

**MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN MOLECULAR UTILIZANDO PAQUETES  
COMPUTACIONALES COMO INSTRUMENTO DE CÁLCULO DE DIFERENTES  
PROPIEDADES ENERGÉTICAS Y ELECTRICAS PARA LA PREDICCIÓN DEL  
COMPORTAMIENTO DE DIFERENTES CLASES DE MOLÉCULAS**

**PAOLA ANDREA ROCHA ORTEGA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**2006**

**MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN MOLECULAR UTILIZANDO PAQUETES  
COMPUTACIONALES COMO INSTRUMENTO DE CÁLCULO DE DIFERENTES  
PROPIEDADES ENERGÉTICAS Y ELECTRICAS PARA LA PREDICCIÓN DEL  
COMPORTAMIENTO DE DIFERENTES CLASES DE MOLÉCULAS**

**PAOLA ANDREA ROCHA ORTEGA**

**TRABAJO DE GRADO**

**DIRECTOR: PhD JORGE SEMINARIO**

**CODIRECTOR: PhD**

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

**2006**

## RESÚMEN

**TÍTULO:** MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN MOLECULAR UTILIZANDO PAQUETES COMPUTACIONALES COMO INSTRUMENTO DE CÁLCULO DE DIFERENTES PROPIEDADES ENERGÉTICAS Y ELÉCTRICAS PARA LA PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE DIFERENTES CLASES DE MOLÉCULAS\*

**AUTOR:** PAOLA ANDREA ROCHA ORTEGA\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Modelamiento molecular, simulación molecular, estructura electrónica, energía total, orbitales, conductividad, cargas parciales, potencial electrostático, Gaussian 03, Gaussian View.

### DESCRIPCIÓN:

El objeto de esta investigación es predecir el comportamiento a partir de las propiedades energéticas y eléctricas, utilizando los cálculos de la estructura electrónica de las moléculas. Teniendo en cuenta para esto, el modelamiento y la simulación molecular como una herramienta para investigaciones y aplicaciones a esta escala. Haciendo uso de paquetes computacionales que incluyen para sus cálculos las leyes de la mecánica cuántica. El software de calculo utilizado para este trabajo fue Gaussian 03, pudiendo visualizar los resultados usando Gaussian View , organizados en figuras que suministran la información requerida para el posterior análisis.

Este trabajo fue realizado como parte del convenio Universidad Texas A&M-UIS, a través del cual se tuvo acceso a tecnología de punta en relación a esta investigación, utilizando para esto los equipos y software disponibles en la Universidad Texas A&M. En esta investigación se calcularon diferentes propiedades como energía total, orbitales moleculares, cargas parciales y potencial electrostático molecular, con el fin de predecir la reactividad de las moléculas estudiadas, la capacidad de conducción, el efecto producido por la presencia de un grupo químico en otra molécula, la energía que aporta un átomo o molécula a una reacción; logrando así, predecir el comportamiento de un material determinado antes de producirlo en el laboratorio.

Durante este trabajo se estudiaron moléculas para la creación de circuitos quimiotrónicos, utilizados para el ensamblamiento de nanochips, nanosensores y nanotransmisores respectivamente, escogiendo para esto moléculas metálicas *oro*, moléculas semiconductoras *silice*, grupos electronegativos para polarizar  $NH_2$  y  $NO_2$ , moléculas orgánicas *benceno*, Finalmente, se realizó una aplicación en la industria de los circuitos quimiotrónicos, analizando el efecto generado por el ambiente al actuar como sustrato sobre el funcionamiento de un dispositivo electrostático de tipo orgánico *1,2 dietineno*, cuyo estudio era requerido para los trabajos que se estaban ejecutando en el grupo de investigación.

La conclusión más importante obtenida de las aplicaciones realizadas es que la conductividad del sistema aumenta con la deslocalización de los orbitales, y con la disminución de la distancia del orbital molecular al nivel de Fermi además que al adicionar grupos electronegativos que polarizaban la molécula se disminuía la capacidad conductora del material.

---

\*Tesis de grado

\*\* Facultad de ingenierías físico químicas, Escuela de ingeniería Química. Director: Jorge Seminario

## SUMMARY

**TITLE:** MOLECULAR MODELLING AND SIMULATION USING COMPUTATIONAL PACKAGE AS A CALCULATION INSTRUMENT FOR A VARIETY OF ENERGETIC AND ELECTRONICAL PROPERTIES FOR THE PREDICTION OF THE BEHAVIOR OF DIFERENT TYPES OF MOLECULES\*.

**AUTHOR:** Paola Andrea Rocha Ortega\*\*

**KEYWORDS:** Molecular modulating, Molecular simulation, Electronic structure, Total energy, orbital, conductivity, partial charges, electrostatic potential, Gaussian O3, Gaussian View.

The goal of this investigation is the prediction of the molecular behavior from the energetic and electronical structure at molecular level. Doing so, the molecular modeling and simulation are taking into account as a powerful tool for research and application at nano-scale. Computational packages, which apply the quantum mechanics approach to solve the calculations, as Gaussian 03 and Gaussview do, were widely used. The former, was used for computation and the latter for visualization and analysis of the information by means of a graphic interface.

This work was carried out in the context of an agreement Texas A&M-UIS, by means of which the access to the highest technology in computation was obtained. In this research, the properties related to electrical conduction and reactivity as total energy, molecular orbital, partial charges, and electrostatic potential, are calculated as well as the effect of the presence of a variety of chemical groups, with the goal of predicting the properties of a material before it is taken to the laboratory.

During this work, the goal was the study of molecules involved in the construction of chemi-electronic circuits used in the ensemble of nanochips, nanosensoras and nanotransmitters. Molecules of metallic elements such as gold, or electronegatives groups such as NH<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> or semiconductor ones as silica were used to get this goal. Finally, an application in the circuits industry was carried out by analyzing the effect suffered by the environment, when it acts as substrate on the performance of a electrostatic device involving organic molecules such as 1,2 diethineethene, whose study was in the duties of our research group.

The most important conclusion was that the addition of electronegative groups resulted in the decrease of the conductor ability of the studied materials.

---

\* Project Grade.

\*\* Faculty of Physic and chemistry Engineering, Chemical Engineering. Advisor: Jorge Seminario.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCION</b>	<b>7</b>
<b>1. CONCEPTOS BÁSICOS</b>	<b>9</b>
1.1 MODELAMIENTO MOLECULAR	9
1.2 SIMULACIÓN MOLECULAR	9
1.3 CÁLCULOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	10
1.3.1 Densidad Electrónica	11
1.4 Métodos de simulación molecular	11
1.4.1 Métodos Quánticos	12
1.4.2 Métodos Híbridos	16
1.5 Paquete computacional Gaussian	16
<b>2. METODOLOGÍA</b>	<b>18</b>
2.1 SELECCIÓN DE LA MOLÉCULA	19
2.2 MODELAMIENTO DE LA MOLÉCULA	20
2.3 CREACIÓN DEL ARCHIVO DE ENTRADA DE LA MOLÉCULA	20
2.4 SIMULACIÓN	23
2.5 ARCHIVO DE SALIDA	23
2.6 CAMBIO DE FORMATO DEL ARCHIVO DE CHECKPOINTFILE A FORMCHECKFILE	24
<b>3. PROPIEDADES CALCULADAS</b>	<b>25</b>
3.1 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL	25
3.2 DETERMINACIÓN DE ORBITALES MOLECULARES	27
3.3 DETERMINACIÓN DE CARGAS PARCIALES	28
3.4 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO MOLECULAR (MEP)	30

<b>4. ANALISIS DE RESULTADOS</b>	<b>32</b>
4.1 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL	32
4.2 DETERMINACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES	36
4.2.1 Determinación de la conductividad de los materiales	39
4.2.2 Reproductividad de orbitales	41
4.3 Determinación de cargas parciales	42
4.4 Determinación del potencial electroestático	45
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>50</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>52</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>56</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Diagrama de bloques de las etapas metodológicas	18
<b>Figura 2.</b> Estados electrónicos de los átomos A y B	28
<b>Figura 3.</b> Moléculas polares de $\text{NH}_2\text{NO}_2$ con diferentes geometrías	33
<b>Figura 4.</b> Energía total de clusters de oro	34
<b>Figura 5.</b> Representación en los ejes de coordenadas de las diferentes energías totales para cada cluster	35
<b>Figura 6.</b> Delta de energía de los cluster de oro	36
<b>Figura 7.</b> Representación grafica de la molécula de nitrógeno diatómica indicando el método utilizado y basis set	37
<b>Figura 8:</b> Ubicación de los electrones de la molécula de nitrógeno en cada uno de los niveles energéticos	37
<b>Figura 9.</b> Orbitales moleculares HOMO Y LUMO con sus respectivos valores energéticos por nivel y distribución electrónica de la molécula de nitrógeno	38
<b>Figura 10.</b> Orbitales de la molécula de Nitrógeno	38
<b>Figura 11.</b> Molécula escogida para la determinación de las bandas de conducción	39
<b>Figura 12.</b> Cálculo de los orbitales moleculares y su respectiva representación.	40
<b>Figura 13.</b> Representación grafica de los orbitales moleculares HOMO para la moléculas de $\text{NO}_2$ y $\text{NH}_2$ y $\text{NH}_2\text{NO}_2$	42
<b>Figura 14.</b> Cargas parciales de las moléculas utilizadas en esta investigación	43
<b>Figura 15.</b> Representación grafica de las cargas parciales de la cadena de sílice con oro en los extremo y grupos amino	44

<b>Figura 16.</b> Representación grafica de los MEP	45
<b>Figura 17.</b> Potencial electrostático para el sistema de sílice-oro, agregando al mismo, moléculas de NH <sub>2</sub> de 1 hasta 4	46
<b>Figura 18.</b> Dispositivo electrostático de tipo orgánico	47
<b>Figura 19.</b> Representación del dispositivo electrostático en presencia del ambiente en 2D y 3D y su correspondiente MEP	48
<b>Figura 20.</b> Dispositivo molecular en contacto con el ambiente en diferentes posiciones	49
<b>Figura A.3.1.</b> Anatomía de los campos de fuerza de mecánica molecular	62
<b>Figura A.3.2.</b> Representación grafica de cada uno de los métodos empleados para simulación molecular	66
<b>Figura A.8.1</b> Representación grafica de las bandas que se tienen según el tipo de material	88
<b>Figura A.8.2</b> Diferentes bandas que se pueden encontrar en un material	88

## INTRODUCCIÓN

Ante el avance tecnológico que se vive en el siglo XXI se requiere el desarrollo de nuevos materiales y el uso óptimo de los ya conocidos en los diferentes campos de investigación. Los materiales están conformados de infinidad de átomos cuyas características dependen de cómo se arreglen dichos átomos y estos están sujetos a las leyes de la física y a las teorías de la química.

El modelamiento y la simulación molecular son una herramienta para predecir propiedades, características y comportamientos de las diferentes moléculas. Esta investigación fue realizada con el objeto de emplear la simulación molecular para la predicción del comportamiento experimental de varios tipos de moléculas, en particular aquellas relacionadas con el desarrollo de nuevos materiales, el mejoramiento de materiales ya conocidos. Y de esta manera asegurar un buen uso de estos.

El uso del modelamiento y la simulación molecular permitió dos cosas:

1. Reducir de costos en la experimentación ya que los equipos experimentales usualmente utilizados son altamente costosos, y así no deteriorarlos dándoles un uso indebido en actividades innecesarias.
2. Siendo particularmente usado cuando la extrapolación de los datos experimentales no sea posible o no sea confiable.

Inicialmente se proporcionan algunas de las bases teóricas necesarias para el entendimiento de los cálculos realizados, mostrando las características del paquete computacional utilizado, la descripción de las moléculas modelo y la metodología utilizada para el desarrollo de dicha simulación.

Para esta investigación fue utilizado el paquete computacional Gaussian O3 (Para realizar la simulación) y Gaussian View (Para efectuar el modelamiento gráficamente y para visualizar cada una de las propiedades calculadas).

A los átomos y moléculas simuladas se les calculó dependiendo del caso, energía por cada nivel energético, energía total, determinación de cargas parciales, potencial electrostático molecular. Dicho cálculos difieren entre sí dependiendo del tipo de molécula a simular (metales, no metales) y teniendo en cuenta en cada caso el tamaño de molécula, la rapidez y la exactitud deseada de la simulación, el tipo de cálculo (Basis Set) y el tiempo de simulación.

De acuerdo con los resultados obtenidos y su correspondiente análisis se logró predecir el comportamiento de dichos átomos y moléculas. Tomando dichos resultados para predecir qué tan reactiva puede ser una molécula, qué energía proporciona al entrar en una reacción determinada, cómo su geometría puede afectar los resultados, qué tipo de carga puede aportar una molécula en presencia de otras moléculas, cómo puede cambiar una molécula la polaridad de otra molécula presente e igual a éstas un gran número de conclusiones que se podrán emitir así de las diferentes moléculas estudiadas.

Parte de los resultados de este trabajo están siendo aplicados en la actualidad por parte de investigadores del grupo del Dr. Jorge Seminario de la UNIVERSIDAD TEXAS A&M (USA) en el campo de la electrónica y específicamente en tópicos tales como, ensamblamiento de dispositivos moleculares como transistores, sensores, chips, computadoras moleculares etc. Cada vez con mejores características en cuanto a rapidez, tamaño, costos, disipación de calor, tiempo de vida útil, entre otras.

## **1. CONCEPTOS BÁSICOS**

En cuanto a la simulación molecular se manejan un sin número de conceptos, técnicas y teorías para que ésta se lleve a cabo, que se deben tener en cuenta para un mejor entendimiento de esta investigación y así, de acuerdo al tipo de conceptos, técnicas y teorías utilizadas poder obtener los mejores resultados.

### **1.1 MODELAMIENTO MOLECULAR**

Se puede definir como la descripción de un fenómeno mediante el uso de las teorías de la física y la química. Esto para predecir el comportamiento de un sin número de sustancias tomando como punto de referencia el cálculo de la estructura electrónica, la cual, se puede representar matemáticamente utilizando la mecánica cuántica.

### **1.2 SIMULACIÓN MOLECULAR**

Este es un término general utilizado, usando modelos computacionales para la descripción de sistemas químicos en detalle a nivel atómico o molecular. En una simulación molecular un sistema químico es descrito usando las posiciones y orientaciones individuales para cada átomo o molécula. Los diferentes métodos usados son cada uno para la determinación de las propiedades deseadas en cada caso.

Una simulación molecular específica es una colección de átomos y moléculas en una celda de simulación, actuando con un potencial y desarrollándose según algunos algoritmos de simulación, en donde se encontraran cálculos de estructura electrónica y cálculos de mecánica molecular y métodos de simulación molecular<sup>[1]</sup>.

Existen dos grandes áreas en la química computacional dedicadas al desarrollo de modelos moleculares, a fin de explicar la estructura de las moléculas y su reactividad: Las técnicas de MECÁNICA MOLECULAR , las técnicas de QUÍMICA QUÁNTICA y las técnicas de DINÁMICA MOLECULAR.

### 1.3 CÁLCULOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Como una introducción para ejecutar los cálculos de la estructura electrónica, se toma una aproximación del tratamiento cuántico, en donde, una molécula esta conformada por: (*núcleos atómicos y electrones interaccionando entre ellos*), haciendo uso de la “**Ecuación de Schrödinger**”

$$H\Psi = E\Psi$$

Que describe el movimiento de los electrones a la coordenada  $r$ , dada una posición de los núcleos atómicos de  $R$ , obteniendo así la función de la longitud de onda necesaria para los cálculos de la estructura electrónica.

$$H(r, R)\psi(r; R) = E(R)\psi(r; R) \quad (1)$$

Donde:

**E(R):** representa *la Energía Total del Sistema*, relacionada con la superficie de energía potencial que determina las estructuras de equilibrio, los estados de transición en una reacción química, las coordenadas y las frecuencias vibracionales.

**$\Psi(r; R)$ :** es *La Función de Longitud de Onda*, que determina la densidad electrónica, el momento bipolar y el potencial electrostático entre otras.

**H(r,R):** es *El operador hamiltoniano del sistema molecular*, que contiene la energía cinética de los núcleos y los electrones , los potenciales de interacciones entre núcleos, entre electrones y entre núcleos y electrones.

**1.3.1 Densidad electrónica.** Se puede entender como la probabilidad de localizar un electrón en un punto del espacio (*densidad de carga electrónica*  $\rho(\vec{r})$ ) y se define como:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (2)$$

Donde:

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  y  $\psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ : son la función de onda y su conjugada.

**N:** numero total de electrones

La densidad electrónica también se podría definir en función de sus orbitales

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j n_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (3)$$

Donde:

$\phi_j(\mathbf{r})$ : representa los orbitales moleculares

$n_j$ : el número de electrones que ocupa el orbital j

Así se puede decir que al calcular la densidad electrónica equivale a determinar la forma y la población de los orbitales moleculares <sup>[35]</sup>.

## 1.4 MÉTODOS DE SIMULACIÓN MOLECULAR

Se han desarrollados métodos aproximados para la solución de la ecuación de onda, esta ecuación determinara el momento dipolar, el potencial electrostático y la densidad electrónica entre otras, esta solo puede ser resuelta analíticamente. Por esta razón se han desarrollado métodos aproximados para la solución de dicha ecuación. Estos son métodos son empelados como herramientas usadas para entender la estructura molecular, mecánica molecular y dinámica molecular.

En este trabajo de investigación fueron empleados los métodos cuánticos *ab initio* y *Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)* que se explicaran a continuación, sin embargo existen otros metodos de simulación molecuar como :

métodos de mecánica molecular, dinámica molecular, método Montecarlo, métodos estadísticos y métodos analíticos expuestos en el anexo 3.

