the helicity of the inserted protein is characterized by the slope of the dark regions. The orientation of the *l*- and *r*-alanine enantiomers is shown by drawing the four bonds from the C_α carbon atoms: the small circle, triangle, square, and reverse triangle represent the NH_3^+, H, CH_3, and CO_2^- groups. (a) and (b) characterize the *l* and *r* enantiomers adsorbed on the *L*-(14,0) sensor, respectively, while (c) and (d) correspond to the adsorption of the *l* and *r* enantiomers on the L_TL-(4,11) sensor. These surfaces are drawn for $\eta=0.2$, $\mu_H=2$ D, and $\rho_{\underline{\mu}_H}=1/4$.

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

lar to this plane and it points away from the tube surface, while the less polarizable bond C_α–H points toward the surface. However, for the *l* and *r* enantiomers, the C_α–CO_2^- bond are, respectively, parallel and antiparallel to the sensor (tube) axis, and the main dipolar C_α–NH_3^+ bond is perpendicular to the helicity of the protein as shown in Fig. 4(a) for the *l* alanine, while it becomes parallel to the helicity for the *r* enantiomer [Fig. 4(b)].

Similar features are obtained for the L_TL-handed (4,11) sensor, although the interpretation of the potential energy surfaces [Figs. 4(c) and 4(d)] is complicated by the combined influence of the tube and helix chiralities. We see a distortion of the regions corresponding to the minimum energy on the sensor when compared to Figs. 4(a) and 4(b). However, the trends given for the *L*-(14,0) NT remain valid and the geometries of the *l* and *r* enantiomers of alanine display the same differences. The C_α–CO_2^- bond is parallel or perpendicular to the helicity of the protein depending on the *l* and *r* alanine enantiomers, while the C_α–NH_3^+ obeys the reverse law, i.e., being perpendicular or parallel to the helicity. The different orientations of the two enantiomers follow general rules valid for the two sensor types: (i) the nitrogen in the NH_3^+ group and the carbon atom in the CO_2^- one generally avoid the carbon atoms of the tube to reduce the repulsion and thus to optimize the quantum interaction; (ii) the molecule remains located in minima which correspond to the regions where the induction created on the tube by the helix dipole is optimized. It may be mentioned that calculations have also been carried out using the *R*-handed (14,0) sensor and the R_TR-handed (4,11) one to test the accuracy of the results.

C. The response of the sensor to alanine adsorption

As shown in Sec. V B, the enantioselectivity of this type of sensors cannot proceed via the measurement of the adsorption energy. We have seen that the main contributions to this energy are the Lennard-Jones and, in a less proportion, the induction potentials. In contrast, the resonance frequency shift of the sensor strongly depends via the dielectric permittivity on the polarization of the sensor by the two enantiomers. This polarization, characterized by the dielectric susceptibility tensor, is very sensitive to the orientation of the two enantiomers adsorbed on the sensor and to the effective values of the polarizability $\underline{\tilde{\alpha}}$ and hyperpolarizability $\underline{\beta}$ tensors of this sensor, while these latter quantities provide very small contributions in the energy value.

To interpret the good enantioselectivity of these sensors to alanine, we will consider the influence of the effective chirality of the NT due to the *L* helix in (14,0) SWNT sensor and to the *L* helix in the L_T-(4,11) tube sensor using (i) the polarizability and hyperpolarizability tensors of the tube, $\underline{\alpha}_T=\Sigma\underline{\alpha}_C$, $\underline{\beta}_T=\Sigma\underline{\beta}_C$, and $\underline{\gamma}_T=\Sigma\underline{\gamma}_C$, and including the factor η, (ii) the helix dipole values μ_H and dipole distribution ρ_{μ_H} and the helix effective polarizability tensor $\underline{\tilde{\alpha}}_H$, and (iii) the effective alanine polarizability tensor $\underline{\tilde{\alpha}}_A$. While the expression given by Eq. (16) is complete at the second order series expansion of the action tensor $\underline{T}$, it cannot be used to discuss in a simpler way the results obtained from Eq. (16) in Figs. 5 and 6. Therefore, to analyze the behavior of the curves drawn in Figs. 5 and 6, we develop Eq. (16) at the first order only and use the fact that $\left(1+\frac{1}{3}\mathrm{Tr}\,\underline{\chi}\right)$ is proportional to the polarizability for each partner (tube, helix, or alanine) to write the relative frequency shift as

$$\frac{\Delta f}{f_0} \approx \frac{\underline{\tilde{\alpha}}_A^r - \underline{\tilde{\alpha}}_A^l}{2(\eta\underline{\tilde{\alpha}}_H + \underline{\alpha}_T)}\left[1 + \frac{|\underline{\beta}_T\underline{E}_d| - \frac{1}{3}\underline{\gamma}_T\underline{E}_d^2}{\eta\underline{\tilde{\alpha}}_H + \underline{\alpha}_T}\right], \tag{17}$$

where $\underline{E}_d$ is the effective field experienced by the sensor detecting alanine adsorption. From Eq. (17), the frequency

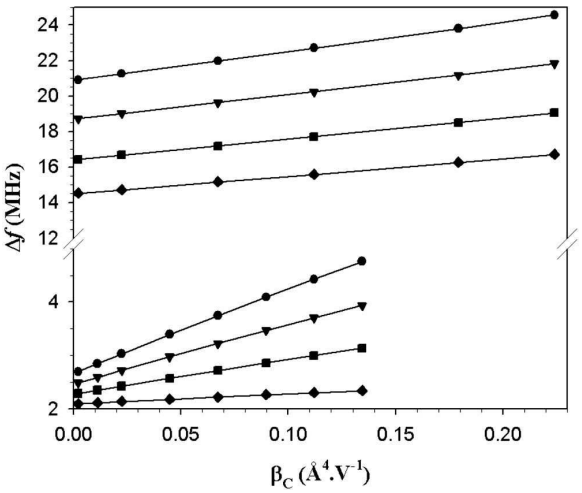


FIG. 5. Frequency shift difference Δf (MHz) between the two alanine enantiomers adsorbed on *L*-(14,0) sensor (bottom curves) and on L_TL-(4,11) sensor (top curves) as a function of the first hyperpolarizability tensor value β_C per carbon atom of the tube and for different values of the factor $\eta=1-\xi$. Circles, reverse triangles, squares, and diamonds correspond to $\eta=0.1$, 0.2, 0.3, and 0.4, respectively. The dipole moment value and the dipole distribution in the helix are $\mu_H=0.3$ D and $\rho_{\underline{\mu}_H}=1/3$.

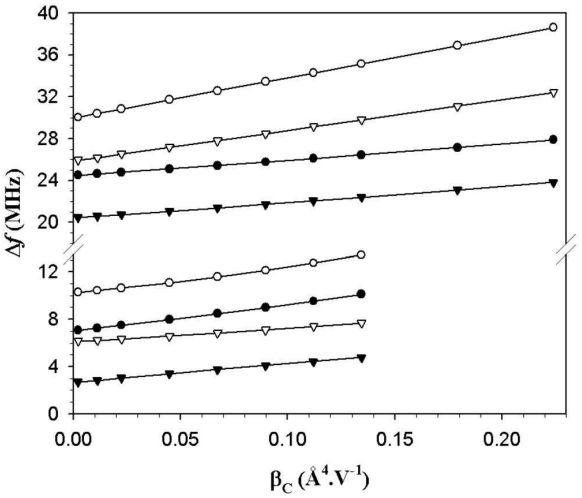


FIG. 6. Frequency shift difference Δf (MHz) between the two alanine enantiomers adsorbed on *L*-(14,0) sensor (bottom curves) and on L_TL-(4,11) sensor (top curves) as a function of the first hyperpolarizability tensor value β_C per carbon atom of the tube and for different values of the helix dipole and dipole distribution. Reverse triangles correspond to $\rho_{\underline{\mu}_H}=1/3$ and circles to $\rho_{\underline{\mu}_H}=1/2$, full symbols for $\mu_H=0.3$ D, and empty symbols for $\mu_H=2$ D. The value of η is 0.1.

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

shift describing the enantiodiscrimination of alanine is linear with respect to the difference between the effective polarizability tensors of the two enantiomers, meaning that the enantioselectivity increases linearly with the chiral properties of the amino acid. However, this discrimination is reduced by the total polarizability tensor of the sensor which is contained in the denominator of Eq. (17). Since $\underline{\alpha}_T$ is an intrinsic specificity of the tube, a change in the value of the denominator will depend on the factor η. Therefore reducing this denominator requires to decrease η, i.e., to increase the screening of the direct influence of the helix on the amino acid or/and to reduce the effective polarizability of the helix. The first effect could be obtained by increasing the tube length or by capping the tube sides. However, increasing the length and diameter of the sensor with respect to the size of the probed molecule is known[8] to reduce the resonance frequency shift, which is proportional to $(\Lambda_T D_T)^{-1/2}$. The second effect is strongly dependent on the polarizability of the groups in the helix and a decrease in this polarizability would result in a decrease in the chiral polarization of the tube by the helix.

Increasing $\Delta f/f_0$ can also proceed by increasing the hyperpolarizability tensor $\underline{\beta}_T$ of the tube. Such a tensor is known to be larger for a chiral tube than for a nonchiral one and it increases with the presence of defects on the tube (point defects and/or side effects, etc.). In contrast, large values of the achiral hyperpolarizability tensor $\underline{\gamma}_T$ tend to decrease the relative frequency shift. We can also increase $\Delta f/f_0$ by increasing the effective electric field $\underline{E}_d$ in Eq. (17) and especially by increasing the helix dipoles although we are limited by the competition between the chiral hyperpolarizability term proportional to $\underline{\beta}_T$ and the achiral one proportional to $\underline{\gamma}_T$ which act in an opposite sense.

Figures 5 and 6 display the influence of these various quantities on the behavior of the resonance frequency shift difference Δf [Eq. (16)] due to adsorption of *l*- or *r*-handed alanine on the *L*-(14,0) and $L_T L$-(4,11) sensors, taking for f_0 the commonly used value around 3.8 GHz.[7] Figure 5 shows this shift Δf as a function of the hyperpolarizability β_C of a carbon atom in the tube and for different values of the factor η when all the other quantities are kept constant. A relatively small dipole moment of 0.3 D is assumed to be located on every three atoms along the helix. For the *L*-(14,0) sensor, the shift is small but does not vanish even for $\beta_C=0$ due to the residual chirality induced by the chiral helix and alanine fields on the tube. This shift increases linearly with an increasing β_C value, with a slope which significantly depends on the screening factor, as previously discussed. The enantiospecificity provided by this sensor can increase from 2 to 4 or 5 MHz depending on β_C and η values. Note that values more than 0.13 $\text{Å}^4\ \text{V}^{-1}$ for β_C would become unrealistic for a nonchiral (14,0) tube. For the (4,11) sensor, the values of the shift are much larger, since they start at values around 14 MHz for $\eta=0.4$ and 21 MHz for $\eta=0.1$. Then they smoothly increase up to 17 and 24 MHz, respectively, when β_C values are around 0.2 $\text{Å}^4\ \text{V}^{-1}$.

In Fig. 6, we study the behavior of the frequency shift Δf as a function of the hyperpolarizability β_C when the electric characteristics μ_H and $\rho_{\underline{\mu}_H}$ of the helix are changed. When the helix dipole values μ_H or the dipole density $\rho_{\underline{\mu}_H}$ are kept constant, the frequency shift difference has a linear dependence with the first hyperpolarizability β_C. The positive slope of the curves Δf versus β_C are nearly independent of the sensor type, of the value of $\underline{\mu}_H$ ($\mu_H=0.3$ or 2 D), and of the dipole density $\rho_{\underline{\mu}_H}$. However, the shift at $\beta_C=0$ is enhanced by 4–5 MHz when the density $\rho_{\underline{\mu}_H}$ increases from 1/3 to 1/2 (i.e., from one atom over three in the helix bearing a dipole moment to one atom over two) for the same $\underline{\mu}_H$ value and still by additional 5 MHz when μ_H increases from 0.3 to 2 D. As a result, for a given value of $\beta_C=0.13\ \text{Å}^4\ \text{V}^{-1}$, the frequency shift characterizing the enantiodiscrimination can increase from 5 to 13 MHz in the most favorable case for the (14,0) sensor and from 22 to 35 MHz for the (4,11) sensor.

It may be noted that only the frequency shifts corresponding to the $L_T L$-(4,11) sensor have been discussed here because we have found that the $L_T R$-(4,11) sensor is slightly less stable and generally gives smaller shifts (not shown) by about 5 MHz. The trends observed for this latter sensor are nevertheless similar to those of the most stable one.

VI. DISCUSSION-CONCLUSION

A. General

We have shown that insertion of a conveniently tailored dipolar helix in nonchiral or chiral SWNT induces a difference in the resonance frequency shift of the sensor when the *l* and *r* enantiomers of an amino acid are adsorbed on the tube surface. This calculated shift difference is enhanced when the nonlinear polarization of the tube by the helix dipoles is taken into account. When the tube is not chiral the existence of a nonlinear first order polarizability is required to detect significant differences which remain less than 12 MHz. In contrast, with chiral tubes, the superchirality[29] of the sensor formed by the chiral helix and the chiral tube increases the shift from about 14 MHz (no helix insertion) to 30 MHz at the linear polarization approximation and up to 38 MHz when the nonlinear effects are included.

However, the optimization of the shift difference must obey some constraints regarding the electric characteristics of the sensor and the probe enantiomers.

(1) Since the polarization described through the permittivity tensor is a macroscopic quantity, the size of the sensor (tube+inserted helix) and of the probe molecule must remain compatible, implying that the tube diameter and the tube length should not be more than one order of magnitude of the molecule size.
(2) The enantioselectivity is much better when the SWNT is chiral with a chiral angle close to 15°, as shown by the response of the (4,11) tube when compared to that of the (14,0) tube.
(3) The first order hyperpolarizability tensor of the NT induces an enhanced selectivity of the *l* and *r* enantiomers. Since it is generally admitted that this tensor is larger for chiral tubes, the selectivity of the helix +chiral SWNT is clearly better for the chiral tube. In contrast, the second order hyperpolarizability tensor

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

TABLE II. Dipole moment (D) of *l*-alanine groups in the molecular frame (Ref. 26).

Groups	μ_x	μ_y	μ_z
NH_3^+	0.37	−1.87	1.10
CO_2^-	−0.86	0.02	−0.31
$C_\alpha H$	0.20	−0.32	−0.14
CH_3	0.18	0.34	−0.11

which is not chiral tends to reduce the frequency shift difference. This latter effect remains nevertheless small since it occurs at the second order series expansion of the total electric field, and it should not appreciably change the results on the discrimination, even if the components of the hyperpolarizability tensor were modified.

(4) The optimal polarization of the (chiral or achiral) SWNT is obtained when the helix consistently tailored to enter the tube is strongly dipolar and polarizable. Aside from the value of the screw path of the helix, which defines minimum adsorption energy regions for the enantiomers consistently with the screw path of the tube, the dipole moments and their arrangement along the helix are crucial to enhance the enantioselectivity. These quantities act in two ways, predominantly by polarizing the carbon atoms of the tube and thus creating a chiral coating of the tube surface which is highly sensitive to the presence of the chiral molecule and, in a less extent, by directly probing the chirality of the molecule through the helix dipole–alanine dipole interactions. The first effect can be magnified by increasing the chiral properties of the helix (especially the dipole value and arrangement), while the direct influence is strongly dependent on the screening effect of the tube, which itself depends on the tube characteristics (length, radius, nature of tube sides, etc.). An increase in the screening (and thus a decrease in η values) results in a larger frequency shift difference due to the adsorption of *l* and *r* enantiomers.

(5) Although only alanine enantiomers have been studied here, the enantioselectivity depends also on the chiral electric properties of the probe molecule through its effective linear and nonlinear polarizability tensors.

B. Extension to the enantioselectivity of other amino acids

Since the structure of all the amino acids differs by the nature of the lateral chain R (R=CH_3 for alanine) only, we can qualitatively discuss the enantioselectivity of this type of sensors according to this nature. Five situations can be found. For weakly polar or nonpolar lateral chains (alanine, valine, leucine, etc.) the main difference is the size of R, which results in a larger quantum contribution and in an increased polarizability of this part of the amino acid. Potential energy minimization shows that, as for alanine, the R chain points away from the tube surface and it has a small influence on the molecule adsorption geometry. By contrast, when the lateral chain is polar (serine, threonine, etc.), the orientation of the *l* and *r* enantiomers of such amino acids will strongly depend on the polar nature of the inserted helix and on the screening factor. Previous calculations performed on the geometry of threonine on a bare (4,11) SWNT have shown[11] similarities with the alanine geometry, especially with the C_α–CO_2^- and the C_α–NH_3^+ forming a plane nearly parallel to the tube surface. However, the helix insertion could perturb this geometry through the direct dipole-dipole interactions when η increases. The three remaining situations correspond to a lateral chain with an acid-basis function, which can be anionic (aspartic and glutamic acids), neutral (cysteine, tyrosine, etc.), or cationic (lysine, arginine). Among them, only the adsorption geometry of the anionic molecules was studied on the bare (4,11) SWNT. The aspartic acid geometry was found to be different from the alanine one, since the C_α–NH_3^+ bond points away from the tube surface while the anionic lateral chain is directed toward the surface. In presence of an inserted polar helix, the direct charge dipole should also play an increasing role to orient the molecule depending on the η value.

To conclude, it may be noted that the characteristics of the model helix inserted in the NT have been chosen on the basis of the alanine protein backbone. Other more complicated helices based on stacking of different amino acids could be used. As an example, some polypeptides[30,31] with a diameter of about 16 Å could be inserted in the (8,22) SWNT (diameter equal to 21.4 Å) which displays the same chiral angle as the (4,11) sensor studied here. With such a helix containing more or less dipolar regions according to the sequential distribution of the amino acids, the "chiral coating" surface of the tube would appear to be heterogeneous for the probed molecule, thus forming specific detection domains, according to the density distribution of dipole moments on the polypeptide. Since the enantiorecognition of amino acids by superchiral sensors based on NTs used as resonators appears to be efficient, at least from a theoretical point of view, we hope that it could suggest experiments in the future.

TABLE III. Bond polarizability (Å^3) of *l*-alanine groups in the molecular frame (Ref. 26).

Groups	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
NH_3^+	3.52	3.62	3.26	0.44	−0.79	−0.63
CO_2^-	3.70	3.57	2.11	−0.22	0.03	−0.83
$C_\alpha H$	2.98	2.23	2.57	0.41	0.67	0.29
CH_3	8.40	8.46	8.52	−0.05	−0.08	0.14

TABLE IV. Components of the hyperpolarizability tensor (Å^4 V^{-1}) of *l*-alanine molecule in the molecular frame.

β_{xxx}	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{xxy}	β_{xxz}	β_{xyy}	β_{xzz}	β_{yyz}	β_{yzz}	β_{xyz}
−3.02	0.39	−22.78	−5.98	15.38	25.37	3.84	−57.59	3.46	7.77

APPENDIX A: DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF THE SYSTEM

The polarizability tensor $\underline{\alpha}_C$ for a carbon atom of the tube is diagonal in the C–C bond frame with $\alpha_C^{\parallel}$=2.47 Å^3

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

and $\alpha_C^{\perp}=0.87$ Å^3 (see Ref. 8). For the helix, the polarizability tensor of each bond in the sequence C–C_α–N is diagonal with $\alpha_H^{\perp}=5.0$ Å^3 and $\alpha_H^{\parallel}=4.6$ Å^3. These latter values are obtained by averaging the polarizability tensor of the C_αH–CH_3, CO, and NH groups of the alanine peptide.

For the l alanine the dipole moments and the polarizability tensors are distributed on the four groups (NH_3^+, CO_2^-, C_αH, and CH_3) and they are given in the molecular frame in Tables II and III.

The first hyperpolarizability tensor $\underline{\beta}_A$ was calculated from GAUSSIAN 03 at the Hartree–Fock 6-31+G* level of theory for the l-alanine molecule (Table IV). The same $\underline{\beta}_H$ values were used for the peptide and they were distributed on the sequence C–C_α–N. For the tube the components of $\underline{\beta}_C$ are reduced by a parameter β_C which is varied in the calculations. The components are $\beta_{xxx}=-\frac{1}{8}\beta_C$, $\beta_{yyy}=-\frac{1}{80}\beta_C$, $\beta_{zzz}=-\beta_C$, $\beta_{xxy}=\frac{5}{4}\times10^{-5}\beta_C$, $\beta_{xxz}=\beta_{xzz}=-\frac{3}{16}\beta_C$, $\beta_{xyy}=\frac{25}{4}\times10^{-3}\beta_C$, $\beta_{yyz}=-\beta_{xyz}=\frac{5}{4}\times10^{-4}\beta_C$, and $\beta_{yzz}=-\frac{15}{4}\times10^{-4}\beta_C$. The other components of $\underline{\beta}_A$, $\underline{\beta}_H$, and $\underline{\beta}_C$ are obtained from symmetry rules $\beta_{aab}=\beta_{aba}=\beta_{baa}$ with $a=(x,y,z)$ and $b\neq a$ and $\beta_{abc}=\beta_{acb}=\cdots$ for $a\neq b\neq c$.

For the second hyperpolarizability tensor $\underline{\gamma}_C$ of the tube there are 21 nonvanishing components which obey the symmetric rules $\gamma_{xxxx}=\gamma_{yyyy}=3\gamma_{xxyy}=\frac{5}{8}\gamma_C$, $\gamma_{zzzz}=\frac{5}{3}\gamma_C$, and $\gamma_{xxzz}=\gamma_{yyzz}=\frac{5}{12}\gamma_C$, where the average value of the second hyperpolarizability $\gamma_C=9\times10^{-2}$ Å^5 V^{-2} is given in Ref. 25. Since the tube diameter and length have nearly the same values for the (14,0) and (4,11) NTs, we consider that γ_C is the same for both tubes, consistently with the atomic description of the hyperpolarizability.[25]

APPENDIX B: COEFFICIENTS OF THE EFFECTIVE DIPOLE AND POLARIZABILITY TENSORS

In Eqs. (4) and (5) $G_{ll'}^{ab}$ is the Green propagator connecting the lth and the l'th atoms. This propagator is defined such as

$$\sum_{b,l'} G_{ll'}^{ab} M_{l'l''}^{bc} = \delta_{l,l''}\delta_{c,a}, \tag{B1}$$

where

$$M_{l'l''}^{bc} = \delta_{l',l''}\delta_{b,c} - \alpha_{l'}^{bd}\left(T_{l'l''}^{dc} + \sum_{l'''=j''',g'''} T_{l'l'''}^{de}\alpha_{l'''}^{ef}T_{l'''l''}^{fc}\right) - \frac{1}{2}(\beta_{l'}^{bde}+\beta_{l'}^{bed})T_{l'l''}^{ec}\sum_{l'''=j''',k'''} T_{l'l'''}^{df}\mu_{l'''0}^{f}, \tag{B2}$$

and the various contributions in the dipole and polarizability tensors calculated at the second order expansion of the action tensor $\underline{T}$ are written as

$$A_{l'}^{b} = \mu_{l'0}^{b} + \alpha_{l'}^{bc}\left(\sum_{l''=j'',g''} T_{l'l''}^{cd}\mu_{l''0}^{d} + \sum_{(l'',l''')=(j'',j'''),(g'',g'''),(j'',g'''),(g'',j''')} T_{l'l'''}^{cd}\alpha_{l'''}^{de}T_{l'''l''}^{ef}\mu_{l''0}^{f}\right) - \frac{1}{2}\beta_{l'}^{bcd}\sum_{l'',j'',g''}\sum_{l'''=j''',g'''} T_{l'l''}^{ce}\mu_{l''0}^{e}T_{l'l'''}^{df}\mu_{l'''0}^{f}, \tag{B3}$$

$$B_{l'}^{bc} = \mu_{l'0}^{b} + \alpha_{l'}^{bc}\left(\sum_{l''=j'',g''} T_{l'l''}^{cd}\mu_{l''0}^{d} + \sum_{(l'',l''')=(j'',j'''),(g'',g'''),(j'',g'''),(g'',j''')} T_{l'l'''}^{cd}\alpha_{l'''}^{de}T_{l'''l''}^{ef}\mu_{l'''0}^{f}\right) - \frac{1}{2}\beta_{l'}^{bcd}\sum_{l'',j'',g''}\sum_{l'''=j''',g'''} T_{l'l''}^{ce}\mu_{l''0}^{e}T_{l'l'''}^{df}\mu_{l'''0}^{f}, \tag{B4}$$

$$C_{l',l''}^{bcd} = \frac{1}{2}\alpha_{l'}^{be}\sum_{l'''=j''',g'''} T_{l'l'''}^{ef}(\beta_{l'''}^{fcg}+\beta_{l'''}^{fgc})T_{l'''l''}^{gd} + \frac{1}{2}(\beta_{l'}^{bce} + \beta_{l'}^{bec})\left[T_{l'l''}^{ed}\left(1+\sum_{l'''=j''',g'''} T_{l'l'''}^{cf}\alpha_{l'''}^{fc}\right) + \sum_{l'''=j''',g'''} T_{l'l'''}^{ef}\alpha_{l'''}^{fg}T_{l'''l''}^{gd}\right] + \frac{1}{2}(\gamma_{l'}^{bcde}+\gamma_{l'}^{becd}+\gamma_{l'}^{bced} + \gamma_{l'}^{bdec}+\gamma_{l'}^{bedc}+\gamma_{l'}^{bdce})\sum_{l'''=j''',g'''} T_{l'l'''}^{df}\mu_{l'''0}^{f}T_{l'l''}^{ed}, \tag{B5}$$

$$D_{l'l''l'''}^{bde} = \frac{1}{2}\beta_{l'}^{bfg}T_{l'l'''}^{fd}T_{l'l'''}^{ge}, \tag{B6}$$

$$E_{l'l''l'''}^{bcde} = \frac{1}{12}(\gamma_{l'}^{bcfg}+\gamma_{l'}^{bgcf}+\gamma_{l'}^{bfgc}+\gamma_{l'}^{bcgf}+\gamma_{l'}^{bfcg} + \gamma_{l'}^{bgfc})T_{l'l'''}^{gd}T_{l'l'''}^{fe}. \tag{B7}$$

[1] N. Sinha, J. Ma, J. T. W. Yeow, and J. Nanosc, Nanotechnology **6**, 573 (2006).
[2] G. Jiménez-Cadena, J. Riu, and F. X. Rius, Analyst (Cambridge, U.K.) **132**, 1083 (2007).
[3] P. A. He, Y. Xu, and Y. Z. Fang, Microchim. Acta **152**, 175 (2006).
[4] S. Daniel, T. P. Rao, K. S. Rao, S. U. Rani, G. R. K. Naidu, H.-Y. Lee, and T. Kawai, Sens. Actuators B **122**, 672 (2007).
[5] E. Bakker and Y. Qin, Anal. Chem. **78**, 3965 (2006).
[6] M. Pumera, A. Merkoci, and S. Alegret, Sens. Actuators B **113**, 617 (2006).
[7] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, and A. Pham, Appl. Phys. Lett. **83**, 2280 (2003).
[8] R. Langlet, M. Arab, F. Picaud, M. Devel, and C. Girardet, J. Chem. Phys. **121**, 9655 (2004).
[9] M. McGrath and A. Pham, Int. J. High Speed Electron. Syst. **16**, 913 (2006).
[10] C. Girardet, D. Vardanega, and F. Picaud, Chem. Phys. Lett. **443**, 113 (2007).
[11] D. Vardanega, F. Picaud, and C. Girardet, J. Chem. Phys. **127**, 194702 (2007).
[12] X. Huang, R. S. Mclean, and M. Zheng, Anal. Chem. **77**, 6225 (2005).
[13] M. Zheng and E. D. Semke, J. Am. Chem. Soc. **129**, 6084 (2007).
[14] G. Dukovic, M. N. Balaz, P. Doak, N. D. Berova, M. Zheng, R. S. Mclean, and L. E. Brus, J. Am. Chem. Soc. **128**, 9004 (2006).
[15] H. Zhu, K. Suenaga, J. Wei, K. Wang, and D. Wu, J. Cryst. Growth **310**, 5473 (2008).
[16] E. Sorin and V. S. Pande, J. Am. Chem. Soc. **128**, 6316 (2006).
[17] H. X. Zhou, J. Chem. Phys. **127**, 245101 (2007).
[18] G. Ziv, G. Haran, and D. Thirumalai, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 18956 (2005).
[19] H. Gao, Y. Kong, D. Cui, and C. S. Ozkan, Nano Lett. **3**, 471 (2003).
[20] Y. Xie, Y. Kong, A. K. Soh, and H. Gao, J. Chem. Phys. **127**, 225101 (2007).
[21] J. Y. Lee, J. W. Kang, K. R. Byun, E. S. Kang, and H. J. Hwang, J. Korean Phys. Soc. **45**, 432 (2004).

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

[22] L. De Dominicis, Comput. Let. **1**, 198 (2005).
[23] J. B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed. (Gaussian, Pittsburgh, PA, 1996).
[24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
[25] L. Jensen, P. O. Astrand, and K. V. Mikkelsen, J. Phys. Chem. A **108**, 8795 (2004).
[26] L. Vega, J. Breton, C. Girardet, and L. Galatry, J. Chem. Phys. **84**, 5171 (1986).
[27] C. P. Smith, *Dielectric Behavior and Structure* (McGraw-Hill, New York, 1955).
[28] V. M. Anisimov, G. Lamoureux, I. V. Vorobyov, N. Huang, B. Roux, and A. D. MacKerell, J. Chem. Theory Comput. **1**, 153 (2005).
[29] D. Vardanega and C. Girardet, Chem. Phys. Lett. **469**, 172 (2009).
[30] A. L. Ulfers, J. L. McMurry, A. Miller, L. Wang, and D. A. Kendall, Protein Sci. **11**, 2526 (2002).
[31] F. Penin, V. Brass, N. Appel, S. Ramboarina, and R. Montserret, J. Biol. Chem. **279**, 40835 (2004).

Downloaded 26 Mar 2009 to 194.57.91.165. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp

Chapitre 5

Interactions chirales dans les DWNTs

5.1 Introduction

Dans les parties précédentes, nous avons montré comment les nanotubes mono-paroi pouvaient servir de capteurs sélectifs pour les énantiomères d'acides aminés, soit en utilisant leur propriété intrinsèque de chiralité, soit en jouant sur leur fonctionnalisation par des objets chiraux telles que des hélices.

Une extension logique de ce travail est de considérer l'autre grande famille des nanotubes puisqu'ils ont aussi la particularité d'exister sous forme multi-parois (MVNT), et d'étudier leur aptitude à servir de détecteurs à molécules chirales. Dans les MWNTs, on peut cependant distinguer cette aptitude à discriminer les énantiomères par leur taille. En effet, on sait que la discrimination chirale est efficace quand la taille du détecteur est relativement compatible avec celle des molécules à sonder. On peut donc immédiatement éliminer les MWNTs formés par un ensemble important de feuilles de graphène enroulées les unes sur les autres, sur le simple critère de leur taille qui devient grande par rapport à l'objet à sonder.

En revanche, les nanotubes à double parois (DWNTs) [140, 141, 142, 143, 144, 145, 146] uniquement de taille relativement réduite peuvent constituer un ensemble de détecteurs, fonctionnalisés ou non, à molécules biologiques chirales. C'est donc dans le but de compléter l'étude des détecteurs que nous avons souhaité l'étendre aux DWNTs. Mais un problème essentiel a surgi dès que nous avons voulu modéliser ces DWNTs par l'enroulement de deux feuilles de graphène coaxiales.

Dans un tel système, on s'attend naturellement à ce que l'enroulement de la feuille constituant la structure interne influence fortement l'enroulement de la feuille constituant la surface extérieure du DWNT. Il n'y a pas actuellement de réponse claire à cette question, bien que l'analyse des modes de fréquences de vibration radiale émettent l'hypothèse d'un enroulement de même chiralité entre les deux nanotubes [147, 148, 115, 149, 150, 151, 152, 153].

Nous nous intéressons donc, dans cette dernière partie à l'étude des interactions chirales dans les nanotubes de carbone double parois sans chercher à les utiliser comme

détecteurs. Pour cela une multitude de DWNTs différents a été envisagée et nous allons voir comment la chiralité, le rayon, l'angle chiral et la longueur des parois influencent l'énergie d'interaction entre les deux nanotubes du DWNT. Pour être complet, l'étude de la discrimination chirale en énergie (différence d'énergie entre deux DWNTs diastéréoisomères c'est-à-dire deux DWNTs différents par la chiralité de l'un des deux nanotubes) et l'analyse des fréquences des modes de vibration radiale seront menées en fonction des caractéristiques des nanotubes pour se rapprocher des données expérimentales existantes.

Pour cela deux approches seront utilisées. Dans un premier temps nous avons développé un modèle discret permettant de déterminer l'énergie d'interaction à partir de sommes binaires des différentes contributions énergétiques entre les atomes des deux nanotubes. Puis un modèle continu [154] nous a permis de calculer l'énergie d'interaction à l'aide d'intégrations numériques. Le modèle continu ne permettant pas d'étudier, pour l'instant, l'influence de la chiralité, seuls les résultats obtenus concernant l'énergie d'interaction et les modes de vibration seront comparés avec le modèle discret.

Après avoir décrit le système, nous exprimerons l'énergie d'interaction entre deux nanotubes sans défaut, rigides (donc non déformables) en fonction de leurs caractéristiques à l'aide du modèle discret puis du modèle continu. Ensuite nous verrons comment les caractéristiques des nanotubes de carbone influencent la discrimination chirale entre deux DWNTs diastéréoisomères ainsi que leur croissance. L'analyse des modes de vibration du système nous permettra de conclure quant à la possible détermination de la chiralité du milieu.

5.2 Description du système

5.2.1 Le modèle

Un nanotube de carbone double parois (DWNT) est un assemblage coaxial de deux nanotubes de carbone d'indices différents dénotés (n_i,m_i) et (n_o,m_o) représentant respectivement les indices de Hamada des nanotubes interne et externe. Ainsi, nous désignerons

les DWNTs comme suit : $(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$, le signe @ signifiant que le nanotube (n_i,m_i) se trouve à l'intérieur du nanotube (n_o,m_o).

Dans ce chapitre, tous les nanotubes utilisés sont chiraux. Le nanotube interne peut avoir un enroulement (ou chiralité) gauche ($(n_i,m_i) \equiv$ L) ou droit ($(m_i,n_i) \equiv$ R). Il en est de même pour le nanotube externe. Ainsi, à partir de deux nanotubes nous pouvons former quatre DWNTs de chiralités différentes. Nous avons deux DWNTs constitués de nanotubes de même chiralité : $(n_i,m_i)@(n_o,m_o) \equiv$ (LL) et $(m_i,n_i)@(m_o,n_o) \equiv$ (RR) et deux DWNTs constitués de nanotubes de chiralités différentes : $(n_i,m_i)@(m_o,n_o) \equiv$ (LR) et $(m_i,n_i)@(n_o,m_o) \equiv$ (RL).

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie 2, nous rappelons ici que la période B, le rayon R et l'angle chiral θ d'un nanotube (n,m) sont définis par les relations suivantes :

$$B = \frac{3d_{cc}}{\mathrm{PGCD}(n,m)}\sqrt{n^2+m^2+nm}, \tag{5.1}$$

$$R = \frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2\pi}\sqrt{n^2+m^2+nm}, \tag{5.2}$$

$$\cos\theta = \frac{2m+n}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}, \tag{5.3}$$

où $d_{cc} = 1.42$ Å est la distance entre deux atomes de carbone du nanotube, et PGCD(n,m) est le plus grand commun diviseur de n et m.

Le but de ce chapitre est d'étudier le rôle de chacun des paramètres B, R et θ pour les nanotubes interne et externe sur les interactions chirales entre parois et sur leur influence concernant la stabilité de ces DWNTs.

5.2.2 Construction des nanotubes

Dans un nanotube de carbone, les atomes de carbone s'arrangent selon un motif constitué de deux atomes ($s = 0$ ou 1) placés sur une hélice et répété l fois (l allant de 0 à $N_C - 1$

où N_C est le nombre de motifs par hélice). Pour la construction du nanotube, il faut ensuite assembler $|m-n|$ hélices décalées d'une distance notée R_h. Les hélices seront donc repérées par l'indice h avec $h = 0, \ldots, |m-n|$ - 1 et formeront un angle $\Gamma = \pi/2 - \gamma$ avec l'axe du nanotube. Chaque atome j d'un nanotube est caractérisé par trois entiers h, l et s permettant de repérer la position de cet atome dans le nanotube.

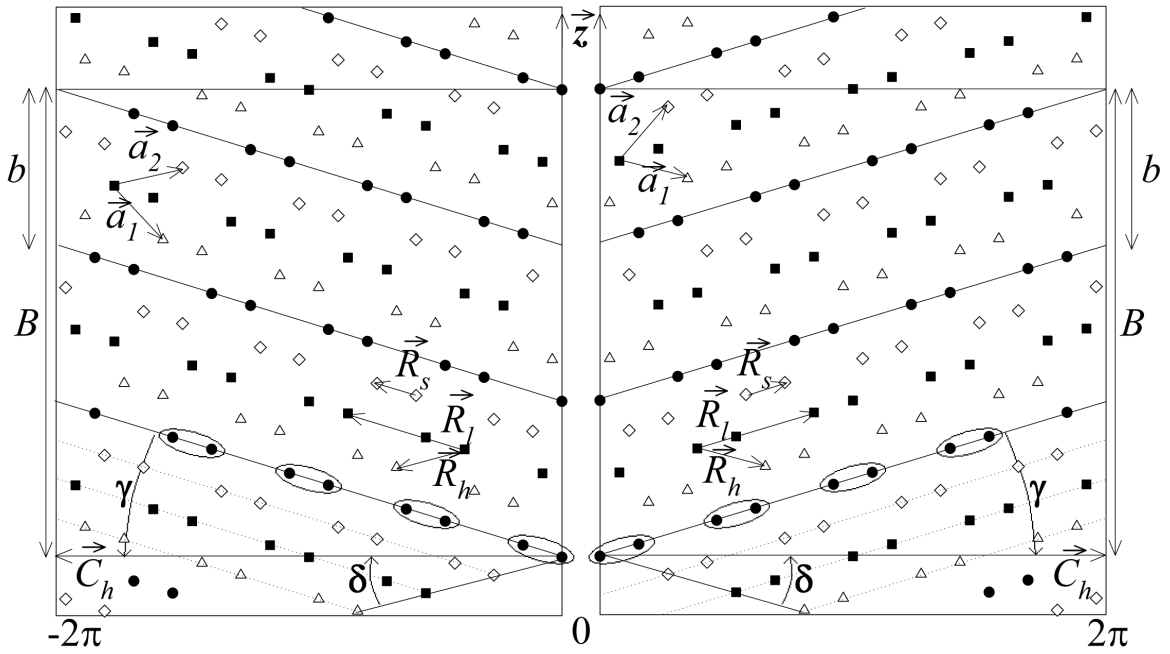


Figure 5.1 – Nanotube (2,6) déroulé. A gauche, le nanotube de chiralité L et à droite celui de chiralité R. Les vecteurs $\vec{R}_h$, $\vec{R}_l$ et $\vec{R}_s$ sont les vecteurs de translation permettant de définir la position de chaque atome dans le nanotube. $\vec{z}$ représente l'axe du nanotube, $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ est le vecteur chiral du nanotube. $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont les vecteurs de base. b est le pas de l'hélice et B la période du nanotube. L'angle $\gamma = \arccos\left(\sqrt{3}(n+m)/(2\sqrt{n^2+m^2+nm})\right)$ défini l'hélicité du nanotube et vaut $(\pi/6 - \theta)$ ou $(\theta - \pi/6)$ en fonction de la chiralité (L ou R) du nanotube. L'angle $\delta = \arccos\left((2m+n)/(2\sqrt{n^2+m^2+nm})\right)$ correspond à θ ou $(\pi/3 - \theta)$ pour un nanotube L ou R. Les cercles, triangles, carrés et diamants correspondent à l'arrangement des atomes de carbone sur les différentes hélices du nanotube.

On peut ainsi définir trois vecteurs translation $\vec{R}_h$, $\vec{R}_l$ et $\vec{R}_s$ (figure 5.1) pour construire

un nanotube. Le vecteur $\vec{R}_s$ permet de passer d'un atome à l'autre au sein d'un motif, le vecteur $\vec{R}_l$ est le vecteur translation entre deux motifs et le vecteur $\vec{R}_h$ permet de passer d'une hélice à l'autre.

Les vecteurs $\vec{R}_h$, $\vec{R}_l$, $\vec{R}_s$ ont pour expression :

$$\vec{R}_h = \sqrt{3}d_{cc}\cos\left(\gamma+\frac{\pi}{6}\right)\vec{C}_h + \sqrt{3}d_{cc}\sin\left(\gamma+\frac{\pi}{6}\right)\vec{z} \tag{5.4}$$

$$\vec{R}_l = 3d_{cc}\cos(\gamma)\vec{C}_h + 3d_{cc}\sin(\gamma)\vec{z} \tag{5.5}$$

$$\vec{R}_s = d_{cc}\cos(\gamma)\vec{C}_h + d_{cc}\sin(\gamma)\vec{z} \tag{5.6}$$

La position $\vec{R}_{hls}$ de l'atome j (défini par les indices h, l et s) du nanotube est alors donnée par la relation suivante :

$$\vec{R}_{hls} = h\vec{R}_h + l\vec{R}_l + s\vec{R}_s, \tag{5.7}$$

que l'on peut réécrire en fonction de n et m en remplaçant γ par son expression, soit

$$\begin{array}{rcll} \vec{R}_{hls} & = & \frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}\left[(3l+s+h)(n+m)+hm\right] & \vec{C}_h \\ & + & \frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}\left[(3l+s)|n-m|+3hn\right] & \vec{z} \end{array} \tag{5.8}$$

En projetant le vecteur $\vec{C}_h$ dans le repère $(\vec{x},\vec{y},\vec{z})$, nous avons finalement :

$$\begin{array}{rcll} \vec{R}_{hls} & = & R\cos\left[\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2R\sqrt{n^2+m^2+nm}}\left\{(3l+s+h)(n+m)+hm\right\}\right] & \vec{x} \\ & + & R\sin\left[\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2R\sqrt{n^2+m^2+nm}}\left\{(3l+s+h)(n+m)+hm\right\}\right] & \vec{y} \\ & + & \frac{d_{cc}}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}\left[(3l+s)|n-m|+3hn\right] & \vec{z} \end{array} \tag{5.9}$$

Après simplification, l'expression de la position de l'atome (h,l,s) devient :

$$\begin{array}{rcll} \vec{R}_{hls} & = & R\cos\left[\frac{\pi}{n^2+m^2+nm}\left\{(3l+s+h)(n+m)+hm\right\}\right] & \vec{x} \\ & + & R\sin\left[\frac{\pi}{n^2+m^2+nm}\left\{(3l+s+h)(n+m)+hm\right\}\right] & \vec{y} \\ & + & \frac{d_{cc}}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}\left[(3l+s)|n-m|+3hn\right] & \vec{z} \end{array} \tag{5.10}$$

A partir des indices de Hamada du nanotube interne (n_i,m_i) et du nanotube externe (n_o,m_o) du DWNT nous pouvons déterminer la distance $d_{j_i j_o}$ entre l'atome j_i (h_i, l_i, s_i) du nanotube interne et l'atome j_o (h_o, l_o, s_o) du nanotube externe. L'expression du carré de cette distance est la suivante :

$$d_{j_i j_o}^2 = R_i^2 + R_o^2 - 2R_iR_o\cos\left(\pi\left[\frac{(3l_i+s_i+h_i)(n_i+m_i)+m_ih_i}{n_i^2+m_i^2+n_im_i} - \frac{(3l_o+s_o+h_o)(n_o+m_o)+m_oh_o}{n_o^2+m_o^2+n_om_o}\right] - \theta_0\right) + \frac{{\rm d_{cc}}^2}{4}\left(\frac{(3l_i+s_i)(n_i+m_i)-3m_ih_i}{\sqrt{n_i^2+m_i^2+n_im_i}} - \frac{(3l_o+s_o)(n_o+m_o)-3m_oh_o}{\sqrt{n_o^2+m_o^2+n_om_o}} - z_0\right)^2, \tag{5.11}$$

où θ_0 et z_0 définissent la position de départ de la première hélice $(h_o = 0, l_o = 0, s_o = 0)$ du nanotube externe par rapport au premier atome $(h_i = 0, l_i = 0, s_i = 0)$ du nanotube interne.

La distance $d_{j_i j_o}$ nous permettra par la suite de calculer l'énergie d'interaction entre les atomes des deux nanotubes constituant le DWNT.

5.3 Énergie d'interaction moyenne

5.3.1 Modèle discret

Expression de l'énergie d'interaction

L'énergie d'interaction V entre deux nanotubes parfaits concentriques (n_i,m_i) et (n_o,m_o) se limite à la seule contribution de dispersion-répulsion dont l'expression est :

$$V\left(n_i, m_i, n_o, m_o, \theta_0, z_0\right) = \sum_{s_i,l_i,h_i}\sum_{s_o,l_o,h_o}\sum_{k=6,12}(-)^{k/2}\frac{C_k}{d_{j_i j_o}^k}, \tag{5.12}$$

où $C_6 = 4\epsilon_{CC}\sigma_{CC}^6$ et $C_{12} = 4\epsilon_{CC}\sigma_{CC}^{12}$ sont les coefficients Lennard-Jones entre deux atomes de carbone dont les valeurs ont été données dans le tableau 3.10.

Pour des raisons de symétrie, l'énergie d'interaction entre deux nanotubes gauches, $V(n_i, m_i, n_o, m_o, \theta_0, z_0)$ (notée encore $W^{\rm LL}$) prend la même valeur que celle calculée pour

son énantiomère $V(m_i, n_i, m_o, n_o, \theta_0, z_0)$ (notée W^{RR}). De même, on peut également noter que $V(n_i, m_i, m_o, n_o, \theta_0, z_0)(\equiv W^{\mathrm{LR}})$ est strictement égal à $V(m_i, n_i, n_o, m_o, \theta_0, z_0)(\equiv W^{\mathrm{RL}})$. Afin d'éviter les artéfacts liés à la géométrie des nanotubes, nous travaillerons par la suite avec des énergies par unité de surface W_S. Chaque interaction sera ainsi divisée par la surface de contact entre les deux nanotubes $2\pi R_i L_o$. Enfin, pour étudier l'influence des paramètres géométriques du nanotube interne (R_i, θ_i), l'énergie d'interaction moyenne par unité de surface a été calculée :

$$\bar{W}_S = \frac{1}{2}\left(W_S^{\mathrm{LL}} + W_S^{\mathrm{RL}}\right). \tag{5.13}$$

La discrimination chirale est définie, quant à elle, comme la différence en énergie lorsque l'un des nanotubes (ici le nanotube externe) est remplacé par son énantiomère. Elle s'exprime comme :

$$\Delta W_S = W_S^{\mathrm{LR}} - W_S^{\mathrm{LL}} \equiv W_S^{\mathrm{RL}} - W_S^{\mathrm{RR}}. \tag{5.14}$$

Les limitations

La distance inter-parois dans les nanotubes à double parois possède une valeur entachée d'une incertitude assez élevée. Ainsi, il a été trouvé expérimentalement [152] que cette distance valait en moyenne 3.58 Å. Les indices (n_o,m_o) des nanotubes externes ont donc été imposés en fonction des indices (n_i,m_i) des nanotubes internes par une relation de contrainte sur les rayons. En effet tous les calculs de discrimination chirale ont été effectués (section 5.4.4) de telle sorte que $\Delta R_{min} \leq \Delta R = R_o - R_i \leq \Delta R_{max}$ où $\Delta R_{min} = 3.4$Å et $\Delta R_{max} = 3.8$Å en accord avec l'expérience [148, 150, 152, 155, 156].

Il faut noter ici un premier résultat d'intérêt : la discrimination chirale est inexistante au delà de ΔR_{max} alors qu'elle devient maximum au voisinage de ΔR_{min}. Nous nous sommes donc focalisés plus particulièrement sur les nanotubes pour lesquels $\Delta R < 3.6$Å afin de limiter notre échantillonnage. Néanmoins, l'étude a tout de même porté sur près de 3000 DWNTs d'indices différents. Nous montrerons dans la section 5.4.2 le calcul complet nous amenant à une telle limitation.

Le calcul des énergies d'interaction fait apparaître des sommes par paires d'atomes. L'énergie d'interaction est fortement dépendante de la longueur, même lorsque l'on raisonne par unité de surface. Des nanotubes de trop petite longueur peuvent également amener à des effets de bords trop conséquents. Les longueurs des nanotubes internes et externes doivent donc être choisies de façon raisonnée.

Dans cette étude la longueur du nanotube externe L_o est égale à la période B_o du nanotube, tandis que celle du nanotube interne L_i est le premier multiple de sa période B_i tel que $L_i > L_o + 60$ Å. Ainsi le nanotube interne dépasse d'au moins 30 Å à chacune des extrémités du nanotube externe, ce qui annule les effets de bords.

Pour être complet nous avons vérifié que les résultats ne changeaient pas si $L_o = 2B_o$, tout en conservant le même critère de choix pour L_i.

5.3.2 Modèle continu

Il n'existe malheureusement pas d'expression simple permettant de comprendre le rôle de la chiralité dans la croissance des nanotubes à double parois à l'aide d'un modèle continu [154, 157]. Néanmoins, dans le cas de deux nanotubes achiraux, l'énergie d'interaction peut tout de même être déduite analytiquement [154, 157]. Celle-ci s'écrit dans le cas de deux nanotubes concentriques sous la forme :

$$W_S^C = \frac{2.921}{2\pi R_i L_o {\mathrm{d_{cc}}}^4} \left(\sum_{k=6,12} (-)^{k/2} C_k \sum_{p=1}^{2} N_k(x, y_p) \right). \tag{5.15}$$

où $x = 4R_iR_o/(R_i + R_o)^2$ et $y_p = 4R_iR_o/\left[(R_i + R_o)^2 + \Lambda_p^2\right]$ sont des variables qui dépendent des rayons des nanotubes interne et externe et de leurs longueurs $\Lambda_1 = (L_o + L_i)/2$ et $\Lambda_2 = (L_o - L_i)/2$.

Les fonctions $N_6(x, y_p)$ et $N_{12}(x, y_p)$ sont exprimées à partir des fonctions hypergéométriques d'Appell [154] $F_1\left(n', n'', n''', n'''', x, y_p\right)$, et ont pour expression :

$$N_6(x, y_p) = \frac{(-)^{p+1}}{\Lambda_p^2}(x - y_p) \begin{pmatrix} 3\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k)!}{2^{2k}(k!)^2(2k+1)\Lambda_p^{k+1}} \frac{(x-y_p)^{k+1}}{y_p^{3/2} x^{k-1/2}} \\ F_1\left(1/2, 5/2, k + 1/2, 1, x, y_p\right) \\ -F_1\left(1/2, 1, 1, 1, x, y_p\right) \end{pmatrix}, \tag{5.16}$$

et

$$N_{12}(x,y_p)=\frac{1}{32}\frac{(-)^{p+1}}{\Lambda_p^8}(x-y_p)^4\begin{pmatrix}63\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(2k)!}{2^{2k}(k!)^2(2k+1)\Lambda_p^{k+1}}\frac{(x-y_p)^{k+1}}{y_p^{9/2}x^{k-1/2}}\\ F_1\left(1/2,11/2,k+1/2,1,x,y_p\right)\\ -\frac{21}{y_p^3}F_1\left(1/2,4,1,1,x,y_p\right)\\ -\frac{8.4}{xy_p^2}F_1\left(1/2,3,2,1,x,y_p\right)\\ -\frac{4.8}{x^2y_p}F_1\left(1/2,2,3,1,x,y_p\right)\\ -\frac{3.2}{x^3}F_1\left(1/2,1,4,1,x,y_p\right)\end{pmatrix}. \tag{5.17}$$

Ce modèle sera utilisé afin de valider les comportements obtenus à l'aide du modèle discret pour l'énergie d'interaction moyenne $\bar{W}_S$.

5.3.3 Fréquences de vibration

Grâce aux mesures de spectroscopie Raman à haute résolution [141, 143, 149, 158] sur des nanotubes internes d'un échantillon de DWNTs, il a été montré qu'un effet de chiralité pouvait être à l'origine d'un déplacement de fréquence des modes de vibration radiale. Nous avons donc cherché ici à déterminer analytiquement ces modes de vibration afin de tester le rôle de la chiralité sur leur valeur. Les fréquences de ces modes peuvent être déduites en considérant les deux nanotubes imbriqués comme des oscillateurs couplés [159]. Ainsi, on peut écrire que :

$$\omega_{\pm}^2=\frac{\Omega_i^2+\Omega_o^2}{2}\pm\left[\frac{\left(\Omega_i^2+\Omega_o^2\right)^2}{4}+\frac{k_{sio}^2}{m_S^2}\right]^{1/2}, \tag{5.18}$$

où Ω_i^2 et Ω_o^2 sont les fréquences propres des nanotubes internes et externes définies à partir des dérivées secondes des interactions nanotube-nanotube W_S^{LL} ou W_S^{LR} par rapport aux rayons des nanotubes. Elles s'écrivent :

$$\Omega_{i,o}^2=\left(\frac{\zeta}{2R_{i,o}}\right)^2+\frac{k_{si,o}}{m_S}. \tag{5.19}$$

Dans les équations (5.18) et (5.19), nous avons utilisé $\zeta = 2243\mathrm{cm}^{-1}.\mathrm{\AA}$ comme donnée obtenue dans la référence [159]. La masse par unité de surface est telle que

$m_S = m \,/\, 2\,\pi\, R_i\, L_o = 4.58\text{amu.Å}^{-2}$ où m est la masse du nanotube de rayon R_i et de longueur L_o.

k_{si}, k_{so} et k_{sio} sont les constantes de force par unité de surface. On les obtient en calculant la dérivée seconde de l'énergie d'interaction W_S^{LL} ou W_S^{RL} par rapport aux rayons des nanotubes.

Dans le modèle continu (section (5.3.2)) les constantes de forces dérivent de l'énergie potentielle et s'écrivent :

$$k_{si} = \frac{2.921}{2\pi R_i L_o d_{cc}^4 R_i^2} \sum_{k=6,12} (-)^{k/2} C_k \sum_{p=1}^{2} \left\{ \begin{array}{c} x^2 \left[x^{-1/2} \left(\frac{R_o}{R_i} \right)^{1/2} - \frac{3}{2} \right] \frac{\partial N_k}{\partial x} \\ -y_p^2 \frac{R_i}{R_o} \left[\frac{1}{2} + 2x^{-1/2} \left(\frac{R_o}{R_i} \right)^{1/2} - 2x^{-1} y_p \right] \frac{\partial N_k}{\partial y_p} \\ +x^2 \left[1 - x \right] \frac{\partial^2 N_k}{\partial x^2} \\ +y_p^2 \left[1 - y_p x^{-1/2} \left(\frac{R_i}{R_o} \right)^{1/2} \right]^2 \frac{\partial^2 N_k}{\partial y_p^2} \\ +2x y_p \left[1 - x^{-1/2} y_p \left(\frac{R_i}{R_o} \right)^{1/2} \right] \\ \left[1 - x^{1/2} \left(\frac{R_i}{R_o} \right)^{1/2} \right] \frac{\partial^2 N_k}{\partial x \partial y_p} \end{array} \right\}, \tag{5.20}$$

et

$$k_{sio} = \frac{2.921}{2\pi R_i L_o d_{cc}^4 R_i R_o} \sum_{k=6,12} (-)^{k/2} C_k \sum_{p=1}^{2} \left\{ \begin{array}{c} x \left[\frac{3}{2} x - 1 \right] \frac{\partial N_k}{\partial x} \\ +y_p \left[1 - \frac{y_p}{2} + 2 y_p x^{-1} \left(y_p - 1 \right) \right] \frac{\partial N_k}{\partial y_p} \\ +x^2 \left[x - 1 \right] \frac{\partial^2 N_k}{\partial x^2} \\ +y_p^2 \left[1 + y_p^2 x^{-1} - 2 y_p x^{-1} \right] \frac{\partial^2 N_k}{\partial y_p^2} \\ +y_p \left[2x + 2y - \frac{1}{2} x^{-1} \left(1 + y \right) \right] \frac{\partial^2 N_k}{\partial x \partial y_p} \end{array} \right\}. \tag{5.21}$$

La troisième constante de force k_{so} est obtenue en permutant R_i et R_o dans l'équation 5.20, x et y_p restant invariants dans la permutation.

L'influence de la chiralité des nanotubes sera déterminée à l'aide du déplacement de fréquence de ces modes de vibration radiale défini par :

$$\Delta\omega_{\pm} = \omega_{\pm}^{\mathrm{LL}} - \omega_{\pm}^{\mathrm{LR}}. \tag{5.22}$$

5.4 Résultats

5.4.1 Minimisation de l'énergie d'interaction

Pour déterminer l'énergie moyenne par unité de surface, il faut d'abord trouver la position optimum des deux nanotubes permettant d'aboutir à un minimum d'énergie potentielle. Nous avons donc pour cela minimisé les énergies d'interaction par unité de surface $W_S^{xx}(n_i, m_i, n_o, m_o, \theta_0, z_0)$ (où x = L ou R en fonction de la chiralité des nanotubes) par rapport à z_0 et θ_0. Sur la figure 5.2 sont représentées les énergies d'interaction par unité de surface en fonction de z_0 et θ_0 pour deux DWNTs diastéréoisomères ((1,8)@(1,17) (figure 5.2a) et (1,8)@(17,1) (figure 5.2b)). La surface de potentiel dépend fortement de la chiralité et, pour chaque DWNT plusieurs minima (z_0, θ_0) équivalents sont obtenus.

En comparant les figures 5.2a et 5.2b nous constatons que l'énergie d'interaction W_S^{LR} est plus perturbée que l'énergie W_S^{LL} par la chiralité des nanotubes. De plus, la différence d'énergie entre les minima et maxima est plus importante lorsque les deux nanotubes du DWNT ont la même chiralité.

Ainsi lorsque les deux nanotubes ont la même chiralité, la surface d'énergie présente des bandes d'énergies plus stables liées à la compatibilité des surfaces de carbone, alors que lorsqu'ils sont de chiralités différentes, la surface d'énergie est perturbée par l'enroulement contraire des deux structures.

5.4.2 Influence de la distance inter-parois sur l'énergie d'interaction moyenne

Nous allons démontrer dans cette partie que l'étude de la discrimination chirale peut être limitée à un intervalle relativement faible pour la distance inter-parois. Pour ce faire, nous avons étudié l'influence de cette distance ($\Delta R = R_o - R_i$) sur l'énergie d'interaction moyenne par unité de surface $\bar{W}_S$.

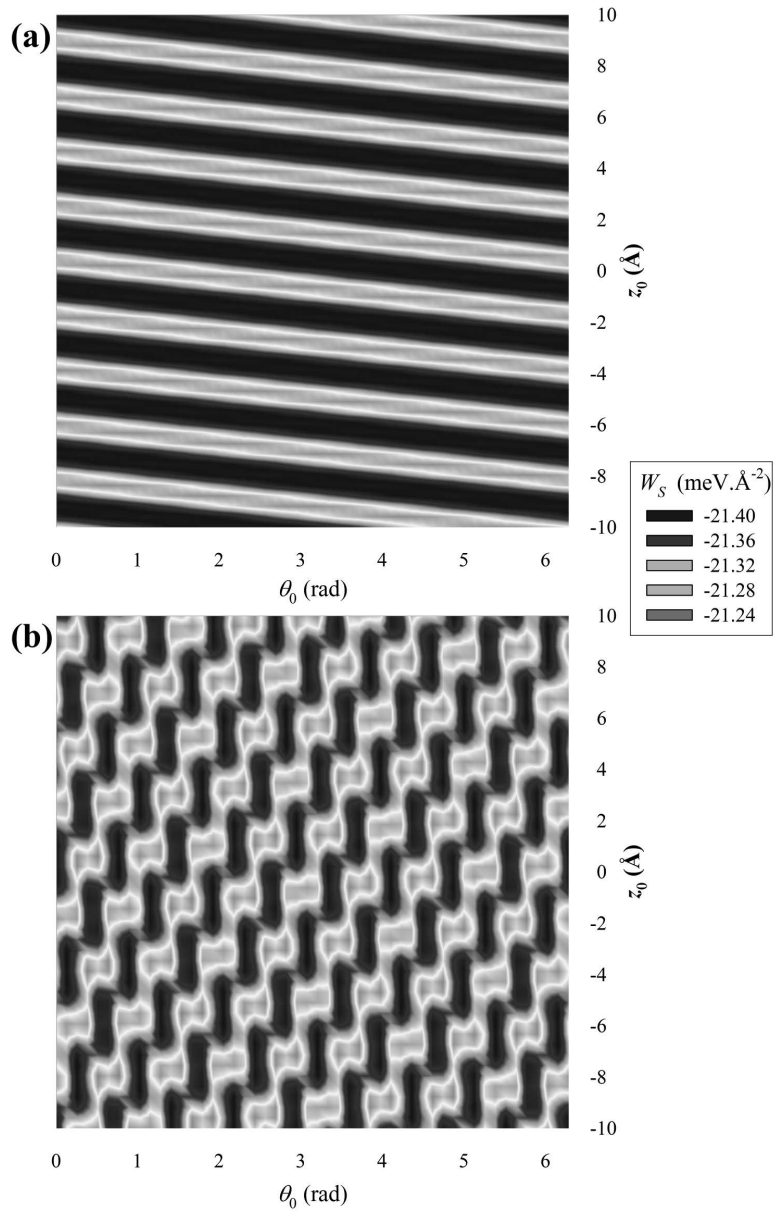
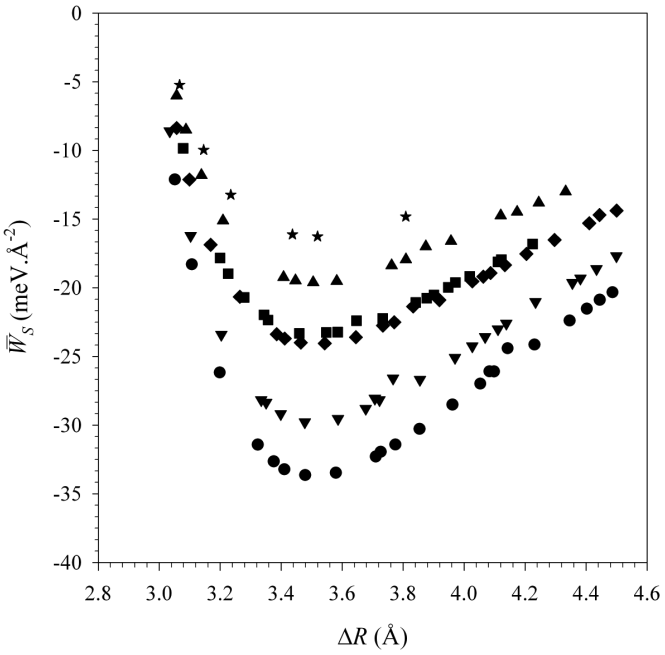


Figure 5.2 – Énergies d'interaction W_S^{LL} (a) et W_S^{LR} (b) en fonction de z_0 et θ_0. z_0 et θ_0 sont définis dans la figure 3.7

Comportement de $\bar{W}_S$ avec ΔR

Six séries de DWNTs, chacun de rayons internes différents, ont été utilisées pour étudier le comportement de $\bar{W}_S$ en fonction de ΔR. Pour chaque série le nanotube interne est inchangé et les nanotubes externes ont un rayon variable de telle façon que la distance

inter-parois varie de 3.0 à 4.5 Å. Chaque série sera donc caractérisée par un rayon interne différent dont les valeurs sont comprises entre 1.04 et 11.43 Å (figure 5.3).



Symboles	(n_i,m_i)	R_i (Å)
●	(1,2)	1.04
▼	(1,3)	1.41
♦	(1,6)	2.57
■	(3,4)	2.38
▲	(6,7)	4.41
★	(4,27)	11.43

FIGURE 5.3 – Comportement de $\bar{W_S}$ en fonction de ΔR.

Sur la figure 5.3, le comportement de $\bar{W_S}$ est représenté en fonction de ΔR pour les six séries de DWNTs. Le minimum de cette énergie d'interaction apparaît toujours autour d'un même ΔR et le puits d'énergie reste relativement plat autour de ΔR compris entre 3.4 et 3.6 Å.

Les séries de DWNTs de faible rayon, construites à partir de nanotubes internes d'indices (1,2), (1,3) et (1,6) respectivement, présentent des énergies minimales égales à -33, -30 et -23 meV.Å^{-2} en accord avec la valeur obtenue expérimentalement (de l'ordre de -24 meV.Å^{-2}) pour le plus petit nanotube identifié (nanotube (3,4)[97]).

Les plus gros nanotubes internes étudiés ((6,7) et (4,27)) ont, quant à eux, des énergies minimales de -20 et -17 meV.Å^{-2}. La courbure du nanotube joue donc un rôle sur l'énergie d'interaction et ce sont les plus faibles courbures qui engendrent l'énergie minimale. De plus, nous constatons que l'énergie d'interaction par unité de surface $\bar{W_S}$ est toujours minimale quelle que soit la série étudiée lorsque ΔR est compris entre 3.4 et 3.6 Å. Ceci signifie que les DWNTs doivent posséder un ΔR appartenant à cet intervalle pour

être les plus stables en énergie. Il est donc raisonnable de limiter, pour la suite du travail concernant la discrimination chirale, des DWNTs construits avec une distance inter-parois choisie entre 3.4 et 3.6 Å.

Comparaison des modèles discret et continu

Pour valider les résultats précédents et les paramètres utilisés, nous avons comparé le modèle discret avec le modèle continu décrit dans la partie 5.3.2 pour un nanotube dont le rayon interne vaut 2.57 Å (ce qui correspond aux indices (1,6)).

La figure 5.4 compare $\bar{W}_S$ obtenu avec le modèle discret (cercles noirs) avec le modèle continu (cercles blancs) en fonction de ΔR.

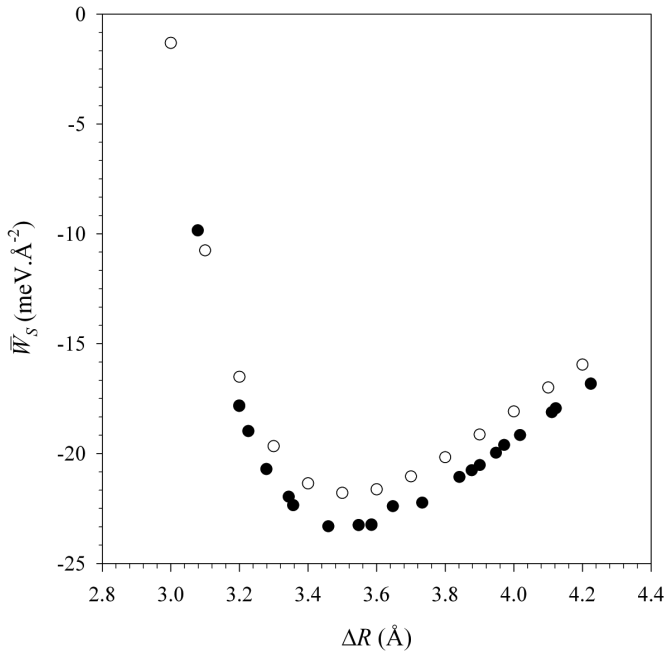


Figure 5.4 – Comportement de $\bar{W}_S$ en fonction de ΔR en utilisant le modèle discret (cercles noirs) et le modèle continu (cercles blancs).