**1.4.1 Métodos Quánticos.** Para entender este método primero hay que tener clara las teorías en las que este se fundamenta: La química cuántica aborda la distribución de los electrones en un sistema molecular, codificada mediante la función de onda molecular,  $\Psi$ . Ésta se relaciona con la energía del sistema mediante la ecuación de Schrödinger, considerando su formulación independiente del tiempo:

$$H\psi_r = E\psi_r$$

Esta es una ecuación de “valor propio” (eigenvalue), debido a que el operador, H, actuando sobre la función,  $\Psi$ , produce un múltiplo de la función, en este caso multiplicada por el valor de la energía, E. La resolución de esta ecuación conducirá a varias soluciones posibles, correspondientes a estados estacionarios de la molécula, cada uno caracterizado por una determinada función de onda  $\Psi$  con un valor de energía E asociado a ella. La solución que obtiene el menor estado de energía corresponde al estado basal (*ground state*). dicha resolución es compleja y requiere la introducción de una serie de aproximaciones.

Los métodos Quánticos son utilizados para analizar las interacciones entre los electrones y el núcleo. Con estos se pueden calcular: propiedades electrónicas, energías de reacción y mecanismos de reacción entre otras, de este tipo de métodos se encuentran los siguientes:

**■ a). Semiempíricos:**

Estos utilizan solo los electrones de valencia, reduciendo la complejidad de la ecuación introduciendo parámetros experimentales, razón por la cual son rápidos pero en algunas ocasiones son poco exactos. Dentro de estos métodos se encuentran CNDO, INDO, MNDO/d, MNDO, AM1, PM3 en modelos hamiltonianos.

Estos métodos omiten los cálculos relativos de los electrones de la capa interna, (*core*) que tratan como si formasen parte del núcleo y se centran únicamente en los electrones de la capa de valencia, partiendo de la base que son los responsables de la reactividad y de la mayoría de las propiedades moleculares.

■ **b). *ab initio*:**

Estos solucionan desde el comienzo la ecuación de Schrödinger, sin tener en cuenta parámetros experimentales y teniendo en cuenta todos los electrones. Utilizando los procedimientos algunos procedimientos tradicionales como:

**-Método Hartree Fock (HF):** En el cual se repulsió electrón-electrón coulombica, no se tiene en cuenta específicamente, sino su efecto promedio. Estos construyen una función molecular de onda para orbitales atómicos individuales y computa la energía potencial, que se presenta por la atracción nuclear y el promedio de repulsió electrónica de otros electrones en sus orbitales aproximados. Por lo tanto, las energías aproximadas obtenidas, expresada en términos de la función de onda del sistema, son siempre iguales o mayores que la energía exacta y tienen un valor límite, llamado el límite Hartree Fock pues el tamaño de la base aumenta <sup>[38]</sup>.

- ✓ Hartree – Fock (HF)
- ✓ Hartree – Fock con restricción capa-abierta (ROHF) *restricted open-shell Hartree- fock*.
- ✓ Hartree-Fock sin restricción (UHF) *unrestricted Hartree-Fock*.

Estos métodos buscan encontrar la función de onda que produzca un mínimo de energía de un sistema molecular, imponiendo la condición de que la primera derivada de la energía sea cero <sup>[2]</sup>.

El proceso de solución de la ecuación es iterativo, Debido a que cada electrón se halla bajo el campo eléctrico del resto, cada orbital monoelectrónico dependerá de los demás, con lo que la búsqueda del mejor conjunto de coeficientes <sup>[2]</sup>;se lograra, obteniendo finalmente la energía y la función de onda electrónica del sistema a calcular (SCF *self consistent field* (campo autoconsistente) ) <sup>[3]</sup>. Los resultados de este método (**HF-SCF**) sobre estiman las propiedades moleculares, desarrollando así diferentes ajustes para corregir la falta de correlación electrónica, esto se logra con los métodos descritos a continuación <sup>[5]</sup>.

### **-Post Hartree-Fock**

En éstos se adicionan tratamientos de la correlación del electrón.

- ✓ Teoría de la perturbación de Moller-Plesset (MPn) (donde n es el orden de la perturbación aplicada).
- ✓ Clusters acoplados (CC).
- ✓ Configuración de la interacción cuadrática (QCI)

### **-Otros métodos:**

- ✓ El método del enlace de valencia generalizado ( MCSCF *multi-configurational self consistent field*).
- ✓ Configuración de interacción Multi-Referencia (MRCI *multi-reference configuration interaction*).
- ✓ N-Electrones Teoría de la perturbación del estado de valencia (NEVPT *N-Electrón Valence state perturbation theory*).

Estos procedimientos consideran las distancias relativas entre los electrones, para así determinar la probabilidad de encontrar un electrón en la localidad alrededor del átomo o sistema <sup>[4]</sup>. Los métodos de estructura electrónica tienen la ventaja que pueden converger a la solución exacta, cuando todas las aproximaciones son suficientemente pequeñas en magnitud. La desventaja del método de *Ab initio* son los costos de computo, ya que frecuentemente toman grandes cantidades de tiempo de la computadora, de la memoria y espacio de disco <sup>[6]</sup>.

■ **c). Teoría de los funcionales de la densidad ( DFT ):** La energía electrónica en este método es considerada como un funcional de la densidad del electrón, que consiste en un término de la energía del “intercambio” y un término de la energía de la “correlación” <sup>[7]</sup>. Teniendo así en cuenta la energía de correlación de intercambio ( Exc), que en forma exacta es desconocida, La energía electrónica puede ser obtenida por dichos funcionales de la densidad electrónica ( $\rho$ ). Utilizando un gran número de funciones para aproximar este funcional, este para poder describir el problema electrónico con exactitud <sup>[8]</sup>. Representación matemática expuesta en el anexo 1.

El descubrimiento de tales funcionales ha eludido grupos de científicos por años. En la práctica, las formas arbitrarias para los funcionales de DFT, están parametrizados, para reproducir la energía experimental de sistemas moleculares relativamente pequeños. Algunos desarrollados utilizando mecánica cuántica, otros basados en ajustes semiempíricos de los resultados experimentales. Algunos de los métodos de aproximación de Exc son <sup>[4]</sup>:

- El método X $\alpha$
- El método de la aproximación local de la densidad (VWN).
- El método del gradiente corregido (BLYP, PW91, P86, B96).
- El método de los funcionales híbridos (B3LYP, B3P86, B3PW91) <sup>[9]</sup>.

DFT en comparación con ab initio resultan computacionalmente más económicos y con un grado de exactitud comparable dice que el DFT tiene éxito con los compuestos orgánicos, sin embargo en sistemas con átomos pesados, sistemas altamente cargados o sistemas muy sensibles a la correlación electrónica no es, en general, satisfactoria <sup>[39]</sup>. . No hay manera de mejorar los resultados obtenidos por DFT, razón por la cual se recomienda su uso como punto de partida cuando se deseen trabajos de alta precisión. Para la comprensión de estos métodos se dispone de las funciones base (basis set) empleadas en el desarrollo de este trabajo de investigación las cuales serán expuestas en el anexo 2. <sup>[37]</sup>.

**1.4.2 Métodos híbridos.** Método empleado en la solución de problemas químicos más complejos, en donde las técnicas químico cuánticas y mecánico cuánticas actuando por sí solas, no son aplicables por su gran tamaño. Una solución a este problema consiste en utilizar las combinaciones entre los diferentes métodos, de esta manera se introduce el uso de los denominados métodos híbridos y así se utilizarían las ventajas de unos superando las desventajas de otros en donde se estudia una parte del sistema a un nivel alto de cálculo, y el resto del sistema se estudia a un nivel de menor precisión. Estos métodos podrían ser agrupados en tres clases: temporales, espaciales y espacio-temporales <sup>[18]</sup>. Los tipos de métodos híbridos se encuentran expuestos en el anexo 3.

Para la determinación del método a utilizar en el desarrollo de la simulación en el paquete computacional se analizan las ventajas y desventajas que presentan cada uno de los métodos anteriormente expuestos; información reportada en el anexo 4.

A continuación se hace una breve presentación de los paquetes computacionales utilizados en el desarrollo de este trabajo.

## **1.5 PAQUETE COMPUTACIONAL GAUSSIAN.**

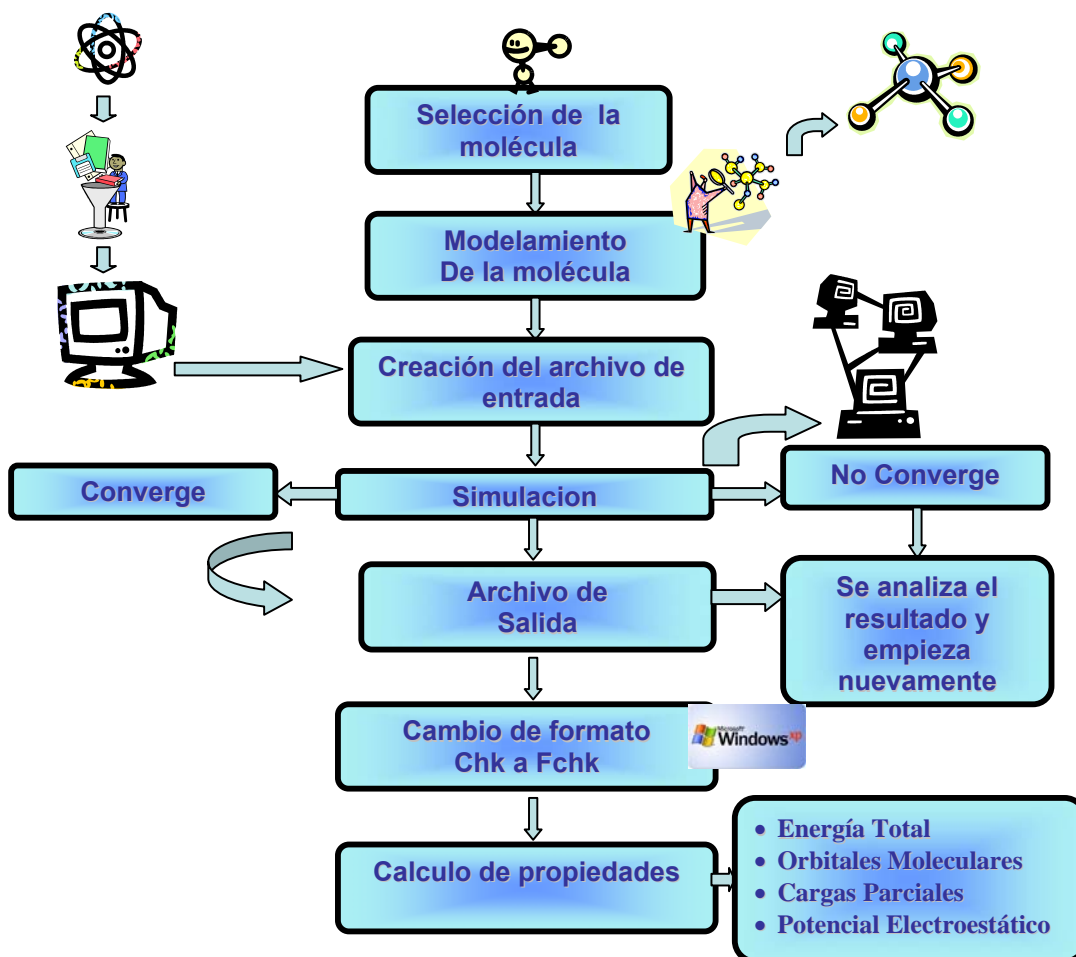
Este es un paquete de química computacional, que permite el cálculo de propiedades de átomos o moléculas, fundamentalmente mediante métodos *ab-initio* (teóricos), incorporando algunos métodos semiempíricos y en sus últimas versiones tomando algunos de los métodos híbridos para sus cálculos. Se utiliza Gaussian para realizar investigaciones fundamentales en ciencias químicas, farmacéuticas y materiales. Estos paquetes son utilizados en entornos tanto académicos como comerciales <sup>[19]</sup>. Este puede ser encontrado a nivel comercial de dos tipos: los paquetes de cálculo (Gaussian-03) y los paquetes graficadores-calculadores (Gauss View <sup>[20]</sup>. Usando para la ejecución del paquete

computacional Gaussian 03 el sistema operacional Unix. En el anexo 5 se encuentra una descripción de los paquetes computacionales y en el anexo 6 el sistema operativo utilizado para el desarrollo de esta investigación.

## 2 METODOLOGÍA

En este capítulo se mostrará una descripción detallada de las etapas metodológicas que se utilizaron para trabajar en esta investigación, para que al ejecutarlas se obtenga los resultados de los cálculos requeridos. En la figura 1 se representa mediante un diagrama de bloques la metodología utilizada para realizar esta investigación.

**Figura 1.** Diagrama de bloques de las etapas metodológicas.



## 2.1 SELECCIÓN DE LA MOLÉCULA

Durante esta investigación fueron escogidos diferentes grupos de moléculas, las cuales eran necesarias para el uso en el grupo de investigación, esto con el fin de conocer para cada una de ellas sus propiedades en cuanto a reactividad, energía necesaria, capacidad de polarización, y electronegatividad y con estos ensayos se comprobaría finalmente si los resultados obtenidos en la simulación podrían ser confiables, aplicables y de acuerdo a su necesidad extrapolables. En el caso particular se estaba trabajando en la construcción de circuitos quimiotrónicos moleculares mediante diferentes técnicas de ensamblamiento, para la obtención de nanochips, nanosensores y nanotransmisores; fue así, como se escogieron cada una de las moléculas a simular.

Para el ensamblamiento molecular se deben tener en cuenta los grupos que se requieren para un circuito electrónico utilizados para este estudio: (conductor, semiconductor, un grupo que cambie la polaridad cuando sea necesario, y finalmente se le agregan las moléculas orgánicas en este caso, para completar su efecto).

En este trabajo se seleccionaron las siguientes moléculas:

$N_2$  (Molécula diatómica empleada para el entendimiento de las propiedades a calcular),  $NH_2$  y  $NO_2$  (Moléculas escogidas para el cambio de polarización), Benceno (Molécula orgánica para aportar reactividad), Sílice (molécula semiconductor), Au (Molécula metálica), 1,2 Dietineteno (Dispositivo orgánico molecular). Los anteriores se tuvieron en cuenta ya que cada uno de estos es significativamente representativo para el caso de estudio.

## 2.2 MODELAMIENTO DE LA MOLÉCULA

Se tiene que hacer el modelamiento de la molécula deseada en el cual se incluye:

- a. Tipos de átomos necesarios para la molécula (carbono, hidrogeno, Sílice entre otros).
- b. Distancias que se tienen entre pares de átomos.
- c. Ángulos que se tienen entre ellos
- d. Tipo de geometría deseada.

Para tener una idea de cada uno de estos, se puede buscar en la literatura clásica por las propiedades de cada tipo de átomo, para tener con esto una guía para ejecutar la simulación en cada caso. Después de tener la molécula modelada en Gaussian View (paquete computacional disponible solo para Windows), esto sirve para visualizar gráficamente las moléculas seleccionadas anteriormente.

## 2.3 CREACIÓN DEL ARCHIVO DE ENTRADA DE LA MOLÉCULA

En esta etapa metodologica se deben seguir los siguientes pasos:

a) Link 0 comandos:

■ Se puede encontrar el archivo de comprobación si se desea, escrito de la siguiente manera :

**%chk=(nombre de archivo).chk.**

Este permite crear un archivo que guarda los resultados de los cálculos a medida que avanza el procedimiento.

■ La cantidad de memoria deseada:

**%mem=32MW.**

■ El numero de procesadores que se requiere utilizar:

**%nproc=1**

b) Sección de la ruta: Donde se especifica el tipo ( método utilizado ) , el modelo del trabajo y por ultimo si se desea que sea optimizado. Esto se puede efectuar de la siguiente forma:

■ En la primera columna, en la primera línea de esta sección de ruta se pondrá el signo (#), este es utilizado para encontrar una versión mas corta a la salida.

■ El resto de líneas consisten, en palabras claves que describen el tipo de calculo, el procedimiento teórico, el sistema de la base ,el tipo de trabajo y en algunos casos características moleculares por ejemplo:

**# T RHF/6-31G(d) SCF=Tight**

**(Espacio en blanco)**

c) Sección del titulo: Información descriptiva sobre el cálculo; repetida a la salida.

**(Espacio en blanco).**

d) Sección de especificación de la molécula:

■ Aquí se tiene que debe tener primero en cuenta la carga total , que es un numero entero positivo o negativo, de acuerdo al caso:

= -1 (Si es un anión solo cargado)

= 2 (Si es un catión doble cargado)

= 0 (Si es un hilo neutro)

■ **La multiplicidad** del spín o giro dada por  $(2S+1)$ , donde se encuentra la vuelta total S total del electrón para la molécula. Los electrones apareados, tienen una vuelta de la red cero y no contribuyen. Para un electrón desapareado ( del spín  $\frac{1}{2}$ ), para dos electrones desapareados ( cada uno de de un spin de  $\frac{1}{2}$ ) para mayor entendimiento se muestra un ejemplo a continuación:

$$m = 2 \cdot 0 + 1 = 1 \quad \text{(Electrones apareados) no contribuyen (Singlete)}$$

$$m = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2 \quad \text{(Un electrón desapareado) (Doblete)}$$

$$m = 2 \cdot \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) + 1 = 3 \quad \text{(Dos electrones desapareados) (Triplete)}$$

**( singlete=1, Doblete=2 y Triplete=3).**

### ■ Estructura de la molécula de la entrada

De acuerdo al modelamiento que se elaboro en el paso anterior, es aquí donde la molécula se escribe, teniendo varias opciones para esto opciones para esto (coordenadas cartesianas, o coordenadas internas matriz Z con todas sus descripciones dentro de esta y matriz Z con variables y finalmente la explicación acerca de estas), todo esto para describir las posiciones específicas de los átomos o coordenadas y la conectividad entre estos:

#### **Coordenadas cartesianas:**

Símbolo atómico X Y Z (*coordenada correspondiente en cada eje*).