L'accord avec les deux modèles est plutôt satisfaisant. Le modèle discret aboutit à une énergie minimale de -23.3 meV.Å^{-2} pour une distance inter-parois comprise entre

3.45 et 3.55 Å tandis que le modèle continu trouve son minimum pour ΔR = 3.5 Å et $\bar{W_S}$ = -21.8 meV.Å^{-2}. L'erreur maximum est donc inférieure à 2 meV.Å^{-2}. Cet accord nous confirme que le modèle continu permet de déterminer l'énergie d'interaction entre deux nanotubes d'un DWNT avec une précision satisfaisante.

Par conséquent ce modèle nous sera très pratique à l'avenir car il nous permettra de traiter des DWNTs ayant de grands rayons, là où le modèle discret deviendra plus délicat à gérer de par le trop grand nombre d'atomes, et donc d'interactions à prendre en compte. Malheureusement, le modèle continu ne traite pas des effets d'enroulements chiraux de feuilles de graphène. Par conséquent, le modèle discret restera pour le moment le seul modèle permettant d'étudier la discrimination chirale au sein d'un DWNT.

5.4.3 Influence des caractéristiques géométriques du nanotube interne sur l'énergie d'interaction moyenne

La distance inter-parois ΔR ayant été calibrée (3.4 < ΔR < 3.6 Å), nous pouvons à présent envisager l'étude du rôle des caractéristiques géométriques (R_i, θ_i) du nanotube interne sur l'énergie d'interaction moyenne par unité de surface $\bar{W_S}$ afin d'en déduire des lois de comportements "simples". Pour ce faire, une série d'environ 3000 DWNTs dont les indices varient de (1 à 12) pour n_i et de (n_i + 1 à 120) pour m_i a été étudiée pour être le plus général possible.

La figure 5.5 nous montre la croissance de l'énergie d'interaction moyenne par unité de surface $\bar{W_S}$ avec le rayon du nanotube interne jusqu'à une valeur constante de -14.1meV.Å^{-2} atteinte pour des rayons supérieurs à 15 Å. Effectivement, lorsque les rayons des nanotubes composant le DWNT sont petits, l'effet de courbure prend toute son importance et les interactions carbone-carbone sont plus importantes. A l'opposé, lorsque les rayons des nanotubes deviennent très grands, le DWNT se comporte plutôt comme deux plans de graphène. Cette hypothèse est par ailleurs confirmée puisque les calculs de ces deux énergies pour le graphite et le graphène tendent respectivement vers -14.5 et -15.2 meV.Å^{-2}, comparables avec le seuil atteint par $\bar{W_S}(R_i)$ pour R_i grand.

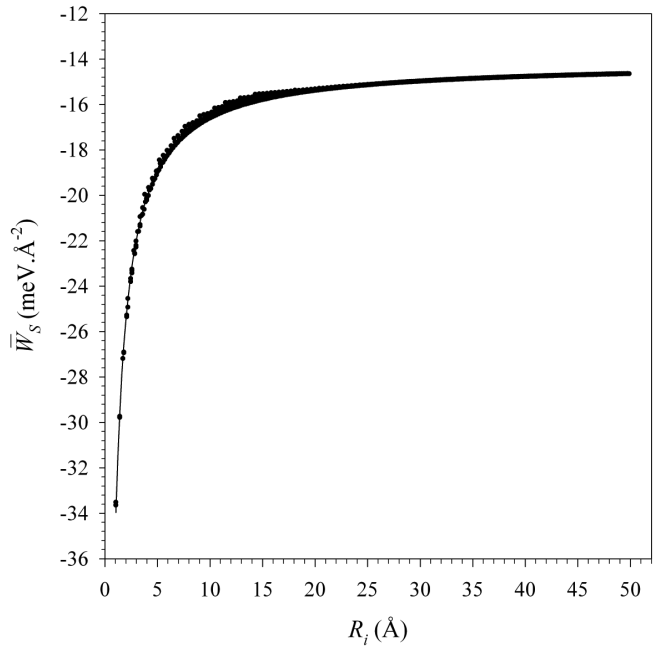


Figure 5.5 – Comportement de $\bar{W}_S$ en fonction du rayon du nanotube interne R_i.

La relation entre $\bar{W}_S$ et R_i peut alors être déduite de la figure 5.5 grâce à l'approche suivante :

$$\bar{W}_S = -14.13 - \frac{24.87}{R_i} + \frac{4.49}{R_i^2}. \tag{5.23}$$

Puisque les nanotubes internes utilisés ici sont de chiralité gauche ($n_i < m_i$) et ont un angle chiral θ_i inférieur à $\pi/6$, θ_i peut être approché par $\sin\theta_i$ avec une erreur systématique inférieure à 5 %.

On a ainsi :

$$R_i\theta_i \approx R_i \sin\theta_i = \frac{3d_{cc}}{4\pi} n_i. \tag{5.24}$$

Ainsi l'expression de $\bar{W}_S$ peut aussi s'écrire en fonction de l'angle chiral θ_i :

$$\bar{W}_S = -14.13 - 72.93\frac{\theta_i}{n_i} + 40.36\left(\frac{\theta_i}{n_i}\right)^2. \tag{5.25}$$

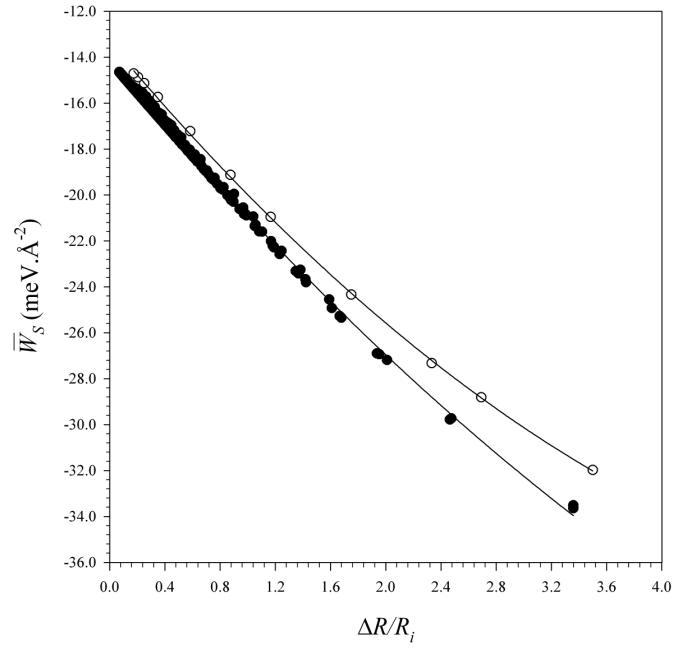


FIGURE 5.6 – Comportement de $\bar{W}_S$ en fonction de $\Delta R/R_i$. Modèle discret (cercles noirs), modèle continu (cercles blancs).

La figure 5.6 représente le comportement de $\bar{W}_S$ en fonction de $\Delta R/R_i$ pour les modèles discret et continu. On constate que pour des DWNTs, de rayon interne supérieur à 2.2Å, $\bar{W}_S$ a un comportement quasi linéaire avec $\Delta R/R_i$. Lorsque le rayon interne devient inférieur à 2.2 Å , on remarque que $\bar{W}_S$ a un comportement non linéaire avec $\Delta R/R_i$ pour le modèle discret, comme pour le modèle continu.

Le comportement de $\bar{W}_S$ en fonction de $\Delta R/R_i$ peut s'écrire de la façon suivante :

$$\bar{W}_S = -14.13 - 7.17\frac{\Delta R}{R_i} + 0.38\left(\frac{\Delta R}{R_i}\right)^2. \tag{5.26}$$

Lorsque R_i est supérieur à 2.2 Å le terme quadratique apporte une contribution inférieure à 4% sur l'énergie moyenne, il devient donc négligeable. Pour les nanotubes plus petits, il entre directement en compétition avec le terme linéaire.

L'énergie d'interaction entre les deux nanotubes d'un DWNT peut donc s'exprimer simplement en fonction du rayon du nanotube interne R_i ou de son angle chiral θ_i. Les

DWNTs les plus stables sont obtenus pour les petites valeurs de R_i avec un ΔR proche de la distance inter-parois proposée par le potentiel de Lennard-Jones ($\Delta R \approx 3.5$ Å).

5.4.4 Discrimination chirale en énergie

Après avoir étudié le rôle de la distance inter-parois sur l'énergie d'interaction entre deux nanotubes d'un DWNT, nous allons nous intéresser aux différences qui peuvent exister entre deux diastéréoisomères.

Étude en fonction de (n_i,m_i)

La discrimination chirale ΔW_S représente la différence en énergie entre deux DWNTs diastéréoisomères. Comme lors de l'étude précédente l'influence des caractéristiques géométriques (θ_i et R_i) du nanotube de carbone interne sur la discrimination chirale va être étudiée.

Pour limiter l'étude, une prospective rapide a été effectuée. Au cours de celle-ci, nous avons remarqué que la discrimination chirale était généralement nulle pour les DWNTs tels que $\Delta n = n_o - n_i \neq 0$. A l'opposé, la discrimination chirale ΔW_S devient significative lorsque $\Delta n = 0$ et $\Delta m = m_o - m_i = 9$. Par conséquent nous avons limité nos calculs aux DWNTs correspondant à ces critères.

La figure 5.7 montre le comportement de ΔW_S en fonction des indices du nanotube interne n_i et m_i. On constate que ΔW_S croit rapidement avec m_i (donc avec R_i) jusqu'à une valeur seuil avant de chuter et tendre vers une valeur constante proche de zéro ($\approx$0.04 meV.Å^{-2}).

Cette asymptote est par ailleurs commune à toutes les courbes quelle que soit la valeur de n_i. Les DWNTs ayant un grand rayon interne présentent une différence chirale en énergie faible, mais non nulle. Pour comprendre cela, nous pouvons tout d'abord exprimer

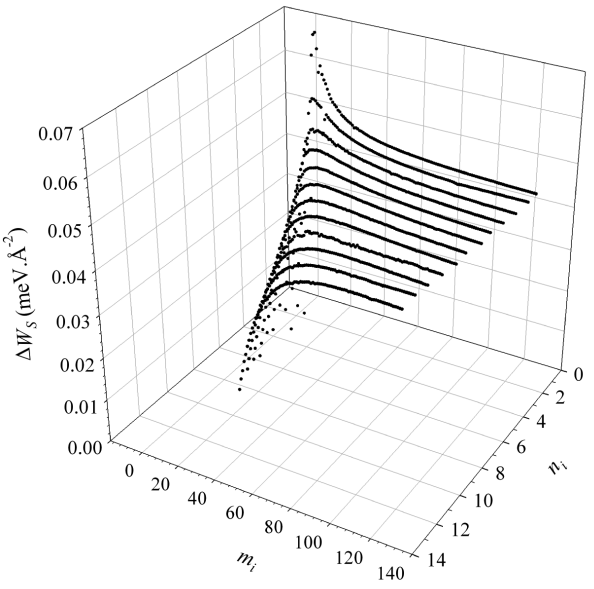


FIGURE 5.7 – Comportement de ΔW_S en fonction des indices n_i et m_i du nanotube interne.

la différence d'angle chiral $\Delta\theta = \theta_i - \theta_o$ entre le nanotube interne et le nanotube externe.

$$\begin{aligned}
\Delta\theta &= \theta_i - \theta_o \approx \sin\theta_i - \sin\theta_o \qquad (5.27)\\
&= \frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{n_i}{\sqrt{n_i^2 + m_i^2 + n_i m_i}} - \frac{n_o}{\sqrt{n_o^2 + m_o^2 + n_o m_o}}\right)\\
&= \frac{3d_{cc}}{4\pi}\left(\frac{n_i}{R_i} - \frac{n_o}{R_o}\right)\\
&= \frac{3d_{cc}}{4\pi}\left(\frac{n_i\,(R_i + \Delta R) - n_o R_i}{R_i\,(R_i + \Delta R)}\right)\\
&= \frac{3d_{cc}n_i}{4\pi R_i}\left(\frac{\Delta R/R_i - \Delta n/n_i}{1 + \Delta R/R_i}\right) \qquad (5.28)
\end{aligned}$$

Puisque $\Delta n = 0$, la différence d'angle chiral devient :

$$\Delta\theta = \frac{3d_{cc}n_i\Delta R}{4\pi R_i^2}\left(\frac{1}{1 + \Delta R/R_i}\right) \qquad (5.29)$$

D'après l'équation 5.29, la limite infinie pour le rayon du nanotube interne, engendre une différence d'angle chiral nulle entre les deux nanotubes, qui confirme les tendances ob-

servées précédemment. En effet, les DWNTs utilisés sont constitués de nanotubes concentriques, et d'axes fixes, ils ne peuvent donc pas pivoter pour minimiser leur énergie d'interaction.

Par ailleurs, d'après la figure 5.7, on peut constater que la discrimination chirale est la plus élevée pour les petites valeurs de m_i. Comme le démontre la relation (5.29), ces nanotubes présentent la différence d'angle chiral la plus grande.

Comportement de ΔW_S^{max}

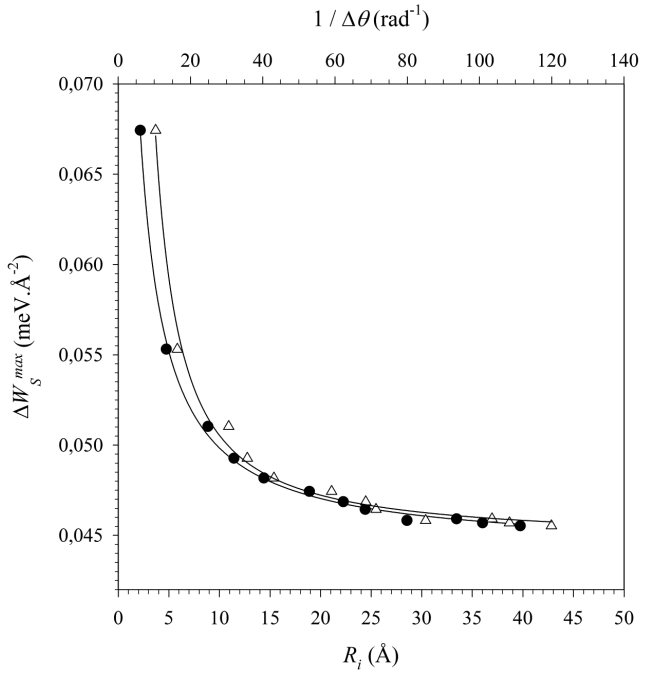


Figure 5.8 – Comportement de ΔW_S^{max} en fonction du rayon du nanotube interne R_i (cercles noirs) et de l'inverse de la différence d'angle chiral $\Delta\theta$ (triangles blancs).

Pour chaque série n_i nous avons relevé l'évolution de la valeur la plus élevée de ΔW_S^{max} (notée ΔW_S^{max}) avec R_i et $\Delta\theta$. Le comportement de cette grandeur est montré sur la figure 5.8 où ΔW_S^{max} est tracé en fonction de R_i et de $1/\Delta\theta$. L'ensemble de ces points discrets peut être approché par l'équation suivante :

$$\Delta W_S^{max} = 0.044 + \frac{0.059}{R_i} - \frac{0.017}{R_i^2} \tag{5.30}$$

que l'on peut éventuellement réécrire en fonction de θ_i d'après l'équation 5.24.

Pour les DWNTs considérés, la discrimination chirale en énergie est comprise entre 0.0675meV.Å^{-2} (0.18 meV/atome) et 0.045meV.Å^{-2} (0.12meV/atome) quand R_i augmente de 2.2Å à 50 Å, ou pour $\Delta\theta$ compris entre 60° et 0.5°. A titre d'exemple, pour un DWNT ayant un nanotube interne caractérisé par $R_i = 7$ Å et $L_i = 100$ Å, la valeur de ΔW_S est de 230 meV alors que $\bar{W}_S = 68.1$ eV. Il est à noter également que cette relation traduit bien un ΔW_S important pour de faibles rayons. De plus ΔW_S^{max} est une quantité positive, ce qui concorde avec le fait que deux nanotubes de même chiralité sont plus stables que deux nanotubes de chiralités différentes. Nous avons également représenté le comportement de ΔW_S^{max} en fonction de $\Delta\theta^{-1}$, lorsque $\Delta n = 0$. Les deux courbes sont similaires. En effet, d'après l'équation 5.29 il est naturel que les différences entre ces deux courbes soient extrêmement faibles.

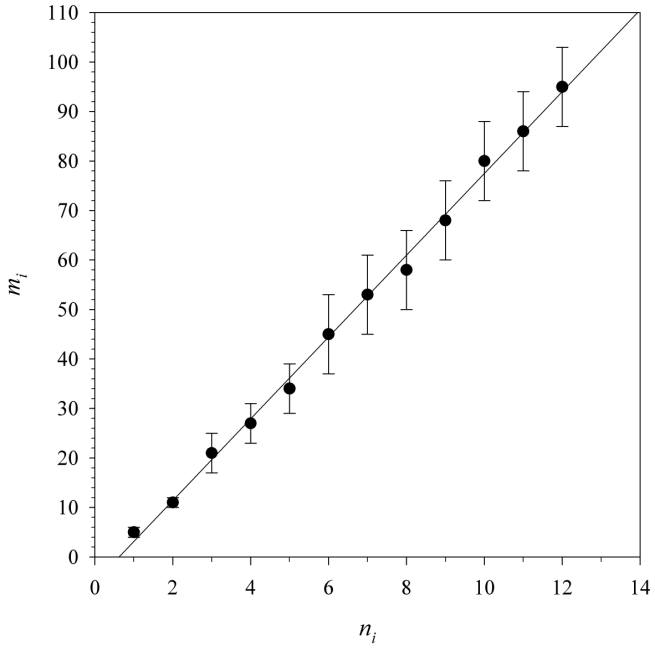


FIGURE 5.9 – m_i en fonction de n_i pour les séries de DWNTs donnant le maximum de discrimination chirale.

Pour aller encore plus loin dans l'interprétation des données, nous avons représenté sur la figure 5.9 le comportement de m_i en fonction de n_i pour les DWNTs donnant la

discrimination chirale en énergie la plus grande pour chaque série n_i. Sur la figure 5.9, des barres d'erreur apparaissent. Celles-ci proviennent de la dispersion du maximum de ΔW_S autour de m_i pour chaque valeur de n_i comme le montre la figure 5.7. Malgré ces barres d'erreurs, nous obtenons alors une dépendance linéaire entre les indices n_i et m_i des nanotubes internes. Les DWNTs présentant le maximum de discrimination chirale dans chaque série satisfont donc à la relation suivante :

$$m_i = -5 + 8n_i \tag{5.31}$$

Discrimination chirale au cours de la croissance des DWNTs

L'étude précédente nous a permis de montrer qu'une différence de chiralité entre les nanotubes interne et externe engendrait une énergie de discrimination chirale non négligeable. Cette discrimination chirale peut donc s'avérer primordiale lors de la croissance des DWNTs.

Pour répondre à ce problème nous avons étudié l'influence des caractéristiques géométriques des nanotubes (R, θ et L) sur la discrimination chirale entre deux DWNTs diastéréoisomères. Plusieurs nanotubes externes (R_o, θ_o et L_o) ont été utilisés en faisant croître à l'intérieur de ceux-ci un nanotube interne droit ou gauche pour lequel les contraintes suivantes étaient imposées : $R_i = R_o - \Delta R$, $\theta_i = \theta_o R_o/R_i$ et $\Delta n = 0$ afin d'avoir un maximum de discrimination chirale. Les caractéristiques des DWNTs utilisés sont récapitulées dans le tableau 5.1.

Sur la figure 5.10 le comportement de ΔW_S est représenté en fonction de la longueur du nanotube interne L_i pour les neuf DWNTs étudiés. Pour les six premiers DWNTs du tableau 5.1, les nanotubes externes ont un rayon R_o et une longueur L_o similaires, mais des angles chiraux θ_o différents. Pour une longueur L_i donnée, on observe une forte diminution de la discrimination chirale lorsque l'angle θ_o augmente de 1° à 6°. Pour un DWNT donné, lorsque L_i augmente, la discrimination chirale ne cesse de diminuer en fonction de L_i, pour atteindre une valeur seuil lorsque $L_i = L_o$. De plus ΔW_S étant positive pour tous les échantillons, nous pouvons donc conclure que lors de la croissance du nanotube interne, le DWNT (LL) est toujours favorisé par rapport au DWNT (LR).

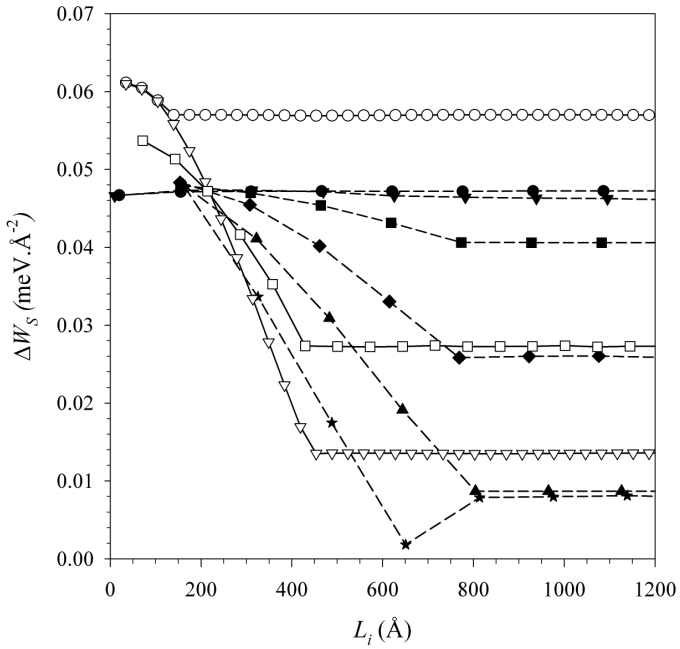


FIGURE 5.10 – Discrimination chirale en énergie ΔW_S lors de la croissance du nanotube interne dans le nanotube externe.

Fig.	$(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$	R_i (Å)	R_o (Å)	θ_i (deg)	θ_o (deg)	$\Delta\theta$ (deg)	L_o (Å)
•	(1,36)@(1,45)	14.29	17.81	1.36	1.09	0.27	774
▼	(2,36)@(2,45)	14.50	18.02	2.68	2.15	0.52	779
■	(3,35)@(3,44)	14.32	17.84	4.07	3.27	0.80	774
♦	(4,34)@(4,43)	14.16	17.67	5.50	4.40	1.10	765
▲	(5,35)@(5,44)	14.78	18.28	6.59	5.32	1.27	790
★	(6,35)@(6,45)	15.01	18.51	7.78	6.31	1.48	801
□	(2,16)@(2,25)	6.69	10.20	5.82	3.81	2.04	444
▽	(1,8)@(1,17)	3.34	6.86	5.82	2.83	2.98	444
○	(1,8)@(1,17)	3.34	6.86	5.82	2.83	2.98	148

TABLE 5.1 – Caractéristiques des DWNTs utilisés pour étudier le comportement de ΔW_S avec L_i lors de leur fabrication. Les symboles se réfèrent aux courbes de la figure 5.10.

Lorsque le nanotube externe a une longueur plus faible ($L_o = 444$ Å, septième et huitième DWNTs du tableau 5.1), la diminution d'un facteur deux du rayon du nanotube interne, couplée à une augmentation de la différence d'angle chiral $\Delta\theta$, engendre une diminution significative de la discrimination chirale. Cela montre, que la discrimination chirale est renforcée, lorsque les deux nanotubes ont un angle chiral proche, puisqu'une augmentation de 1°, sur la différence d'angle chiral $\Delta\theta$, implique une diminution de 0.015 meV.Å^{-2} sur la discrimination chirale.

Pour finir, en diminuant d'un facteur 3 la longueur L_o du nanotube externe (dernier DWNT du tableau 5.1), et sans changer les autres caractéristiques des DWNTs (mêmes θ_o, R_o et $\Delta\theta$) la discrimination chirale est augmentée de façon considérable. Les prémices de la croissance du DWNT sont donc fortement perturbées par les effets chiraux entre les nanotubes, comme le démontre cette étude.

5.4.5 Modes de vibration

Comportement des constantes de force en fonction des indices du nanotube interne

Les trois constantes de force k_{si}, k_{so}, k_{sio} des nanotubes internes, externes et leur couplage ont été d'abord déterminées à l'aide du modèle discret et leur comportement en fonction de n_i et m_i est montré sur la figure 5.11.

Pour n_i constant, les constantes de forces diminuent quand m_i augmente. A l'inverse pour une valeur de m_i donnée, on peut voir que le comportement de k_{sio}, k_{si} et k_{so} est croissant avec n_i.

Le comportement des constantes de force en fonction de ces deux paramètres (n_i,m_i) peut être approché par la relation suivante :

$$k_{si,so,sio}(n_i, m_i) = a + bn_i + \frac{c}{m_i} + \frac{dn_i}{m_i} + \frac{e}{m_i^2} + \frac{fn_i}{m_i^2} + \frac{gn_i^2}{m_i^2} \tag{5.32}$$

où les coefficients $a, b, \ldots, g$ sont donnés dans le tableau 5.2.

Constantes (meV.Å^{-4})	k_{si}	k_{so}	k_{sio}
a	0.043	0.042	0.041
b	-0.002	-0.002	-0.002
c	0.071	0.077	0.100
d	0.077	0.076	0.073
e	0.042	0.082	0.034
f	-0.259	-0.258	-0.229
g	0.090	0.100	0.090

TABLE 5.2 – Valeurs des constantes $a, b, \ldots, g$ de l'équation 5.32 pour les constantes de force k_{si}, k_{so} et k_{sio}.

Ces paramètres vont nous permettre d'en déduire les fréquences de vibration dans un DWNT.

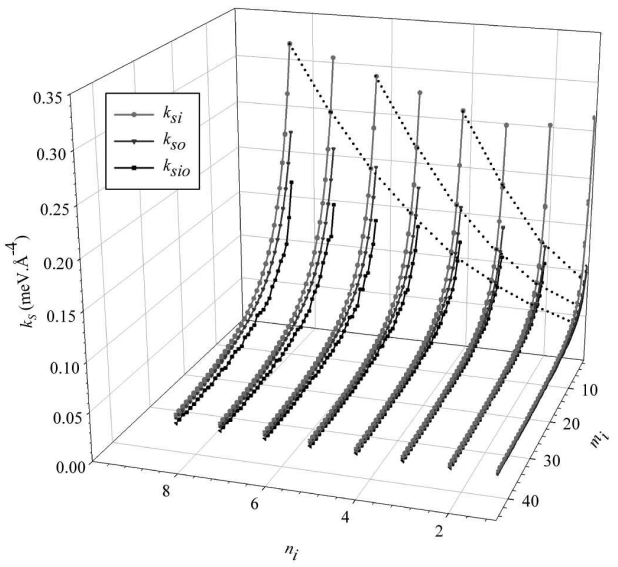


FIGURE 5.11 – Comportement des constantes de force par unité de surface en fonction des indices n_i et m_i du nanotube interne.

Comportement des fréquences de vibration

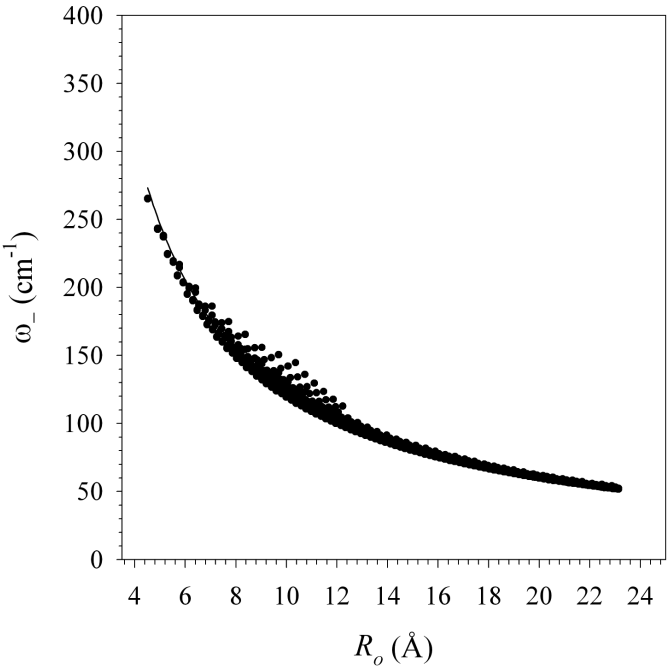


Figure 5.12 – Fréquences de vibration ω_- en fonction du rayon du nanotube externe R_o.

Sur les figures 5.12 et 5.13 sont représentés les comportements de ω_- en fonction de R_o et ω_+ en fonction de R_i.

Ces fréquences de vibration radiale peuvent être approchées par les expressions suivantes :

$$\omega_+ = a_+ + \frac{b_+}{R_i}, \tag{5.33}$$

$$\omega_- = a_- + \frac{b_-}{R_o}, \tag{5.34}$$

où $a_+ = 10.0\text{cm}^{-1}$, $b_+ = 1169.4\text{cm}^{-1}.\text{Å}$, et $a_- = -0.6\text{cm}^{-1}$, $b_- = 1236.2\text{cm}^{-1}.\text{Å}$. Les valeurs de a_+ et b_+ sont comparables à celles obtenues expérimentalement dans la référence [141] ($a_+ = 9\text{cm}^{-1}$ and $b_+ = 1175\text{cm}^{-1}.\text{Å}$).

On peut également remarquer sur les figures 5.12 et 5.13 que toutes les fréquences ne sont pas exactement alignées avec les courbes de tendance. La variation de la distance

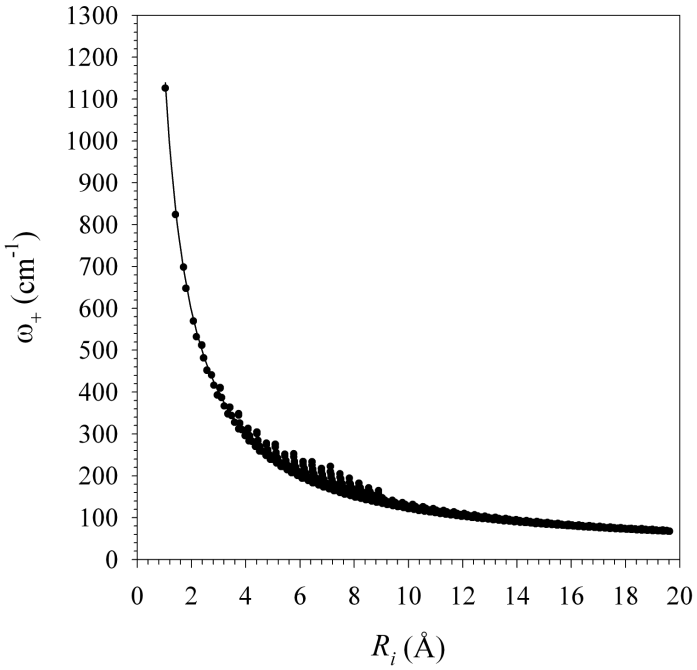


FIGURE 5.13 – Fréquences de vibration ω_+ en fonction du rayon du nanotube interne R_i.

inter-parois qui dépend des DWNTs et qui est comprise entre 3.4 et 3.6 Å est à l'origine de ce phénomène. En étudiant les comportements de ω_+ et ω_- en fonction de $\Delta R^2 R_o$ et $\Delta R^2 R_i$ on montre que les fréquences de vibration radiale peuvent être approchées par les relations suivantes :

$$\omega_+ = c_+ + \frac{d_+}{\Delta R^2 R_i}, \tag{5.35}$$

$$\omega_- = c_- + \frac{d_-}{\Delta R^2 R_o}, \tag{5.36}$$

où $c_+ = 10.8\text{cm}^{-1}$, $d_+ = 13919.8\text{cm}^{-1}.\text{Å}^3$, et $c_- = 2.7\text{cm}^{-1}$, $d_- = 14295.6\text{cm}^{-1}.\text{Å}^3$.

Influence de la chiralité sur les modes de fréquence

Sur la figure 5.14 les différences de fréquence $\Delta\omega_\pm = \omega_\pm^{\text{LL}} - \omega_\pm^{\text{LR}}$ sont représentées en fonction du rayon du nanotube interne R_i pour $\Delta\omega_+$ et en fonction du rayon du nanotube externe R_o pour $\Delta\omega_-$.

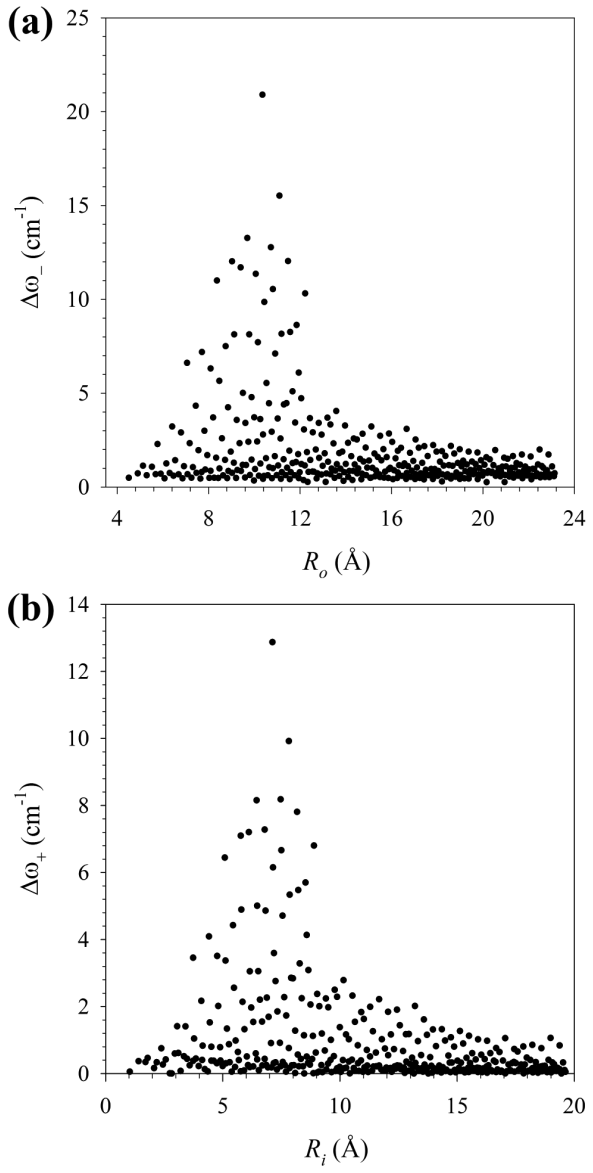


Figure 5.14 – Comportement du déplacement de fréquence $\Delta\omega_-$ (a) et $\Delta\omega_+$ (b) en fonction du rayon du nanotube externe R_o (a) et du nanotube interne R_i (b).

Nous pouvons noter que la différence de fréquence est généralement inférieure à 2cm^{-1} et que seuls quelques DWNTs présentent un $\Delta\omega$ important. Nous pouvons également noter que $\Delta\omega_+$ augmente avec le rayon interne R_i quand θ_i est constant, et augmente avec θ_i lorsque R_i est constant. Nous avons un comportement similaire pour $\Delta\omega_-$ avec R_o et θ_o.

$(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$	ω_-	$\Delta\omega_-$	ω_+	$\Delta\omega_+$	$\Delta\theta$ (deg)
(1,6)@(1,15)	195.05	0.46	451.85	-0.42	4.4
(3,5)@(3,14)	200.05	1.25	440.74	-0.01	12.3
(2,6)@(2,15)	190.51	0.74	416.22	0.00	7.7
(1,7)@(1,16)	183.33	0.60	392.89	-0.60	3.6
(3,6)@(3,15)	187.02	1.42	386.86	0.61	10.2
(2,7)@(2,16)	179.03	0.67	366.57	0.08	6.4
(1,8)@(1,17)	172.83	0.46	347.80	-0.51	3.0
(3,7)@(3,16)	175.64	1.11	344.09	0.44	8.6
(2,8)@(2,17)	169.00	0.68	327.70	-0.24	5.4
(4,7)@(4,16)	173.41	2.34	325.70	1.04	10.2
(1,9)@(1,18)	163.66	0.49	311.98	-0.38	2.5
(3,8)@(3,17)	165.89	1.06	310.15	0.44	7.3
(2,9)@(2,18)	160.15	0.75	295.99	-0.22	4.6
(4,8)@(4,17)	163.63	1.96	295.02	0.83	8.8
(1,10)@(1,19)	155.34	0.45	283.06	-0.41	2.2
(3,9)@(3,18)	157.18	0.80	282.24	0.13	6.3
(2,10)@(2,19)	152.05	0.93	270.09	-0.06	4.0
(4,9)@(4,18)	154.97	1.70	270.02	0.80	7.7
(3,10)@(3,19)	149.48	0.86	258.57	0.38	5.5
(3,11)@(3,20)	142.47	0.99	238.97	0.22	4.9

TABLE 5.3 – Déplacement chiral $\Delta\omega_\pm$ (cm^{-1}) des fréquences des modes de vibration radiale $\omega_\pm$ (cm^{-1}) pour des DWNTs ayant un nanotube interne de rayon compris entre 2.5 et 4.5Å. La différence d'angle chiral $\Delta\theta$ est donnée pour chaque DWNT.

Le tableau 5.3 récapitule l'ensemble des fréquences et des déplacements de fréquences des modes de vibration radiale, correspondant à l'échantillon de DWNTs étudiés expérimentalement [143, 149], et stables dans nos calculs ($3.4 < \Delta R < 3.6$ Å). La résolution spectrale expérimentale étant de l'ordre de 0.35 cm^{-1} [143], de tels déplacements de fréquence devraient pouvoir être observés et utilisés dans le cadre d'une éventuelle détection

de chiralité lors de la croissance des nanotubes et permettre ainsi de séparer les différents énantiomères.

5.5 Conclusion

À notre connaissance, aucune donnée quantitative n'est disponible concernant l'influence de la chiralité sur l'énergie d'interaction et sur les modes de vibration des DWNTs formés par deux nanotubes de même chiralité, ou de chiralités différentes. Notre échantillon d'environ 3000 DWNTs a été utilisé pour déduire des lois simples sur la discrimination chirale en énergie et sur les modes de vibration.

Bien que petite, il est intéressant de voir comment la discrimination chirale influence la croissance du nanotube interne dans le nanotube externe. Nous avons vu que cette discrimination chirale est maximale lors des premières étapes de croissance des DWNTs, et est renforcée lorsque les nanotubes ont la même chiralité et des angles chiraux similaires. La discrimination chirale peut atteindre une valeur de 0.16meV/atome mais reste néanmoins faible et ne peut pas expliquer à elle seule la croissance sélective des DWNTs de même chiralité observée dans la référence [151]. Elle peut y participer tout au plus.

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **132**, 124704 (2010)

Chiral interaction in double-wall carbon nanotubes: Simple rules deduced from a large sampling of tubes

D. Vardanega, F. Picaud, and C. Girardet[a)]
Laboratoire de Physique Moléculaire, UMR CNRS 6624, Faculté des Sciences, La Bouloie, Université de Franche-Comté, F25030 Besançon Cedex, France

(Received 15 December 2009; accepted 26 February 2010; published online 29 March 2010)

We study a large sampling of chiral double-wall carbon nanotubes to propose simple formula describing the dependence of the interwall energy, the chiral discrimination energy, and the radial breathing mode frequencies as a function of the main characteristics of the tubes, i.e., their radius, length and chiral angle. It is shown that tube pairs with the same handedness are more stable than enantiomeric pairs, and this discrimination, though small, mainly occurs in the first step of the growth of an inner tube inside an outer one. Chiral splittings of the breathing mode frequencies for the two DWCNT diastereoisomers $(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$ and $(m_i,n_i)@(n_o,m_o)$ can reach a few wave numbers. © *2010 American Institute of Physics*. [doi:10.1063/1.3366688]

I. INTRODUCTION

The structure of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) is defined[1] by the length L, the radius R, and the chiral angle α describing the helical twist of the rolled-up graphene sheet. With the exception of armchair and zig-zag tubes, all the other tubes are chiral, i.e., the tubes of right (r)- and left (l)-handed helicities are enantiomers of each other. The geometry of the CNT can also be described[2] by reference to the graphene sheet using two integers (n,m) defining any lattice point from the unit cell vectors of the sheet. Chirality can then be viewed through the reverse nomenclature (n,m) for the l-handed and (m,n) for the r-handed species. Other terminologies have also been proposed in the literature.[3]

Sorting the CNTs from their structural properties (L,R,α) has been an experimental challenge which has drawn considerable attention over the past few years.[4–8] Many separation mechanisms have been devised, with special emphasis to the control of chirality and enantiomeric detection.[7,9–11] At the frontier between single wall and multiwall nanotubes, double-wall carbon nanotubes (DWCNTs) have been considered as ideal, having the thinnest graphite structure with excellent graphitization,[11] to study how the correlation between the two rolled-up graphene layers influences the relationship between the structural and electromechanical properties of the tubes. Selective syntheses of DWCNTs have been largely reported,[12–14] and among them, let us cite the peapod growth technique[15] which provides tubes of nearly perfect purity with generally small diameters.[16,17] The determination of the chirality of the two constituent tubes has been tentatively performed using Raman spectroscopy,[18] electron diffraction,[19] transmission electron microscopy,[20] and coupling scanning tunneling microscopy and spectroscopy experiments.[21] In a general way, from a reasonably small sampling of DWCNTs, it was concluded that no (or very small) correlation exists between the chiral angles of the inner and outer tubes and the distribution of the nanotubes. Such a result corroborated previous theoretical results[22] devoted to the calculation of the most stable structures of DWCNTs described by the four integer numbers $(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$, where i refers to the inner tube and o refers to the outer one. However, from the assignment of DWCNT chiralities using radial breathing modes, compared to experimental data,[23] it has been suggested[24] that the effect of chirality, though small, should not be neglected to interpret the complete splitting of the components in the high resolution Raman response of the inner tubes.

The handedness relationship between the two layers in nested DWCNTs was investigated for the first time in Ref. 25. Handedness measurements of 18 chiral DWCNTs lead to the conclusion that some interaction may have been exerted during the simultaneous growth of the tubes to prefer the same handedness for the inner and outer tubes. Besides, chiral angles and tube radii were carefully measured over a sampling of 140 isolated $(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$ DWCNTs.[20] The distribution of the tube number as a function of the interwall distance ΔR and radii (R_i,R_o) and as a function of the chiral angles (α_i,α_o) was determined for small and large radii. It showed a different tendency, with chiral angles approaching $\pi/6$ for radii less than 15 Å, while the distribution was much wider for larger (R_i,R_o) values.

Calculations of stable structures of a set of DWCNTs have been carried out, including achiral species (armchair and zig-zag), based on a Lennard-Jones potential between carbon atoms belonging to the two layers.[22] Information on the interlayer spacing ΔR and on the adiabatic potential shape has been obtained, showing a flat potential shape for ΔR values ranging between 3.3 and 3.5 Å. The same type of potential was used[26] to propose a classification scheme for DWCNTs based on their symmetry properties and to calculate the rotation and translation barriers of the inner tube with respect to the outer one. An analytical form of the interaction potential between the two concentric tubes, deduced from a 6-exp. binary potential, was expressed[27] as a

[a)]Electronic mail: claude.girardet@univ-fcomte.fr.

 © 2010 American Institute of Physics

Downloaded 09 Feb 2011 to 194.57.89.1. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/about/rights_and_permissions

function of the parameters ΔR, α_i, and α_o (or ΔR and $\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_o$). This form was successfully applied[28] to the determination of the stable structure of seven DWCNTs identified in transmission electron microscopy experiments.[29]

In fact, it is still unclear as to whether the relative handedness of the two tubes can influence the structural and, as a consequence, the electromechanical properties of DWCNTs. It seems therefore crucial to have some simple rules on the behavior of the interaction energy between the two tubes depending on their mutual handedness and on the relationship between this energy and interwall distance ΔR, radii R_i and R_o, lengths L_i and L_o, and tube helicities α_i, α_o, and $\Delta\alpha$, using a very large sampling of chiral tubes. This can be made based on a simple potential, even if very recent progresses[30] in the implementation of van der Waals density functional theory for CNTs could lead in the future to appreciably reduced computational times.

In Sec. II, we introduce the background to calculate the interaction energy and related quantities depending on the relative geometry of the two tubes in a DWCNT. Section III is devoted to the presentation of the results and of the rules deduced from the sampling of about 3000 chiral DWCNTs (the two tubes being chiral). The dependence of the interaction with the mutual chirality of the two tubes, and the discrimination energy between two l-handed tubes (or in equivalent way between two r-handed tubes) and one l- and the other r-handed tube, is carefully analyzed. We also examine the influence of the chirality on the resonance frequencies of the radial breathing modes, as these frequencies are sensitive tests of the DWCNT structure. We discuss in Sec. IV the consequences of these results on the distribution of DWCNTs using a simple model that mimics the growth of a tube in an outer one, and we show that the frequency splitting of the breathing modes is influenced by the handedness of the two tubes.

II. BACKGROUND

DWCNTs are characterized by the four integers n_i, m_i, n_o, and m_o, which define the period B, the radius R, and the chiral angle α of each i or o tube. For a SWCNT (n,m), these quantities are given as

$$B = \frac{3\mathrm{d_{CC}}}{\mathrm{GCD}(n,m)}\sqrt{n^2+m^2+nm}, \tag{1}$$

$$R = \frac{\sqrt{3}\mathrm{d_{CC}}}{2\pi}\sqrt{n^2+m^2+nm}, \tag{2}$$

$$\alpha = \arccos\left[\frac{2m+n}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}\right], \tag{3}$$

where $\mathrm{d_{CC}}=1.42$ Å is the carbon-carbon bond length in a tube, and $\mathrm{GCD}(n,m)$ mean the greatest common divisor of n and m.

The interaction between the two tubes i and o with radii R_i and R_o, respectively, is a function of the distance $d_{j_i j_o}$ between the j_ith atom of the inner tube and the j_oth atom of the outer one. Using a helicoidal description of carbon atom arrangement in each tube, which is consistent with the chirality (Fig. 1), the jth atom can be characterized by the triplet of integer numbers (s,l,h), where s refers to the two atoms in the unit cell along the helix $(s=0,1)$, l is the cell number $[l=0,\ldots,N_C-1=2(n^2+m^2+nm)/(|m-n|\mathrm{GCD}(n,m))-1]$, and h is the helix number required to account for all the carbon atoms of the chiral tube $(h=0,\ldots,|m-n|-1)$. The square of the distance $d_{j_i j_o}$ is expressed as

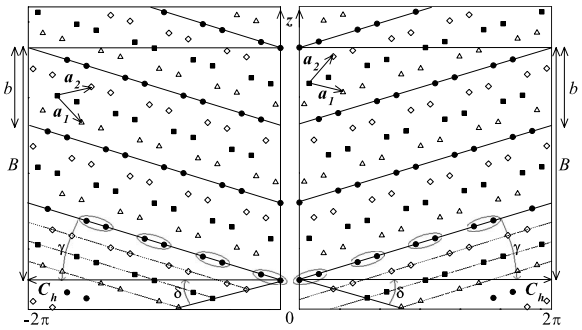


FIG. 1. Geometry of left-handed (2,6) and right-handed (6,2) SWCNT, respectively, at the left and right parts. **z** means the nanotube axis and $\mathbf{C_h} = n\mathbf{a_1} + m\mathbf{a_2}$ is the chiral vector, where $\mathbf{a_1}$ and $\mathbf{a_2}$ are the unit vectors defining the cell on a graphene sheet. b is the helix pitch and B is the period of the CNT. Angle $\gamma = \arccos(\sqrt{3}(n+m)/(2\sqrt{n^2+m^2+nm}))$ defines the helicity of the tube and it is equal to $(\pi/6-\alpha)$ or $(\alpha-\pi/6)$ depending on the handedness of the tube, where α is the chiral angle. Angle δ is equal to $\arccos((2m+n)/(2\sqrt{n^2+m^2+nm}))$ and it corresponds to α or $(\pi/3-\alpha)$. Circles, triangles, squares, and diamonds define the atom arrangement on the various helices in the tubes.

$$\begin{aligned} d_{j_i j_o}^2 = {} & R_i^2 + R_o^2 \\ & - 2R_iR_o\cos\left(\pi\left[\frac{(3l_i+s_i+h_i)(n_i+m_i)+m_ih_i}{n_i^2+m_i^2+n_im_i}\right.\right. \\ & \left.\left. - \frac{(3l_o+s_o+h_o)(n_o+m_o)+m_oh_o}{n_o^2+m_o^2+n_om_o}\right] - \theta\right) \\ & + \frac{\mathrm{d_{CC}^2}}{4}\left(\frac{(3l_i+s_i)(n_i+m_i)-3m_ih_i}{\sqrt{n_i^2+m_i^2+n_im_i}}\right. \\ & \left. - \frac{(3l_o+s_o)(n_o+m_o)-3m_oh_o}{\sqrt{n_o^2+m_o^2+n_om_o}} - z\right)^2. \end{aligned} \tag{4}$$

The coordinates θ and z define the position of the origin atom in the first helix $(h_o=0)$ of the outer tube with respect to the position of the origin atom in the first helix $(h_i=0)$ of the inner tube (Fig. 1). The interaction potential between two perfect (no defect, no deformation) concentric tubes is written as

$$V = \sum_{s_i,l_i,h_i}\sum_{s_o,l_o,h_o}\sum_{k=6,12}(-)^{k/2}\frac{C_k}{d_{j_ij_o}^k}, \tag{5}$$

where $\mathrm{C_6}=4\epsilon\sigma^6$ and $\mathrm{C_{12}}=4\epsilon\sigma^{12}$ are the Lennard-Jones coefficients between two carbon atoms. This interaction V depends on the mutual handedness of the two tubes forming the DWCNT. Depending on whether the two tubes have the same or different handedness, we define the energy as

Downloaded 09 Feb 2011 to 194.57.89.1. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/about/rights_and_permissions

$$W^{ll} = V(n_i,m_i,n_o,m_o) \equiv W^{rr} = V(m_i,n_i,m_o,n_o) \quad (6)$$

or

$$W^{lr} = V(n_i,m_i,m_o,n_o) \equiv W^{rl} = V(m_i,n_i,n_o,m_o). \quad (7)$$

These two energies were minimized with respect to θ and z occurring in Eq. (4) for a very large sampling of DWCNTs. For the inner tube, the series $n_i=1,\ldots,12$ and $m_i=n_i+1,\ldots,120$ have been considered with outer tubes indices (n_o,m_o) obeying the condition [see Eq. (2)].

$$\Delta R_{\min} \leq \Delta R = R_o - R_i \leq \Delta R_{\max}. \quad (8)$$

The values of $\Delta R_{\min}$ and $\Delta R_{\max}$ which are reported in the literature depend, in fact, on the preparation and synthesis methods of the DWCNTs. Interwall distances were found to range between 3.2 (Ref. 24) and 4.2 Å (Ref. 18), while other recent experiments[20,31] pointed out interwall distances ranging between 3.4 and 3.8 Å with an average value of 3.58 Å. Therefore, this latter dispersion of values for ΔR was considered to define $\Delta R_{\min}$ and $\Delta R_{\max}$. Several tests have been made, which have shown that the chiral discrimination rapidly vanishes when the interwall distance increases, and, on the contrary, strongly increases when this distance is smaller than the equilibrium value. Since we were mainly interested by the determination of the maximum chiral discrimination energy between the two tubes at physically stable distances, we generally reduced the range from $\Delta R_{\min}=3.4$ Å and $\Delta R_{\max}=3.6$ Å, leading to a sampling of about 3000 tubes, although some smaller values of $\Delta R_{\min}$ were also discussed in the calculation of the breathing mode frequencies.

Since the energies W^{ll} and W^{rl} depend on the inner and outer tubes lengths, the calculations were carried out by considering that the lengths L_i and L_o are multiple of the periods B_i and B_o of the tubes. More precisely, the length of the outer tube was taken to be $L_o=B_o$, and, to eliminate side effects in the sum process of the binary interactions, the length of the inner tube was chosen to be a multiple of B_i such that $L_i > L_o+60$ Å, i.e., adding 30 Å at each side of the inner tube. Moreover, we have verified that, by changing L_o into $2L_o$ and extending the convergence criterium for L_i, the results were not modified.

Then the interaction energies W^{ll} and W^{rl} for the two diastereoisomers $(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$ or (l,l) and $(m_i,n_i)@(n_o,m_o)$ or (r,l) were expressed per contact surface unit $(2\pi R_i L_o)$ and renamed as W_S^{ll} and W_S^{rl} (in meV Å^{-2}).[32] Their behavior in terms of n, m, R, and α was studied by defining the mean energy $\bar{W}_S$ for the two diastereoisomers,

$$\bar{W}_S = \tfrac{1}{2}(W_S^{ll} + W_S^{rl}), \quad (9)$$

and the chiral discrimination energy ΔW_S as

$$\Delta W_S = W_S^{ll} - W_S^{rl}. \quad (10)$$

The potential parameters $\epsilon=2.1$ meV and $\sigma=3.5$ Å were used.[33] Other values of ϵ and σ given in the literature[22,34] have also been tested, which give a slight shift of the interwall distance depending on the σ value, but without appreciably changing the results reported in the present paper.

No analytical expression for the interaction potential between two continuous helicoidal tubes is available up to date. However, the interaction between two continuous achiral tubes (cylindrical geometry) is known[35] and it can be written as

$$W_S^C = \frac{2.921}{2\pi R_i L_o d_{CC}^4}\left(\sum_{k=6,12}(-)^{k/2}C_k\sum_{p=1}^{2}N_k(x,y_p)\right), \quad (11)$$

where the functions N_k are defined in the Appendix in terms of the tube radii and lengths.

Although this continuum energy W_S^C cannot take into account of the chiral dependence of the tubes, its analytical form can be used as a valuable test to validate the behavior of the computed mean energy $\bar{W}_S$ and, in particular, the fit in terms of $\Delta R/R_i$.

Aside from the DWCNT energies $\bar{W}_S$ and ΔW_S, the frequencies of the radial breathing modes provide information on the two tubes' chirality. These frequencies can be analytically written by considering the tube walls as coupled oscillators[36] as

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\Omega_i^2+\Omega_o^2}{2} \pm \left[\frac{(\Omega_i^2+\Omega_o^2)^2}{4} + \frac{k_{Sio}^2}{m_S^2}\right]^{1/2}, \quad (12)$$

where Ω_i^2 and Ω_o^2 are the square frequencies of the interacting inner and outer tubes defined as

$$\Omega_{i,o}^2 = \left(\frac{\xi}{2R_{i,o}}\right)^2 + \frac{k_{Si,o}}{m_S}. \quad (13)$$

In Eqs. (12) and (13), we use the value $\xi=2243$ cm^{-1} Å given in Ref. 36 and we introduce the mass per contact surface unit as $m_S=m/2\pi R_i L_o=4.58$ amu Å^{-2}, where m defines the mass of a tube with radius R_i and length L_o. k_{Sio}, k_{Si}, and k_{So} are the force constants per contact surface unit, obtained as the second order derivatives of the tube-tube interactions W_S^{ll} or W_S^{rl} with respect to the tube radii. They have been calculated from Eq. (5) by deriving V with respect to the distance $d_{j_i j_o}$ and expressing the derivatives of $d_{j_i j_o}$ with respect to $R_{i,o}$. Note that $R_{i,o}$ are themselves functions of $n_{i,o}$ and $m_{i,o}$.

III. RESULTS

A. Mean interaction energy

Figure 2 displays the behavior of the mean energy $\bar{W}_S$ [Eq. (9)] as a function of ΔR for typical series of DWCNTs. The minimum is relatively flat, as shown in a previous paper,[22] where a random sampling of pairs $(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$ were considered with the outer larger radius less than 10 Å. In the present paper, the (l,l)- and (r,l)-handed tubes were studied for the inner tube series (1,2), (1,3), and (1,6) with respective radii of 1.04, 1.14, and 2.57 Å, yielding minimum energy values equal to −33, −30, and −23 meV Å^{-2}, respectively. The energy corresponding to the series with an inner tube (3,4) and a radius of 2.38 Å was also drawn since

Downloaded 09 Feb 2011 to 194.57.89.1. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/about/rights_and_permissions

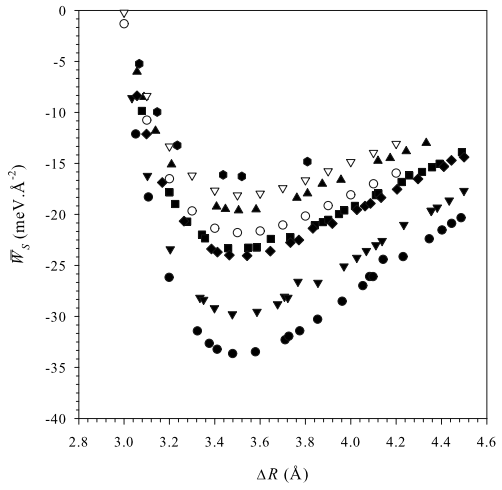


FIG. 2. Mean interaction energy $\bar{W}_S$ between the inner and outer tubes in various DWCNT series vs the interwall distance ΔR. The black symbols correspond to inner tubes (1,2) (circles), (1,3) (reverse triangles), (1,6) (squares), (3,4) (diamonds), (6,7) (triangles), and (4,27) (hexagons) having radii equal to 1.04, 1.41, 2.57, 2.38, 4.41, and 11.43 Å, respectively. The white symbols correspond to calculations performed within the continuum model for R_i=2.57 Å (circles) and R_i=5.00 Å (reverse triangles).

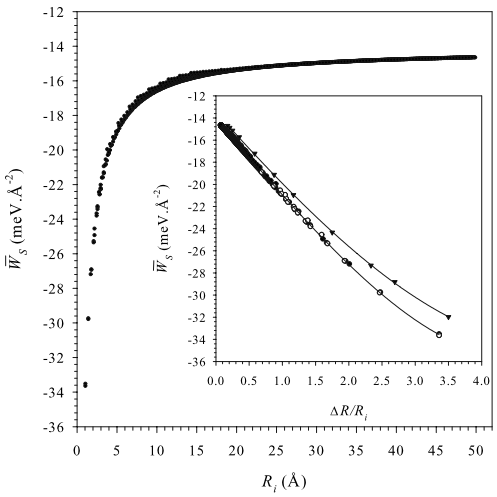


FIG. 3. Mean interaction energy $\bar{W}_S$ vs the inner tube radius R_i for a large sampling of DWCNTs (see the text). Inset: Same energy vs $\Delta R/R_i$ showing a quasilinear behavior. The black and white circles correspond to DWCNTs series with $\Delta n=0$ and $\Delta n\neq 0$, respectively. The broken line with black triangles is drawn using the continuum model.

it corresponds to the smallest tube experimentally identified.[29] Larger tubes in the series (6,7) and (4,27) with radii equal to 4.41 and 11.43 Å display minimum energy values which increase to −20 and −17 meV Å^{-2}. For comparison, the energy issued from the continuum model [Eq. (11)] was drawn for R_i=2.57 and 5.00 Å, i.e., values close to those of the (1,6) and (6,7) series, showing a very good agreement, within a systematic error less than 2 meV Å^{-2}. This agreement indicates that the continuum model applies very well and that chirality does not strongly influence the stability of the tubes in the DWCNTs, as already discussed.

Using the results in Fig. 2, we draw in Fig. 3 the mean energy $\bar{W}_S$ for the series (n_i,m_i) $(n_i=1,\ldots,12;\ m_i=n_i+1,\ldots,120)$ with outer tubes obeying the maximum stability of the DWCNTs, i.e., $3.4\leq\Delta R\leq 3.6$ Å [Eq. (8)]. Within this constraint, the curve $\bar{W}_S(R_i)$ is fitted with a high accuracy to

$$\bar{W}_S = -14.13 - \frac{24.87}{R_i} + \frac{4.49}{R_i^2}. \tag{14}$$

The maximum is obtained for the smallest radius of the inner tubes $(n_i=1,\ m_i=2)$ with outer tubes $(n_o=1,\ m_o=11)$ and $(n_o=4,\ m_o=9)$. As the radius R_i increases, the energy $\bar{W}_S$ significantly increases to reach a nearly constant value. Shown in the inset (Fig. 3) is the dependence of $\bar{W}_S$ in terms of $\Delta R/R_i$, displaying a quasilinear behavior for $\Delta R/R_i$ values less than 1.6, i.e., values of $R_i\geq 2.2$ Å. The limit for very large R_i values can be compared to the energy between two graphene planes equal to −15.2 meV Å^{-2} and two graphite planes equal to −14.5 meV Å^{-2}. Note that the nonlinear part of the curve $\bar{W}_S(\Delta R/R_i)$ corresponds to very small inner tubes which have not been observed experimentally. In this inset, we have also drawn the behavior of W_S^C in the continuum model, which shows that the nonlinear part of the curve is typical of the small radius of the tube.

From Eq. (14) and using the relation

$$R_i\alpha_i \approx R_i \sin\alpha_i = \frac{3d_{CC}}{4\pi}n_i, \tag{15}$$

we can also express the behavior of $\bar{W}_S$ in terms of the chiral angle α_i of the inner tube in the whole series of DWCNTs as

$$\bar{W}_S = -14.13 - 72.93\frac{\alpha_i}{n_i} + 40.36\left(\frac{\alpha_i}{n_i}\right)^2. \tag{16}$$

Such an expression is valid when α_i remains sufficiently small. Here for the inner tube considered as a left handed isomer, α_i is always less than $\pi/6$ (for a right-handed isomer the corresponding α_i value would range between $-\pi/6$ and 0), thus leading to an error which is less that 5%.

B. Chiral discrimination energy

Figure 4 displays the chiral discrimination energy per area unit ΔW_S (meV Å^{-2}) between two DWCNT diastereoisomers $(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$ or (l,l) and $(m_i,n_i)@(n_o,m_o)$ or (r,l). Our calculations show that the values of ΔW_S are generally vanishingly small when $\Delta n=n_o-n_i\neq 0$, while the largest values of ΔW_S are obtained when $\Delta n=0$ and $\Delta m=m_o-m_i=9$. Therefore in Fig. 4, we have drawn the series corresponding to these constraints $\Delta n=0$ and $\Delta m=9$ as a function of the inner tube indices (n_i,m_i). We see that the discrimination energy is nearly constant and has the same value around 0.4 meV Å^{-2} for all the n_i series and relatively large m_i values, i.e., large inner radius. On the contrary, the discrimination energy vanishes for small m_i values. Intermediate m_i values lead to a maximum of ΔW_S which is clearly much more enhanced for the series with small n_i values.

Downloaded 09 Feb 2011 to 194.57.89.1. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/about/rights_and_permissions

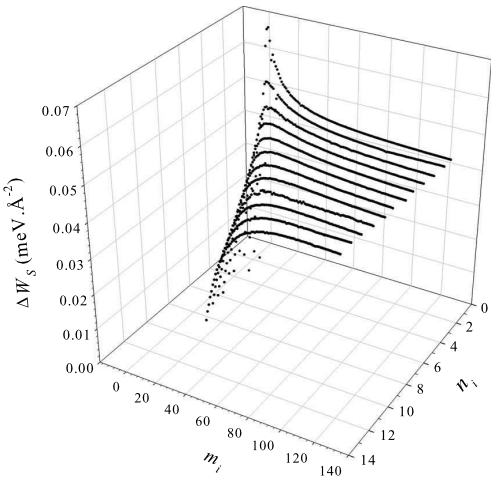


FIG. 4. Discrimination energy ΔW_S between (l,l) and (r,l) DWCNTs vs the integers n_i and m_i defining the inner tube.

We give in Fig. 5 the behavior of the maximum discrimination energy $\Delta W_S^{\max}$ versus inner tube radius R_i, as deduced from the maxima shown in Fig. 4. These maxima display a quasilinear dependence

$$m_i = -5 + 8n_i, \tag{17}$$

as shown in the inset of Fig. 5. The discrimination is maximum and equal to 0.067 meV Å^{-2} for the smallest inner tubes, significantly decreases when R_i increases up to 15 Å, and then very smoothly tends to a finite value for large R_i values. $\Delta W_S^{\max}$ obeys the law

$$\Delta W_S^{\max} = 0.044 + \frac{0.059}{R_i} - \frac{0.017}{R_i^2}. \tag{18}$$

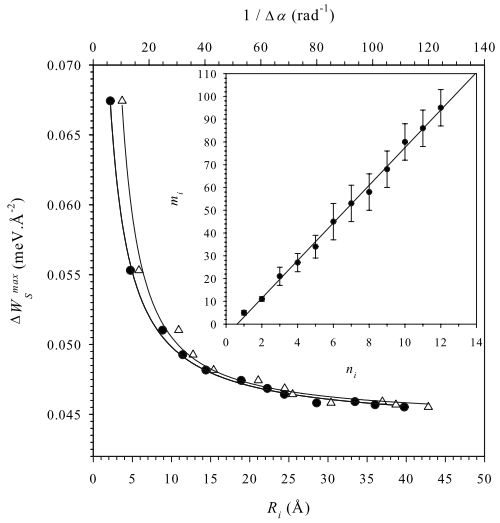


FIG. 5. Maximum discrimination energy $\Delta W_S^{\max}$ between (l,l) and (r,l) DWCNTs vs the inner tube radius R_i (circles) and vs the inverse of the chiral angle difference between the two tubes (triangles). Inset: Linear behavior $n_i(m_i)$ defining the maximum discrimination energy for the series of DWCNTs.

The discrimination energy $\Delta W_S^{\max}$ is positive, in agreement with the fact that two concentric tubes with the same handedness are more stable than their counterpart with different handedness. In Fig. 5, we have also shown the behavior of $\Delta W_S^{\max}$ versus the inverse of the difference $\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_o$ of the chiral angles of the two tubes. This difference can be expressed in terms of R_i, ΔR, and Δn as

$$\Delta\alpha \approx \frac{3d_{CC}n_i}{4\pi R_i}\frac{\Delta R/Ri - \Delta n/n_i}{1 + \Delta R/R_i}. \tag{19}$$

For $\Delta n = 0$, there is no significant difference between the curves $\Delta W_S^{\max}(R_i)$ and $\Delta W_S^{\max}(\Delta\alpha^{-1})$, while the discrimination vanishes as Δn increases (not shown). The behavior of $\Delta W_S^{\max}$ versus $\Delta\alpha^{-1}$ indicates that an increase in the tube radii requires a smaller difference in the chiral angle of the two tubes to keep a maximum chiral discrimination.

To study the influence of the various quantities R, α, and L on the discrimination energy for the two diastereoisomers, we have assumed an outer left-handed tube defined by its characteristics R_o, L_o, and α_o and we have calculated the chiral discrimination energy ΔW_S experienced by a left- or right-handed tube growing inside it, by applying the constraints $R_i = R_o - \Delta R$ and $\alpha_i = \alpha_o R_o / R_i$ (for $\Delta n = 0$) which ensure maximum stability of the DWCNT. The tube characteristics are given in Table I, and Fig. 6 displays the behavior of ΔW_S as a function of the length L_i of the growing tube. For nearly constant values of the radius R_o and length L_o of the outer tube (tubes 1–6 in Table I), an increase in the chiral angle α_o from 1° to 6° induces a strong decrease in ΔW_S when the inner tube length L_i increases up to being equal to that of the outer tube $L_o \approx 777$ Å. The chiral discrimination is, however, maximum for small values of the length L_i, whatever the chiral angle α_o, i.e., at the beginning of the inner tube growth and it favors the (l,l) DWCNT with respect to the (r,l) one.