#### **Matriz Z:**

la Z-matriz sirve para especificar la geometría molecular en términos de coordenadas internas. Cada átomo se describe en términos de su distancia de uno al otro átomo (con el cual se encuentra enlazado), del ángulo que forma este átomo y átomo previamente definido, y del ángulo dihedral entre esos 3 átomos y un 4to átomo. Así se tiene en cuenta:

Símbolo atómico      # de longitud      # de ángulo      # ángulo dihedral.

Para mejor entendimiento de esta matriz se expondrá un práctico ejemplo en el anexo 7.

**(Espacio en blanco)**

e). **Sección de las variables:** este es opcional de acuerdo a la forma como se deseen definir las variables, este paso puede estar implícito en el anterior. Solo es utilizado en ocasiones, cuando se utiliza la matriz Z, con un listado de valores iniciales para las variables.

*Nota: Hay que tener especial cuidado con los espacios en blanco que aquí se mencionan, de lo contrario la simulación colapsara.* <sup>[25]</sup>.

## 2.4 SIMULACIÓN

En el proceso de simulación inicia con la introducción del archivo de entrada creado anteriormente en el sistema operativo Unix, esperando que dicha simulación converja, chequeándola constantemente, de lo contrario se debe iniciar el proceso haciendo un análisis detallado si se comienza desde el inicio o puede comenzar desde algún punto de la simulación.

## 2.5 ARCHIVO DE SALIDA

Ahora se puede acceder a el archivo de salida de cada molécula (\*.out) en donde se encuentra entre los mas importantes:

a). **Sección de convergencia:** Gaussian posee cuatro criterios de convergencia; cuando dichos criterios se han alcanzado, el software reporta dicha convergencia de esta manera:

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximun force	0.000063	0.000450	YES
RMS	0.000022	0.00300	YES
Maximum Displacement	0.001476	0.001800	YES
Predicted charge in Energy	-8.357051 D-08		
Optimization completed			

**b). Coordenadas de la estructura optimizada:** Seguidamente, el programa reporta las coordenadas cartesianas de la estructura optimizada, así como las constantes rotacionales e isótopos si son establecidos para las moléculas. En el anexo 7 se expone un ejemplo de las coordenadas de una de las estructuras simuladas en la tabla A.7.1.

## **2.6 CAMBIO DE FORMATO DEL ARCHIVO DE CHECKPOINTFILE A FORMCHECKFILE**

Se le debe cambiar el formato a este archivo de salida para que este en los caracteres indicados para que sea posible leerlo en Windows:

■ Gauss View tiene la habilidad de leer únicamente archivos con nuevo formato checkpoint file, esto es debido a que los archivos (\*.chk) vienen dados en un formato de números binarios para Windows, como esto ha sido corrido en unix que se encuentra disponible para Gaussian 03, para poder efectuar la simulación en red con equipos de mayor capacidad, reduciendo el tiempo de cálculo. Para generar dichos formatos de los archivos creados ya en el archivo de entrada esto se logra haciendo un formcheck en UNIX y queda dicho archivo ahora (\*.FChk) file. Cuando los cálculos en gaussian sean completados este queda con cambio de formato continuando con el mismo nombre.

Finalmente se procede a visualizar cada una de las propiedades deseadas cuando la simulación de la molécula ha finalizado: Determinación de la energía total, determinación de las cargas parciales, determinación de los orbitales moleculares, y la determinación del potencial electrostático molecular.

### 3. PROPIEDADES CALCULADAS

#### 3.1 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL

La energía Total de un sistema molecular se entiende como una función de las posiciones de los átomos y de las funciones de onda de una partícula. En donde, de acuerdo al método utilizado ( *SCF, DFT* ) se puede obtener mayor éxito cuando se aproxima mas a la solución de la ecuación de onda, para así, poder minimizar la energía de un sistema con los parámetros variables que se le impongan.

La Energía total de un átomo o molécula se puede expresar como la suma La Energía Hartree focks (HF), la Energía de la interacción HF ,la energía de contribución y la energía de la correlación ECorr La energía de interacción HF es la suma de los términos electrostáticos, de la inducción y intercambio-repulsión y la energía de interacción de la correlación corresponde a la energía de la dispersión que se asume por ser la responsable de la estabilización de los sistemas <sup>[26]</sup>. En la teoría Hartree Fock la energía viene dada de la forma:

$$E_{HF} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle - 1/2 \langle PK(P) \rangle \quad (4)$$

**V:** Repulsión nuclear de la energía

**P:** La matriz de densidad

**$\langle hP \rangle$ :** La energía de un-electrón (*cinética + potencial*)

**$1/2 \langle PJ(P) \rangle$ :** Las clásicas repulsiones coulómbicas de los electrones

**$-1/2 \langle PK(P) \rangle$ :** La energía de intercambio resultante de la naturaleza de los electrones de quantum (fermion).

En la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) el intercambio de Hartree Focks (HF) para un determinante simple, es reemplazada por una expresión mas

general, por un funcional de intercambio-correlación, el cual puede ser incluido en ambos términos, el término de intercambio de energía y la correlación del electrón la cual es omitida en la teoría (HF).

$$E_{KS} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle + E_x[P] + E_c[P] \quad (5)$$

Donde  $E_x[P]$  es el funcional de intercambio, y  $E_c[P]$  el funcional de correlación

La determinación de la Energía Total en el paquete computacional utilizado (*Gaussian*) toma para estos cálculos gran variedad de modelos de la teoría de los funcionales de la densidad (*DFT*) tomando de esta manera un marco así definido. Finalmente se tendría que la estructura molecular y la estabilidad de la molécula esta determinada por la energía total  $E$  <sup>[40]</sup>. Teniendo en cuenta que dicha energía depende de algunos factores como:

- Tipo de átomos contenidos en la molécula teniendo en cuenta para cada uno su peso molecular y a mayor peso molecular mayor será la energía total de la molécula.
- Tener en cuenta la distancia entre átomos, a menor distancia se va a tener mayor energía con esto se explica que haya mas dificultad para romper los enlaces cuando se encuentren a menor distancia, esto indicaría que la fuerza de atracción es mayor.
- La ubicación de los átomos en la molécula, ya que de acuerdo con su polaridad estos aportan mayor o menor energía según sea el caso.
- Tener en cuenta que a mayor numero de átomos la energía total de la molécula aumentará.
- Entre menor sea la energía que se tenga en una molécula dada con diferentes geometrías se puede decir que ésta sería la geometría mas estable.

### 3.2 DETERMINACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES

Los orbitales moleculares son obtenidos por la combinación de los orbitales atómicos de los átomos en la molécula, teniendo en cuenta las fuerzas enlazantes y antienlazantes de los electrones y de esta manera obtener el orden del enlace así:

$$\text{Orden de enlace} = \frac{\text{electrones enlazantes} - \text{electrones antienlazantes}}{2} \quad (6)$$

Una vez la forma y las características de los orbitales moleculares son conocidas, la configuración electrónica y las propiedades de la molécula son nuevamente determinadas asignando los electrones a los orbitales moleculares en el orden que incrementa la energía de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, siendo así, posible calcular la probabilidad de encontrar el electrón en algún punto alrededor del núcleo.

En la química cuántica, los estados electrónicos moleculares “*eigenstates*” del hamiltoniano molecular electrónico se amplían en combinaciones lineales antisimétricas de los productos de las funciones un-electrón llamados “**orbitales moleculares**”.

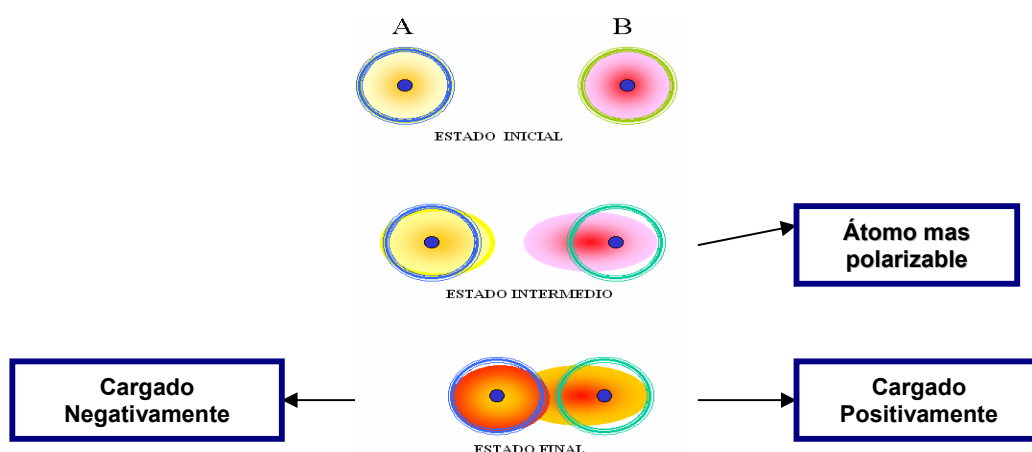
La forma de los orbitales indica si un orbital localizado o deslocalizado, haciendo referencia a la manera como está distribuido el orbital en la molécula; localizado, si el orbital está concentrado en una parte de la molécula cubriendo solo algunos de sus átomos y deslocalizado si se encuentra distribuido en toda el área de la molécula. Los orbitales moleculares de mayor importancia son el *HOMO* (El orbital molecular de mayor energía ocupado por electrones) y el *LUMO* (El orbital molecular de menor energía no ocupado por electrones). En teoría el orbital molecular de la frontera llamado LUMO desempeña un papel significativo en la determinación del curso y de la barrera a las reacciones. La energía del LUMO es una aproximación no muy significativa de EA (energía atómica), y la

energía del orbital HOMO desempeña un papel significativo en la determinación del curso y de la barrera a las reacciones. La energía de este orbital aproxima la energía de la ionización de la molécula de Teorema de Koopman <sup>[27]</sup>.

Una vez determinados los diferentes orbitales moleculares se procede a la determinación de la conducción de un material mediante la teoría de las bandas de conducción y la reproductividad de orbitales por la teoría del orbital híbrido. Estas determinaciones se presentan en el anexo 8.

### 3.3 DETERMINACIÓN DE CARGAS PARCIALES

Una definición simple de cargas parciales empieza del modelo básico entre dos átomos A y B, los cuales tienen diversas estructuras del electrón, usando como volúmenes de control (la nube de electrones), de esta manera, la carga parcial de un átomo en la molécula se mide mientras que un flujo de la carga va de adentro hacia los átomos controlando así el volumen de control. Cuanto más polarizable sea un átomo, los electrones de su volumen de control fluirán mas, de modo que el átomo llegue a ser mas positivo que en su estado inicial, finalmente los dos átomos alcanzan la distancia nuclear del equilibrio y las nubes de electrones de cada uno traslapan, como se observa la figura <sup>[29]</sup>.



**Figura 2.** Estados electrónicos de los átomos A y B.

La distribución parcial de la carga esta gobernada por la electronegatividad de los átomos contenidos en las moléculas, que indica donde se ubicaran las probables cargas parciales. La mayoría de los átomos electronegativos son bastante negativos, los otros son menos negativos o más positivos en su defecto.

Los cálculos de mecánica cuántica generan valores para cargas parciales para los átomos en una molécula. Estos están relacionados con las densidades del electrón alrededor de los átomos resultantes de los enlaces y de los pares solitarios de electrones. “las cargas parciales para los átomos individuales es cero y la sumatoria de cargas parciales en una molécula igualmente es cero”.

Los cálculos de cargas parciales contribuyen en la predicción de la reactividad de los átomos que hacen parte del anillo. Pueden ser también utilizadas para derivar el componente electrostático de la energía de interacción en los campos de fuerza.

Las cargas parciales no son observables por la mecánica cuántica y no es una característica que se pueda medir directamente por experimento, las cargas se pueden determinar usando métodos empíricos o derivando la ecuación de onda de la mecánica cuántica <sup>[30]</sup>. De la misma forma pueden demostrar hacia que parte ioniza un grupo químico, es decir, si un átomo o sistema de átomos ha perdido o ha ganado un electrón, esto significa que aunque la molécula como tal no tiene ninguna carga total lleva consigo un grupo negativamente cargado y a un grupo positivamente cargado <sup>[31]</sup>.

En este trabajo de investigación se hace uso del cálculo de cargas parciales por *método de mulliken* que se basa en las ocupaciones de los orbitales, es decir, que cantidad de densidad del electrón se puede asociar a los orbitales de cada átomo. “La carga nuclear menos la densidad del electrón da la carga atómica”. El análisis de mulliken asume que la densidad del electrón representada por el producto de las funciones base en diversos átomos es compartida igualmente por los dos átomos. Si un átomo es electronegativo, tiene un numero mas alto de las

funciones base, o estas funciones base son mas difusa, la aproximación de compartir de igual forma la densidad del electrón entre los átomos vecinos pueden ser no validas. Teniendo así que la suma total de la carga atómica debe igualarse a la carga total del sistema <sup>[32]</sup>.

### 3.4 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO MOLECULAR (MEP).

Potencial electrostático se define como una característica física igual en magnitud a la energía electrostática entre la distribución estática de la carga,  $\rho(r)$ , de un sistema atómico o molecular y de una carga positiva del punto de la unidad situada en  $r$ . El  $V(r)$  potencial electrostático que es producido en cualquier punto  $r$  por los electrones y los núcleos del sistema se puede expresar matemáticamente mediante la ecuación de Poisson:

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{Z_i e}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} - e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' \quad (7)$$

$Z_i$  es el número atómico de  $i$  localizado a  $\vec{R}_i$ .

El potencial electrostático es la superposición del potencial generado por los núcleos y los electrones, el primero es positivo mientras que el segundo es negativo, por lo que, en el caso de una molécula, se observan regiones de diferente signo dependiendo de la distribución que predomine <sup>[33]</sup>.

El potencial electrostático es una magnitud útil para analizar la reactividad de las moléculas, teniendo en cuenta que las interacciones intermoleculares son principalmente de tipo electrostático. Alrededor de una molécula se encuentra una zona de potencial negativo la cual indica una zona nucleófila susceptible de un ataque electrófilo (*una interacción que haga perder electrones a la molécula*), de la misma forma, las zonas de potencial positivo están ligadas a las zonas electrófilas

susceptibles de un ataque nucleófilo, es decir, las zonas donde la molécula puede interactuar ganando electrones.

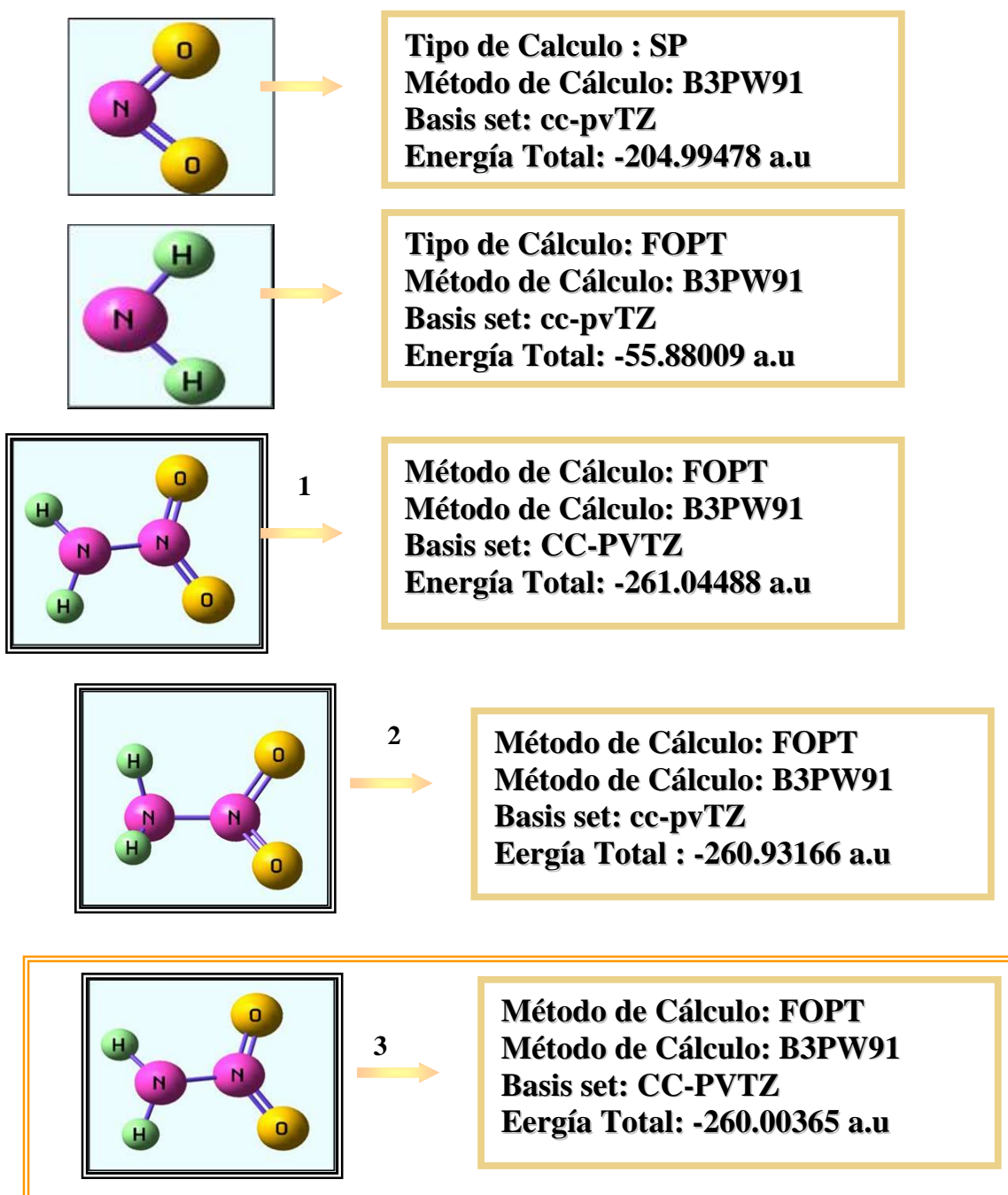
El potencial electrostático molecular es utilizado tradicionalmente en la interpretación cualitativa de la reactividad química, dando así, una descripción de gran alcance de las características moleculares como por ejemplo interacciones no-covalentes fuertes, observando la interacción entre dos electrones (donador y aceptador), dando información sobre regiones o stereoselectividad de reacciones, reactividad relativa de diversos sustratos, pudiendo determinar así la electroafinidad que corresponde a la energía ganada al adquirir un electrón <sup>[43]</sup>. Al visualizar el MEP se reflejan los límites de las moléculas con un valor constante de la densidad del electrón <sup>[34]</sup>.