A small length L_o of the outer tube, concomitantly with a corresponding smaller radius leading to an increase in the chiral angle difference $\Delta\alpha$ and a decrease by a factor 2 of the inner tube radius R_i (tubes 7 and 8 in Table I), is responsible for a decrease in the chiral discrimination. This shows that the discrimination is enhanced when the two tubes have similar chiral angles, since an increase of 1° of $\Delta\alpha$ reduces the discrimination energy between the (l,l) and (r,l) species by about 0.015 meV Å^{-2}. Finally, decreasing by a factor 3 the length L_o of the outer tube without modifying the other characteristics of the two tubes (tubes 8 and 9 in Table I) leads to enhance by the same factor the discrimination energy.

C. Breathing mode frequencies

The behavior of the three force constants k_{Si}, k_{So}, and k_{Sio} used to calculate the breathing mode frequencies of the DWCNTs are shown in Fig. 7 versus the numbers $n_i = 1, \ldots, 9$ and $m_i = n_i + 1, \ldots, 45$. We see that these force constants follow a similar behavior with n_i and with m_i. Their values decrease as m_i increases according to a quadratic polynomial in $1/m_i$ for fixed n_i value, while they increase according to a quadratic polynomial in n_i for fixed m_i. The

Downloaded 09 Feb 2011 to 194.57.89.1. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/about/rights_and_permissions

TABLE I. Characteristics of DWCNTs used to study ΔW_S vs L_i (Fig. 6).

Fig.[a]	$(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$	R_i (Å)	R_o (Å)	α_i (deg)	α_o (deg)	$\Delta\alpha$ (deg)	L_o (Å)
1	(1,36)@(1,45)	14.29	17.81	1.36	1.09	0.27	774
2	(2,36)@(2,45)	14.50	18.02	2.68	2.15	0.52	779
3	(3,35)@(3,44)	14.32	17.84	4.07	3.27	0.80	774
4	(4,34)@(4,43)	14.16	17.67	5.50	4.40	1.10	765
5	(5,35)@(5,44)	14.78	18.28	6.59	5.32	1.27	790
6	(6,35)@(6,45)	15.01	18.51	7.78	6.31	1.48	801
7	(2,16)@(2,25)	6.69	10.20	5.82	3.81	2.04	444
8	(1,8)@(1,17)	3.34	6.86	5.82	2.83	2.98	444
9	(1,8)@(1,17)	3.34	6.86	5.82	2.83	2.98	148

[a]Numbers 1–9 refer to curves drawn in Fig. 6.

values of these force constants decrease as the radii R_i and R_o increase. The smaller value of k_{Sio} found here for a R_i radius equal to 19.7 Å (n_i=8, m_i=45) is 0.048 meV Å^{-4}. It compares very well with the value of k_{Sio} between two graphene sheets (infinite values of R_i and R_o) at the equilibrium distance of 3.51 Å which is equal to 0.046 meV Å^{-4}.

The behavior of the frequencies of the radial breathing modes ω_+ and ω_- versus the tube radius are shown in Fig. 8. These frequencies fit very well with very simple laws

$$\omega_+ = a_+ + \frac{b_+}{R_i}, \tag{20}$$

$$\omega_- = a_- + \frac{b_-}{R_o}, \tag{21}$$

where a_+=10.0 cm^{-1}, b_+=1169.4 cm^{-1} Å, and a_-=−0.6 cm^{-1}, b_-=1236.2 cm^{-1} Å. The values for a_+ and b_+ nicely compare with those determined in Ref. 16(a_+=9 cm^{-1} and b_+=1175 cm^{-1} Å).

The occurrence of points outside the continuous curve is due to the influence of the change in the interwall distance ΔR depending on the tube species. It may be noted that the consideration of this dependence as a polynomial in ΔR in Eqs. (20) and (21) would make all the points being nearly aligned with the curves. In the inset of Fig. 8, we show that introducing a ΔR^2 dependence in the calculated curves of $\omega_\pm$ tends to appreciably reduce the deviation from the ideal curves. This is consistent with the expressions of k_S obtained in the continuum model [Eqs. (A3) and (A4)] when x is approximated by $1-(\Delta R/R_i)^2$ and y_p nearly vanishes for a large value of the inner tube length with respect to the radius (see Appendix).

The chiral influence of the tubes on the breathing modes is shown in Fig. 9. We have drawn the splittings $\Delta\omega_+$ and $\Delta\omega_-$ of the mode frequencies defined as

$$\Delta\omega_\pm = \omega_\pm^{ll} - \omega_\pm^{rl}, \tag{22}$$

as a function of the inner tube radius for ω_+ and of the outer tube one for ω_-. We see that this splitting is generally smaller than 2 cm^{-1}, except for some DWCNTs with interwall distance smaller than 3.4 Å, as shown in the inset of Fig. 9. For such values of ΔR, the interaction between the two tubes

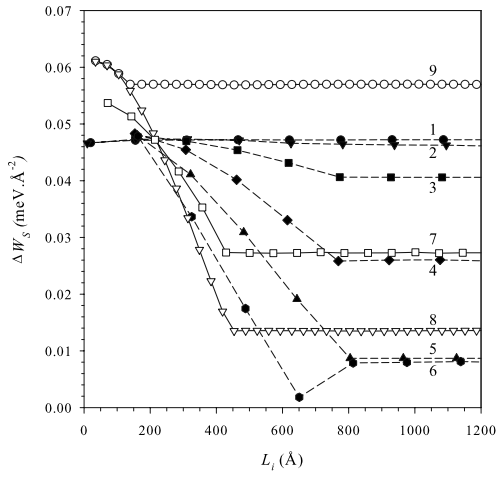


FIG. 6. Chiral discrimination energy for a series of tubes whose characteristics are defined in Table I as a function of the length L_i of the inner tube growing in a consistent outer one. Numbers 1–9 on the curve refer to the values reported in Table I.

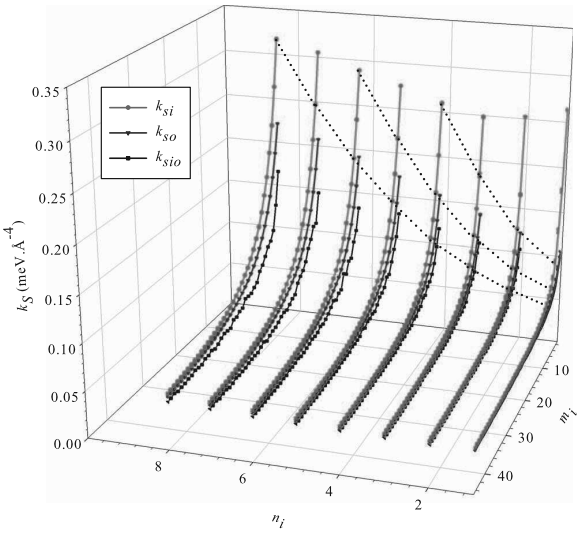


FIG. 7. Behavior of the mean force constants $k_s=(k_S^{ll}+k_S^{rl})/2$ with $k_s=k_{Si}$, k_{So}, and k_{Sio} vs the numbers n_i and m_i for the series of chiral DWCNTs ($n_i=1,\ldots,9$; $m_i=n_i+1,\ldots,45$). The dotted curves show the behavior of the n_i dependence of k_S for some fixed values of m_i (see the text).

Downloaded 09 Feb 2011 to 194.57.89.1. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/about/rights_and_permissions

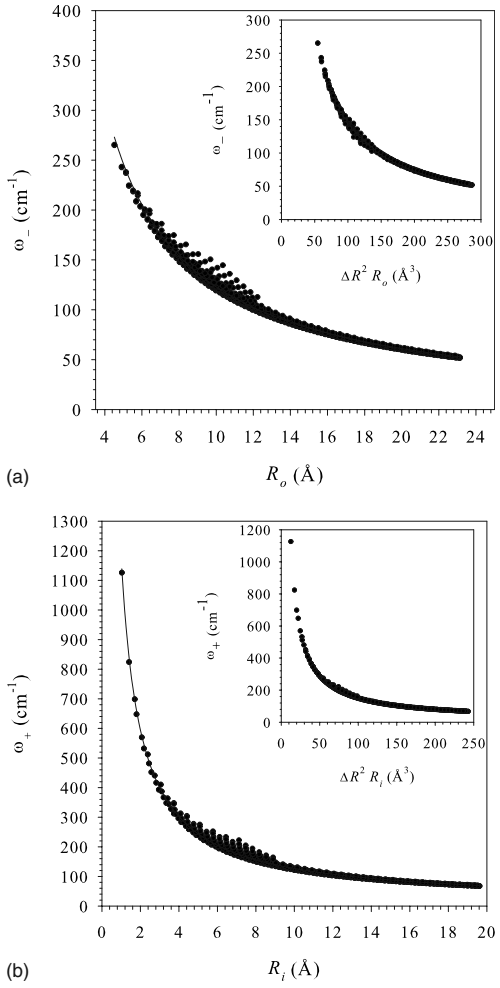


FIG. 8. Behavior of the breathing mode frequencies ω_- (a) and ω_+ (b) (cm^{-1}) vs the radii R_o and R_i, respectively, for the series of chiral DWCNTs. The curves correspond to the fit given in Eqs. (20) and (21).

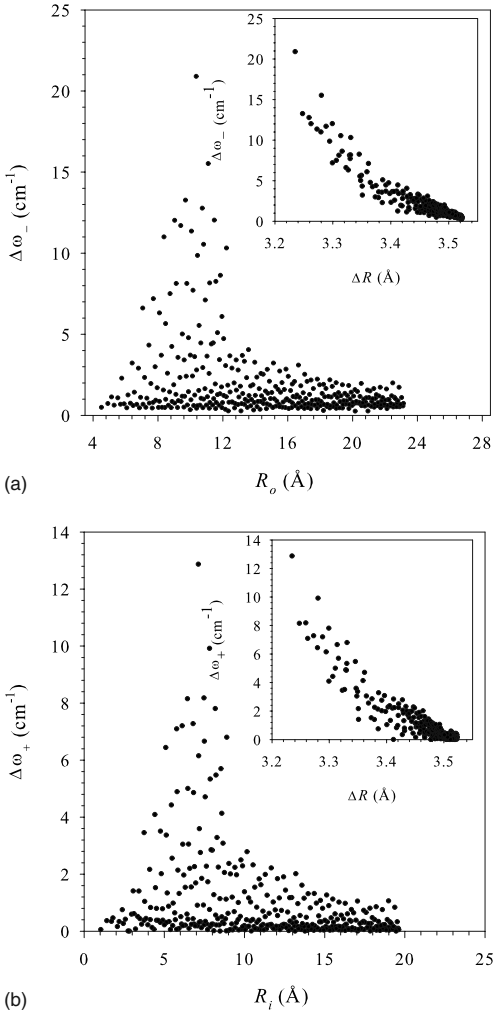


FIG. 9. Frequency splittings $\Delta\omega_-$ (a) and $\Delta\omega_+$ (b) (cm^{-1}) when $((l,l)$ and $(r,l))$ DWCNT diastereoisomers are considered vs the tube radii R_o and R_i, respectively. The inset shows the influence of the interwall distance ΔR between the inner and outer tubes on the chiral frequency splitting.

becomes repulsive and the chiral discrimination becomes unrealistically too large, as already mentioned in Sec II.

We give in Fig. 10 the splitting $\Delta\omega_\pm$ of the mode frequencies $\omega_\pm$ corresponding to DWCNTs for which ΔR ranges between 3.4 and 3.6 Å. Since the frequencies decrease as the CNT radius increases [Eqs. (20) and (21)], the strongest splittings (≈ 2 cm^{-1}) are obtained when the chiral angle difference $\Delta\alpha$ ranges between 0.5° and 6° for intermediate values of the inner tube radii (between 5 and 10 Å). Smaller radii ($R_i < 5$ Å) lead to smaller chiral splittings (<1 cm^{-1}) with, however, chiral angle difference values which can reach 10°. In a general way, we see that $\Delta\omega_+$ increases with R_i when α_i is kept constant and with $\Delta\alpha$ when R_i is kept constant. A similar behavior is observed for $\Delta\omega_-$ versus R_o and α_o.

We give in Table II the splittings $\Delta\omega_\pm$ of the frequencies $\omega_\pm$ which are due to the response of the two diastereoisomers $(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$ and $(m_i,n_i)@(n_o,m_o)$ for a series of DWCNTs with radii ranging between 2.5 and 4.5 Å. The present results show that chirality can be responsible for splittings in the response ω_+ ($250 \leq \omega_+ \leq 450$ cm^{-1}) of $[(l,l)$ and $(l,r)]$ DWCNTs, which range between -0.5 and $+1$ cm^{-1}, and for splittings in the response ω_- ($140 \leq \omega_- \leq 200$ cm^{-1}) which are generally larger, being between 0.5 and 2 cm^{-1}. The chiral angle difference $\Delta\alpha$ for all these tubes appears to be relatively large since it varies from 2.2° to 12.3°.

IV. DISCUSSION

The interaction between the inner and outer tubes of a DWCNT can be simply expressed as a function of the inner tube radius R_i or chiral angle α_i, when the carbon-carbon interaction is described by a Lennard-Jones potential. The most stable DWCNTs are obtained for small values of R_i and thus of $R_o = R_i + \Delta R$, where ΔR remains close to the interwall distance given by the Lennard-Jones potential. A quasilinear increase in the interaction energy is shown for both (l,l) and (r,l) tubes as R_i increases or α_i/n_i decreases. At small R_i

Downloaded 09 Feb 2011 to 194.57.89.1. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/about/rights_and_permissions

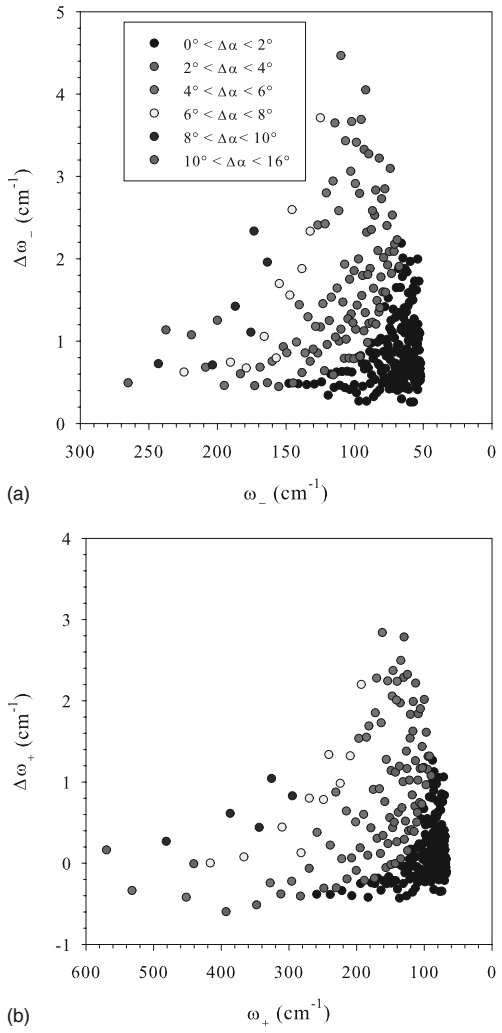


FIG. 10. Frequency splittings $\Delta\omega_-$ (a) and $\Delta\omega_+$ (b) (cm^{-1}) depending on the chiral angle difference $\Delta\alpha=\alpha_i-\alpha_o$ for the (l,l) and (r,l) diastereoisomers.

values, the nonlinear behavior can be interpreted by analyzing the $\Delta R/R_i$ dependence of the analytical expression of the interaction energy written in the continuum model (no chiral effect). The interaction calculated for the two diastereoisomers displays a small chiral discrimination energy as shown by the behavior of ΔW_S with R_i and $\Delta\alpha=\alpha_i-\alpha_o$. For the DWCNT series considered in this paper, the maximum discrimination energy ranges between 0.0675 meV $Å^{-2}$ (0.18 meV/atom) and 0.045 meV $Å^{-2}$ (0.12 meV/atom) when R_i increases from 2.2 to 5.0 Å, or $\Delta\alpha$ increases from 0.5° to 6°. As an example, for a DWCNT with an inner tube characterized by $R_i=7$ Å and $L_i=100$ Å, the value of ΔW is 230 meV while $\bar{W}=68.1$ eV.

Though small, it was interesting to see whether this discrimination between (l,l) and (r,l) DWCNTs can influence the mutual growth of the two tubes. We have shown that the chiral discrimination is maximum at the first steps of the growth of the inner tube in the outer one having the same handedness and very similar chiral angles. This maximum value can reach about 0.16 meV/atom, i.e., 6 meV for an inner tube radius of 3.34 Å and a length of 10 Å. This discrimination remains clearly small and it cannot explain by itself the selective growth of DWCNTs having the same handedness, as observed in Ref. 25, but it could participate to this selectivity among other causes.

Since Raman scattering has proven to be a key technique for the analysis of DWCNTs[16,17,23] due to the photoselective resonance response of the radial breathing modes, the behavior of the frequencies of these modes has been examined as a function of the two tubes' radii and of the chiral angle difference for the series of selected tubes. In previous papers,[16,17,23] the splittings of the high resolution Raman frequencies were discussed in terms of the response of one inner tube enclosed in several different outer ones, without regarding the tube chirality. The spectral resolution corresponding to the response of the inner tubes was ≈ 0.35 cm^{-1}. Splittings between -2 and $+2$ cm^{-1} around the mean frequency values were observed for inner tubes with radii ranging between 2.5 and 4.5 Å.

The corresponding splittings calculated in Table II correspond precisely to the set of DWCNTs studied in Refs. 17 and 23. Note, however, that some of them occurring in these references are not stable in our calculations (ΔR interwall distance less than 3.4 Å) and they have been removed from Table II. For ω_+, the splitting assigned to the chirality lies in a smaller extent than the one assigned to the filling of several larger outer tubes by a given inner one. However, since the interaction energy of these diastereoisomers is *a priori* more stable than the energy between tubes with larger interwall distances, these chiral splittings, which are at the limit of detection, should be taken into account to interpret the Raman spectrum. Note that the frequency splittings due to chirality are generally larger for the outer tubes (reaching 2 cm^{-1}) than for the inner ones, but the experimental resolution is in this case less good[17] and it would prevent their observation. It may be noted that all the calculations have been performed with the theoretical values of the radius and the chiral angle of the tubes obtained from Eqs. (2) and (3). The values of the radii deduced from density functional theory[17] are generally larger than these theoretical values, leading to slightly smaller values of the breathing mode frequencies. But this correction should not strongly affect the splitting values determined here.

V. CONCLUSION

Chirality in nanotubes has been and is still the subject of intensive research since it can be responsible for unique properties leading to technological applications in photoelectronics, quantum optics, and biosensor devices, for instance. To our knowledge, no quantitative data were available on the influence of chirality on the stabilization energy and vibration of DWCNTs formed by two left-handed concentric tubes or one left-handed and the other right-handed tube. A large sampling of DWCNT diastereoisomers has been used to deduce simple laws on the chiral energy discrimination and on the chiral splitting of the breathing mode frequencies. Although chiral effects generally remain weak, they influence

Downloaded 09 Feb 2011 to 194.57.89.1. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/about/rights_and_permissions

TABLE II. Chiral splittings $\Delta\omega_{\pm}$ (cm^{-1}) of the breathing mode frequencies $\omega_{\pm}$ (cm^{-1}) for DWCNTs with inner radius values ranging between 2.5 and 4.5 Å. The chiral angle difference $\Delta\alpha$ is given for each DWCNT.

$(n_i,m_i)@(n_o,m_o)$	ω_-	$\Delta\omega_-$	ω_+	$\Delta\omega_+$	$\Delta\alpha$ (deg)
(1,6)@(1,15)	195.05	0.46	451.85	−0.42	4.4
(3,5)@(3,14)	200.05	1.25	440.74	−0.01	12.3
(2,6)@(2,15)	190.51	0.74	416.22	0.00	7.7
(1,7)@(1,16)	183.33	0.60	392.89	−0.60	3.6
(3,6)@(3,15)	187.02	1.42	386.86	0.61	10.2
(2,7)@(2,16)	179.03	0.67	366.57	0.08	6.4
(1,8)@(1,17)	172.83	0.46	347.80	−0.51	3.0
(3,7)@(3,16)	175.64	1.11	344.09	0.44	8.6
(2,8)@(2,17)	169.00	0.68	327.70	−0.24	5.4
(4,7)@(4,16)	173.41	2.34	325.70	1.04	10.2
(1,9)@(1,18)	163.66	0.49	311.98	−0.38	2.5
(3,8)@(3,17)	165.89	1.06	310.15	0.44	7.3
(2,9)@(2,18)	160.15	0.75	295.99	−0.22	4.6
(4,8)@(4,17)	163.63	1.96	295.02	0.83	8.8
(1,10)@(1,19)	155.34	0.45	283.06	−0.41	2.2
(3,9)@(3,18)	157.18	0.80	282.24	0.13	6.3
(2,10)@(2,19)	152.05	0.93	270.09	−0.06	4.0
(4,9)@(4,18)	154.97	1.70	270.02	0.80	7.7
(3,10)@(3,19)	149.48	0.86	258.57	0.38	5.5
(3,11)@(3,20)	142.47	0.99	238.97	0.22	4.9

the stabilization energy of the two tubes and they give additional signals in the high resolution Raman spectrum that should be experimentally detected. In terms of interaction energy and of spectral response, chirality in nanotubes appears to be a short range phenomenon; i.e., its effect is maximum when the interwall distance is close to the equilibrium value. It is also an intrinsic property of the two coaxial tubes and therefore its influence should be described in similar terms step by step from an inner tube to an outer one. It is therefore expected that the present results, which apply to any size and chiral angle of CNTs, could be easily extended to the analysis of the MWCNT chirality.

APPENDIX: INTERACTION POTENTIAL AND FORCE CONSTANTS IN THE CONTINUUM MODEL

In the potential defined by Eq. (11), $x=4R_iR_o/(R_i+R_o)^2$ and $y_p=4R_iR_o/[(R_i+R_o)^2+\Lambda_p^2]$ are adimensional variables depending on the inner and outer tube radii and on the lengths $\Lambda_1=(L_o+L_i)/2$ and $\Lambda_2=(L_o-L_i)/2$. The functions $N_6(x,y_p)$ and $N_{12}(x,y_p)$ are expressed in terms of the hypergeometric Appell functions[35] $F_1(n',n'',n''',n'''',x,y_p)$ as

$$N_6(x,y_p)=\frac{(-)^{p+1}}{\Lambda_p^2}(x-y_p)\left(3\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(2k)!}{2^{2k}(k!)^2(2k+1)\Lambda_p^{k+1}}\frac{(x-y_p)^{k+1}}{y_p^{3/2}x^{k-1/2}}F_1(1/2,5/2,k+1/2,1,x,y_p)-F_1(1/2,1,1,1,x,y_p)\right), \tag{A1}$$

$$N_{12}(x,y_p)=\frac{1}{32}\frac{(-)^{p+1}}{\Lambda_p^8}(x-y_p)^4\left(63\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(2k)!}{2^{2k}(k!)^2(2k+1)\Lambda_p^{k+1}}\frac{(x-y_p)^{k+1}}{y_p^{9/2}x^{k-1/2}}F_1(1/2,11/2,k+1/2,1,x,y_p)-\frac{21}{y_p^3}F_1(1/2,4,1,1,x,y_p)\right.$$
$$\left.-\frac{8.4}{xy_p^2}F_1(1/2,3,2,1,x,y_p)-\frac{4.8}{x^2y_p}F_1(1/2,2,3,1,x,y_p)-\frac{3.2}{x^3}F_1(1/2,1,4,1,x,y_p)\right). \tag{A2}$$

The force constants determined from the continuum model [Eq. (11)] are defined as

$$k_{Si}=\frac{2.921}{2\pi R_iL_od_{CC}^4R_i^2}\sum_{k=6,12}(-)^{k/2}C_k\sum_{p=1}^{2}\left\{x^2\left[x^{-1/2}\left(\frac{R_o}{R_i}\right)^{1/2}-\frac{3}{2}\right]\frac{\partial N_k}{\partial x}-y_p^2\frac{R_i}{R_o}\left[\frac{1}{2}+2x^{-1/2}\left(\frac{R_o}{R_i}\right)^{1/2}-2x^{-1}y_p\right]\frac{\partial N_k}{\partial y_p}+x^2[1-x]\frac{\partial^2N_k}{\partial x^2}\right.$$
$$\left.+y_p^2\left[1-y_px^{-1/2}\left(\frac{R_i}{R_o}\right)^{1/2}\right]^2\frac{\partial^2N_k}{\partial y_p^2}+2xy_p\left[1-x^{-1/2}y_p\left(\frac{R_i}{R_o}\right)^{1/2}\right]\left[1-x^{1/2}\left(\frac{R_i}{R_o}\right)^{1/2}\right]\frac{\partial^2N_k}{\partial x\,\partial y_p}\right\} \tag{A3}$$

and

Downloaded 09 Feb 2011 to 194.57.89.1. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/about/rights_and_permissions

$$k_{Sio} = \frac{2.921}{2\pi R_i L_o d_{CC}^4 R_i R_o} \sum_{k=6,12} (-)^{k/2} C_k \sum_{p=1}^{2} \left\{ x\left[\frac{3}{2}x - 1\right]\frac{\partial N_k}{\partial x} + y_p\left[1 - \frac{y_p}{2} + 2y_p x^{-1}(y_p - 1)\right]\frac{\partial N_k}{\partial y_p} \right.$$
$$\left. + x^2[x-1]\frac{\partial^2 N_k}{\partial x^2} + y_p^2[1 + y_p^2 x^{-1} - 2y_p x^{-1}]\frac{\partial^2 N_k}{\partial y_p^2} + y_p\left[2x + 2y - \frac{1}{2}x^{-1}(1+y)\right]\frac{\partial^2 N_k}{\partial x\,\partial y_p}\right\}. \quad \text{(A4)}$$

The third force constant k_{So} can be obtained from Eq. (A3) by permuting R_i and R_o, x and y_p being invariant in this permutation.

[1] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
[2] R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 16671 (1993).
[3] N. Komatsu, J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. **61**, 195 (2008).
[4] X. Huang, R. S. Mclean, and M. Zheng, Anal. Chem. **77**, 6225 (2005).
[5] G. Dukovic, M. Balaz, P. Doak, N. D. Berova, M. Zheng, R. S. Mclean, and L. E. Brus, J. Am. Chem. Soc. **128**, 9004 (2006).
[6] M. S. Strano, Nat. Nanotechnol. **2**, 340 (2007).
[7] M. Zheng and E. D. Semke, J. Am. Chem. Soc. **129**, 6084 (2007).
[8] X. Peng, N. Komatsu, T. Kimura, and A. Osuka, ACS Nano **2**, 2045 (2008).
[9] H. Zhu, K. Suenaga, J. Wei, K. Wang, and D. Wu, J. Cryst. Growth **310**, 5473 (2008).
[10] X. Peng, N. Komatsu, T. Kimura, and A. Osuka, J. Am. Chem. Soc. **129**, 15947 (2007).
[11] A. Green, M. Duch, and M. Hersam, Nano. Res. **2**, 69 (2009).
[12] T. Sugai, H. Yoshida, T. Shimada, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Bandow, Nano Lett. **3**, 769 (2003).
[13] E. Flahaut, C. Laurent, and A. Peigney, Carbon **43**, 375 (2005).
[14] P. Ramesh, T. Okazaki, R. Taniguchi, J. Kimura, T. Sugai, K. Sato, Y. Ozeki, and H. Shinohara, J. Phys. Chem. B **109**, 1141 (2005).
[15] S. Bandow, G. Chen, G. U. Sumanasekera, R. Gupta, M. Yudasaka, S. Iijima, and P. C. Eklund, J. Am. Chem. Soc. **66**, 075416 (2002).
[16] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, C. Kramberger, C. Schaman, T. Pichler, H. Kataura, Y. Achiba, J. Kürti, and V. Zólyomi, Phys. Rev. Lett. **90**, 225501 (2003).
[17] C. Kramberger, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, V. Zólyomi, and J. Kürti, Phys. Rev. B **68**, 235404 (2003).
[18] J. Wei, B. Jiang, X. Zhang, H. Zhu, and D. Wu, Chem. Phys. Lett. **376**, 753 (2003).
[19] M. Kociak, K. Hirahara, K. Suenaga, and S. Iijima, Eur. Phys. J. B **32**, 457 (2003).
[20] K. Hirahara, M. Kociak, S. Bandow, T. Nakahira, K. Itoh, Y. Saito, and S. Iijima, Phys. Rev. B **73**, 195420 (2006).
[21] C. E. Giusca, Y. Tison, V. Stolojan, E. Borowiak-Palen, and S. R. P. Silva, Nano Lett. **7**, 1232 (2007).
[22] R. Saito, R. Matsuo, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Chem. Phys. Lett. **348**, 187 (2001).
[23] R. Pfeiffer, C. Kramberger, F. Simon, H. Kuzmany, V. Popov, and H. Kataura, Eur. Phys. J. B **42**, 345 (2004).
[24] M. Xia, S. Zhang, X. Zuo, E. Zhang, S. Zhao, J. Li, L. Zhang, Y. Liu, and R. Liang, Phys. Rev. B **70**, 205428 (2004).
[25] Z. Liu, K. Suenaga, H. Yoshida, T. Sugai, H. Shinohara, and S. Iijima, Phys. Rev. Lett. **95**, 187406 (2005).
[26] A. V. Belikov, Y. E. Lozovik, A. G. Nikolaev, and A. M. Popov, Chem. Phys. Lett. **385**, 72 (2004).
[27] L. Bellarosa, E. Bakalis, M. Melle-Franco, and F. Zerbetto, Nano Lett. **6**, 1950 (2006).
[28] E. Bakalis and F. Zerbetto, Chem. Phys. Lett. **463**, 139 (2008).
[29] L. Guan, K. Suenaga, and S. Iijima, Nano Lett. **8**, 459 (2008).
[30] G. Román-Pérez and J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. **103**, 096102 (2009).
[31] L. Ci, Z. Rao, Z. Zhou, D. Tang, X. Yan, Y. Liang, D. Liu, H. Yuan, W. Zhou, G. Wang, W. Liu, and S. Xie, Chem. Phys. Lett. **359**, 63 (2002).
[32] The corresponding energy expressed in meV/atom can be obtained using the conversion rule: 1 meV $Å^{-2}$=2.63 meV/atom.
[33] J. Breton, J. Gonzalez-Platas, and C. Girardet, J. Chem. Phys. **101**, 3334 (1994).
[34] D. Cao and W. Wang, Eng. Sci. **62**, 6879 (2007).
[35] D. Baowan and J. M. Hill, Z. Angew. Math. Phys. **58**, 857 (2007).
[36] E. Dobardzic, J. Maultzsch, I. Milosevic, C. Thomsen, and M. Damnjanovic, Phys. Status Solidi B **237**, R7 (2003).

Downloaded 09 Feb 2011 to 194.57.89.1. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://jcp.aip.org/about/rights_and_permissions

Chapitre 6

Conclusion générale et perspectives

6.1 Conclusion

Le but de ce travail de thèse était de montrer comment des nanostructures chirales, telles que les nanotubes de carbone, pouvaient permettre de détecter la chiralité de molécules biologiques, représentées ici par certains acides aminés.

La plus grosse partie de ce mémoire a été consacrée à l'étude de la discrimination chirale des deux énantiomères de l'alanine, l'acide aspartique, l'acide glutamique et la thréonine par des nanotubes de carbone à simple paroi. Le caractère discriminatoire de ces nanotubes a été analysé à travers deux quantités : l'énergie d'adsorption des acides aminés sur différents nanotubes simple paroi et la fréquence de résonance des nanotubes utilisés en mode de résonateur gigahertz. Il apparaît dans les résultats que l'énergie d'adsorption comparée des énantiomères d'un acide aminé ne permet généralement pas de sélectionner une espèce chirale, la discrimination énergétique n'excédant pas quelques pour cent pour tous les nanotubes et acides aminés étudiés.

En revanche, la fréquence de résonance de nanotubes à faible rayon tels que les nanotubes (4,11), (3,8), (4,10) et (5,13) et à angle chiral autour de 15°, est fortement influencée par l'adsorption d'une molécule gauche ou droite, puisque la discrimination de fréquence atteint une dizaine de MHz, donc bien supérieure à la résolution expérimentale de 1 MHz. Des lois simples de comportement de l'énergie d'adsorption et de la fréquence de résonance ont pu être énoncées en fonction du rayon et de l'angle chiral des nanotubes mono-paroi.

Il a ensuite été montré que l'inclusion dans les nanotubes mono-paroi d'objets nanoscopiques chiraux (hélices d'atomes, dipôles, super hélices d'acides aminés) exaltait la sélectivité en fréquence des résonateurs vis à vis des énantiomères adsorbés par des facteurs allant de 50 à 200 %, selon les propriétés électriques des nano-objets inclus. Un modèle théorique a permis d'analyser les caractéristiques électriques intrinsèques de l'hélice incluse (polarisabilité, caractère dipolaire ...) qu'il conviendrait de modifier pour optimiser la réponse en sélectivité du résonateur.

Le but était ensuite d'étendre l'étude de la discrimination chirale des acides aminés à des nanotubes double parois. Cependant, compte tenu du manque crucial d'informations

sur la structuration des deux parois chirales du nanotube, il nous a fallu entreprendre une analyse préliminaire de la chiralité même du nanotube double parois. Une telle analyse nous a conduit à développer des calculs qui se sont révélés extrêmement chronophages pour pouvoir dégager des résultats tangibles sur la structuration de ces nanotubes, ce qui ne nous a pas permis d'entreprendre l'étude des DWNTs en mode de résonateur dans ce travail de thèse. Cette limitation a néanmoins débouché sur une série de résultats généraux permettant de mieux appréhender la structure des DWNTs à partir de lois simples. Ainsi, l'énergie d'interaction entre les deux parois d'un DWNT, considéré comme un ensemble de deux nanotubes mono-paroi coaxiaux, a été étudiée en fonction du rayon et de l'angle chiral attachés à chacun des deux nanotubes. Il a été montré que les deux parois devaient avoir des angles chiraux très voisins pour optimiser leur interaction mutuelle et une distance de 3.5 ± 0.1Å, en cohérence avec les résultats expérimentaux obtenus sur quelques nanotubes. Même si ces effets de chiralité restent en général petits, on a pu montrer qu'il jouaient un rôle sur la croissance du nanotube interne dans le nanotube externe. L'analyse des fréquences de vibration d'une série de DWNTs a permis, de plus, de dégager des lois de comportement qui devraient être utilisées en spectroscopie pour sélectionner ces nanotubes double parois.

6.2 Perspectives

Dans la mesure où l'étude des DWNTs en fonctionnement de résonateurs n'a pas été effectuée ici, l'extension naturelle de ce travail sera d'adsorber des molécules chirales, sur et dans ces nanotubes, afin d'analyser leur efficacité à détecter, et donc à pouvoir séparer les énantiomères de molécules biologiques de taille plus grosse que les acides aminés considérés ici. Les résultats obtenus dans ce travail montrent que la compatibilité chirale entre les deux parois (même isomérie) devrait être un atout pour exalter la reconnaissance chirale de ces résonateurs. L'insertion d'une hélice L dans un nanotube de même chiralité nous a également prouvé une bien meilleure réponse à la présence d'énantiomère de chiralité donnée.

Une perspective à plus long terme serait de reprendre l'analyse effectuée ici pour les

SWNTs et les DWNTs pour l'étendre à d'autres nanotubes. En effet, depuis la mise en évidence des nanotubes de carbone, de nombreuses autres espèces chimiques ont montré qu'elles pouvaient former des structures cylindriques. Les informations expérimentales présentes sont désormais suffisantes pour pouvoir reconstituer à l'échelle atomique la structure de nanotubes de nitrure de bore [160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171], de titane [172, 173, 174, 175, 176], de silicium [177], ... Ces nanostructures chirales ont des propriétés différentes de celles des nanotubes de carbone et il serait donc intéressant d'appréhender leur capacité à détecter et à sélectionner des molécules chirales. Par exemple, les nanotubes de nitrure de bore sont semi-conducteurs voire isolants, avec peu de défauts, et présentent un caractère polaire (charges différentes sur les atomes B et N). Ce caractère polaire est très important dans la chiralité, et permet d'augmenter les interactions, par le biais de processus électrostatiques avec l'adsorbat chiral, et donc la discrimination chirale, avec une réversibilité évidente en raison de la physisorption des molécules adsorbées sur leur surface.

Enfin, comme nous l'avons signalé dans l'introduction, le rôle des nanostructures comme vecteurs de médicaments [17, 19, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196] est devenu un sujet extrêmement étudié du point de vue expérimental. Les molécules à visée thérapeutique, chirales dans de nombreux cas, ont des effets secondaires importants sur l'état de santé du malade, et l'amélioration du ciblage de la cellule tumorale est aujourd'hui au cœur de nombreuses études. Par conséquent, le transport de ces molécules sur des nanoparticules comme les SWNTs pourrait permettre d'augmenter l'impact du médicament en ne traitant essentiellement que les cellules malades. Les objectifs de telles études sont de connaître, avec précision, la façon dont la molécule à visée thérapeutique peut se greffer sur le nanotube de carbone pour en tirer les conséquences sur l'état de son squelette électronique. Le rôle de la chiralité, de la molécule active et du nanotube de carbone, au moment du greffage, devrait avoir ici une importance capitale, dont il faudra pouvoir donner une réponse quantitative grâce à des études énergétiques.

Chapitre 7

Annexes

7.1 Calcul des dipôles et des tenseurs de polarisabilité

Dans une première partie, nous détaillons le calcul des dipôles $\vec{\mu}_g$, de la position $\vec{r}_g$ du barycentre des charges négatives n_g^T (point d'application du dipôle) et des tenseurs de polarisabilité $\underline{\alpha}_g$ pour les différents groupements g (avec $g = 1$ pour NH_3, 2 pour CO_2, 3 pour H, 4 pour CH_3, 5 pour OH et 6 pour CO_2H), dans le repère $(\vec{x}'_g, \vec{y}'_g, \vec{z}'_g)$ attaché au groupe g. Puis dans une seconde partie, nous exprimons les vecteur $\vec{\mu}_g$, $\vec{r}_g$ et $\underline{\alpha}_g$ dans le repère moléculaire en utilisant la matrice de passage $\underline{M}$ et les angles d'Euler φ, ϑ et χ.

Les tenseurs de polarisabilité et les moments dipolaires de chaque liaison A-B, données dans le tableau 7.1, ont été les grandeurs numériques de base utilisées ici.

A-B	$\alpha_{//}$ (Å^3)	$\alpha_\perp$ (Å^3)	μ (D)	r_{A-B} (Å)
C-H	3.67	2.08	0.40	1.12
C-O	1.99	0.75	0.74	1.32
C=O	2.05	0.96	2.30	1.32
C-N	3.10	1.40	0.22	1.48
C-C	1.88	0.02	0.00	1.50
O-H	1.26	0.66	1.51	1.03
N-H	0.58	0.84	1.31	1.07

Table 7.1 – Polarisabilité parallèle ($\alpha_{//}$), polarisabilité perpendiculaire ($\alpha_\perp$), moment dipolaire (μ) et longueur r attachés aux différentes liaisons A-B [197, 198, 199, 200].

Calcul des $\vec{\mu}_g$, $\vec{r}_g$ et $\underline{\alpha}_g$ dans le repère $(\vec{x}'_g, \vec{y}'_g, \vec{z}'_g)$

Groupement C-NH_3

La description géométrique de ce groupement est ainsi proposée

- L'axe $\vec{z}'_1$ est selon la liaison C-N, l'hydrogène H_1 est dans le plan ($\vec{x}'_1$,$\vec{z}'_1$).

- L'angle β entre les liaisons N-H_d (avec $d = 1$, 2 ou 3) et l'axe $\vec{z}'_1$ est de 70°.
- L'angle entre la projection de l'atome H_1 dans le plan ($\vec{x}'_1$,$\vec{y}'_1$) et l'axe $\vec{x}'_1$ est $\delta_1 = 0°$.
- L'angle entre la projection de l'atome H_2 dans le plan ($\vec{x}'_1$,$\vec{y}'_1$) et l'axe $\vec{x}'_1$ est $\delta_2 = 240°$.
- L'angle entre la projection de l'atome H_3 dans le plan ($\vec{x}'_1$,$\vec{y}'_1$) et l'axe $\vec{x}'_1$ est $\delta_3 = 120°$.

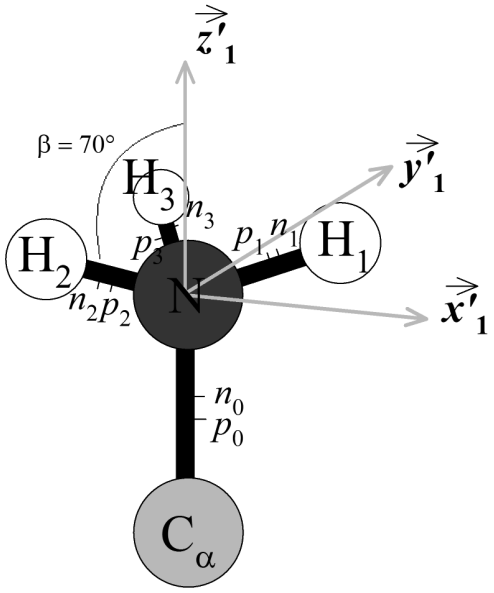


FIGURE 7.1 – Groupement C-NH_3 dans le repère ($\vec{x}'_1, \vec{y}'_1, \vec{z}'_1$).

Position du barycentre $\mathbf{n}_1^T$ des charges négatives

Les barycentres des charges positives p_0, p_1, p_2 et p_3 sont au milieu des liaisons C-N, N-H_1, N-H_2 et N-H_3.

La distance $\overline{p_b n_b}$, entre le barycentre p_b des charges positives et le barycentre n_b des charges négatives, se calcule de la manière suivante :

$$\overline{p_b n_b} = \frac{\mu_{A-B}}{m\, e}$$

où $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C est la charge élémentaire d'un électron, m est le nombre d'électrons échangés entre les atomes A et B et 1 D = 0.3336×10^{-19} C.Å.

On a :

$$\overline{p_0 n_0} = \frac{\mu_{C-N}}{2\,e} = 0.023 \text{ Å}.$$
$$\overline{p_1 n_1} = \overline{p_2 n_2} = \overline{p_3 n_3} = \frac{\mu_{N-H}}{2\,e} = 0.136 \text{ Å}.$$

Donc :

$$\overline{N n_0} = \overline{N p_0} + \overline{p_0 n_0} = 0.717 \text{ Å}.$$
$$\overline{N n_1} = \overline{N n_2} = \overline{N n_3} = \overline{N p_1} + \overline{p_1 n_1} = 0.671 \text{ Å}.$$

On projette désormais les vecteurs $\vec{Nn_0}$, $\vec{Nn_1}$, $\vec{Nn_2}$, $\vec{Nn_3}$ dans le repère $(\vec{x}'_1, \vec{y}'_1, \vec{z}'_1)$:

$$\begin{cases} \vec{Nn_0} = & 0\vec{x}'_1 + 0\vec{y}'_1 - 0.717\vec{z}'_1 \\ \vec{Nn_1} = & 0.671sin(\beta)cos(\delta_1)\vec{x}'_1 + 0.671sin(\beta)sin(\delta_1)\vec{y}'_1 + 0.671cos(\beta)\vec{z}'_1 \\ \vec{Nn_2} = & 0.671sin(\beta)cos(\delta_2)\vec{x}'_1 + 0.671sin(\beta)sin(\delta_2)\vec{y}'_1 + 0.671cos(\beta)\vec{z}'_1 \\ \vec{Nn_3} = & 0.671sin(\beta)cos(\delta_3)\vec{x}'_1 + 0.671sin(\beta)sin(\delta_3)\vec{y}'_1 + 0.671cos(\beta)\vec{z}'_1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \vec{Nn_0} = & 0\vec{x}'_1 + 0\vec{y}'_1 - 0.717\vec{z}'_1 \\ \vec{Nn_1} = & 0.630\vec{x}'_1 + 0\vec{y}'_1 + 0.229\vec{z}'_1 \\ \vec{Nn_2} = & -0.315\vec{x}'_1 - 0.546\vec{y}'_1 + 0.229\vec{z}'_1 \\ \vec{Nn_3} = & -0.315\vec{x}'_1 + 0.546\vec{y}'_1 + 0.229\vec{z}'_1 \end{cases}$$

Le barycentre total n_1^T des charges négatives pour le groupement NH_3 correspond a :

$$2\vec{Nn_0} + 2\vec{Nn_1} + 2\vec{Nn_2} + 2\vec{Nn_3} = 8\vec{Nn_1^T}$$

D'où :

$$\vec{Nn_1^T} = \vec{r_1} = 0\vec{x}'_1 + 0\vec{y}'_1 - 0.004\vec{z}'_1$$

Dipôle $\vec{\mu}_1$ attaché au groupement NH_3

Le dipôle $\vec{\mu}_1$ est égal à la somme des dipôles des liaisons N-C, N-H_1, N-H_2 et N-H_3. On a ainsi

$$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_{N-C} + \vec{\mu}_{N-H_1} + \vec{\mu}_{N-H_2} + \vec{\mu}_{N-H_3}$$

En projetant les vecteurs dans le repère $(\vec{x}'_1, \vec{y}'_1, \vec{z}'_1)$ on obtient :

$$\vec{\mu}_1 = 0\vec{x}'_1 + 0\vec{y}'_1 + 1.124\vec{z}'_1$$

Tenseur de polarisabilité du groupe NH_3

Pour le calcul du tenseur de polarisabilité on considère le groupement NH_2 au lieu de NH_3^+ puisque le H^+ n'est pas polarisable.

$$\begin{cases} \alpha_{x'_1x'_1} = \alpha_{\perp}^{C-N} + 2cos^2\beta'\alpha_{\perp}^{N-H} + 2sin^2\beta'\alpha_{//}^{N-H} \\ \alpha_{y'_1y'_1} = \alpha_{\perp}^{C-N} + 2\alpha_{\perp}^{N-H} \\ \alpha_{z'_1z'_1} = \alpha_{//}^{C-N} + 2cos^2\beta'\alpha_{//}^{N-H} + 2sin^2\beta'\alpha_{\perp}^{N-H} \end{cases}$$

or $\beta' = 70°$.

$$\begin{cases} \alpha_{x'_1x'_1} = 2.62 \\ \alpha_{y'_1y'_1} = 3.08 \\ \alpha_{z'_1z'_1} = 4.72 \end{cases}$$

On a finalement $\alpha_{//_1} = 4.72$ Å^3 et $\alpha_{\perp_1} = (2.62+3.08)/2 = 2.85$ Å^3.

Dans le repère $(\vec{x}'_1, \vec{y}'_1, \vec{z}'_1)$ le groupement NH_3 sera donc décrit comme suit :

$$\vec{\mu}_1 = \begin{pmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ 1.124 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_1 = \begin{pmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ -0.004 \end{pmatrix}, \quad \underline{\alpha}_1 = \begin{pmatrix} 2.85 & 0 & 0 \\ 0 & 2.85 & 0 \\ 0 & 0 & 4.72 \end{pmatrix}$$

Groupement CO_2

- L'axe $\vec{x}'_2$ est selon la liaison C^{α}-C.

- L'angle β entre les liaisons C=O_1 (ou C-O_2) et l'axe $\vec{x}'_2$ est de 62.5°.
- Les atomes C^α, C, O_1 et O_2 sont dans le plan $(\vec{x}'_2, \vec{z}'_2)$.
- La liaison en pointillé entre l'atome C et l'atome O_1 symbolise une double liaison.

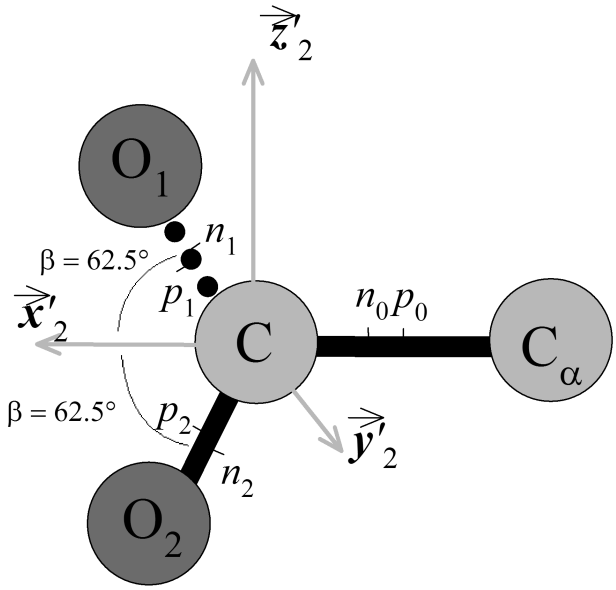


Figure 7.2 – Groupement C-CO_2 dans le repère $(\vec{x}'_2, \vec{y}'_2, \vec{z}'_2)$.

Position du barycentre $\mathbf{n}_2^T$ des charges négatives

Les barycentres des charges positives p_0, p_1 et p_2 sont au milieu des liaisons C-C, C=O_1 et C-O_2.

Les distances entre le barycentre des charges positives et le barycentre des charges négatives sont pour les différentes liaisons :

$$\overline{p_0 n_0} = \frac{\mu_{C-C}}{2\,e} = 0.000 \text{ Å}.$$
$$\overline{p_1 n_1} = \frac{\mu_{C=O}}{4\,e} = 0.120 \text{ Å}.$$
$$\overline{p_2 n_2} = \frac{\mu_{C-O}}{2\,e} = 0.077 \text{ Å}.$$

Finalement la distance entre l'atome C et les différents barycentres sont :

$$\overline{Cn_0} = \overline{Cp_0} + \overline{p_0n_0} = 0.750 \text{ Å}.$$
$$\overline{Cn_1} = \overline{Cp_1} + \overline{p_1n_1} = 0.780 \text{ Å}.$$
$$\overline{Cn_2} = \overline{Cp_2} + \overline{p_2n_2} = 0.737 \text{ Å}.$$

On projette désormais les vecteurs $C\vec{n}_0$, $C\vec{n}_1$ et $C\vec{n}_2$ dans le repère $(\vec{x}'_2, \vec{y}'_2, \vec{z}'_2)$:

$$\begin{cases} C\vec{n}_0 = & -0.750\vec{x}'_2 + 0\vec{y}'_2 + 0\vec{z}'_2 \\ C\vec{n}_1 = & 0.780cos(\beta)\vec{x}'_2 + 0\vec{y}'_2 + 0.780sin(\beta)\vec{z}'_2 \\ C\vec{n}_2 = & 0.737cos(\beta)\vec{x}'_2 + 0\vec{y}'_2 + 0.737sin(-\beta)\vec{z}'_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} C\vec{n}_0 = & -0.750\vec{x}'_2 + 0\vec{y}'_2 + 0\vec{z}'_2 \\ C\vec{n}_1 = & 0.360\vec{x}'_2 + 0\vec{y}'_2 + 0.692\vec{z}'_2 \\ C\vec{n}_2 = & 0.340\vec{x}'_2 + 0\vec{y}'_2 - 0.654\vec{z}'_2 \end{cases}$$

Le barycentre total n_2^T des charges négatives pour le groupe CO_2 correspond a :

$$2C\vec{n}_0 + 4C\vec{n}_1 + 2C\vec{n}_2 = 8C\vec{n}_2^T$$

D'où :

$$C\vec{n}_2^T = \vec{r}_2 = 0.039\vec{x}'_2 + 0\vec{y}'_2 + 0.091\vec{z}'_2$$

Dipôle $\vec{\mu}_2$ attaché au groupement CO_2

Le dipôle $\vec{\mu}_2$ est égal à la somme des dipôles des liaisons C-C, C=O_1 et C-O_2. On a

$$\vec{\mu}_2^{\vec{x}'_2,\vec{y}'_2,\vec{z}'_2} = \vec{\mu}_{C-C} + \vec{\mu}_{C=O} + \vec{\mu}_{C-O}$$

En projetant les vecteurs dans le repère $(\vec{x}'_2, \vec{y}'_2, \vec{z}'_2)$ on obtient :

$$\vec{\mu}_2^{\vec{x}'_2,\vec{y}'_2,\vec{z}'_2} = 1.404\vec{x}'_2 + 0\vec{y}'_2 + 1.384\vec{z}'_2$$

Tenseur de polarisabilité du groupe CO_2

$$\begin{cases} \alpha_{x'_2x'_2} = \alpha_{//}^{C-C} + sin^2\beta\alpha_{\perp}^{C=O} + cos^2\beta\alpha_{//}^{C=O} + sin^2\beta\alpha_{\perp}^{C-O} + cos^2\beta\alpha_{//}^{C-O} \\ \alpha_{y'_2y'_2} = \alpha_{\perp}^{C-C} + \alpha_{\perp}^{C=O} + \alpha_{\perp}^{C-O} \\ \alpha_{z'_2z'_2} = \alpha_{\perp}^{C-C} + cos^2\beta\alpha_{\perp}^{C=O} + sin^2\beta\alpha_{//}^{C=O} + cos^2\beta\alpha_{\perp}^{C-O} + sin^2\beta\alpha_{//}^{C-O} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha_{x'_2x'_2} = 3.86 \\ \alpha_{y'_2y'_2} = 1.73 \\ \alpha_{z'_2z'_2} = 3.79 \end{cases}$$

On a finalement $\alpha_{//_2} = 3.86$ Å^3 et $\alpha_{\perp_2} = (1.73+3.79)/2 = 2.76$ Å^3.

Dans le repère $(\vec{x}'_2, \vec{y}'_2, \vec{z}'_2)$ le groupement CO_2 devient donc :

$$\vec{\mu}_2 = \begin{pmatrix} 0.310 \\ 0.000 \\ 0.730 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_2 = \begin{pmatrix} 0.039 \\ 0.000 \\ 0.091 \end{pmatrix}, \quad \underline{\alpha}_2 = \begin{pmatrix} 3.86 & 0 & 0 \\ 0 & 2.76 & 0 \\ 0 & 0 & 2.76 \end{pmatrix}$$

Groupement C-H

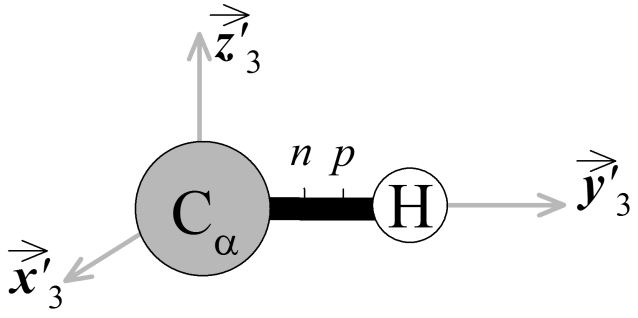


Figure 7.3 – Groupement C-H dans le repère $(\vec{x}'_3, \vec{y}'_3, \vec{z}'_3)$.

La liaison C-H est dirigée selon l'axe $\vec{y}'_3$.

Position du barycentre $\mathbf{n}_3^T$ des charges négatives

Le barycentre p des charges positives est au milieu de la liaison C-H, la distance $\overline{pn}$ entre p et le barycentre des charges négatives n est :

$$\overline{pn} = \frac{\mu_{C-H}}{2e} = 0.042 \text{ Å}.$$

On a donc :

$$\overline{Cn_3^T} = \overline{Cp} + \overline{pn} = 0.602 \text{ Å}.$$

D'où

$$\vec{Cn_3^T} = \vec{r}_3^{\vec{x'}_3,\vec{y'}_3,\vec{z'}_3} = 0\vec{x'}_3 + 0.602\vec{y'}_3 + 0\vec{z'}_3$$

Dipôle $\vec{\mu}_3$ attaché au groupement CH

Le seul moment dipolaire est celui de la liaison C-H donc le moment dipolaire total est égal au moment dipolaire μ_{C-H} dirigé selon l'axe $\vec{y'}_3$.

$$\vec{\mu}_3 = 0\vec{x'}_3 + 0.400\vec{y'}_3 + 0\vec{z'}_3$$

Tenseur de polarisabilité du groupe CH

Le tenseur de polarisabilité de ce groupe est égal au tenseur attaché à la liaison C-H, avec $\alpha_{//_3} = 3.67$ Å^3 et $\alpha_{\perp_3} = 2.08$ Å^3.

Finalement, dans le repère $(\vec{x'}_3, \vec{y'}_3, \vec{z'}_3)$, CH est décrit par :

$$\vec{\mu}_3 = \begin{pmatrix} 0.000 \\ 0.400 \\ 0.000 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_3 = \begin{pmatrix} 0.000 \\ 0.602 \\ 0.000 \end{pmatrix}, \quad \underline{\alpha}_3^{\vec{x'}_3,\vec{y'}_3,\vec{z'}_3} = \begin{pmatrix} 2.08 & 0 & 0 \\ 0 & 3.67 & 0 \\ 0 & 0 & 2.08 \end{pmatrix}$$

Groupement CH_3

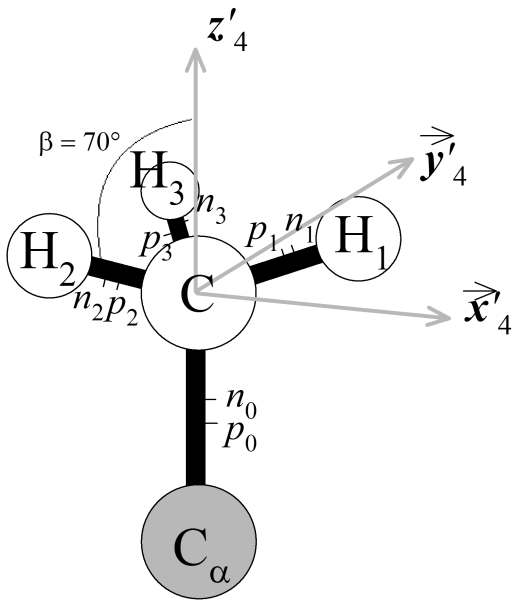


Figure 7.4 – Groupement C-CH_3 dans le repère $(\vec{x}'_4, \vec{y}'_4, \vec{z}'_4)$.

Description géométrique :

- L'axe $\vec{z}'_4$ est selon la liaison C-C.
- L'hydrogène H_1 est dans le plan $(\vec{x}'_4,\vec{z}'_4)$.
- L'angle β entre les liaisons C-H_d (avec $d = 1$, 2 ou 3) et l'axe $\vec{z}'_4$ est de 70°.
- L'angle entre la projection de l'atome H_1 dans le plan $(\vec{x}'_4,\vec{y}'_4)$ et l'axe $\vec{x}'_4$ est $\delta_1 = 0°$.
- L'angle entre la projection de l'atome H_2 dans le plan $(\vec{x}'_4,\vec{y}'_4)$ et l'axe $\vec{x}'_4$ est $\delta_2 = 240°$.
- L'angle entre la projection de l'atome H_3 dans le plan $(\vec{x}'_4,\vec{y}'_4)$ et l'axe $\vec{x}'_4$ est $\delta_3 = 120°$.

Position du barycentre n_4^T des charges négatives

Les barycentres des charges positives p_0, p_1, p_2 et p_3 sont au milieu des liaisons C-C, C-H_1, C-H_2 et C-H_3.

On a :

$$\overline{p_0n_0} = \frac{\mu_{C-C}}{2\,e} = 0 \text{ Å}.$$
$$\overline{p_1n_1} = \overline{p_2n_2} = \overline{p_3n_3} = \frac{\mu_{C-H}}{2\,e} = 0.042 \text{ Å}.$$

On a donc :

$$\overline{Cn_0} = \overline{Cp_0} + \overline{p_0n_0} = 0.750 \text{ Å}.$$
$$\overline{Cn_1} = \overline{Cp_1} + \overline{p_1n_1} = 0.602 \text{ Å}.$$
$$\overline{Cn_2} = \overline{Cp_2} + \overline{p_2n_2} = 0.602 \text{ Å}.$$
$$\overline{Cn_3} = \overline{Cp_3} + \overline{p_3n_3} = 0.602 \text{ Å}.$$

Après projection des vecteurs $\vec{Cn_0}$, $\vec{Cn_1}$, $\vec{Cn_2}$, $\vec{Cn_3}$ dans le repère $(\vec{x}'_4, \vec{y}'_4, \vec{z}'_4)$ on a :

$$\begin{cases} \vec{Cn_0} = & 0\vec{x}'_4 + 0\vec{y}'_4 - 0.750\vec{z}'_4 \\ \vec{Cn_1} = & 0.566\vec{x}'_4 + 0\vec{y}'_4 + 0.206\vec{z}'_4 \\ \vec{Cn_2} = & -0.283\vec{x}'_4 - 0.490\vec{y}'_4 + 0.206\vec{z}'_4 \\ \vec{Cn_3} = & -0.283\vec{x}'_4 + 0.490\vec{y}'_4 + 0.206\vec{z}'_4 \end{cases}$$

Le barycentre total n_4^T des charges négatives pour le groupe CH_3 correspond a :

$$2\vec{Cn_0} + 2\vec{Cn_1} + 2\vec{Cn_2} + 2\vec{Cn_3} = 8\vec{Cn_4^T}$$

D'où :

$$\vec{Cn_4^T} = \vec{r}_4 = 0\vec{x}'_4 + 0\vec{y}'_4 - 0.017\vec{z}'_4$$

Dipôle $\vec{\mu}_4$ attaché au groupement CH_3

Le dipôle $\vec{\mu}_4$ est égal à la somme des dipôles des liaisons C-C, C-H_1, C-H_2 et C-H_3. On a :

$$\vec{\mu}_4 = \vec{\mu}_{C-C} + \vec{\mu}_{C-H_1} + \vec{\mu}_{C-H_2} + \vec{\mu}_{C-H_3}$$

En projetant les vecteurs dans le repère $(\vec{x}'_4, \vec{y}'_4, \vec{z}'_4)$ on obtient :

$$\vec{\mu}_4 = 0\vec{x}'_4 + 0\vec{y}'_4 + 0.410\vec{z}'_4$$

Tenseur de polarisabilité du groupe CH_3

$$\begin{cases} \alpha_{x'_4x'_4} = & \alpha_{\perp}^{C-C} + sin^2\beta cos^2\delta_1\alpha_{//}^{C-H} + sin^2\beta sin^2\delta_1\alpha_{\perp}^{C-H} + sin^2\beta cos^2\delta_2\alpha_{//}^{C-H} \\ & +sin^2\beta sin^2\delta_2\alpha_{\perp}^{C-H} + sin^2\beta cos^2\delta_3\alpha_{//}^{C-H} + sin^2\beta sin^2\delta_3\alpha_{\perp}^{C-H} \\ \alpha_{y'_4y'_4} = & \alpha_{\perp}^{C-C} + sin^2\beta cos^2\delta_1\alpha_{\perp}^{C-H} + sin^2\beta sin^2\delta_1\alpha_{//}^{C-H} + sin^2\beta cos^2\delta_2\alpha_{\perp}^{C-H} \\ & +sin^2\beta sin^2\delta_2\alpha_{//}^{C-H} + sin^2\beta cos^2\delta_3\alpha_{\perp}^{C-H} + sin^2\beta sin^2\delta_3\alpha_{//}^{C-H} \\ \alpha_{z'_4z'_4} = & \alpha_{//}^{C-C} + 3cos^2\beta\alpha_{//}^{C-H} + 3sin^2\beta\alpha_{\perp}^{C-H} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha_{x'_4x'_4} = 7.64 \\ \alpha_{y'_4y'_4} = 7.64 \\ \alpha_{z'_4z'_4} = 8.68 \end{cases}$$

On a finalement $\alpha_{//_4} = 8.68$ Å^3 et $\alpha_{\perp_4} = 7.64$ Å^3.

Dans le repère $(\vec{x}'_4, \vec{y}'_4, \vec{z}'_4)$ CH_3 se décrit donc comme :

$$\vec{\mu}_4 = \begin{pmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ 0.410 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_4 = \begin{pmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ -0.017 \end{pmatrix}, \quad \underline{\alpha}_4 = \begin{pmatrix} 7.64 & 0 & 0 \\ 0 & 7.64 & 0 \\ 0 & 0 & 8.68 \end{pmatrix}$$

Groupement OH

L'axe $\vec{x}'_5$ est selon la liaison C-O, et la liaison O-H, qui est dans le plan $(\vec{x}'_5, \vec{z}'_5)$ fait un angle $\beta = 73°$ avec l'axe $\vec{x}'_5$.

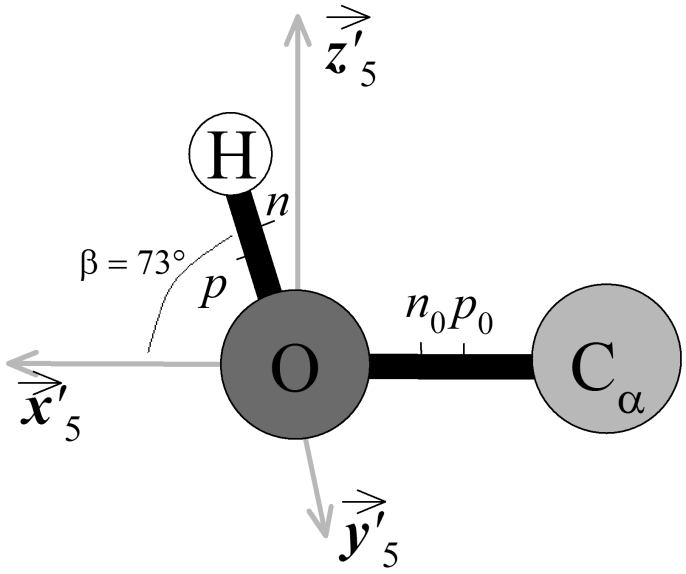


FIGURE 7.5 – Groupement C-OH dans le repère $(\vec{x}'_5, \vec{y}'_5, \vec{z}'_5)$.

Position du barycentre $\mathbf{n}_5^T$ des charges négatives

Les barycentres des charges positives p_0 et p sont au milieu des liaisons C-O et O-H et :

$$\overline{p_0 n_0} = \frac{\mu_{C-O}}{2\,e} = 0.077 \text{ Å}.$$
$$\overline{pn} = \frac{\mu_{O-H}}{2\,e} = 0.157 \text{ Å}.$$

On a donc :

$$\overline{On_0} = \overline{Op_0} + \overline{p_0 n_0} = 0.583 \text{ Å}.$$
$$\overline{On} = \overline{Op} + \overline{pn} = 0.672 \text{ Å}.$$

Après projection des vecteurs $\vec{On_0}$ et $\vec{On}$ dans le repère $(\vec{x}'_5, \vec{y}'_5, \vec{z}'_5)$ on a :

$$\begin{cases} \vec{On_0} = & -0.583\vec{x}'_5 + 0\vec{y}'_5 + 0\vec{z}'_5 \\ \vec{On} = 0.196\vec{x}'_5 + 0\vec{y}'_5 + 0.643\vec{z}'_5 \end{cases}$$

Le barycentre total n_5^T des charges négatives pour le groupe OH correspond a :

$$2\vec{On}_0 + 2\vec{On} = 4\vec{On}_5^T$$

D'où :

$$\vec{On}_5^T = \vec{r}_5^{\vec{x'}_5,\vec{y'}_5,\vec{z'}_5} = -0.097\vec{x'}_5 + 0\vec{y'}_5 + 0.161\vec{z'}_5$$

Dipôle $\vec{\mu}_5^{\vec{x'}_5,\vec{y'}_5,\vec{z'}_5}$ attaché au groupement OH

Le dipôle $\vec{\mu}_5^{\vec{x'}_5,\vec{y'}_5,\vec{z'}_5}$ est égal à la somme des dipôles des liaisons C-O et O-H. On a :

$$\vec{\mu}_5^{\vec{x'}_5,\vec{y'}_5,\vec{z'}_5} = \vec{\mu}_{C-O} + \vec{\mu}_{O-H}$$

En projetant les vecteurs dans le repère $(\vec{x'}_5, \vec{y'}_5, \vec{z'}_5)$ on obtient :

$$\vec{\mu}_5^{\vec{x'}_5,\vec{y'}_5,\vec{z'}_5} = 1.761\vec{x'}_5 + 0\vec{y'}_5 + 1.444\vec{z'}_5$$

Tenseur de polarisabilité du groupe OH

$$\begin{cases} \alpha_{x'_5x'_5} = & \alpha_{//}^{C-O} + cos^2\beta\alpha_{//}^{O-H} + sin^2\beta\alpha_{\perp}^{O-H} \\ \alpha_{y'_5y'_5} = & \alpha_{\perp}^{C-O} + \alpha_{\perp}^{O-H} \\ \alpha_{z'_5z'_5} = & \alpha_{\perp}^{C-O} + cos^2\beta\alpha_{\perp}^{O-H} + sin^2\beta\alpha_{//}^{O-H} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha_{x'_5x'_5} = 2.13 \\ \alpha_{y'_5y'_5} = 1.41 \\ \alpha_{z'_5z'_5} = 0.87 \end{cases}$$

On a finalement $\alpha_{//_5} = 2.13$ Å^3 et $\alpha_{\perp_5} = 1.14$ Å^3.