## 4. ANALÍISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se reportan y se analizan algunos de los resultados obtenidos, con su debida aplicación para un entendimiento práctico de la investigación realizada.

### 4.1 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL

Para el caso particular en estudio se recomendó para las moléculas no metálicas el uso del método y función base *basis set* (B3PW91/cc-pVTZ) y para las moléculas metálicas el uso de (B3PW91/LANL2DZ); haciendo el uso de los anteriores se podía tener correlaciones acertadas para cada sistema; cada uno de los resultados son dados en unidades atómicas a.u. A continuación se puede observar cada uno de los resultados obtenidos.





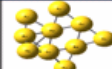


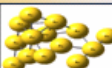

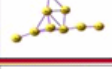




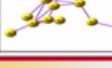

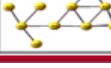
**Figura 3:** Moléculas polares de  $\text{NH}_2\text{NO}_2$  con diferentes geometrías.

En la figura 3 se muestra una representación grafica de las moléculas utilizadas para producir un cambio en la polaridad en este caso  $\text{NH}_2$  y  $\text{NO}_2$  individualmente,

finalmente simuladas como un sistema  $\text{NH}_2\text{NO}_2$  (*nitramida*) para obtener distintas posibles conformaciones.

De lo anterior se puede concluir que la configuración señalada 3 es la más estable ya que tiene la mínima energía total. También se puede observar la energía de cada sistema individual,  **$\text{NH}_2 = -204.99478$  a.u y  $\text{NO}_2 = -55.88009$  a.u**, así se observa que al unirlos en la nitroamida la cantidad de energía total es la sumatoria de las dos anteriores, es así como se puede entender que al simular un sistema individualmente con otro u otros sistemas de la misma forma, al unirlos su energía total es aproximadamente la suma de sus energías individuales.

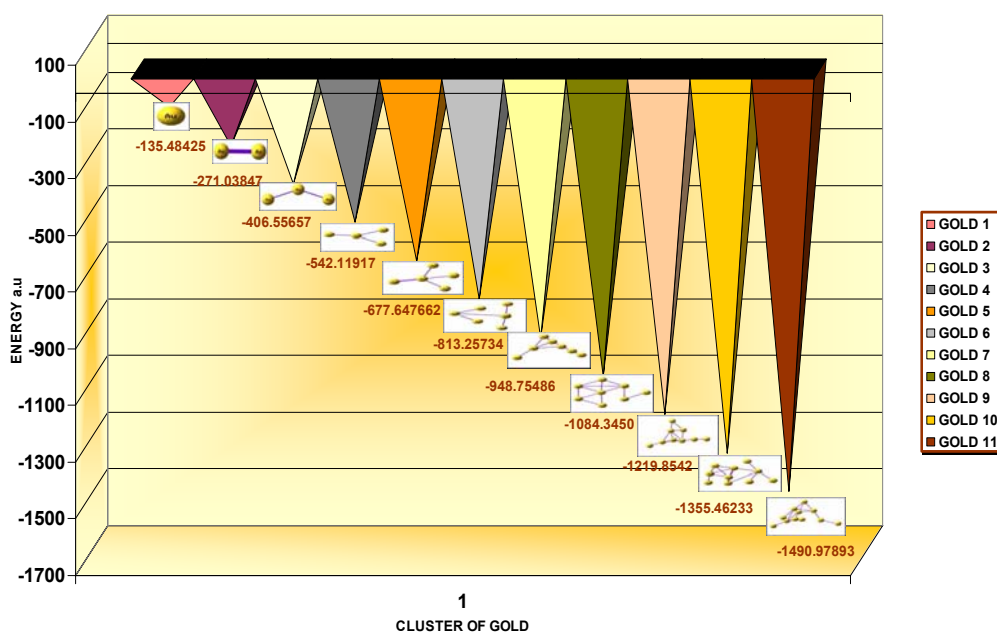
En el estudio que se le realizó a la molécula de oro Au, haciendo uso del método y basis set (B3PW91/LANL2DZ). Se iniciaron diferentes simulaciones tomando diferentes geometrías en el espacio, escogiendo así, de cada cluster la que arrojara menor energía.

Element	Energy a.u	Element	Energy eV	Element	Energy a.u
	-135.48425		-948.75486		-1762.1267 a.u
	-271.03847		-1084.3450		-1897.6884 a.u
	-406.55657		-1219.8542		-2033.1904 a.u
	-542.11917		-1355.46233		
	-677.647662		-1490.97893		
	-813.25734		-1626.541		

**Figura 4.** Energía total de clusters de oro.





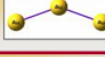

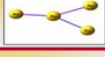




En la figura 4 se muestra la energía total de cada uno de los arreglos escogidos por reportar un mínimo total de energía en la geometría deseada, llegando hasta el Número máximo de átomos de oro, en este caso 15 átomos acomodados tridimensionalmente *en el espacio* y finalmente determinar que sucede con la energía total a medida que aumentan el número de átomos, ordenadas de menor a mayor aumentando de arriba hacia abajo.

A continuación en la figura 5 se hace una representación grafica de la energía correspondiente a cada uno de los diferentes clusters, teniendo en cuenta en este caso los clusters de 1atomo hasta 11 átomos. Observando una tendencia lineal a medida que aumenta el numero de atomos.



**Figura 5.** Representación en los ejes de coordenadas de las diferentes energías totales para cada cluster.

A continuación se reportaran cada uno de el delta de energía entre una molécula y otra, con la finalidad de obtener un promedio de la energía que aporta cada átomo de oro en cualquier circunstancia.

Element	$\Delta$ Energy a.u	Element	$\Delta$ Energy a.u
	0		-135.49752
	-135.55422		-135.59014
	-135.51810		-135.5092
	-135.56260		-135.60813
	-135.52849		-135.5166
	-135.609678	AVERAGE	-135.5494678

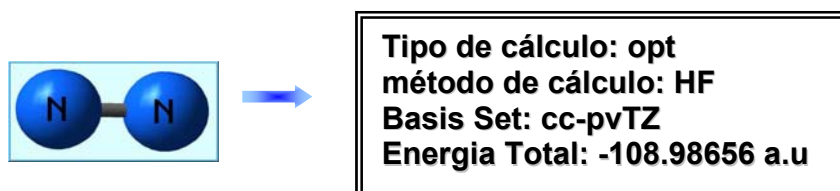
**Figura 6.** Delta de energía de los cluster de oro.

Es aquí donde se puede entender que cada átomo con sus características específicas siempre va a aportar una cantidad de energía constante y aproximada a un valor, en este caso,  $Au \approx -135.5494678$ , es así como cuando una cantidad determinada de átomos de oro sea necesaria para una reacción cualquiera va a aportar aproximadamente la misma cantidad de energía.

## 4.2 DETERMINACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES

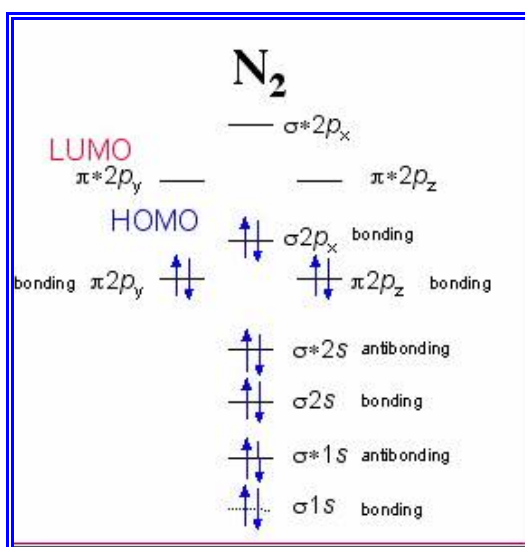
Para un entendimiento práctico de los orbitales moleculares se escogieron algunas moléculas diatómicas como  $O_2$ ,  $N_2$  y  $H_2$  de las cuales se encuentra en la literatura todo acerca de sus orbitales moleculares, y así, poder compararlo con los resultados obtenidos, para la explicación se escogió la molécula de nitrógeno.

**Figura 7.** Representación grafica de la molécula de nitrógeno diatómica indicando el método utilizado y basis set.



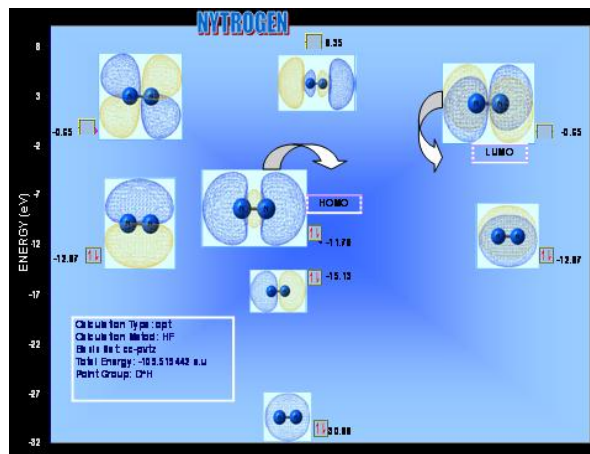
Se efectuó una búsqueda en la literatura de la definición de distribución electrónica de la molécula de N<sub>2</sub> con sus respectivos niveles energéticos encontrando para este caso la figura que se muestra a continuación

**Figura 8:** Ubicación de los electrones de la molécula de nitrógeno en cada uno de los niveles energéticos.



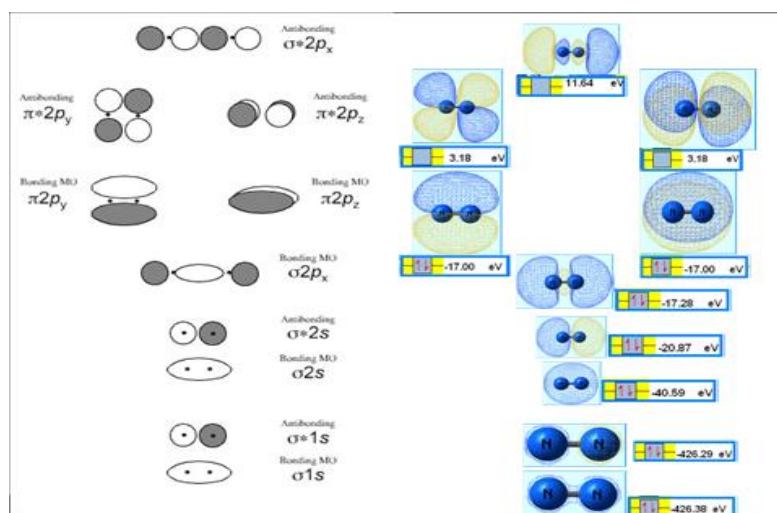
Después de llevar a cabo la simulación se procede a calcular sus respectivos orbitales moleculares obteniendo en este caso.

**Figura 9.** Orbitales moleculares HOMO Y LUMO con sus respectivos valores energéticos por nivel y distribución electrónica de la molécula de nitrógeno.



A continuación en la figura 10 se hace una comparación se presentan los orbitales de la molécula de nitrógeno según la definición de enlazantes y antienlazantes con su respectiva energía.

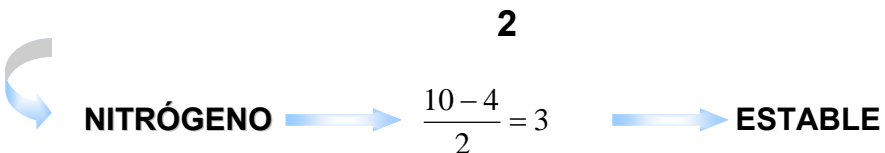
**Figura 10.** Orbitales de la molécula de Nitrógeno.



Con esta representación se puede llegar a predecir cuando una molécula es estable o es inestable de acuerdo al número de electrones en enlazantes y

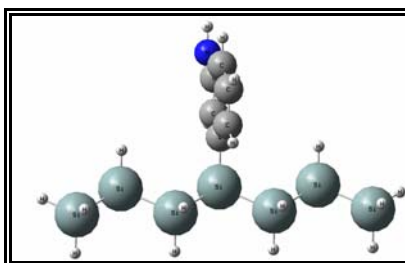
electrones antienlazantes, se puede definir el orden de enlace y con esto se dice si la molécula es estable si el resultado es impar o inestable si el resultado es par. Aplicando la ecuación 6 se tiene para este caso:

$$\text{Orden de enlace} = \frac{\text{Numero de electrones en Orbitales moleculares enlazantes} - \text{Numero de electrones en Orbitales moleculares antienlazantes}}{2}$$



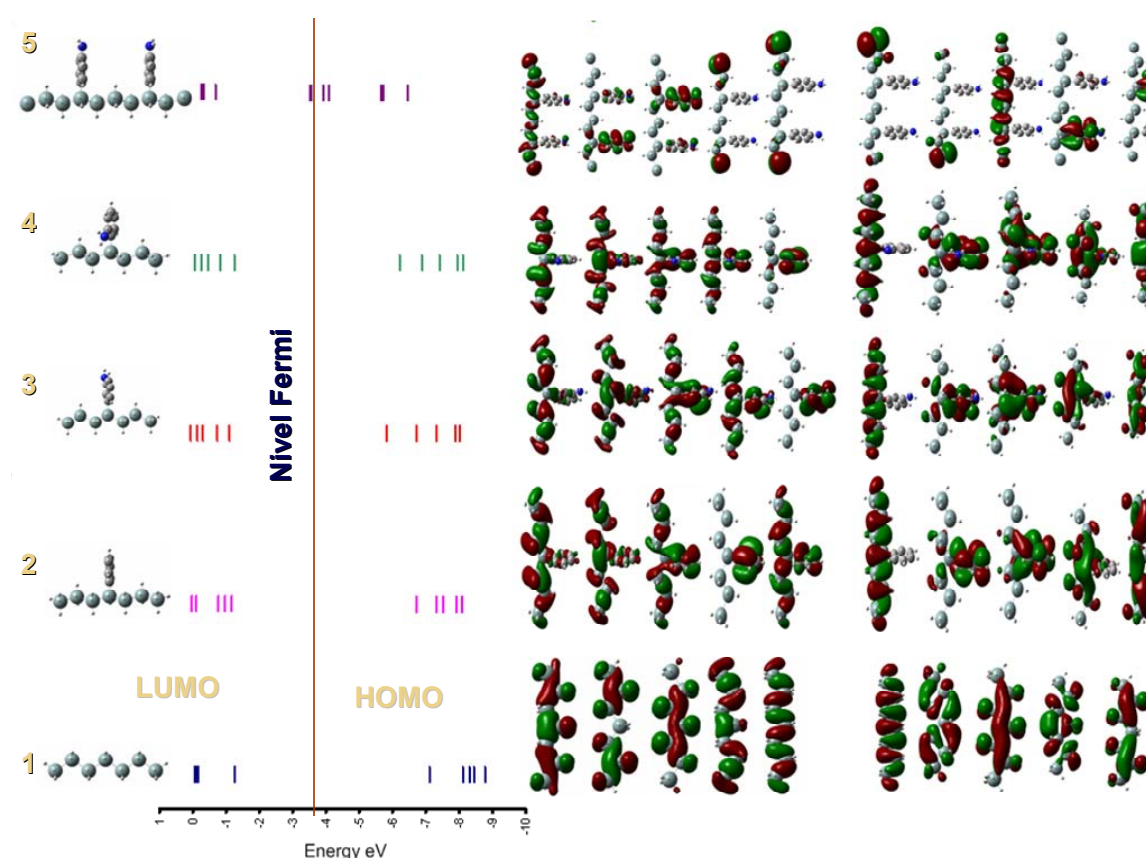
**4.2.1 Determinación de la conductividad de los materiales.** Para este análisis fueron escogidas moléculas para la creación de un circuito quimiotrónico, tomando así, como base el silicio (*por las propiedades que ofrece como semiconductor*), el grupo amino NH<sub>2</sub> (*Encargado de cambiar la polarización de las moléculas*) y finalmente se trabajo con el benceno (*que aporta sus propiedades como molécula orgánica reactiva*). Cada una de las moléculas anteriormente mencionadas fue simulada individualmente hasta obtener un mínimo de energía, haciendo uso del método y basis set (B3PW91/cc-pvTZ). Teniendo en cuenta la forma que tienen los A partir. En la figura 11 se muestra la molécula escogida en la determinación de las bandas de conducción.

**Figura 11.** Molécula escogida para la determinación de las bandas de conducción.



Apartir de los trabajos realizados en el grupo de investigación moletronics se ha podido concluir que los orbitales deslocalizados presentan alta capacidad para conducir la corriente, sin ser este un criterio suficiente para clasificar un material determinado como conductor. Para esto se debe tener en cuenta el tipo de átomos que hacen parte de la molécula, porque, estos pueden afectar las distancias entre las bandas y en consecuencia las bandas de las moléculas.