Dans le repère $(\vec{x'}_5, \vec{y'}_5, \vec{z'}_5)$ on a donc pour OH :

$$\vec{\mu}_5^{\vec{x'}_5,\vec{y'}_5,\vec{z'}_5} = \begin{pmatrix} 1.761 \\ 0.000 \\ 1.444 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_5^{\vec{x'}_5,\vec{y'}_5,\vec{z'}_5} = \begin{pmatrix} -0.097 \\ 0.000 \\ 0.161 \end{pmatrix}, \quad \underline{\alpha}_5^{\vec{x'}_5,\vec{y'}_5,\vec{z'}_5} = \begin{pmatrix} 2.13 & 0 & 0 \\ 0 & 1.14 & 0 \\ 0 & 0 & 1.14 \end{pmatrix}$$

Groupement CO_2H

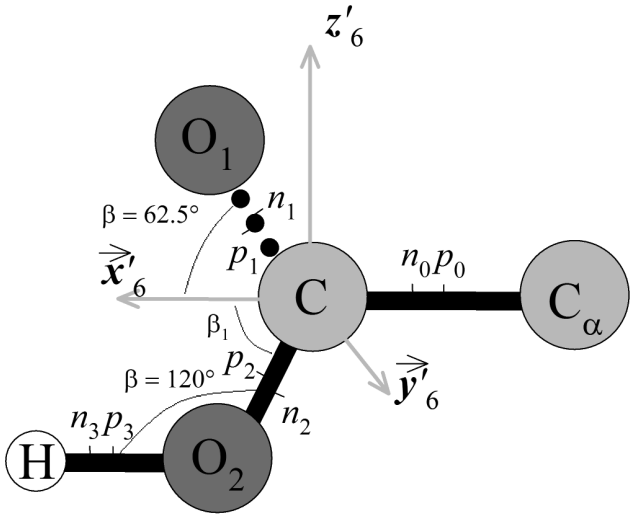


FIGURE 7.6 – Groupement C-CO_2H dans le repère $(\vec{x}'_6, \vec{y}'_6, \vec{z}'_6)$.

Les atomes C^α, C, O_1, O_2 et H sont dans le plan $(\vec{x}'_6, \vec{z}'_6)$.

- La liaison C^α-C est selon l'axe $\vec{x}'_6$ et la liaison O_2-H est parallèle à l'axe $\vec{x}'_6$, donc l'angle entre la liaison O_2-H et l'axe $\vec{z}'_6$ est $\delta_4 = 90°$.
- L'angle entre la liaison C=O_1 (ou C-O_2) et l'axe $\vec{x}'_6$ est $\beta = 62.5°$.
- L'angle entre la liaison O-H et l'axe $\vec{z}'_6$ est $\delta_4 = 90°$.

Position du barycentre $\mathbf{n}_6^T$ des charges négatives

Les barycentres des charges positives p_0, p_1, p_2 et p_3 sont au milieu des liaisons C-C, C=O_1, C-O_2 et O_2-H et :

$$\overline{p_0 n_0} = \frac{\mu_{C-C}}{2\,e} = 0 \text{ Å}.$$
$$\overline{p_1 n_1} = \frac{\mu_{C=O}}{4\,e} = 0.120 \text{ Å}.$$
$$\overline{p_2 n_2} = \frac{\mu_{C-O}}{2\,e} = 0.077 \text{ Å}.$$
$$\overline{p_3 n_3} = \frac{\mu_{O-H}}{2\,e} = 0.157 \text{ Å}.$$

On a donc :

$$\overline{Cn_0} = \overline{Cp_0} + \overline{p_0n_0} = 0.750 \text{ Å}.$$
$$\overline{Cn_1} = \overline{Cp_1} + \overline{p_1n_1} = 0.780 \text{ Å}.$$
$$\overline{Cn_2} = \overline{Cp_2} + \overline{p_2n_2} = 0.737 \text{ Å}.$$
$$\overline{On_3} = \overline{Op_3} + \overline{p_3n_3} = 0.672 \text{ Å}.$$

On projette désormais les vecteurs $C\vec{n}_0$, $C\vec{n}_1$, $C\vec{n}_2$ et $C\vec{n}_3$ dans le repère $(\vec{x}'_6, \vec{y}'_6, \vec{z}'_6)$:

$$\begin{cases} C\vec{n}_0 = & -0.750\vec{x}'_6 + 0\vec{y}'_6 + 0\vec{z}'_6 \\ C\vec{n}_1 = & 0.780cos(\beta)\vec{x}'_6 + 0\vec{y}'_6 + 0.780sin(\beta)\vec{z}'_6 \\ C\vec{n}_2 = & 0.737cos(\beta)\vec{x}'_6 + 0\vec{y}'_6 + 0.737sin(-\beta)\vec{z}'_6 \\ C\vec{n}_3 = & 0.672cos(\delta_4) + 1.32cos(\beta)\vec{x}'_6 + 0\vec{y}'_6 + 0.672sin(\delta_4) + 1.32sin(-\beta)\vec{z}'_6 \end{cases}$$

$$\begin{cases} C\vec{n}_0 = & -0.750\vec{x}'_6 + 0\vec{y}'_6 + 0\vec{z}'_6 \\ C\vec{n}_1 = & 0.360\vec{x}'_6 + 0\vec{y}'_6 + 0.692\vec{z}'_6 \\ C\vec{n}_2 = & 0.340\vec{x}'_6 + 0\vec{y}'_6 - 0.654\vec{z}'_6 \\ C\vec{n}_3 = & 1.282\vec{x}'_6 + 0\vec{y}'_6 - 1.171\vec{z}'_6 \end{cases}$$

Le barycentre total n_6^T des charges négatives pour le groupe CO_2H correspond a :

$$2C\vec{n}_0 + 4C\vec{n}_1 + 2C\vec{n}_2 + 2C\vec{n}_3 = 10C\vec{n}_6^T$$

D'où :

$$C\vec{n}_6^T = \vec{r}_6^{\vec{x}'_6,\vec{y}'_6,\vec{z}'_6} = 0.159\vec{x}'_6 + 0\vec{y}'_6 - 0.044\vec{z}'_6$$

Dipôle $\vec{\mu}_6^{\vec{x}'_6,\vec{y}'_6,\vec{z}'_6}$ attaché au groupement CO_2H

Le dipôle $\vec{\mu}_6^{\vec{x}'_6,\vec{y}'_6,\vec{z}'_6}$ est égal à la somme des dipôles des liaisons C-C, C=O_1, C-O_2 et O-H. On a :

$$\vec{\mu}_6^{\vec{x}'_6,\vec{y}'_6,\vec{z}'_6} = \vec{\mu}_{C-C} + \vec{\mu}_{C=O} + \vec{\mu}_{C-O} + \vec{\mu}_{O-H}$$

En projetant les vecteurs dans le repère $(\vec{x}'_6, \vec{y}'_6, \vec{z}'_6)$ on obtient :

$$\vec{\mu}_6^{\vec{x}'_6,\vec{y}'_6,\vec{z}'_6} = 2.914\vec{x}'_6 + 0\vec{y}'_6 + 1.384\vec{z}'_6$$

Tenseur de polarisabilité du groupement

$$\begin{cases} \alpha_{x'_6x'_6} = & \alpha_{//}^{C-C} + sin^2\beta\alpha_{\perp}^{C=O} + cos^2\beta\alpha_{//}^{C=O} + sin^2\beta\alpha_{\perp}^{C-O} \\ & +cos^2\beta\alpha_{//}^{C-O} + cos^2\delta_4\alpha_{//}^{O-H} + sin^2\delta_4\alpha_{//}^{O-H} \\ \alpha_{y'_6y'_6} = & \alpha_{\perp}^{C-C} + \alpha_{\perp}^{C=O} + \alpha_{\perp}^{C-O} + \alpha_{\perp}^{O-H} \\ \alpha_{z'_6z'_6} = & \alpha_{\perp}^{C-C} + cos^2\beta\alpha_{\perp}^{C=O} + sin^2\beta\alpha_{//}^{C=O} + cos^2\beta\alpha_{\perp}^{C-O} \\ & +sin^2\beta\alpha_{//}^{C-O} + sin^2\delta_4\alpha_{//}^{O-H} + cos^2\delta_4\alpha_{//}^{O-H} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha_{x'_6x'_6} = 4.75 \\ \alpha_{y'_6y'_6} = 2.39 \\ \alpha_{z'_6z'_6} = 4.22 \end{cases}$$

On a finalement $\alpha_{//_6} = 4.75$ Å^3 et $\alpha_{\perp_6} = 3.31$ Å^3.

Dans le repère $(\vec{x}'_6, \vec{y}'_6, \vec{z}'_6)$ CO_2H est donc décrit par :

$$\vec{\mu}_6^{\vec{x}'_6,\vec{y}'_6,\vec{z}'_6} = \begin{pmatrix} 2.914 \\ 0.000 \\ 1.384 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_6^{\vec{x}'_6,\vec{y}'_6,\vec{z}'_6} = \begin{pmatrix} 0.159 \\ 0.000 \\ -0.044 \end{pmatrix}, \quad \underline{\alpha}_6^{\vec{x}'_6,\vec{y}'_6,\vec{z}'_6} = \begin{pmatrix} 4.75 & 0 & 0 \\ 0 & 3.31 & 0 \\ 0 & 0 & 3.31 \end{pmatrix}$$

Expression de $\vec{\mu}_g$, $\vec{r}_g$ et $\underline{\alpha}_g$ dans le repère moléculaire

Pour exprimer les vecteurs $\vec{\mu}_g$ et $\vec{r}_g$, et le tenseur $\underline{\alpha}_g$ dans le repère moléculaire $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ nous avons, d'après les angles d'Euler (*cf.* Fig. 7.7), défini la matrice de passage $\underline{M}$ comme :

$$\underline{M} = \begin{pmatrix} cos\varphi cos\vartheta cos\chi - sin\varphi sin\chi & sin\varphi cos\vartheta cos\chi + cos\varphi sin\chi & -sin\vartheta cos\chi \\ -cos\varphi cos\vartheta sin\chi - sin\varphi cos\chi & -sin\varphi cos\vartheta sin\chi + cos\varphi cos\chi & sin\vartheta sin\chi \\ cos\varphi sin\vartheta & sin\varphi sin\vartheta & cos\vartheta \end{pmatrix}$$

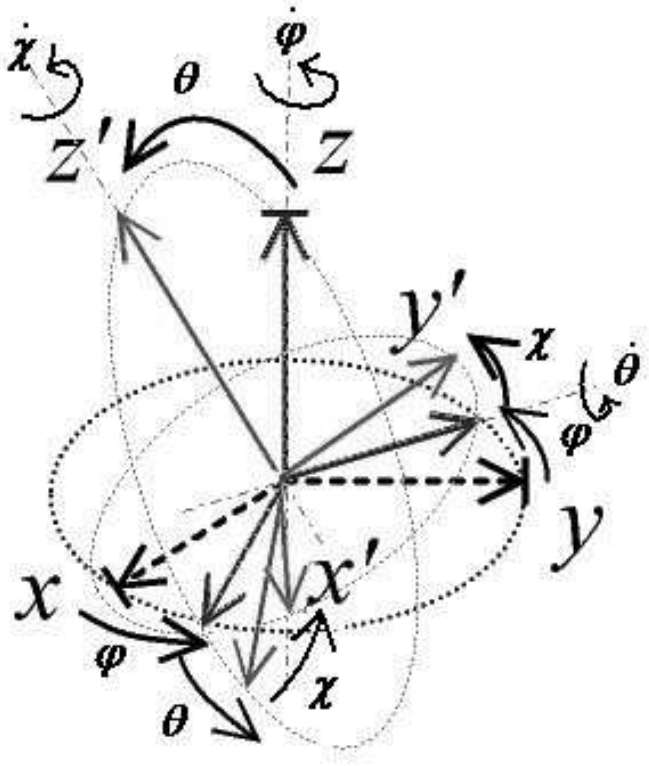


Figure 7.7 – Passage du repère (x, y, z) au repère (x', y', z') par les angles d'Euler φ, ϑ et χ.

Finalement le calcul de $\vec{\mu}_g$, $\vec{r}_g$ et $\underline{\alpha}_g$ dans le repère moléculaire se fait de la manière suivante : $\vec{\mu}_g = \underline{M}\, \vec{\mu}_g^{\vec{x}'_g,\vec{y}'_g,\vec{z}'_g}$

$\vec{r}_g = \underline{M}\, \vec{r}_g^{\vec{x}'_g,\vec{y}'_g,\vec{z}'_g}$

$\underline{\alpha}_g = \underline{M}^{-1}\, \underline{\alpha}_g^{\vec{x}'_g,\vec{y}'_g,\vec{z}'_g}\, \underline{M}$

7.2 Méthode d'optimisation : le gradient conjugué

L'optimisation de l'énergie d'interaction entre la molécule et le capteur a été réalisée en utilisant une méthode de gradients conjugués. La méthode des gradients conjugués consiste à minimiser les trois degrés de liberté de translation et les trois degrés de liberté d'orientation de la molécule, supposée par ailleurs rigide, en recherchant la direction où l'énergie décroît le plus rapidement, autour d'un point donné. C'est une méthode numérique permettant de résoudre un système d'équations linéaires dont la matrice A est définie, symétrique et positive. C'est une méthode itérative qui converge en, au plus, n itérations, où n est la dimension du système. Cependant, une initialisation astucieuse permet d'aboutir au minimum de la fonction en beaucoup moins d'itérations.

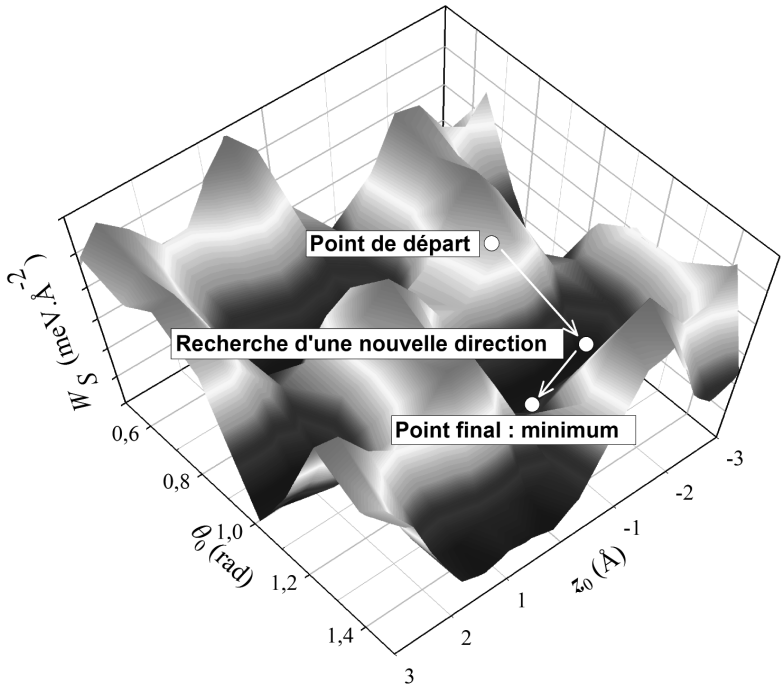


Figure 7.8 – Illustration du gradient conjugué

Comme le montre la figure 7.8, la méthode des gradients conjugués consiste à choisir les directions de descente de telle manière que tous les gradients soient orthogonaux entre eux. Cette méthode permet de trouver des minima locaux. Afin d'explorer l'ensemble des

minima de la fonction, la molécule adsorbée a été déplacée, selon une section droite, autour du nanotube de carbone (angle θ_0) et le long de son axe (translation z_0), afin de balayer toute la surface du nanotube de carbone (figure 7.9). Un pas de minimisation de 10^{-2} Å et 10^{-2} radian a été choisi pour ces variables z_0 et θ_0 permettant d'obtenir une surface de potentielle complète. Ce pas de 10^{-2}, obtenu après différents tests, correspond à un pas de minimisation idéal, permettant de concilier la précision de détection des minima et le temps de calcul (un minimum de temps 2h30 est nécessaire pour explorer la surface d'énergie potentielle correspondant à un nanotube de carbone de 5.3 Å de rayon et de 26 Å de longueur).

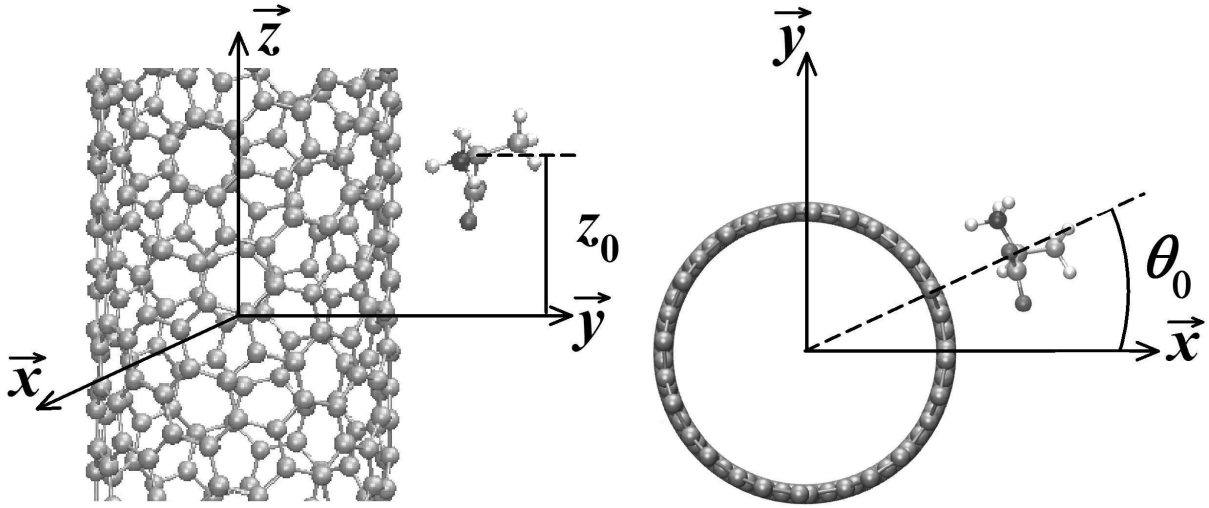


Figure 7.9 – Définition de z_0 et θ_0. z_0 désigne la distance entre le plan $(\vec{x}, \vec{y}, 0)$ et le carbone C_α de la molécule adsorbée. θ_0 désigne l'angle (en radian) entre l'axe $\vec{x}$ et la droite qui relie le point de coordonnées (x,y,z_0) et le carbone C_α, selon une section droite du nanotube.

7.3 Coefficients du dipôle effectif et des tenseurs effectifs de polarisabilité

Dans les équations 3.6 et 3.7 $G^{ab}_{ll'}$ est le propagateur de Green qui relie les atomes l et l'. Ce propagateur a pour définition :

$$\sum_{a,l'} G^{ab}_{ll'} M^{bc}_{l'l''} = \delta_{l,l''}\delta_{c,a} \tag{7.1}$$

avec

$$M^{bc}_{l'l''} = \delta_{l',l''}\delta_{b,c} - \alpha^{bd}_{l'}\left(T^{dc}_{l'l''} + \sum_{l'''=j''',g'''} T^{de}_{l'l'''}\alpha^{ef}_{l'''}T^{fc}_{l'''l''}\right) - \frac{1}{2}\left(\beta^{bde}_{l'} + \beta^{bed}_{l'}\right)T^{ec}_{l'l''}\mu^{f}_{l''0} \tag{7.2}$$

Les différentes contributions dans les expressions du dipôle et du tenseur de polarisabilité, calculées au deuxième ordre du tenseur d'action $\underline{T}$, s'écrivent :

$$\begin{aligned} A^{b}_{l'} = \mu^{b}_{l'0} + \alpha^{bc}_{l'}\left(\sum_{l''=j'',g''} T^{cd}_{l'l''}\mu^{d}_{l''0} + \sum_{(l'',l''')=(j'',j'''),(g'',g'''),(j'',g'''),(g'',j''')} T^{cd}_{l'l''}\alpha^{de}_{l''}T^{ef}_{l'''l'''}\mu^{f}_{l'''0}\right) \\ - \frac{1}{2}\beta^{bcd}_{l'}\sum_{l'',j'',g''}\sum_{l'''=j''',g'''} T^{ce}_{l'l''}\mu^{e}_{l''0}T^{df}_{l'l'''}\mu^{f}_{l'''0} \end{aligned} \tag{7.3}$$

$$\begin{aligned} B^{bc}_{l'} = \mu^{b}_{l'0} + \alpha^{bc}_{l'}\left(\sum_{l''=j'',g''} T^{cd}_{l'l''}\mu^{d}_{l''0} + \sum_{(l'',l''')=(j'',j'''),(g'',g'''),(j'',g'''),(g'',j''')} T^{cd}_{l'l''}\alpha^{de}_{l''}T^{ef}_{l'''l'''}\mu^{f}_{l'''0}\right) \\ - \frac{1}{2}\beta^{bcd}_{l'}\sum_{l'',j'',g''}\sum_{l'''=j''',g'''} T^{ce}_{l'l''}\mu^{e}_{l''0}T^{df}_{l'l'''}\mu^{f}_{l'''0} \end{aligned} \tag{7.4}$$

$$\begin{aligned} C^{bcd}_{l',l''} = \frac{1}{2}\alpha^{be}_{l'}\sum_{l'''=j''',g'''} T^{ef}_{l'l'''}\left(\beta^{fcg}_{l'''} + \beta^{fgc}_{l'''}\right)T^{gd}_{l'''l''} \\ + \frac{1}{2}\left(\beta^{bce}_{l'} + \beta^{bec}_{l'}\right)\left[T^{ed}_{l'l''}\left(1 + \sum_{l'''=j''',g'''} T^{cf}_{l'l'''}\alpha^{fc}_{l'''}\right) + \sum_{l'''=j''',g'''} T^{ef}_{l'l'''}\alpha^{fg}_{l'''}T^{gd}_{l'''l''}\right] \\ + \frac{1}{2}\left(\gamma^{bcde} + \gamma^{becd}_{l'} + \gamma^{bced}_{l'} + \gamma^{bdec}_{l'} + \gamma^{bedc}_{l'} + \gamma^{bdce}_{l'}\right)\sum_{l'''=j''',g'''} T^{df}_{l'l'''}\mu^{f}_{l'''0}T^{ed}_{l'l''} \end{aligned} \tag{7.5}$$

$$D^{bde}_{l'l''l'''} = \frac{1}{2}\beta^{bfg}_{l'} T^{fd}_{l'l''} T^{ge}_{l'l'''} \tag{7.6}$$

$$E^{bcde}_{l'l''l'''} = \frac{1}{12}\left(\gamma^{bcfg}_{l'} + \gamma^{bgcf}_{l'} + \gamma^{bfgc}_{l'} + \gamma^{bcgf}_{l'} + \gamma^{bfcg}_{l'} + \gamma^{bgfc}_{l'}\right) T^{gd}_{l'l''} T^{fe}_{l'l'''} \tag{7.7}$$

Chapitre 8

Bibliographie

Bibliographie

[1] P. Launois, H. Benisty, A. Berthoz, R. Corriu, C. Dupas, A. Fert, P. Grangier, C. Henry, C. Joachim, C. Joblin, P. Kapsa, I. Ledoux-Rak, J. Y. Marzin, J. P. Nozières, B. Pannetier, A. Pérez, D. Stievenard, C. Vieu, J. Yvon et J. Zyss : *Rapport de conjoncture 2004 - Tome 2 : les ateliers*. CNRS ÉDITIONS, 2004.

[2] J. L. Pautrat : Nanosciences : Evolution or revolution ? *Comptes Rendus Physique*, 12(7):605 – 613, 2011.

[3] N.N. Voevodin, J.W. Kurdziel et R. Mantz : Corrosion protection for aerospace aluminum alloys by modified self-assembled nanophase particle (MSNAP) sol-gel. *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4):1080 – 1084, 2006.

[4] B. Liu, R. E. Hayes, M. D. Checkel, M. Zheng et E. Mirosh : Reversing flow catalytic converter for a natural gas/diesel dual fuel engine. *Chemical Engineering Science*, 56(8):2641 – 2658, 2001.

[5] C. Sanchez, G. J. De A.A Soler-Illia, F. Ribot et D. Grosso : Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic inorganic interfaces. *Comptes Rendus Chimie*, 6(8-10):1131 – 1151, 2003.

[6] Y. Li et C.-H. Hwang : *Nanoscale Transistors*. Academic Press, Amsterdam, 2011.

[7] C. Klumpp, K. Kostarelos, M.o Prato et A. Bianco : Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1758(3):404 – 412, 2006.

[8] M. Misra, S. Vivekanandhan, A.K. Mohanty et J. Denault : Nanotechnologies for agricultural bioproducts. *In Comprehensive Biotechnology*, 111 – 119. Academic Press, 2011.

[9] P. Murphy, D. Munshi, P.A. Kurian, A. Lakhtakia et R.V. Bartlett : Nanotechnology, society, and environment. *In Comprehensive Nanoscience and Technology*, 443 – 476. Academic Press, 2011.

[10] A. Sukhanova, L. Venteo, J. H. M. Cohen, M. Pluot et I. Nabiev : Nanobiocapteurs pour la recherche et les diagnostics des maladies inflammatoires et du cancer. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 64(2):125 – 134, 2006.

[11] M. A. Zarbin, C. Montemagno, J. F. Leary et R. Ritch : Nanotechnology in ophthalmology. *Canadian Journal of Ophthalmology*, 45(5):457 – 476, 2010.

[12] T. Lehto, K. Ezzat et Ü. Langel : *Peptide Nanoparticles for Oligonucleotide Delivery*, volume 104 de *Progress in Molecular Biology and Translational Science*. Academic Press, 2011.

[13] A. Cibiel, C. Pestourie et F. Ducongé : In vivo uses of aptamers selected against cell surface biomarkers for therapy and molecular imaging. *Biochimie*, 94(7):1595 – 1606, 2012.

[14] C. Corot, J. M. Idée, J. S. Raynaud, J. F. Salazar et S. Catoen : Applications de l'imagerie pour l'étude de la biodistribution et du métabolisme de nouvelles molécules. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 70(1):26 – 34, 2012.

[15] C. Zhou, L. Gan, Y. Zhang, F. Zhang, G. Wang, L. Jin et R. Geng : Review on supermolecules as chemical drugs. *Science in China and Series B : Chemistry*, 52(4):415–458, 2009.

[16] D. A. LaVan, T. McGuire et R. Langer : Small-scale systems for in vivo drug delivery. *Nat Biotech*, 21(10):1184–1191, 2003.

[17] A. Bianco, K. Kostarelos et M. Prato : Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Current Opinion in Chemical Biology*, 9(6):674 – 679, 2005.

[18] P. Kohli et C. R. Martin : Smart nanotubes for biotechnology. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 6(1):35–47, 2005.

[19] C. L. Lay, J. Liu et Y. Liu : Functionalized carbon nanotubes for anticancer drug delivery. *Expert Rev Med Dev*, 8(5):561–566, 2011.

[20] E. Yashima, K. Maeda et T. Nishimura : Detection and amplification of chirality by helical polymers. *Chemistry - A European Journal*, 10(1):42–51, 2004.

[21] L. Pasteur : Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique et sur la cause de la polarisation rotatoire. *Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 26:535 – 539, 1848.

[22] J. J. Lefrèvre et P. Berche : Les bébés du thalidomide. *La Presse Médicale*, 40(3):301 – 308, 2011.

[23] T.J. Ward et B.A. Baker : Chiral separations. *Analytical Chemistry*, 80(12):4363–4372, 2008.

[24] M. Trojanowicz et M. Kaniewska : Electrochemical chiral sensors and biosensors. *Electroanalysis*, 21(3-5):229–238, 2009.

[25] M. H. Hyun, S. C. Han, C. W. Lee et Y. K. Lee : Preparation and application of a new ligand exchange chiral stationary phase for the liquid chromatographic resolution of α-amino acid enantiomers. *Journal of Chromatography A*, 950(1-2):55 – 63, 2002.

[26] I. Ilisz, J. Sápi, D. Tourwé, D. W. Armstrong et A. Péter : LC enantioseparation of tryptophan analogs on α-cyclodextrin stationary phase. *Chromatographia*, 63(SUPPL. 13):S23–S27, 2006.

[27] S. Sun, Y. Jia, N. Zeng et F. Li : Chiral ligand-exchange chromatography for separation of three stereoisomers of octahydroindole-2-carboxylic acid. *Chromatographia*, 63(7-8):331–335, 2006.

[28] I. Paci, I. Szleifer et M. A. Ratner : Chiral separation : Mechanism modeling in two-dimensional systems. *Journal of the American Chemical Society*, 129(12):3545–3555, 2007.

[29] R. Cirilli, R. Ferretti, F. La Torre, D. Secci, A. Bolasco, S. Carradori et M. Pierini : High-performance liquid chromatographic separation of enantiomers and diastereomers of 2-methylcyclohexanone thiosemicarbazone, and determination of absolute configuration and configurational stability. *Journal of Chromatography A*, 1172(2):160 – 169, 2007.

[30] C. Grewe, S. Menge et C. Griehl : Enantioselective separation of all-e-astaxanthin and its determination in microbial sources. *Journal of Chromatography A*, 1166(1-2):97 – 100, 2007.

[31] A. Sztojkov-Ivanov, D. Tóth, I. Szatmári, F. Fülöp et A. Péter : High-performance liquid chromatographic enantioseparation of 1-(aminoalkyl)-2-naphthol analogs on polysaccharide-based chiral stationary phases. *Chirality*, 19(5):374–379, 2007.

[32] W. Gao, Z. Zhang, Z. Li et G. Liang : Chiral separation of two pairs of enantiomers of tadalafil by high-performance liquid chromatography. *Journal of chromatographic science*, 45(8):540–543, 2007.

[33] V.P. Rane et D.B. Shinde : A validated chiral LC method for the enantiomeric separation of repaglinide on amylose based stationary phase. *Chromatographia*, 66(7-8):583–587, 2007.

[34] J. Yang, X. Lu, Y. Bi, F. Qin et F. Li : Chiral separation of duloxetine and its R-enantiomer by LC. *Chromatographia*, 66(5-6):389–393, 2007.

[35] S. H. Huang, Z. W. Bai, C. Q. Yin, S. R. Li et Z. Q. Pan : Synthesis of polymer-type chiral stationary phases and their enantioseparation evaluation by high-performance liquid chromatography. *Chirality*, 19(2):129–140, 2007.

[36] H. J. Choi, Y. J. Park et M. H. Hyun : Liquid chromatographic resolution of secondary amino alcohols on a chiral stationary phase based on (+)-(18-crown-6)-2,3,11,12-tetracarboxylic acid : Dependence of temperature effect on analyte structure. *Journal of Chromatography A*, 1164(1-2):235 – 239, 2007.

[37] J. Šebestík et P. Bouř : Molecular dynamics simulation of chiral chromatography. *Chemical Physics Letters*, 451(4-6):233 – 236, 2008.

[38] M. C. Vescina, A. M. Fermier et Y. Guo : Comparing cyclodextrin derivatives as chiral selectors for enantiomeric separation in capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 973(1-2):187 – 196, 2002.

[39] B. Kafková, Z. Bosáková, E. Tesa'vrová, P. Coufal, A. Messina et M. Sinibaldi : Vancomycin as chiral selector for enantioselective separation of selected profen nonsteroidal anti-inflammatory drugs in capillary liquid chromatography. *Chirality*, 18(7):531–538, 2006.

[40] P. Sázelová, V. Kašička, D. Koval, Z. Prusík, S. Fanali et Z. Aturki : Control of EOF in CE by different ways of application of radial electric field. *Electrophoresis*, 28(5):756–766, 2007.

[41] W. S. Liao, C. H. Lin, C. Y. Chen, C. M. Kuo, Y. C. Liu, J. C. Wu et C. E. Lin : Enantioseparation of phenothiazines in CD-modified CZE using single isomer sulfated CD as a chiral selector. *Electrophoresis*, 28(21):3922–3929, 2007.

[42] V. Cucinotta, A. Giuffrida, G. Maccarrone, M. Messina, A. Puglisi et G. G. Vecchio : Synthesis and NMR characterization of beta-alanine-bridged hemispherodextrin, a very efficient chiral selector in EKC. *Electrophoresis*, 28(15): 2580–2588, 2007.

[43] K. A. Kahle et J. P. Foley : Influence of microemulsion chirality on chromatographic figures of merit in ekc : Results with novel three-chiral-component microemulsions and comparison with one- and two-chiral-component microemulsions. *Electrophoresis*, 28(17):3024–3040, 2007.

[44] H. Hödl, A. Krainer, K. Holzmüller, J. Koidl, M. G. Schmid et G. Gübitz : Chiral separation of sympathomimetics and β-blockers by ligand-exchange CE using Cu(II) complexes of L-tartaric acid and L-threonine as chiral selectors. *Electrophoresis*, 28(15):2675–2682, 2007.

[45] M. Martínez-Gómez, R. M. Villanueva-Camanas, S. Sagrado et M. J. Medina-Hernández : Evaluation of enantioselective binding of antihistamines to human serum albumin by ACE. *Electrophoresis*, 28(15):2635–2643, 2007.

[46] S. Fanali, C. Desiderio et Z. Aturki : Enantiomeric resolution study by capillary electrophoresis : Selection of the appropriate chiral selector. *Journal of Chromatography A*, 772(1-2):185 – 194, 1997.

[47] P. He, Y. Xu et Y. Fang : Applications of carbon nanotubes in electrochemical DNA biosensors. *Microchimica Acta*, 152:175–186, 2006.

[48] B. He, T. J. Morrow et C. D. Keating : Nanowire sensors for multiplexed detection of biomolecules. *Current Opinion in Chemical Biology*, 12(5):522–528, 2008.

[49] E.H. Yang, S. Strauf, F. Fisher et D.S. Choi : Carbon-based nanodevices for sensors and actuators and electronics. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 7318(1):731813–731815, 2009.

[50] Y. Zheng, T. King, D. Stewart et S. Getty : Fabrication of a nanoscale electric field sensor. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 7318(1):731815, 2009.

[51] A. J. Saleh Ahammad, J. J. Lee et M. A. Rahman : Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. *Sensors*, 9(4):2289–2319, 2009.

[52] W.C. Su, W.G. Zhang, S. Zhang, J. Fan, X. Yin, M.L. Luo et S.C. Ng : A novel strategy for rapid real-time chiral discrimination of enantiomers using serum albumin functionalized qcm biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 25(2):488–492, 2009.

[53] S. Maghsoodi, Z. Gholami, H. Chourchian, Y. Mortazavi et A.A. Khodadadi : A novel biosensor using entangled carbon nanotubes layer grown on an alumina substrate by CCVD of methane on FeOx-MgO. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 141(2):526–531, 2009.

[54] K. Kalcher, I. Svancara, M. Buzuk, K. Vytras et A. Walcarius : Electrochemical sensors and biosensors based on heterogeneous carbon materials. *Monatshefte fur Chemie*, 140(8):861–889, 2009.

[55] F. Berti, L. Lozzi, I. Palchetti, S. Santucci et G. Marrazza : Aligned carbon nanotube thin films for DNA electrochemical sensing. *Electrochimica Acta*, 54(22):5035–5041, 2009.

[56] R. Chowdhury, S. Adhikari et J. Mitchell : Vibrating carbon nanotube based bio-sensors. *Physica E : Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42(2):104 – 109, 2009.

[57] C. Hu et S. Hu : Carbon nanotube-based electrochemical sensors : Principles and applications in biomedical systems. *Journal of Sensors*, 2009:1–40, 2009.

[58] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang et C. M. Lieber : Electrical detection of single viruses. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(39):14017–14022, 2004.

[59] F. Patolsky et C. M. Lieber : Nanowire nanosensors. *Materials Today*, 8(4):20 – 28, 2005.

[60] J. Zhang, M.T. Albelda, Y. Liu et J.W. Canary : Chiral nanotechnology. *Chirality*, 17(7):404–420, 2005.

[61] G. Zheng, F. Patolsky et C. M. Lieber : Nanowire biosensors : a tool for medicine and life science. *Nanomedicine : Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2(4):277, 2006.

[62] M. Wcisło, D. Compagnone et M. Trojanowiczi : Enantioselective screen-printed amperometric biosensor for the determination of d-amino acids. *Bioelectrochemistry*, 71(1):91–98, 2007.

[63] V.I. Kopp, V.M. Churikov, G. Zhang, J. Singer, C.W. Draper, N. Chao, D. Neugroschl et A.Z. Genack : Single- and double-helix chiral fiber sensors. *Journal of the Optical Society of America B*, 24(10):A48–A52, 2007.

[64] V.I. Kopp, V.M. Churikov, G. Zhang, J. Singer, C.W. Draper, N. Chao, D. Neugroschl et A.Z. Genack : Chiral fiber gratings : Perspectives and challenges for sensing applications. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 6619(1):66190B–66190B, 2007.

[65] K. Brudzewski, J. Ulaczyk, S. Osowski et T. Markiewicz : Chiral behavior of TGS gas sensors : Discrimination of the enantiomers by the electronic nose. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 122(2):493–502, 2007.

[66] G.A. Hembury, V.V. Borovkov et Y. Inoue : Chirality-sensing supramolecular systems. *Chemical Reviews*, 108(1):1–73, 2008.

[67] T. Zhang, S. Mubeen, N.V. Myung et M.A. Deshusses : Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors. *Nanotechnology*, 19(33):332001 :1–14, 2008.

[68] X. He, X. Cui, M. Li, L. Lin, X. Liu et X. Feng : Highly enantioselective fluorescent sensor for chiral recognition of amino acid derivatives. *Tetrahedron Letters*, 50(42):5853–5856, 2009.

[69] C. Hu, X. Huang, Z. Chen et Y. He : Enantioselective fluorescent sensor based on calix[4]arene and S-binol for the recognition of N-Boc-glutamate. *Chinese Journal of Chemistry*, 27(1):157–162, 2009.

[70] E. Bustos, A. Godínez Luis, G. Rangel-Reyes et E. Juaristi : Chiral recognition of alanine across modified carbon electrodes with 3,4-dihydroxyphenylalanine. *Electrochimica Acta*, 54(26):6445–6450, 2009.

[71] T.D. Power, A.I. Skoulidas et D.S. Sholl : Can chiral single walled carbon nanotubes be used as enantiospecific adsorbents ? *Journal of the American Chemical Society*, 124(9):1858–1859, 2002.

[72] S. Iijima : Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, 1991.

[73] S. Iijima : Carbon nanotubes : Past and present and and future. *Physica B : Condensed Matter*, 323(1-4):332001 :1–5, 2002.

[74] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov et W. A. De Heer : Carbon nanotubes - the route toward applications. *Science*, 297(5582):787–792, 2002.

[75] A. Loiseau, P. Launois-Bernede, P. Petit, S. Roche et J. P. Salvetat : *Understanding Carbon Nanotubes : From Basics to Applications*. Springer, 2007.

[76] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus : Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18):2204–2206, 1992.

[77] M. S. Strano : Carbon nanotubes : Sorting out left from right. *Nature Nanotechnology*, 2(6):340 – 341, 2007.

[78] X. Peng, N. Komatsu, S. Bhattacharya, T. Shimawaki, S. Aonuma, T. Kimura et A. Osuka : Optically active single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 2(6):361–365, 2007.

[79] X. Peng, N. Komatsu, T. Kimura et A. Osuka : Improved optical enrichment of swnts through extraction with chiral nanotweezers of 2,6-pyridylene-bridged diporphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, 129(51):15947–15953, 2007.

[80] X. Peng, N. Komatsu, T. Kimura et A. Osuka : Simultaneous enrichments of optical purity and (n,m) abundance of swnts through extraction with 3,6-carbazolylene-bridged chiral diporphyrin nanotweezers. *ACS Nano*, 2(10):2045–2050, 2008.

[81] X. Peng, F. Wang, T. Kimura, N. Komatsu et A. Osuka : Optical resolution and diameter-based enrichment of single-walled carbon nanotubes through simultaneous recognition of their helicity and diameter with chiral monoporphyrin. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(21):9108–9113, 2009.

[82] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker et A. M. Rao : Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia. *Applied Physics Letters*, 80(24):4632–4634, 2002.

[83] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao et A. Pham : Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. *Applied Physics Letters*, 83(11):2280–2282, 2003.

[84] R. Langlet, M. Arab, F. Picaud, M. Devel et C. Girardet : Influence of molecular adsorption on the dielectric properties of a single wall nanotube : A model sensor. *The Journal of Chemical Physics*, 121(19):9655–9665, 2004.

[85] F. Picaud, R. Langlet, M. Arab, M. Devel, C. Girardet, S. Natarajan, S. Chopra et A. M. Rao : Gas-induced variation in the dielectric properties of carbon nanotube bundles for selective sensing. *Journal of Applied Physics*, 97(11): 114316 :1–5, 2005.

[86] H. Gao, Y. Kong, D. Cui et C. S. Ozkan : Spontaneous insertion of DNA oligonucleotides into carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3(4):471–473, 2003.

[87] E.J. Sorin et V.S. Pande : Nanotube confinement denatures protein helices. *Journal of the American Chemical Society*, 128(19):6316–6317, 2006.

[88] Y. Xie, Y. Kong, A. K. Soh et H. Gao : Electric field-induced translocation of single-stranded DNA through a polarized carbon nanotube membrane. *The Journal of Chemical Physics*, 127(22):225101 :1–7, 2007.

[89] H. X. Zhou : Helix formation inside a nanotube : Possible influence of backbone-water hydrogen bonding by the confining surface through modulation of water activity. *Journal of Chemical Physics*, 127(24):245101 :1–4, 2007.

[90] L. Zhao, T. Nakayama, H. Tomimoto, Y. Shingaya et Q. Huang : Functionalization of carbon nanotubes with a pH-responsive molecule to produce a pH sensor. *Nanotechnology*, 20(32):325501 :1–6, 2009.

[91] J. B. Biot : Mémoire sur les rotations que certaines substances impriment aux axes de polarisation des rayons lumineux. *Mémoires de l'Académie des sciences de l'Institut de France*, 2:41 – 135, 1818.

[92] J. H. van't Hoff : Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordige in de scheikunde gebruikte structuurformules in de ruimte, benevens een daarmee samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen (proposal for the extension of current chemical structural formulas into space, together with related observation on the connection between optically active power and the chemical constitution of organic compounds). *Archives Neerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles*, 9:445 – 454, 1874.

[93] J. A. Le Bel : Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions. *Bulletin de la société chimique de Paris*, 22:337 – 347, 1874.

[94] L.C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando et S. Iijima : The smallest carbon nanotube. *Nature*, 408(6808):50, 2000.

[95] N. Wang, Z.K. Tang, G. D. Li et J. S. Chen : Single-walled 4 A carbon nanotube arrays. *Nature*, 408(6808):50–51, 2000.

[96] P. Ojeda-May, M. Terrones, H. Terrones, D. Hoffman, T. Proffen et A.K. Cheetham : Determination of chiralities of single-walled carbon nanotubes by neutron powder diffraction technique. *Diamond and Related Materials*, 16(3):473 – 476, 2007.

[97] L. Guan, K. Suenaga et S. Iijima : Smallest carbon nanotube assigned with atomic resolution accuracy. *Nano Letters*, 8(2):459–462, 2008.

[98] V.N. Popov : Carbon nanotubes : Properties and application. *Materials Science and Engineering R : Reports*, 43(3):61–102, 2004.

[99] N. Hamada, S. I. Sawada et A. Oshiyama : New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68:1579–1581, 1992.

[100] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito et A. Jorio : Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2):47–99, 2005.

[101] R. Saito, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus : *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. World Scientific Publishing Company, 1998.

[102] V. Krsticí, S. Roth, M. Burghard, K. Kern et G. L. J. A. Rikken : Magneto-chiral anisotropy in charge transport through single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 117(24):11315–11319, 2002.

[103] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano., A. P. Santos, P. Barone, S. G.Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey et D. J. Walls : Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly. *Science*, 302(5650):1545–1548, 2003.

[104] R. J. Chen, S. Bangsaruntip, K. A. Drouvalakis, N. Wong Shi Kam, M. Shim, Y. Li, W. Kim, P. J. Utz et H. Dai : Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(9):4984–4989, 2003.

[105] K. Besteman, J. O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering et C. Dekker : Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors. *Nano Letters*, 3(6): 727–730, 2003.

[106] C. Staii, A. T. Johnson, M. Chen et A. Gelperin : DNA-decorated carbon nanotubes for chemical sensing. *Nano Letters*, 5(9):1774–1778, 2005.

[107] L. Vega, J. Breton, C. Girardet et L. Galatry : Interaction potential and chiral discrimination between an alanine molecule and a quartz surface. *The Journal of Chemical Physics*, 84(9):5171–5180, 1986.

[108] J. Breton, J. Gonzalez-Platas et C. Girardet : Endohedral and exohedral adsorption in C60 : An analytical model. *The Journal of Chemical Physics*, 99(5): 4036–4040, 1993.

[109] F. Lu, L. Gu, M. J. Meziani, X. Wang, P. G. Luo, L. M. Veca, L. Cao et Y.-P. Sun : Advances in bioapplications of carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 21(2):139–152, 2009.

[110] T. Belin et F. Epron : Characterization methods of carbon nanotubes : A review. *Materials Science and Engineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology*, 119(2):105–118, 2005.

[111] L.C. Qin, T. Ichihashi et S. Iijima : On the measurement of helicity of carbon nanotubes. *Ultramicroscopy*, 67(1-4):181–189, 1997.

[112] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter et P. C. Eklund : Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 80(17):3779–3782, 1998.

[113] R. R. Meyer, S. Friedrichs, A. I. Kirkland, J. Sloan, J. L. Hutchison et M. L. H. Green : A composite method for the determination of the chirality of single walled carbon nanotubes. *Journal of Microscopy*, 212(2):152–157, 2003.

[114] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley et R. B. Weisman : Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298(5602):2361–2366, 2002.

[115] M. Kociak, K. Hirahara, K. Suenaga et S. Iijima : How accurate can the determination of chiral indices of carbon nanotubes be ? *European Physical Journal B*, 32(4):457–469, 2003.

[116] S. Xie, L. Song, L. Ci, Z. Zhou, X. Dou, W. Zhou, G. Wang et L. Sun : Controllable preparation and properties of single-/double-walled carbon nanotubes. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(7):725–735, 2005.

[117] R. Arenal, M. Kociak, A. Loiseau et D.-J. Miller : Determination of chiral indices of individual single- and double-walled boron nitride nanotubes by electron diffraction. *Applied Physics Letters*, 89(7):073104 :1–3, 2006.

[118] R. B. Capaz, C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi et S. G. Louie : Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74(12):121401 :1–4, 2006.

[119] S. Reich, L. Li et J. Robertson : Control the chirality of carbon nanotubes by epitaxial growth. *Chemical Physics Letters*, 421(4-6):469 – 472, 2006.

[120] A. Sánchez-Castillo, C. E. Román-Velázquez et C. Noguez : Optical circular dichroism of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73:045401 :1–7, 2006.

[121] G. Dukovic, M. Balaz, P. Doak, N. D. Berova, M. Zheng, R. S. Mclean et L. E. Brus : Racemic single-walled carbon nanotubes exhibit circular dichroism when wrapped with DNA. *Journal of the American Chemical Society*, 128(28):9004–9005, 2006.

[122] M. Zheng et E.D. Semke : Enrichment of single chirality carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 129(19):6084–6085, 2007.

[123] N. Komatsu : Separation of nanocarbons by molecular recognition. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 61(3-4):195–216, 2008.

[124] K. Sasaki, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, H. Farhat et J. Kong : Chirality-dependent frequency shift of radial breathing mode in metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 78:235405 :1–12, 2008.

[125] K. Malek et R.A. van Santen : Chiral separation in modified silica nanotube membranes : A molecular simulation study. *Journal of Membrane Science*, 311(1-2):192–199, 2008.

[126] Y. Sato, K. Yanagi, Y. Miyata, K. Suenaga, H. Kataura et S. Iijima : Chiral-angle distribution for separated single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 8(10):3151–3154, 2008.

[127] H. Zhu, K. Suenaga, J. Wei, K. Wang et D. Wu : A strategy to control the chirality of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Crystal Growth*, 310(24): 5473–5476, 2008.

[128] Z. Zuo, H. Liu, X. Yin, H. Zheng et Y. Li : Controllable growth of one-dimensional chiral nanostructures from an achiral molecule. *Journal of Colloid and Interface Science*, 329(2):390 – 394, 2009.

[129] E. J. Becraft, A. S. Klimenko et G. R. Dieckmann : Influence of alternating L-/D-amino acid chiralities and disulfide bond geometry on the capacity of cysteine-containing reversibe cyclic peptides to disperse carbon nanotubes. *Biopolymers*, 92(3):212–221, 2009.

[130] H. Li, B. Li, Y. Chen, X. Wu, J. Zhang, Y. Li, K. Hanabusa et Y. Yang : Transfer helix and chirality to 1,4-phenylene silica nanostructures. *Materials Chemistry and Physics*, 118(1):135 – 141, 2009.

[131] A. N. Imtani et V. K. Jindal : Structure of chiral single-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Computational Materials Science*, 46(2):297 – 302, 2009.

[132] P. Delaney et J. C. Greer : C60 as a faraday cage. *Applied Physics Letters*, 84(3):431–433, 2004.

[133] J. Y. Lee, J. W. Kang, K. R. Byun, E. S. Kang, H. J, Hwang, J. H. Lee, H. J. Lee, O. K. Kwon et Y. M. Kim : Field-effect ion-transport devices with carbon nanotube channels : Schematics and simulations. *Journal of the Korean Physical Society*, 45(2):432–437, 2004.

[134] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez et J. A. Pople : Gaussian 03. Gaussian Inc. Wallingford CT 2003.

[135] A. Buckingham, E. P. Concannon et I. D. Hands : Hyperpolarizability of interacting atoms. *Journal of Physical Chemistry*, 98(41):10455–10459, 1994.

[136] L. Jensen, P. O. Astrand, A. Osted, J. Kongsted et K. V. Mikkelsen : Polarizability of molecular clusters as calculated by a dipole interaction model. *The Journal of Chemical Physics*, 116(10):4001–4010, 2002.

[137] L. Jensen, K. O. Sylvester-Hvid, K. V. Mikkelsen et P. O. Astrand : A dipole interaction model for the molecular second hyperpolarizability. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(13):2270–2276, 2003.

[138] L. Jensen, P. O. Åstrand et K. V. Mikkelsen : Saturation of the third-order polarizability of carbon nanotubes characterized by a dipole interaction model. *Nano Letters*, 3(5):661–665, 2003.

[139] G.N. Ramachandran, A.S. Kolaskar, C. Ramakrishnan et V. Sasisekharan : The mean geometry of the peptide unit from crystal structure data. *Biochimica et Biophysica Acta*, 359(2):298 – 302, 1974.

[140] S. Bandow, G. Chen, G.U. Sumanasekera, R. Gupta, M. Yudasaka, S. Iijima et P.C. Eklund : Diameter-selective resonant raman scattering in double-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66(7):075416 :1–8, 2002.

[141] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, Ch. Kramberger, Ch. Schaman, T. Pichler, H. Kataura, Y. Achiba, J. Kürti et V. Zólyomi : Unusual high degree of unperturbed environment in the interior of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 90:225501 :1–4, 2003.

[142] T. Sugai, H. Yoshida, T. Shimada, T. Okazaki, H. Shinohara et S. Bandow : New synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge. *Nano Letters*, 3(6):769–773, 2003.

[143] Ch. Kramberger, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, V. Zólyomi et J. Kürti : Assignment of chiral vectors in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 68(23):235404 :1–4, 2003.

[144] E. Flahaut, Ch. Laurent et A. Peigney : Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation. *Carbon*, 43(2):375 – 383, 2005.

[145] P. Ramesh, T. Okazaki, R. Taniguchi, J. Kimura, T. Sugai, K. Sato, Y. Ozeki et H. Shinohara : Selective chemical vapor deposition synthesis of double-wall carbon nanotubes on mesoporous silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(3):1141–1147, 2005.

[146] A. A. Green, M. C. Duch et M. C. Hersam : Isolation of single-walled carbon nanotube enantiomers by density differentiation. *Nano Research*, 2(1):69–77, 2009.

[147] R. Saito, R. Matsuo, T. Kimura, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus : Anomalous potential barrier of double-wall carbon nanotube. *Chemical Physics Letters*, 348(3-4):187–193, 2001.

[148] J. Wei, B. Jiang, X. Zhang, H. Zhu et D. Wu : Raman study on double-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 376(5-6):753–757, 2003.

[149] R. Pfeiffer, Ch. Kramberger, F. Simon, H. Kuzmany, V.N. Popov et H. Kataura : Interaction between concentric tubes in DWCNTs. *European Physical Journal B*, 42(3):345–350, 2004.

[150] M. Xia, S. Zhang, X. Zuo, E. Zhang, S. Zhao, J. Li, L. Zhang, Y. Liu et R. Liang : Assignment of the chiralities of double-walled carbon nanotubes using two radial breathing modes. *Physical Review B*, 70(20):205428 :1–8, 2004.

[151] Z. Liu, K. Suenaga, H. Yoshida, T. Sugai, H. Shinohara et S. Iijima : Determination of optical isomers for left-handed or right-handed chiral double-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(18):187406 :1–4, 2005.

[152] K. Hirahara, M. Kociak, S. Bandow, T. Nakahira, K. Itoh, Y. Saito et S. Iijima : Chirality correlation in double-wall carbon nanotubes as studied by electron diffraction. *Physical Review B*, 73(19):195420 :1–11, 2006.

[153] C. E. Giusca, Y. Tison, V. Stolojan, E. Borowiak-Palen et S.R.P. Silva : Inner-tube chirality determination for double-walled carbon nanotubes by scanning tunneling microscopy. *Nano Letters*, 7(5):1232–1239, 2007.

[154] D. Baowan et J. M. Hill : Force distribution for double-walled carbon nanotubes and gigahertz oscillators. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik (ZAMP)*, 58(5):857–875, 2007.

[155] L. Ci, Z. Rao, Z. Zhou, D. Tang, X. Yan, Y. Liang, D. Liu, H. Yuan, W. Zhou, G. Wang, W. Liu et S. Xie : Double wall carbon nanotubes promoted by sulfur in a floating iron catalyst CVD system. *Chemical Physics Letters*, 359(1-2):63 – 67, 2002.

[156] K.Y. Xu, E.C. Aifantis et Y.H. Yan : Vibrations of double-walled carbon nanotubes with different boundary conditions between inner and outer tubes. *Journal of Applied Mechanics and Transactions ASME*, 75(2):0210131–0210139, 2008.

[157] W. B. Lu, B. Liu, J. Wu, J. Xiao, K. C. Hwang, S. Y. Fu et Y. Huang : Continuum modeling of van der waals interactions between carbon nanotube walls. *Applied Physics Letters*, 94(10):3099023 –3099025, 2009.

[158] R. Pfeiffer, T. Pichler, Y. A. Kim et H. Kuzmany : Double-wall carbon nanotubes. *Topics in Applied Physics*, 111:495–530, 2008.

[159] E. Dobardžić, J. Maultzsch, I. Milošcević, C. Thomsen et M. Damnjanović : The radial breathing mode frequency in double-walled carbon nanotubes : an analytical approximation. *Physica Status Solidi (B)*, 237(2):R7–R10, 2003.

[160] Z. Zhou et Y. Li : How different are BN nanotubes from carbon nanotubes ? *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 6(2):327–334, 2009.

[161] M. L. Cohen et A. Zettl : The physics of boron nitride nanotubes. *Physics Today*, 63(11):34–38, 2010.

[162] D.Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang et C. Zhi : Boron nitride nanotubes and nanosheets. *ACS Nano*, 4(6):2979–2993, 2010.

[163] E. S. Oh : Elastic properties of various boron-nitride structures. *Metals and Materials International*, 17(1):21–27, 2011.

[164] J. O. Joswig : Inorganic nanotubes. *Chemical Modelling*, 8:127–141, 2011.

[165] D. B. Zhang, E. Akatyeva et T. Dumitric : Helical BN and ZnO nanotubes with intrinsic twisting : An objective molecular dynamics study. *Physical Review B*, 84(11):2478–2484, 2011.

[166] L. Zhang, J. Wang, G. Zhao, Z. Zhang, F. Zhang, Y. Gu et W. Wang : Selective synthesis of boron nitride nanotubes. *Materials Science Forum*, 694:408–412, 2011.

[167] J. Wang, L. Zhang, G. Zhao, Y. Gu, Z. Zhang, F. Zhang et W. Wang : Selective synthesis of boron nitride nanotubes by self-propagation high-temperature synthesis and annealing process. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(9):2478–2484, 2011.

[168] R. J. C. Batista, A. B. De Oliveira, N. R. Pereira, R. S. Paolini et T. M. Manhabosco : Boron nitride nanotubes as templates for half-metal nanowires. *Journal of Physics Condensed Matter*, 24(16):165501 :1–6, 2012.

[169] J. Beheshtian, M. T. Baei et A. A. Peyghan : Theoretical study of CO adsorption on the surface of BN, AlN, BP and AlP nanotubes. *Surface Science*, 606(11-12):981–985, 2012.

[170] Z. Wang : Structure and electronic properties of boron nitride sheet with grain boundaries. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(3):756–762, 2012.

[171] Y. Xie, Y. P. Huo et J. M. Zhang : Magnetic properties and electronic structures of hcp Fe, Co and Ni nanowires encapsulated in a zigzag (12,0) BN nanotube. *Physica B : Condensed Matter*, 407(12):2136 – 2140, 2012.

[172] B. L. Zhu, W. L. Zhao, Q. W. Han, J. Chen, S. R. Wang, S. M. Zhang et W. P.Huang : The preparation of stable TiO2 nanotubes supported gold catalysts and their catalytic performance for CO oxidation. *Micro and Nanosystems*, 4(2): 118–122, 2012.

[173] H. Wang, H. Li, J. Wang et J. Wu : High aspect-ratio transparent highly ordered titanium dioxide nanotube arrays and their performance in dye sensitized solar cells. *Materials Letters*, 80:99–102, 2012.

[174] K. M. Kim, K. Y. Kang, S. Kim et Y. G. Lee : Electrochemical properties of TiO2 nanotube-Li4Ti5O12 composite anodes for lithium-ion batteries. *Current Applied Physics*, 12(4):1199–1206, 2012.

[175] D. V. Portan, K. Papaefthymiou, E. Arvanita, G. Jiga et G. C. Papanicolaou : A combined statistical and microscopic analysis of TiO2 nanotubes synthesized under different electrochemical anodizing conditions. *Journal of Materials Science*, 47(11):4696–4705, 2012.

[176] T. M. Fraga, K. F. Albertin et I. Pereyra : TiO2 nanotubes for application in sensors. *2012 8th International Caribbean Conference on Devices, Circuits and Systems*, ICCDCS 2012:278–280, 2012.

[177] B. G. Kim, S. M. Jeong, S. M. Choi, S. H. Hyun et H. L. Lee : Fabrication of silica nanotubes using Sb2Te3 nanowires as templates. *Materials Letters*, 79:81–84, 2012.

[178] K. Ajima, M. Yudasaka, T. Murakami, A. Maigné, K. Shiba et S. Iijima : Carbon nanohorns as anticancer drug carriers. *Molecular Pharmaceutics*, 2(6):475–480, 2005.

[179] K. Shiba, M. Yudasaka et S. Iijima : Carbon nanohorns as a novel drug carrier. *Nippon rinsho. Japanese journal of clinical medicine.*, 64(2):239–246, 2006.

[180] M. Foldvari et M. Bagonluri : Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines : I. pharmaceutical properties. *Nanomedicine : Nanotechnology and Biology and and Medicine*, 4(3):173–182, 2008.

[181] M. Foldvari et M. Bagonluri : Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines : II. drug delivery and biocompatibility issues. *Nanomedicine : Nanotechnology and Biology and and Medicine*, 4(3):183–200, 2008.

[182] J. Xu, M. Yudasaka, S. Kouraba, M. Sekido, Y. Yamamoto et S. Iijima : Single wall carbon nanohorn as a drug carrier for controlled release. *Chemical Physics Letters*, 461(4-6):189–192, 2008.

[183] R. K. Gilpin et C. S. Gilpin : Pharmaceuticals and related drugs. *Analytical Chemistry*, 81(12):4679–4694, 2009.

[184] A. Gadad, A. Soni, P. Dandagi et V. Mastiholimath : Nanotechnology in drug delivery : A review. *Indian Drugs*, 48(11):5–16, 2011.

[185] D.A. Gomez-Gualdrón, J.C. Burgos, J. Yu et P.B. Balbuena : Carbon nanotubes : Engineering biomedical applications. *Progress in Molecular Biology and Translational Science*, 104:175–245, 2011.

[186] N. Gulati et H. Gupta : Two faces of carbon nanotube : Toxicities and pharmaceutical applications. *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 29(1):65–88, 2012.

[187] M.S. Aw, J. Addai-Mensah et D. Losic : A multi-drug delivery system with sequential release using titania nanotube arrays. *Chemical Communications*, 48(27): 3348–3350, 2012.

[188] R. Chavan, U. Desai, P. Mhatre et R. Chinchole : A review : Carbon nanotubes. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 13(1):124–134, 2012.

[189] M. Kakran et L. Li : Carbon nanomaterials for drug delivery. *Key Engineering Materials*, 508:76–80, 2012.

[190] X. Wang et Z. Liu : Carbon nanotubes in biology and medicine : An overview. *Chinese Science Bulletin*, 57(2-3):167–180, 2012.

[191] F. Karchemski, D. Zucker, Y. Barenholz et O. Regev : Carbon nanotubes-liposomes conjugate as a platform for drug delivery into cells. *Journal of Controlled Release*, 160(2):339–345, 2012.

[192] M. Arruebo : Drug delivery from structured porous inorganic materials. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 4(1):16–30, 2012.

[193] M. Monajjemi et F. Mollaamin : Molecular modeling study of drug-DNA combined to single walled carbon nanotube. *Journal of Cluster Science*, 23(2):259–272, 2012.

[194] L. Meng, X. Zhang, Q. Lu, Z. Fei et P.J. Dyson : Single walled carbon nanotubes as drug delivery vehicles : Targeting doxorubicin to tumors. *Biomaterials*, 33(6): 1689–1698, 2012.

[195] J.A. García-Calzón et M.E. Díaz-García : Synthesis and analytical potential of silica nanotubes. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 35:27–38, 2012.

[196] J. Ren, S. Shen, D. Wang, Z. Xi, L. Guo, Z. Pang, Y. Qian, X. Sun et X. Jiang : The targeted delivery of anticancer drugs to brain glioma by PEGylated oxidized

multi-walled carbon nanotubes modified with angiopep-2. *Biomaterials*, 33(11): 3324–3333, 2012.

[197] L. Salem : Attractive forces between long saturated chains at short distances. *The Journal of Chemical Physics*, 37(9):2100–2113, 1962.

[198] W. J. Orville-Thomas : *The structure of small molecules*. Elsevier, Amsterdam, 1966.

[199] C. Girardet et L. Vega : Chiral discrimination for the Van der Waals attraction between a molecule and a solid. *Surface Science*, 151(2-3):447 – 458, 1985.

[200] V. M. Anisimov, G. Lamoureux, I. V. Vorobyov, N. Huang, B. Roux et A. D. MacKerell Jr. : Determination of electrostatic parameters for a polarizable force field based on the classical drude oscillator. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1(1):153–168, 2005.

RÉSUMÉ

La nécessité de différencier les molécules biologiques selon leur chiralité est d'un intérêt majeur dans l'industrie pharmaceutique. Un nanotube de carbone chiral placé dans une configuration de résonateur diélectrique gigahertz permet de détecter sélectivement et de façon réversible les énantiomères (gauche et droit) d'acides aminés adsorbés sur le résonateur, via la variation de sa fréquence. La sensibilité du capteur est optimisée quand l'angle chiral du nanotube avoisine 15°. Pour améliorer les performances de sélectivité chirale du capteur et conserver sa réversibilité à l'adsorption, une hélice peptidique insérée à l'intérieur du nanotube permet de supprimer le contact direct entre le peptide et la molécule sondée. L'hélice peptidique polaire induit sur le nanotube un champ dipolaire chiral, qui exalte les effets non linéaires de polarisation à la surface du tube et augmente la sélectivité. En fonction des propriétés électriques de l'hélice et du tube, la sélectivité chirale du capteur fonctionnalisé est augmentée de 50 à 100 % par rapport au capteur initial. La chiralité des nanotubes de carbone joue un rôle prépondérant dans la stabilisation des nanotubes double parois (DWNTs), notamment si les deux parois sont de même chiralité. Les modes de vibration du tube sont alors grandement modifiés. Par une étude d'un grand nombre de DWNTs, des lois simples connectant le rayon, l'angle chiral, la longueur des tubes ont été obtenues pour décrire la discrimination chirale en énergie et l'influence de la chiralité sur les modes de vibration Raman des DWNTs. L'extension de ce travail sera d'utiliser ces DWNTs comme détecteurs de structures chirales de plus grande dimension.

SUMMARY

Sorting biological molecules according to their chirality appears a challenge for the pharmaceutical industries. Chiral carbon nanotubes formed by rolling up graphene sheet(s) in a helical arrangement are used in a gigahertz resonator configuration to selectively and reversely detect the right and left handed enantiomers of amino acids. The chiral selectivity is probed through the modification of the resonance frequency of the nanotube, the variations depending on the polarization of the tube and the molecule. The sensitivity of the resonator is optimized when the chiral angle is around 15°. To improve the chiral recognition of molecules by the nanotube and to keep reversibility, the inclusion of peptidic helices inside a single walled nanotube (SWNT) avoids a direct interaction between the peptide and the tube. The polar nature of the helix is responsible for the occurrence of a chiral electric field, which polarizes the tube. Depending on the chiral electric properties of the helix and the nanotube, the sensitivity of the resonator is enhanced from 50 to 100 %. Chirality of carbon nanotubes plays a major influence in the structure stabilization of double-walled nanotubes (DWNTs). The role of chirality in the formation of the inner and outer walls of the DWNTs depending on the radius, chiral angle, length of the tubes has been studied. From an analysis of a large sampling of DWNTs, simple rules connecting R_T, θ and L_T have been found. The Raman vibrational modes of the DWNT provide information on the chiral arrangement of the two walls. With a larger diameter than the SWNTs, the DWNTs used in resonator configuration could be efficient probes of larger chiral species.