**Figura 12.** Cálculo de los orbitales moleculares y su respectiva representación.



En la figura 12 Se muestra el cálculo de los orbitales moleculares y su respectiva representación grafica. Teniendo un orden de 1 a 5 empezando con 1( cadena de silicio) 2(cadena de silicio + benceno), 3 (cadena de silicio +benceno + 1grupo amino en posición para), 4 (cadena de silicio+ benceno+ 1 grupo amino en posición orto) y 5 (cadena de silicio+ 2 benceno+ 2 grupo amino en posición para)

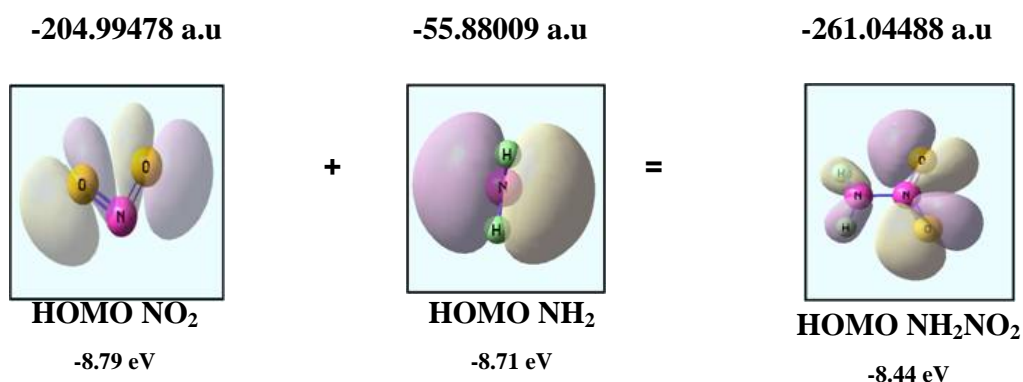
indicando la energía de 10 de los niveles energéticos de cada uno, cada valor se representa mediante líneas verticales medida en el eje horizontal de la grafica ordenados de mayor a menor energía en electrovoltios eV. Ubicando en el lado derecho de la grafica la banda de valencia (*orbitales moleculares que contienen electrones*) limitada por el *HOMO* (*El orbital molecular de mayor energía ocupado por electrones*), en el lado izquierdo la banda de conducción (*orbitales moleculares que no contienen electrones*), que es limitada por el *LUMO* (*El orbital molecular de menor energía no ocupado por electrones*); Ubicando en el medio de estas dos nivel conocido como *ENERGIA FERMI* que corresponde es este caso a -3.83 eV.

Se puede concluir de esto que al agregar el grupo amino se incrementan los orbitales deslocalizados, lo cual (aumenta la capacidad de conducción) efecto causado por el cambio de polaridad.

De la misma manera se puede observar que al agregarle bencenos + grupo amino a la cadena de sílicio se reduce la distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción eliminando la brecha prohibida, es ahí, donde pueden tralapar los electrones con mayor facilidad. La disminución de la distancia entre el orbital molecular y el nivel de Fermi facilita el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y en consecuencia se da el llamado efecto tunneling. De lo anterior se puede adelantar una conclusión preliminar: la conductividad de un material aumenta con la deslocalización de los orbitales y disminuye con la distancia del orbital molecular al nivel de Fermi. Uno y otro factor dependen de la estructura electrónica del material.

**4.2.2 Reproductividad de orbitales.** Durante esta investigación se pudo verificar que mediante el cálculo de los orbitales moleculares de cada molécula independientemente se puede llegar a obtener un orbital hibrido, que tiene en conjunto las mismas características de los orbitales visualizados independientemente, es así, como se puede predecir las propiedades de un compuesto antes de producirlo en el laboratorio, teniendo en cuenta el cálculo de

estructura electrónica de los componentes del sistema a estudiar. En este caso se trabajó la simulación de las moléculas  $\text{NH}_2$  y  $\text{NO}_2$  para producir nitroamida, cada una de las anteriores simuladas con el método y función base B3PW91/cc-pVTZ hasta obtener un mínimo total de energía, para generar finalmente sus orbitales moleculares. Para el entendimiento de este apartado se tomó de cada uno de estos el orbital HOMO de  $\text{NO}_2$ , el orbital HOMO de  $\text{NH}_2$  y finalmente se obtiene el orbital híbrido HOMO de  $\text{NH}_2\text{NO}_2$  [36].



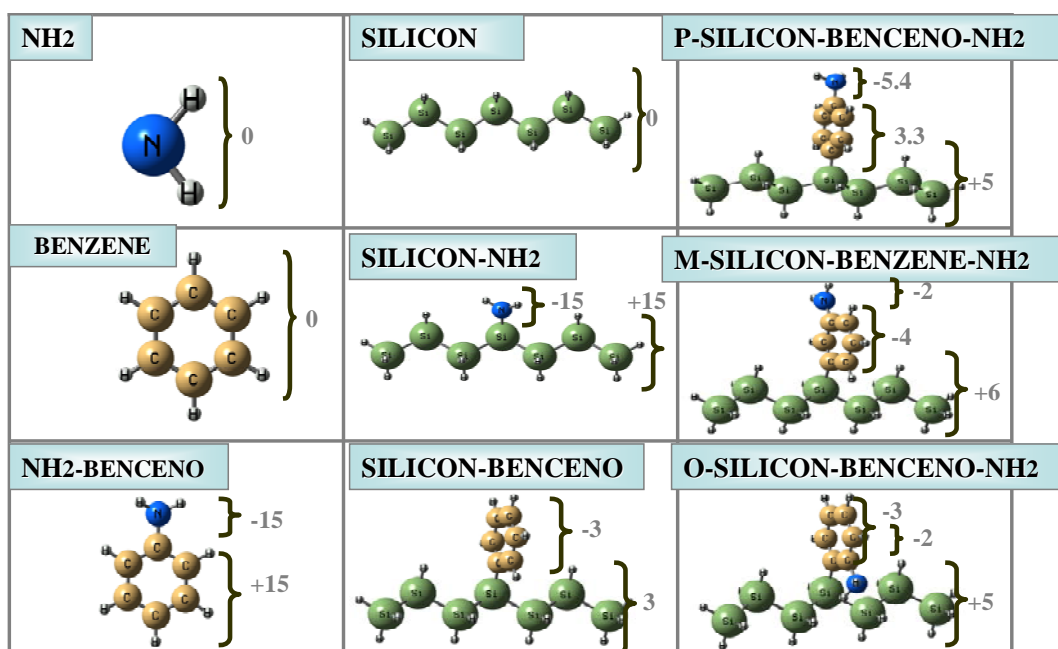
**Figura 13.** Representación gráfica de los orbitales moleculares HOMO para la moléculas de  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_2$  y  $\text{NH}_2\text{NO}_2$ .

### 4.3 DETERMINACIÓN DE LAS CARGAS PARCIALES

Haciendo las determinaciones de cargas parciales se podría llegar a estimar que tan reactiva puede ser una molécula con respecto a otra mediante la simulación molecular determinando las interacciones entre átomos sin tener que explícitamente tratar los electrones de un sistema. A continuación en la figura 14 el se muestra la distribución de cargas parciales de cada una de las moléculas de interés para el desarrollo de esta investigación. La gráfica 12 muestra la representación gráfica de la determinación de cargas parciales de las diferentes moléculas escogidas para esta investigación, mostradas individualmente en la

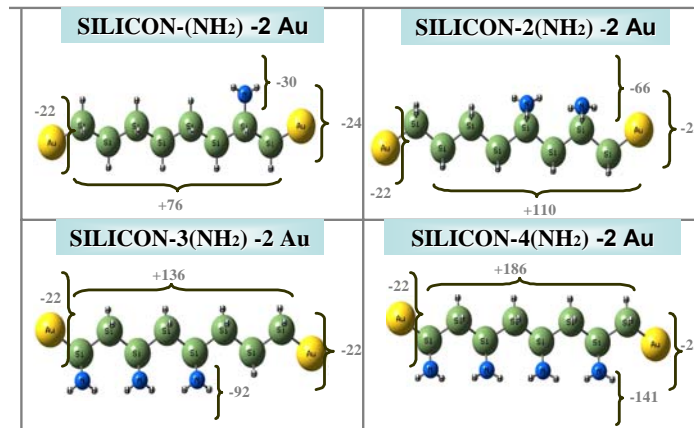
grafica, tomando cambios de posiciones de la molécula de NH<sub>2</sub> para observar la forma en que posiblemente polariza el sistema.

**Figura 14.** Cargas parciales de las moléculas utilizadas en esta investigación.



A continuación se adicionaron 2 átomos de oro para aumentar los efectos de conducción en los extremos a la cadena de sílice, además se le agregaron grupos amino aumentando de uno en uno para observar el efecto que produciría en las cargas parciales del sistema, teniendo en cuenta la forma en que posiblemente se polariza el sistema.

**Figura 15.** Representación grafica de las cargas parciales de la cadena de sílice con oro en los extremo y grupos amino.



Se puede concluir de la figura 14 y de la figura 15 hacia que parte ionizan los grupos químicos utilizados, es decir, si un átomo o sistema de átomos ha perdido o ha ganado un electrón, esto significa que aunque la molécula como tal no tiene ninguna carga total lleva consigo un grupo negativamente cargado y a un grupo positivamente cargado como se puede observar en las figuras.

De la figura 14 es posible observar como cambia considerablemente las cargas del benceno y el grupo amino a medida que cambian las posiciones del mismo, encontrando así, para los requerimientos del grupo de investigación la posición para del NH<sub>2</sub> como la posición ideal.

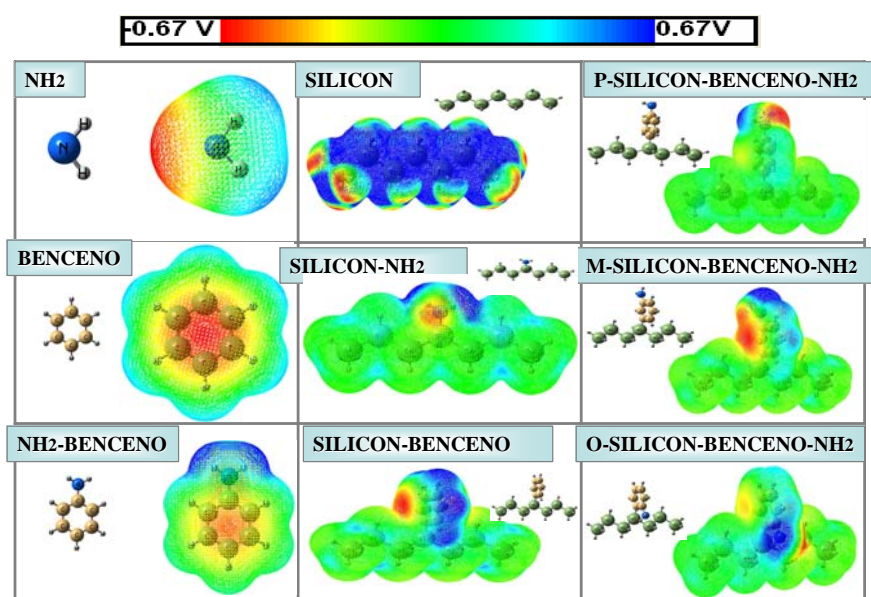
De lo Figura 15 se concluye que al agregar el grupo amino a la cadena de sílice con Au no afecta la polaridad de la molécula conductora, por lo contrario la molécula de sílice se carga positivamente, aumentando a medida que aumentan las moléculas de NH<sub>2</sub>, es aquí donde se puede comprobar lo electronegativa que es la molécula utilizada para la polarización y además de esto la capacidad de la cadena de sílice de donador o aceptador de electrones según sea el caso.

#### 4.4 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ELECTROESTÁTICO

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos del cálculo del potencial electrostático MEP para poder dar una interpretación cualitativa de la reactividad química, observando la interacción entre dos electrones (donador y aceptador), dando información sobre regiones de reacciones, reactividad relativa de diversos sustratos.

Es así como se escogen las moléculas estudiadas anteriormente para la determinación de cargas para observar que sucede con la polarización de la molécula de acuerdo a la ubicación del grupo amino, además de poder observar los resultados de agregar grupos nitro a la cadena de benceno-silice-oro.

**Figura 16.** Representación grafica de los MEP.

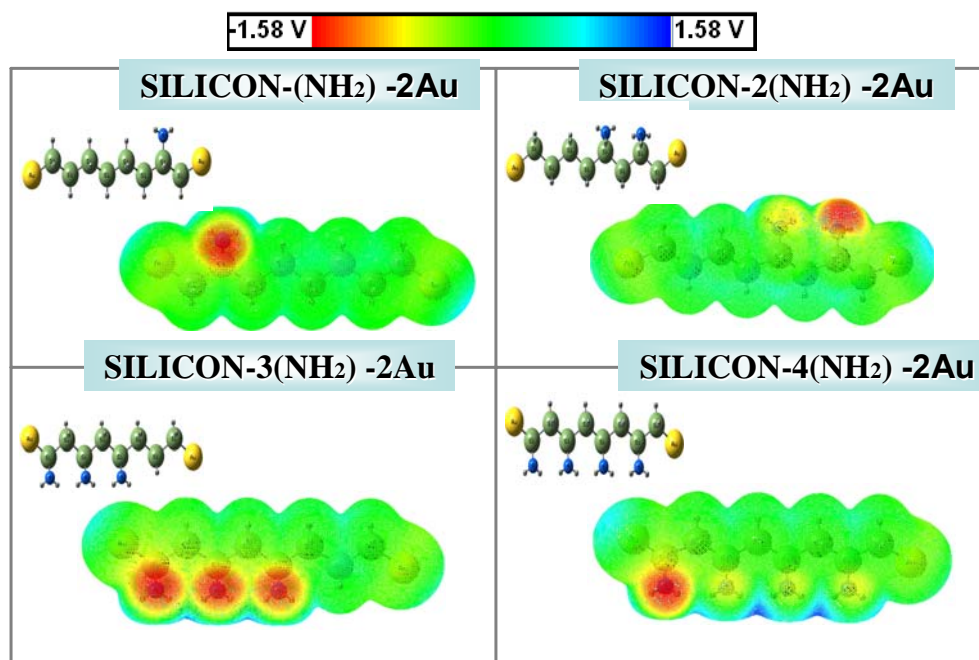


En la figura 16 se representa los MEP teniendo una escala que inicia en el color rojo (zona negativa) y finaliza con el color azul (zona positiva), determinados en un

isovalor [-0.67 - 0.67] tomando diferentes posiciones de la molécula de NH<sub>2</sub> dentro de la cadena sílice-benceno.

Además se observa que a medida que la molécula de NH<sub>2</sub> rota de la misma manera que la franja roja, que representa el potencial electronegativo, va aumentando la polaridad de la cadena de sílice-benceno. Tomando la posición *para como la ideal*, y de esta manera continuar con los estudios necesarios para esta investigación.

**Figura 17.** Potencial electrostático para el sistema de sílice-oro, agregando al mismo, moléculas de NH<sub>2</sub> de 1 hasta 4.

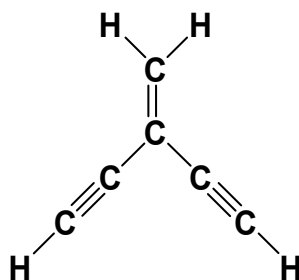


En la figura anterior se encuentra de izquierda a derecha la escala de negativo a positivo con un isovalor de [-1.58 – 1.58] V. Se puede observar que a medida que aumenta el número de grupos amino, la franja roja, que representa el potencial electronegativo, se distribuye a lo largo de la molécula, indicando que los orbitales de valencia están más localizados, además, aumenta la polaridad de la molécula de sílice.

De igual manera se puede observar que alrededor de una molécula se encuentra una zona de potencial negativo la cual indica una zona nucleófila susceptible de un ataque electrófilo una interacción que haga perder electrones a la molécula, y las zonas de potencial positivo están ligadas a las zonas electrófilas susceptibles de un ataque nucleófilo, es decir, las zonas donde la molécula puede interactuar ganando electrones.

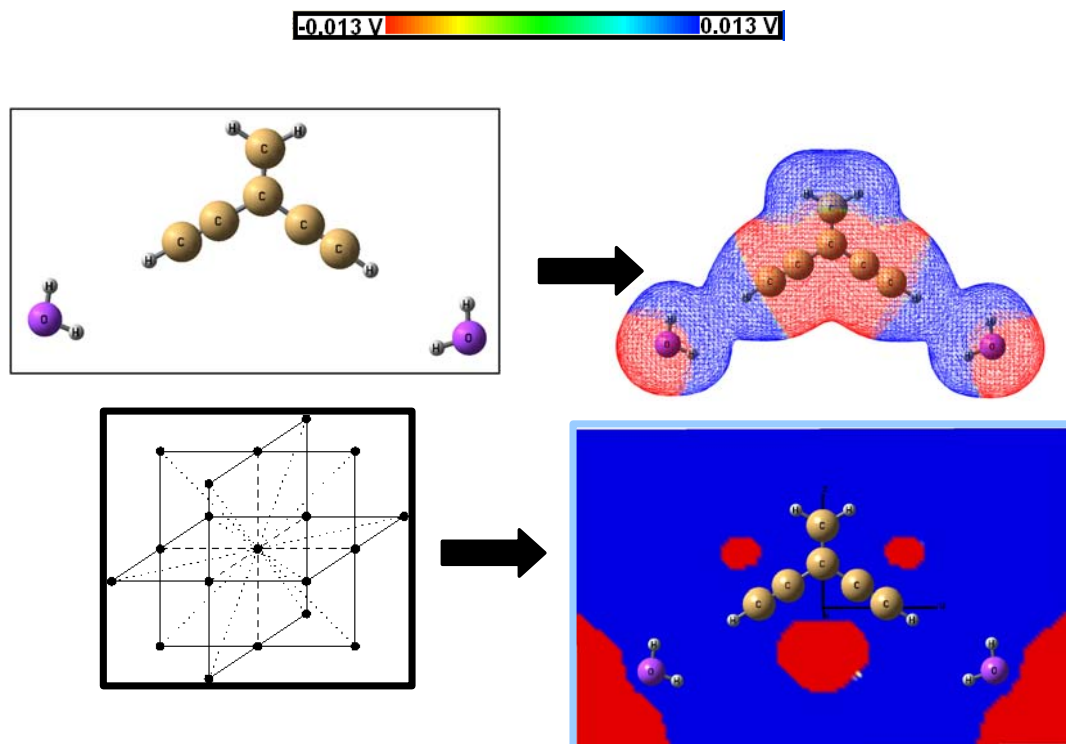
Simultáneamente durante esta investigación además de hacer el análisis tridimensional del MEP observado anteriormente, se trabajó un corte bidimensional, de acuerdo a la localización de la molécula, y de esta forma poder analizar más detalladamente los resultados. Para este caso se escogió un dispositivo electrostático de tipo orgánico (*molécula en la cual las interacciones electromagnéticas son utilizadas para el procesamiento de información*). Esta molécula se conoce como 1,2 dietineno:

**Figura 18.** Dispositivo electrostático de tipo orgánico



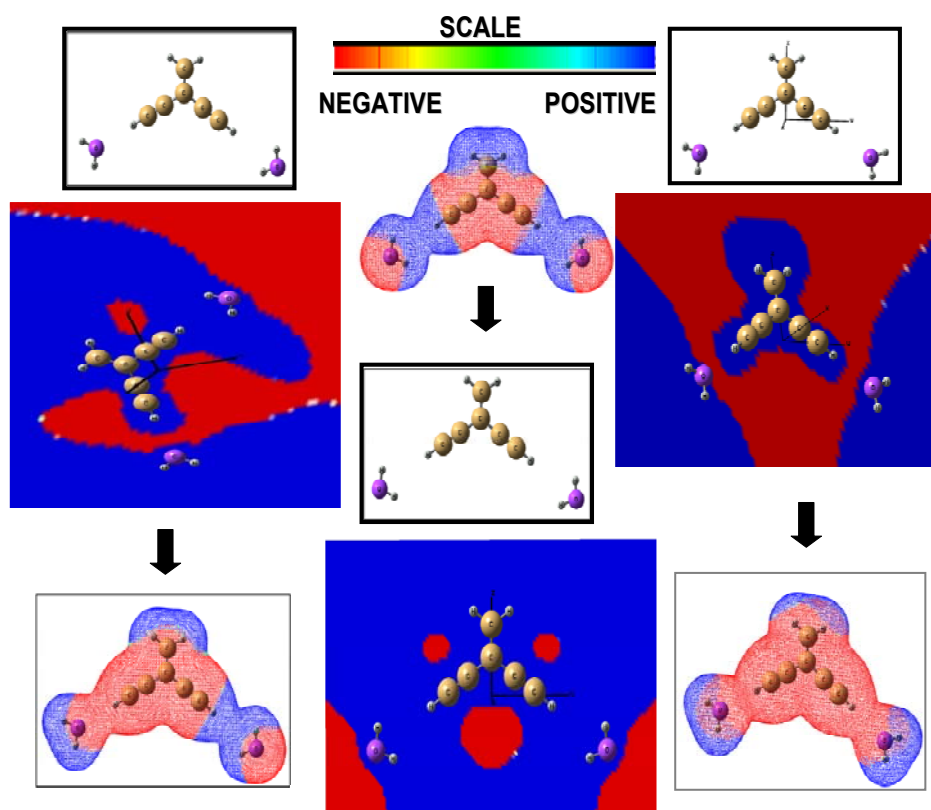
El dispositivo molecular presenta dos puntos de entrada de señal que corresponde a los grupos etino y un punto de salida de señal que corresponde al otro extremo de la molécula, en el grupo eteno. Se trata de indagar si el potencial eléctrico producido por el ambiente podría afectar el funcionamiento del dispositivo molecular. Para lograr el efecto producido por el ambiente fue utilizada la molécula de agua como se puede apreciar a continuación.

**Figura 19.** Representación del dispositivo electrostático en presencia del ambiente en 2D y 3D y su correspondiente MEP.



La figura 19 es una representación del dispositivo utilizado, adicionándole el efecto del ambiente, representado en este caso por la molécula de agua, ubicada en cada uno de los extremos del dispositivo. Se tienen en cuenta las modificaciones utilizadas, pasando de tres dimensiones a dos dimensiones para un mejor análisis de los resultados.

**Figura 20.** Dispositivo molecular en contacto con el ambiente en diferentes posiciones.



La molécula orgánica utilizada como dispositivo electrostático orgánico, permite observar que los puntos de entrada, grupos etino, son electronegativos mientras que el punto de salida, grupo eteno, es electropositivo. Es decir, sin moléculas de agua, este dispositivo tiene dos entradas electronegativas y una salida electropositiva.

También se puede observar que el potencial electrostático de la molécula de agua, fuertemente negativo alrededor del átomo de oxígeno.

## CONCLUSIONES

- En lo que se refiere a Ingeniería Química la simulación y el modelamiento molecular, son utilizados en las áreas de catálisis, diseño de procesos, determinación de la cinética de reacciones, cálculo del equilibrio químico, cálculo de propiedades termodinámicas, determinación de propiedades de transporte, análisis de procesos químicos y equipos necesarios para estos.
- El uso de métodos computacionales, proporcionara el comportamiento de las sustancias a escala atómica, y molecular. Los cálculos moleculares dependen de las relaciones, entre un número pequeño de átomos o moléculas, dependiendo del el método de solución utilizado.
- La desventaja del método de *Ab initio* son los costos de computo, ya que frecuentemente toman grandes cantidades de tiempo de la computadora, de la memoria y espacio de disco. DFT en comparación con *ab initio* resultan computacionalmente mas económicos y con un grado de exactitud comparable.
- Las funciones (STO) proporcionan un muy buen ajuste a los orbitales moleculares, pero su evaluación requiere enormes esfuerzos computacionales a medida que aumenta el tamaño del sistema.
- Las aproximaciones de mecánica molecular permiten una aproximación rápida de la energía de una determinada geometría molecular . Pero las moléculas no permanecen fijas en sus geometrías óptimas, sino que pueden fluctuar y moverse a lo largo del tiempo.
- La técnica de la minimización de la energía es útil para obtener un cuadro estático para la comparación entre los estados de los sistemas similares,

además que por medio de esta técnica se puede obtener una aproximación de la energía total que puede llegar a aportar una molécula en un sistema deseado simulándola independientemente, y finalmente realizar una extrapolación cuando el sistema de estudio sea un cluster de una molécula determinada, para de acuerdo a los átomos totales a simular se pueda hacer el estimativo de su mínimo total de energía.

- El cálculo de orbitales moleculares de cada molécula se pueden tener en cuenta para varias aplicaciones, como lo son, predecir de los orbitales individuales de cada molécula el orbital resultante o híbrido del sistema completo, y así, predecir las propiedades básicas de un compuesto antes de producirlo experimentalmente en un laboratorio, a partir de la simulación de la estructura electrónica. además con el cálculo de los MO's se puede decir que la conductividad de un material aumenta con la deslocalización de los orbitales y disminuye con la distancia del orbital molecular al nivel de Fermi. Uno y otro factor dependen de la estructura electrónica del material.
- Al llevar a cabo la determinación de cargas parciales se tiene una determinación empírica con la cual se puede llegar a un valor particular para cada molécula dentro sistema y así poder determinar la electronegatividad de una molécula y de que forma se polarizan las moléculas en un determinado sistema.
- Con el calculo de MEP de una molécula se encuentra que alrededor de la molécula hay una zona de potencial negativo que indica una zona nucleófila susceptible de un ataque electrófilo (*una interacción que haga perder electrones a la molécula*), y, las zonas de potencial positivo están ligadas a las zonas electrófilas susceptibles de un ataque nucleófilo, es decir, las zonas donde la molécula puede interactuar ganando electrones.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1]. [www.chemistry.wustl.edu/~gelb/molecularsimulation.html](http://www.chemistry.wustl.edu/~gelb/molecularsimulation.html).
  
- [2]. [www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UPF/AVAILABLE/TDX-0930104-091416//thgc1de1.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UPF/AVAILABLE/TDX-0930104-091416//thgc1de1.pdf).
  
- [3]. [www.pubs.acs.org/hotartcl/chemtech/99/sep/figure2.html](http://www.pubs.acs.org/hotartcl/chemtech/99/sep/figure2.html)
  
- [4]. MORALES, Medina Giovanni. Introducción al modelamiento molecular en ingeniería química. Bucaramanga, 2005, p. 1-17. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander.
  
- [5]. [www.en.wikipedia.org/wiki/Ab\\_inicio\\_quantum\\_chemistry\\_methods](http://www.en.wikipedia.org/wiki/Ab_inicio_quantum_chemistry_methods).
  
- [6]. [www.en.wikipedia.org/wiki/Ab\\_inicio\\_quantum\\_chemistry\\_methods](http://www.en.wikipedia.org/wiki/Ab_inicio_quantum_chemistry_methods).
  
- [7]. [www.boulder.nist.gov/div838/2004TARS/838gonzales\\_sysvalidation.pdf](http://www.boulder.nist.gov/div838/2004TARS/838gonzales_sysvalidation.pdf).
  
- [8]. [http://cm.physics.tamu.edu/seminars/Aichinger\\_090303.pdf](http://cm.physics.tamu.edu/seminars/Aichinger_090303.pdf).
  
- [9]. Seminario, J.M. and L. Yan, Molecular Logical Devices in Cascade Configuration with Information Encoded as Electrostatic Potentials. J. Am. Chem Soc., 2005.
  
- [10]. <http://srdata.nist.gov/cccbdb/>.

- [11]. [cmm.cit.nih.gov/modeling/guide\\_documents/molecular\\_mechanics\\_document.html](http://cmm.cit.nih.gov/modeling/guide_documents/molecular_mechanics_document.html)
- [12.] [http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\\_mechanics](http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_mechanics).
- [13]. <http://pubs.acs.org/hotartcl/chemtech/99/sep/figure2.html>.
- [14]. [http://mch3w.ch.man.ac.uk/theory/staff/student/mbdtscw/transfer\\_html/node20.html](http://mch3w.ch.man.ac.uk/theory/staff/student/mbdtscw/transfer_html/node20.html).
- [15]. <http://pubs.acs.org/hotartcl/chemtech/99/sep/figure1.html>.
- [16]. <http://pubs.acs.org/hotartcl/chemtech/99/sep/figure2.html>.
- [17]. <http://pubs.acs.org/hotartcl/chemtech/99/sep/figure2.html>.
- [18]. [http://www.tdx.cesca.es/TESIS\\_URV/AVAILABLE/TDX-0322106-125205//Cap3metodos.pdf](http://www.tdx.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0322106-125205//Cap3metodos.pdf).
- [19]. <http://www.sgi.com/global/es/newsroom/2003/2003111001.html>.
- [20]. <http://www.saii.ull.es/documentos/manual>.
- [21]. [http://posgrado.cifus.uson.mx/tesis\\_raulperez.pdf](http://posgrado.cifus.uson.mx/tesis_raulperez.pdf).
- [22]. <http://www.softwarecientifico.com/paginas/gaussian.htm>.
- [23]. <http://www.ua.es/cuantica/docencia/ccem/teoria/node68.html>.
- [24]. <http://www.ua.es/cuantica/docencia/ccem/teoria/node70.html>.

- [25]. [http://www.gaussian.com/g\\_ur/m\\_molspec.htm](http://www.gaussian.com/g_ur/m_molspec.htm).
- [26]. <http://nar.oxfordjournals.org/cgi/content/full/33/6/1779>.
- [27]. <http://www.chamotlabs.com/Freebies/ModelRef.txt>.
- [28]. <http://html.rincondelvago.com/quimica-general.html>.
- [29]. <http://ligand-depot.rutgers.edu/marvin/chemaxon/marvin/help/Charge.html>.
- [30]. <http://chembionews.cambridgesoft.com/art.cfm?S=34>.
- [31]. [http://www.med.unibs.it/~marchesi/pps97/course/section7/os\\_non.html](http://www.med.unibs.it/~marchesi/pps97/course/section7/os_non.html).
- [32]. <http://www.mines.edu/Academic/chemeng/courses/chen610/articles/Kamath>.
- [33]. [www.iupac.org/publications/pac/1997/pdf/](http://www.iupac.org/publications/pac/1997/pdf/).
- [34]. <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/compchem/pop/mep1.html>.
- [35]. Seminario, J.M. and L. Yan, Electronic Structure and Electronic Transport Characteristics of a Cobalt Complex, *J. Physical Chemistry A*. 2005.
- [36]. P. A. Derosa, A. C. Zacarias, and J. M. Seminario, Application of Density Functional Theory to the Study and Design of Molecular Electronic Devices: The Metal-Molecule Interface, *Reviews in modern quantum chemistry*, Ed. Sen K.D., World Scientific, Singapore, 1537-1567 (2002).

**[37].** J. M. Seminario , Ab initio and DFT for the Strength of Classical Molecular Dynamics, , in Molecular Dynamics: From Classical to Quantum Methods. Theoretical and Computational Chemistry vol. 7. P. B. Balbuena and J. M. Seminario Eds., Elsevier, Amsterdam, (1999).

**[38].** J. M. Seminario , Ab initio Ab Initio Methods for the Study of Molecular Systems for Nanometer Technology: Toward the First Principles Design of Molecular Computers, in Molecular Electronics: Science and Technology, edited by A. Aviram and M. Ratner, pg. 68-94, Annals of the New York Academy of Sciences, New York, (1998).

**[39].** P. B. Balbuena and J. M. Seminario Density Functional Theory: Further Applications, in Density Functional Theory: A tool for Chemistry, J. M. Seminario and P. Politzer, Eds., Elsevier (1995). Chemical Applications of Local Density Functional Theory, P. Politzer and J. Seminario, Trends in Physical Chemistry, 3, 175 (1992).

**[40].** J. M. Seminario, M. C. Concha and P. Politzer, Int. J , Calculation of Molecular Geometries and Energies by a Local Density Functional Approach,. Quantum Chem. (Symposia), 25, 249 (1991).

**[41].** [http://en.wikipedia.org/wiki/Computational\\_chemistry](http://en.wikipedia.org/wiki/Computational_chemistry)

**[42].** <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Molecular+orbital+model>

**[43].** <http://scsg9.unige.ch/fln/eng/partie1c.html>

## ANEXO 1

### ECUACION QUE REPRESENTA LA ENERGIA TOATAL PARA LA TEORIA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

#### *Funcional de la energía*

$$E[\rho](r) = \sum_{i=1}^N \frac{-k^2}{2m} \int d^2r \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) + \int d^2r V_{ext} \rho(r) + \frac{e^2}{2} \int d^2r \int d^2r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho](r) \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{-k^2}{2m} \int d^2r \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) \quad \text{ENERGÍA CINÉTICA}$$

$$\int d^2r V_{ext} \rho(r) \quad \text{ENERGÍA EXTERNA}$$

$$\frac{e^2}{2} \int d^2r \int d^2r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad \text{ENERGÍA DE INTERACCIÓN}$$

$$E_{xc}[\rho](r) \quad \text{ENERGÍA DE CORRELACIÓN DE INTERCAMBIO}$$

## ANEXO 2

### a) Funciones de base:

Según el producto de hartree, la función de onda del sistema se puede expresar como un producto de  $n$  orbitales moleculares monoeléctricos, en el que cada orbital monoeléctrico se expresa de acuerdo con la aproximación LCAO *linear combination of atomic orbitals* como una combinación de  $N$  orbitales atómicos también llamados funciones de base, a su vez cada función de base se puede expresar de forma análoga como una combinación lineal de una serie de funciones matemáticas de tipo gaussiano. La calidad de la aproximación dependerá del conjunto de funciones utilizado para dichas combinaciones lineales (llamado *basis set*)

Los cálculos *ab initio* y DFT deben seleccionar una función que aproxime a los orbitales atómicos y moleculares. La aproximación que se realiza comúnmente es la combinación lineal de un número finito de funciones de base; dichas funciones representan las propiedades de los electrones y su forma matemática puede ser aproximada por las funciones tipo slater (STO) y las funciones tipo gaussianas (GTF).

La base mínima STO consta de un orbital STO para representar cada orbital de la capa interna (core) y un orbital STO para cada par electrónico en la capa de valencia de cada átomo. La base doble zeta STO(DZ) y la base triple zeta STO(TZ), duplica y triplica respectivamente, el número de orbitales STO en cada átomo. En las bases de valencia desdobladas STO(SV) se utiliza solo un STO para el core y el doble o el triple (VDZ, VTZ) para los electrones de valencia. Las funciones (STO) proporcionan un muy buen ajuste a los orbitales moleculares, pero su evaluación requiere enormes esfuerzos computacionales a medida que

aumenta el tamaño del sistema. Para reducir el tiempo de cómputo en los cálculos de la estructura electrónica, las funciones tipo STO son reemplazadas por funciones GTF. Estas funciones están conformadas por una combinación lineal de un número específico de funciones gaussianas contraídas (CGTF) denominadas primitivas para la formación de la base. Una base mínima CGTF específica 3 funciones gaussianas primitivas para la formación de la base contraída de cada orbital denominada en este caso STO-3G.

Las bases GTF son del tipo SV que siguen nomenclatura (c-vG), en donde c es el número de gaussianas primitivas contraídas por el core, v es un código para la base de la capa de valencia y G simboliza la base gaussiana. El código v está compuesto por 2(VDZ) y 3(TDZ) números; el primero representa el número de gaussianas primitivas contraídas y los otros dos números: 1) introducen más gaussianas primitivas para la segunda y tercera capa de valencia desdoblada respectivamente. Las bases gaussianas pueden o no incluir gaussianas primitivas adicionales con el fin de representar la distorsión de los orbitales por formación de la molécula (polarización) y las regiones lejanas de los núcleos atómicos (función difusa), si la polarización y la función difusa se aplican a los átomos pesados se representa por (“\*” o “d” y “+”). Si tanto la polarización como la función difusa son aplicadas tanto a átomos pesados como a los átomos de hidrógeno, se representa (“\*\*” o “d,p” y “++”); de esta forma se encuentran las bases 3-21+G, 6-21++G, 6-311++G(d,p).

Es posible aumentar la polarización en el tratamiento molecular con lo cual se obtienen las bases (3df,2p) que agrega tres funciones gaussianas primitivas tipo “d” y una tipo “f” a los átomos pesados y dos tipo “p” al hidrógeno en la capa de valencia. Para proporcionar un ejemplo al entendimiento del uso de estas funciones de base para encontrar el basis set:

**Ejemplo de una función de base (para calcular propiedades de moléculas orgánicas pequeñas)6-31G\*.**

**Donde:**

6= El primer número siempre es igual al número de funciones gaussianas para representar los orbitales atómicos internos (*en este caso 6*).

**Mientras que para los externos (capa de valencia )**

3= Estos representan el numero de funciones que se utilizan para la capa contraída (*en este caso 3*).

1= Estos representan el numero de funciones que representan la parte difusa (*en este caso 1*).

\*= indica que se tiene una función de polarización para átomos pesados, representando el efecto de los orbitales tipo d (*en este caso una \**).

No obstante otras funciones de base más o menos costosas de calcular que se pueden utilizar para la búsqueda de la geometría óptima, según el tipo de molécula y el tamaño de la misma como <sup>[2]</sup>.

<b>Basis Set</b>	<b>Applies to</b>	<b>Polarization Functions</b>	<b>Diffuse Functions</b>
<b>STO-3G</b>	H-Xe	*	
<b>3-21G</b>	H-Xe	* or **	+
<b>6-21G</b>	H-Cl	(d)	
<b>4-31G</b>	H-Ne	(d) or (d,p)	
<b>6-31G</b>	H-Kr	(3df,3pd)	++
<b>6-311G</b>	H-Kr	(3df,3pd)	++
<b>D95</b>	H-Cl <i>except Na and Mg</i>	(3df,3pd)	++
<b>D95V</b>	H-Ne	(d) or (d,p)	++

<b>SHC</b>	H-Cl	*	
<b>CEP-4G</b>	H-Rn	* ( <i>Li-Ar only</i> )	
<b>CEP-31G</b>	H-Rn	* ( <i>Li-Ar only</i> )	
<b>CEP-121G</b>	H-Rn	* ( <i>Li-Ar only</i> )	
<b>LanL2MB</b>	H-Ba, La-Bi		
<b>LanL2DZ</b>	H, Li-Ba, La-Bi		
<b>SDD, SDDAII</b>	<i>all but Fr and Ra</i>		
<b>cc-pV(DTQ5)Z</b>	H-He, B-Ne, Al-Ar, Ga-Kr	<i>included in definition</i>	<i>added via <b>AUG</b>-prefix</i>
<b>cc-pV6Z</b>	H, B-Ne	<i>included in definition</i>	<i>added via <b>AUG</b>-prefix</i>
<b>SV</b>	H-Kr		
<b>SVP</b>	H-Kr	<i>included in definition</i>	
<b>TZV and TZVP</b>	H-Kr	<i>included in definition</i>	
<b>MidiX</b>	H, C-F, S-Cl, I, Br	<i>included in definition</i>	
<b>EPR-II, EPR-III</b>	H, B, C, N, O, F	<i>included in definition</i>	
<b>UGBS</b>	H-Lr	<b>UGBS(1,2,3)P</b>	
<b>MTSmall</b>	H-Ar		
<b>DGDZVP</b>	H-Xe		
<b>DGDZVP2</b>	H-F, Al-Ar, Sc-Zn		
<b>DGTZVP</b>	H, C-F, Al-Ar		

Una corrida para cálculo *ab initio* o DFT se especifica primero escribiendo el método y después la base utilizada; de esta forma se reportarían los cálculos (B3LYP/6-31G(d)), (HF/6-31G), (MP2/6-311+G(3df,2p)) <sup>[10]</sup>.

<input checked="" type="checkbox"/>	semi-empirical	AM1, PM3				
<input checked="" type="checkbox"/>	Composite	G1, G2, G2MP2, G3				
<input checked="" type="checkbox"/>	hartree fock	HF, ROHF				
<input checked="" type="checkbox"/>	density functional	BLYP, B3LYP, B3PW91				
<input checked="" type="checkbox"/>	Moller Plesset perturbation	MP2(Frozen core), MP2(Full core), MP4				
<input checked="" type="checkbox"/>	Configuration interaction	CID, CISD				
<input checked="" type="checkbox"/>	Quadratic configuration interaction	QCISD, QCISD(T)				
<input checked="" type="checkbox"/>	Coupled Cluster	CCD, CCSD, CCSD(T)				
<input checked="" type="checkbox"/>	single point	basis sets used with single point calculations				
<input checked="" type="checkbox"/>	Group additivity	Group additivity methods				
<input checked="" type="checkbox"/>	molecular mechanics					
Atoms	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z	
H	2s,1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h	
He	2s,1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	<i>not available</i>	
B-Ne	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h	7s,6p,5d,4f,3g,2h,1i	
Al-Ar	4s,3p,1d	5s,4p,2d,1f	6s,5p,3d,2f,1g	7s,6p,4d,3f,2g,1h	<i>not available</i>	
Ga-Kr	5s,4p,1d	6s,5p,3d,1f	<i>not available</i>	<i>not available</i>	<i>not available</i>	

## ANEXO 3

### METODOS PARA SIMULACION MOLECULAR

#### Métodos de Mecánica Molecular

Es un método para predecir la estructura de moléculas complejas basadas en la energía de minimización de la función de energía potencial. Proporcionan parámetros en los que se describen las interacciones moleculares. En la mecánica molecular, en lugar de calcular la función de onda en cada sistema, se estima el valor de las propiedades derivadas de esta a través de una serie de parámetros [2]:

-El núcleo y los electrones son considerados como un simple átomo como partícula

-Las moléculas están compuestas por átomos (partículas esferas rígidas).

-Los átomos interactúan entre sí por medio de resortes (enlaces) y por medio de fuerzas de atracción y de repulsión (Van der Waals y fuerzas electrostáticas) [11].

$$E = \sum_{\text{Enlaces}} E^{\text{estiramientos}} + \sum_{\text{Angulos-de-enlace}} E^{\text{Doblamiento}} + \sum_{\text{Angulo-Dihedro}} E^{\text{torsion}} + [ ]_{\text{Interaccion-de-los-angulos-no-enlazados}}$$

$$[ ]_{\text{Interaccion-de-los-angulos-no-enlazados}} = \sum_i \sum_j E_{ij}^{\text{VDW}} + \sum_i \sum_j E_{ij}^{\text{electrostatica}}$$

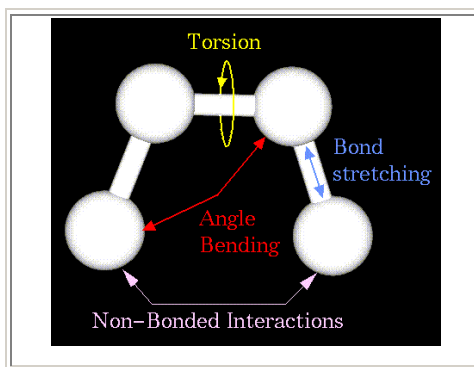


Figura A.3.1. Anatomía de los campos de fuerza de mecánica molecular [12]

Los cálculos de mecánica molecular son aplicables en la simulación de procesos moleculares exceptuando los que involucren rompimiento y formación de enlaces químicos <sup>[4]</sup>. Estos son usados para parametrizar expresiones analíticas que describen la interacción entre átomos. Llamadas campos de la fuerza o potenciales interatómicos, teniendo formas diferentes, dependiendo de la naturaleza del enlace del sistema que es estudiado. Las especies moleculares son descritas por una expresión que incluya estiramientos en el enlace, curvas del ángulo en el enlace, y términos de torsión. Los términos son aumentados por las interacciones coulombicas (carga-carga) y los términos no enlazados de interacción, de repulsión, atracción y traslación descritas por lenard-jones o potenciales similares <sup>[13]</sup>.

Las aproximaciones de mecánica molecular permiten una aproximación rápida de la energía de una determinada geometría molecular pero las moléculas no permanecen fijas en sus geometrías óptimas, sino que pueden fluctuar y moverse a lo largo del tiempo <sup>[2]</sup>.

### **Dinámica molecular**

La metodología de dinámica molecular nace de la segunda ley de Newton del movimiento, de forma que la aceleración de una partícula *i* puede expresarse en función de su masa *m* y la fuerza *F* que actúa sobre ella. Por otra parte la simulación molecular dinámica computa el comportamiento del sistema molecular en función del tiempo; esto implica la solución de la ecuación de Newton de movimiento:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$$

**F= fuerza**

**m= masa**

**a=aceleración**

La integración de las leyes del movimiento newtoniano, usando diversos algoritmos de integración, conduce a la trayectoria atómica en espacio y tiempo. La fuerza en los átomos se define como el gradiente negativo de la función potencial de la energía.

Utilizando dinámica molecular se resuelven numéricamente las ecuaciones clásicas del movimiento de las moléculas, calculándose el promedio con respecto al tiempo, en miles de intervalos de tiempo. Con esto se pueden determinar propiedades de transporte, viscosidad, difusividad y conductividad térmica

La técnica de la minimización de la energía es útil para obtener un cuadro estático para la comparación entre los estados de los sistemas similares, mientras que la dinámica molecular provee información sobre los procesos dinámicos incluyendo los efectos de temperatura <sup>[14]</sup>.

### **Método MonteCarlo**

Se usan métodos estadísticos para muestrear estados del sistema de acuerdo a unas funciones de probabilidad predefinidas. La energía del sistema molecular es minimizada mediante determinados movimientos aleatorios según la función de probabilidad predefinida.

Estos cálculos son útiles cuando se investigan las propiedades de pequeñas moléculas en solución, pues el sistema no está restringido por las barreras de la energía potencial. El movimiento aleatorio natural de los movimientos, lleva al sistema a moverse fácilmente desde un potencial hacia otro sin el requisito de sobrepasar una barrera de energía cinética. Sin embargo, para moléculas de gran tamaño en donde hay movimientos internos no es posible tomar muestras representativas del espacio de fase, con lo cual las propiedades calculadas no convergen de manera exitosa. Este método es usado también para calcular propiedades termodinámicas y detalles de la estructura como la función de distribución radial y patrones de rayos-x de difracción.

El método MC genera estados de equilibrio de forma directa, con lo cual puede ser utilizado para estudiar configuraciones de equilibrio (equilibrio de fases de compuestos puros y mezclas, isothermas de adsorción y equilibrio químico).

Este método por su naturaleza aleatoria, no permite estimar propiedades dinámicas (propiedades que dependan del tiempo) como las de transporte, pues el tamaño individual no está controlado por los estados previos del sistema. Este se refiere al uso de mecánica newtoniana para modelar sistemas moleculares, aplicados en el refinamiento molecular de la estructura, simulaciones de dinámica molecular (DM), simulaciones Monte Carlo (MC), ligand docking <sup>[15]</sup>.

### **Métodos Estadísticos**

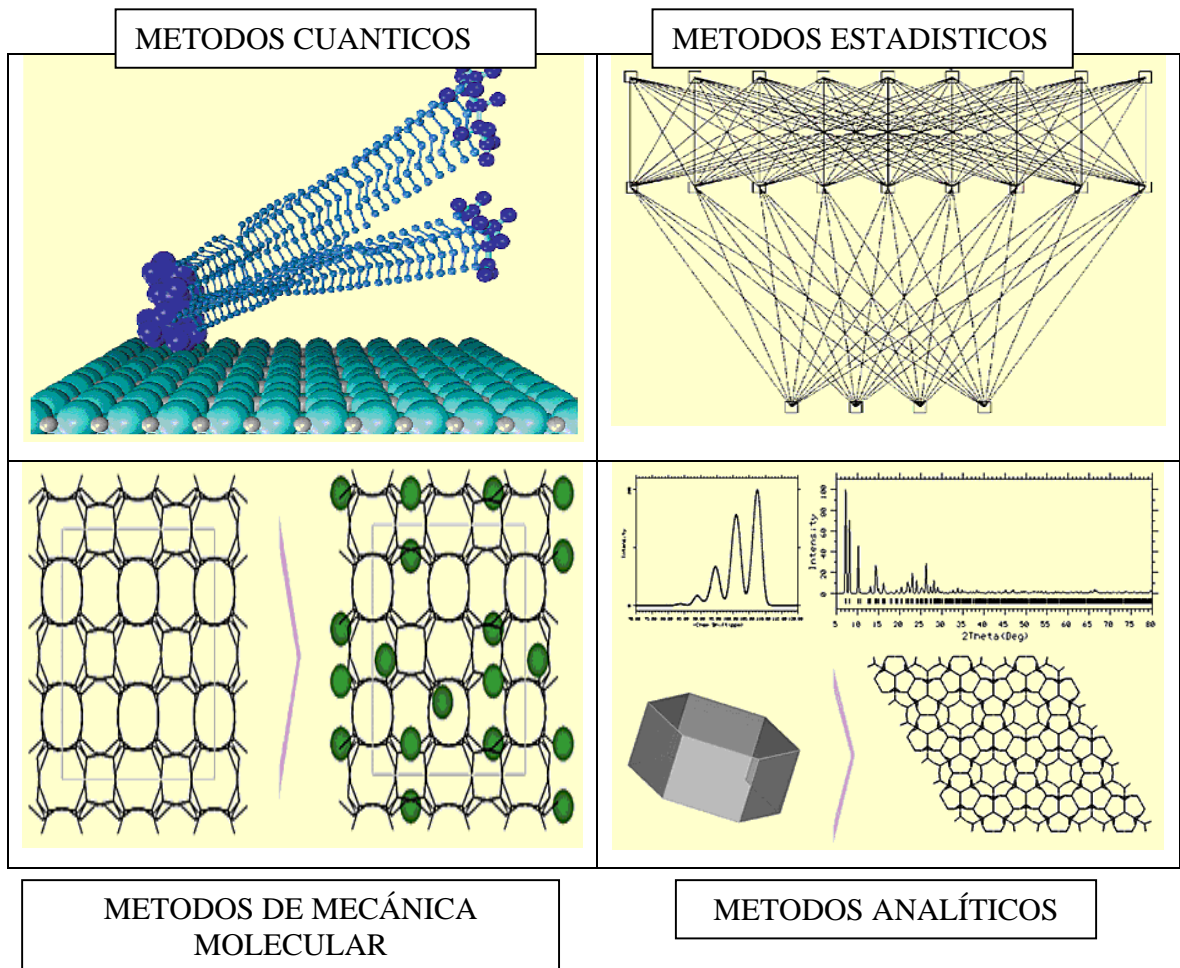
Son usados para acumular promedios de parámetros termodinámicos, y así desarrollar descripciones de sistemas desordenados, realizando relaciones estructura-actividad. Las herramientas estadísticas como (*partial least squares, neural network, or genetic algorithms*), se pueden utilizar para hacer un marco correlativo, que relacione la determinación de descriptores del nivel atómico con las características microscópicas. Una vez validado, este marco se pueda aplicar para predecir las características para los sistemas comparables. Los métodos estadísticos también se están aplicando en el diseño de bibliotecas combinatorias de materiales como componentes de la experimentación de alto rendimiento de procesamiento <sup>[16]</sup>.

Las características microscópicas, aunque son gobernadas por el comportamiento de nivel molecular no son muy favorables por métodos cuánticos QM o métodos de mecánica molecular MM, estos se pueden utilizar para computar a nivel atómico cualidades o descriptores para una familia de materiales para los cuales se han medido los datos experimentalmente <sup>[17]</sup>.

### Métodos Analíticos

Son utilizados para computar una gran variedad de dispersiones y datos espectroscópicos, basados en modelos del nivel atómico o del nivel molecular. Estos se pueden computar con base en modelos atómicos, en la forma de cristal, polvo o de patrones de difracción simulados de la fibra de la radiografía del neutrón, dispersión pequeña del ángulo, espectroscopia infrarroja, micrógrafos del electrón de alta resolución de transmisión, morfologías de la partícula.

Estos métodos se están aplicando en la determinación directa de los modelos de niveles atómicos y moleculares para sus huellas digitales analíticas.



**Figura A.3.2.** Representación grafica de cada uno de los métodos empleados para simulación molecular

#### 1.4.6 MÉTODOS HÍBRIDOS

- **Híbridos temporales:** Estos resultan de la combinación entre los cálculos de estructura electrónica y la simulación molecular (QM/MS), siendo aplicables en el estudio de la dinámica de reacciones complejas en donde la gran cantidad de grados de libertad hace imposible el análisis cuántico. Dentro de estos se encuentran (CPMD, BOMD(*Born-Oppenheimer Molecular Dynamics*), PMM).
- **Híbridos espaciales:** (QM/QM o QM/MM) donde se aplican métodos en diferentes regiones físicas de una molécula o dominio. Estos métodos son aplicables en el cálculo de grandes moléculas y conjunto de moléculas (enzimas, moléculas solvatadas y nanoestructura), en los cuales lo que interesa es una pequeña porción de la molécula. Aprovechando esta localización del fenómeno, combinando un método de más exactitud (costoso) para la parte activa, y un método menos exacto (menos costoso) para el resto de molécula.
- **Híbridos espacio-temporales:** Este método combina los dos anteriores (QM/MM/MS), el cual se aplica al estudio de moléculas de gran tamaño como las proteínas. La parte reactiva de la molécula se modela con un método de QM, el resto del sistema con MM y el movimiento molecular con MD.

## ANEXO 4

### CONCLUSIONES PRELIMINARES DEL CAPITULO I

Estos métodos son cada vez más populares en las tanto aplicaciones industriales como académicas, ya que se han podido estudiar con mayor exactitud diversos sistemas moleculares de gran tamaño.

Todos los métodos independientemente de su fundamento teórico, pretenden abordar los siguientes problemas:

- ✓ Calcular la energía asociada a una estructura molecular determinada y a partir de esta poder determinar una serie de propiedades asociadas a ella. Las propiedades que se puedan calcular dependerán de los fundamentos teóricos del método empleado.
- ✓ Optimizar la geometría de un sistema molecular, o en otras palabras, localizar la estructura molecular con menor energía (por lo que se usan indistintamente los términos optimización geométrica y minimización de la energía).
- ✓ Simular la variación a lo largo del tiempo de una determinada estructura molecular (dinámica molecular) aunque tradicionalmente esto era exclusivo de la mecánica molécula <sup>[2]</sup>.

## ANEXO 5

### PAQUETE COMPUTACIONAL UTILIZADO

#### **PAQUETE COMPUTACIONAL GAUSSIAN 03:**

Es un programa orientado a calcular las estructuras electrónicas utilizando una gran variedad de métodos de cálculo. Este programa se inscribe en el marco de programas para realizar cálculos *ab-initio*; esto es, cálculos a partir de los primeros principios básicos de la Mecánica Cuántica, además de facilitar la estimación de energías y estructuras moleculares, este permite otro tipo de cálculos tales como frecuencias vibracionales de sistemas moleculares, potenciales de interacción para moléculas reactante, y propiedades de sistemas inmersos en sistemas dieléctricos (moléculas en un solvente). Llegando si es posible a una geometría óptima. Este programa está dotado de rutinas que implementan modelos computacionales para la modelación de moléculas grandes que permiten definir dos o tres capas cuya estructura es tratada con diversos niveles de precisión. Como su nombre lo indica, las funciones base que utiliza este programa para las funciones de onda electrónicas son funciones Gaussianas. Dependiendo de la exactitud y precisión deseadas y el tipo de cálculo a realizar, se pueden utilizar alguno o varios conjuntos de funciones bases según sea el caso: STO3G, 3-21G, 6-31G, entre otros.

Si bien, Gaussian es un programa orientado al cálculo de estados electrónicos de estructuras, también permite realizar cálculos semiempíricos utilizando modelos hamiltonianos del tipo CNDO, INDO y MNDO. Las evaluaciones de las energías de campo autoconsistente (SCF) la logra utilizando funciones de onda de Hartree-Fock para capas cerradas (RHF), capas abiertas (UHF) o capas abiertas restringidas (ROHF) de acuerdo con las características de la moléculas estudiadas y los deseos del usuario. Adicionalmente a estos, también, implementa la Teoría

del Funcional de la Densidad (DFT). Todo ello, además de una gran variedad de procedimientos perturbativos<sup>[21]</sup>.

### **PAQUETE COMPUTACIONAL GAUSSIAN VIEW**

Estos paquetes graficadores se encuentran comunicados, en su mayoría, con los paquetes calculadores, con lo cual además de ayudar a la obtención de las coordenadas moleculares, presentan la opción de ejecutar los cálculos moleculares correspondientes. Este paquete computacional permite: Visualizar las moléculas en 3D, definir las bibliotecas de cada fragmento, abrir los archivos de las moléculas en sus respectivos formatos, opcionalmente adherir hidrógenos a las estructuras automáticamente con una excelente exactitud, examinar y modificar gráficamente todos los parámetros estructurales (distancias entre moléculas, ángulos entre otros), ajustar la orientación de cualquier molécula en exhibición, escoger la forma en la que se desea observar la molécula, exhibir las vistas múltiples de una molécula, modificar los colores del elemento y los fondos de la ventana para requisitos particulares, entre otros y finalmente visualizar el cálculo de las propiedades deseados en la simulación<sup>[22]</sup>.

## ANEXO 6

### SISTEMA OPERACIONAL UTILIZADO

Para ejecución de los cálculos se utilizó un sistema operativo llamado UNIX en el que se puede trabajar en red con otros equipos de iguales o diferentes características, esto con la finalidad de:

- No acaparar la capacidad del computador, disponer de mejores equipos para realizar los cálculos, disminuir el tiempo de simulación para mayor efectividad, trabajar en paralelo algunos cálculos deseados en sus distintas geometrías.

Este es un sistema operativo portable, multitarea y multiusuario, refiriéndose a una familia de sistemas operativos que comparten unos criterios de diseño e interoperabilidad en común <sup>[23]</sup>.

En Unix se encuentra disponible gaussian 03 para poder simular, en este se encuentran herramientas para poder trabajar en gaussian 03 como el editor, Vi, para crear los archivos de escritura necesarios para llevar a cabo la simulación <sup>[24]</sup>.

#### 1 Comandos UNIX de uso frecuente

Estos son algunos de los comandos más utilizados y comunes a la mayoría de las máquinas.

<b>exit</b>		Salir de sesión (en rigor, cerrar shell)
<b>logout</b>		lo mismo que "exit"
<b>Cntrl-D</b>		lo mismo que "exit"

<b>apropos</b>		Preguntar por algún concepto
	apropos print	
<b>man</b>		Ayuda sobre comandos
	man lpr	
<b>pwd</b>		directorio de trabajo actual ?
<b>ls</b>		listar el contenido de un directorio
	Ls	
	ls *est*	
	ls -a	
	ls -l	
	ls -al *.hoy	
	ls -F	
	ls /u/ls	
<b>mkdir</b>		crear directorios
	mkdir Pruebas	
	mkdir Pruebas/UNIX	
	mkdir Pruebas/vi Borrame	

<b>cd</b>		cambiar de directorio
	cd Pruebas	
	cd ./UNIX	
	cd ../vi	
	cd /u/ls	
	Cd	
<b>mv</b>		renombrar
	mv resultado res.hoy	
<b>ln</b>		dar un nombre adicional a un fichero existente
	ln Test2.hoy T2	
<b>rm</b>		eliminar ficheros PELIGROSO !!!!!
	rm test1.hoy	
	rm -i Test2.hoy	
<b>cp</b>		Copiar
	cp /u/ls/Notas-X.txt Notas-U.txt	
	cp /u/ls/Notas-VI.txt .	

<b>rmdir</b>		eliminar directorios vacios
	rmdir Borrame	
<b>chmod</b>		cambiar los modos de acceso de ficheros
	chmod o+w Notas-VI.txt	
	chmod uo-w Notas-VI.txt	
<b>echo</b>		emite un mensaje
	echo hola	
	echo \$USER	
	echo \$HOME \$SHELL \$PATH	
<b>find</b>		Buscar un fichero
	find / -name Notas.tex -print	
<b>more</b>		Mostar el contenido de un fichero
<b>cat</b>		Mostar el contenido de un fichero
	cat test1.hoy	
	cat > Test2.hoy	
	Primera linea del test 2 [Enter]	

	Segunda linea [Enter]	
	etc [Enter]	
	[Cntl-D]	
	cat Test2.hoy	
	cat test1.hoy Test2.hoy > resultado	
<b>grep</b>		extraccion selectiva de
	grep 'test' Notas- UNIX.txt	texto (muy amplio)
	grep -i 'test' Notas- UNIX.txt	
	grep -iv 'test' *UNIX.txt	
<b>Comando</b> >	<b>fichero</b>	redirigir output a un fichero
	echo "f pa hoy" > test1.hoy	
<b>Comando</b> >>	<b>fichero</b>	redirigir output a la cola de un fichero
	echo "frase" >> resul	

<b>Comando1 ; Comando2</b>		ejecutar mas de un comando por linea
	pwd ; ls	
<b>Comando1   Comando2</b>		output de Com1 es input de Com2
	ls -F   grep '/'	Que hace esto ?
	grep '=' *.txt   grep -iv 'ot'	Y esto ?
<b>passwd</b>		cambiar palabra clave
<b>ps</b>		identificar los procesos corrientes
<b>Cntl-V (Cntl-C)</b>		cancelar el proceso corriente
<b>Cntl-S</b>		hacer una pausa en la pantalla
<b>Cntl-Q</b>		reanudar la pantalla
<b>wc fichero</b>		estadísticas de un fichero
		(líneas, palabras, caracteres)
<b>df</b>		estado de los sistemas de ficheros

<b>zcat</b>		Descomprimir un fichero
	zcat file.tar.Z   tar xvf -	
<b>mdir</b>		listar el contenido de un disquette
<b>mformat</b>		dar formato a un disquette
<b>mdel</b> fichDOS		borrar "fichDOS" del disquete
<b>mcopy</b> -t fDOS fUNIX		leer un fichero del disquette
<b>mcopy</b> fUNIX fDOS		escribir un fichero en el disquette

2

3

#### 4 Comandos "vi" ("vim") de uso frecuente

<b>ESC</b>	Abandonar el modo de inclusión de texto para volver al modo de comandos; también se usa para cancelar comandos. (Usarlo en caso de duda)
<b>Cntl-F</b>	Avanzar una pagina hacia delante
<b>Cntl-B</b>	Avanzar una pagina hacia atrás

<b>Cntl-L</b>	Refrescar la pantalla
<b>G</b>	Cursor al final del fichero
<b>1G</b>	Cursor al principio del fichero
<b>\$</b>	Cursor al final de la linea
<b>0 (cero)</b>	Cursor al principio de la linea

<b>a</b>	Añadir texto a continuacion del cursor [TEXTO]
<b>i</b>	Insertar texto en la posición del cursor [TEXTO]
<b>A</b>	Añadir texto al final de la linea [TEXTO]
<b>I</b>	Insertar texto al principio de la linea [TEXTO]
<b>o</b>	Añadir una linea debajo de la del cursor [TEXTO]
<b>O</b>	Añadir una linea encima de la del cursor [TEXTO]
<b>u</b>	Deshacer el último cambio realizado
<b>:red</b>	Rehace los cambios deshechos con "u" o ":u"
<b>x</b>	Borrar un caracter (y ponerlo automáticamente en el ALMACEN)
<b>D</b>	Borrar el resto de la linea (a la derecha del cursor)
<b>dw</b>	Borrar una palabra (hasta el primer blanco a la dcha. del cursor)
<b>dd</b>	Borrar la linea entera
<b>8x</b>	Borrar 8 caracteres

<b>2dw</b>	Borrar 2 palabras
<b>7dd</b>	Borrar 7 líneas
<b>p</b>	Poner el contenido del ALMACEN temporal a continuación del cursor
<b>P</b>	Poner el contenido del ALMACEN temporal antes del cursor
<b>s</b>	Sustituir un caracter por texto [TEXTO]
<b>15s</b>	Sustituir 15 caracteres por texto [TEXTO]
<b>r</b>	Sustituir un solo caracter por otro nuevo, sin entrar
	en modo de TEXTO
<b>R</b>	Sobrescribir [TEXTO]
<b>J</b>	Unir la línea del cursor y la siguiente
<b>i[ENTER]</b>	Romper una línea en dos
<b>.</b>	Repetir el último cambio realizado
<b>yy</b>	Poner la línea presente en el almacén temporal
<b>5yy</b>	Poner cinco líneas en el almacén
<b>:w</b>	Guardar en el fichero que se está editando los cambios realizados
	(Aconsejable ejecutarlo de vez en cuando)

<b>:w!</b>	Idem, forzándolo si fuese necesario.
<b>:w Fichero</b>	Guardar en el fichero "Fichero"
<b>:wq</b>	Guardar y salir de "vi".
<b>:wq!</b>	Idem, forzándolo si fuese necesario.

NOTA: Cada vez que se borra texto, el texto borrado pasa a un ALMACEN temporal, de donde elimina lo que estuviese almacenado previamente.

<b>:q</b>	Salir de "vi", si no se han realizado cambios desde la última vez que se han salvado.
<b>:q!</b>	Salir de "vi" en todo caso. No se guardan aquellos cambios que no se hayan salvado.
<b>:set nu</b>	Visualizar los números de las líneas
<b>:set nona</b>	Ocultar los números de las líneas
<b>+</b>	Ir a la línea siguiente
<b>-</b>	Ir a la línea anterior
<b>:+8</b>	Ir a la línea que esta 8 puestos más abajo
<b>:-9</b>	Ir a la línea que esta 9 puestos más arriba
<b>:6</b>	Ir a la línea numero 6

<b>ma</b>	Marcar la línea del cursor con la etiqueta 'a'.
	(Sólo puede usarse una letra)
<b>'a</b>	Ir a la línea marcada con 'a'.
<b>:\$</b>	Ir a la última línea del fichero, "\$".
<b>:P,U d</b>	Borrar las líneas entre P y U, ambas incluidas.
	P y U son identificadores de líneas, es decir,
	números de líneas o etiquetas. Ejemplos:
	:6,'a d borrar las líneas entre la "6" y la 'a'
	:'a,'b d borrar las líneas entre la 'a' y la "b"
	:'a,\$ d borrar las líneas desde 'a' hasta el final
<b>:P,U w Fichero</b>	Escribir en el fichero "Fichero" las líneas
	comprendidas entre P y U, ambas incluidas
<b>:r Fichero</b>	Leer el contenido del fichero "Fichero" y ponerlo a
	continuación de la línea del cursor.

<b>/texto/</b>	Buscar, hacia adelante, la aparición de "texto".
<b>?texto?</b>	Buscarlo hacia atrás.
<b>n</b>	Continuar la búsqueda en la dirección elegida.

<b>N</b>	Continuar la búsqueda en la dirección opuesta.
	/i.ad/ busca izad, donde X es cualquier carácter
	/i...ad/ busca iXXad, donde XX son dos
	Caracteres cualesquiera
<b>:P,U s/texto viejo/texto nuevo/</b>	Sustituir texto desde las líneas P a U; solo la
	primera vez que aparezca en cada línea. Ejemplos:
	:1,\$ s/hola/adiós/ sustituir el primer "hola" de
	cada línea del fichero por 'adiós'
<b>:P,U s/texto viejo/texto nuevo/g</b>	Sustituir texto desde las líneas P a U;
	todas las veces que aparezca.
	: 'a,\$ s/hola/adiós/g sustituir todos los "hola" por
	'adiós' desde la línea marcada 'a' hasta el final
<b>:set Inc.</b>	Ignorar mayúsculas/minúsculas en búsquedas y
	Substituciones
<b>:set noic</b>	No ignorarlas
<b>:set ai</b>	Auto-margen: cada nueva línea aparece con el mismo

	margen que la linea anterior.
	(Útil cuando se escriben ficheros FORTRAN)
<b>:set noai</b>	No auto-margen.
<b>abb ABREV texto</b>	Definición de una abreviatura (ABREV en este caso)
	Para "texto"
<b>&gt;&gt;</b>	Desplaza una linea hacia la derecha
	5 >> Que hace esto ?
<b>&lt;&lt;</b>	Desplaza una linea hacia la izquierda

## ANEXO 7

Coordenadas Cartesianas				Matriz Z
0	1		0,1	
C	0.00	0.00	0.00	C1
C	0.00	0.00	1.52	C2,C1,1.5
H	1.02	0.00	-0.39	H3,C1,1.1,C2,111.2
H	-0.51	-0.88	-0.39	H4,C1,1.1,C2,111.2,H3,120.
H	-0.51	0.88	-0.39	H5,C1,1.1,C2,111.2,H3,-120.
H	-1.02	0.00	1.92	H6,C2,1.1,C1,111.2,H3,180.
H	0.51	-0.88	1.92	H7,C2,1.1,C1,111.2,H6,120.
H	0.51	0.88	1.92	H8,C2,1.1,C1,111.2,H6,-120.

### Matriz Z con definición de variables

0	1						
C1							
C2	C1	RCC					
H3	C1	RCH	C2	ACCH			
H4	C1	RCH	C2	ACCH	H3	120.	
H5	C1	RCH	C2	ACCH	H3	-120.	
H6	C2	RCH	C1	ACCH	H3	180.	
H7	C2	RCH	C1	ACCH	H6	120.	
H8	C2	RCH	C1	ACCH	H6	-120.	

Variables:

RCH = 1.5

RCC = 1.1

ACCH = 111.2

**Ejemplo de las Coordenadas de la estructura simulada:**

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.886984	-1.142334	0.000009
2	6	0	2.687908	-0.000002	-0.000016
3	6	0	1.886974	1.142338	0.000009
4	6	0	0.546126	0.746979	0.000020
5	6	0	0.546123	-0.746973	-0.000022
6	6	0	-0.550382	-1.583801	-0.000007
7	6	0	-1.893410	-1.255212	0.000011
8	6	0	-2.476490	-0.000007	-0.000004
9	6	0	-1.893410	1.255207	-0.000012
10	6	0	-0.550394	1.583806	0.000009
11	1	0	-0.327409	2.636411	0.000003
12	1	0	2.230832	-2.153867	0.000015
13	1	0	3.756934	0.000000	-0.000022
14	1	0	2.230822	2.153871	0.000011
15	1	0	-0.327392	-2.636404	0.000006
16	1	0	-2.576087	-2.084066	0.000038
17	1	0	-3.551779	-0.000008	-0.000010
18	1	0	-2.576092	2.084056	-0.000032

Rotational constants (GHZ): 2.8905078 1.2737284 0.8841290  
Standard basis: 6-31G(d) (6D, 7F).

## ANEXO 8

### Determinación de la conducción de un material mediante la teoría de las bandas de conducción

Sabiendo que cada átomo tiene un núcleo y sus respectivos electrones que se encuentran distribuidos en diferentes niveles de energía conocidos como enlazantes y antienlazantes según la influencia de dichos átomos en el enlace químico, teniendo así, cada uno de estos niveles una energía característica que puede llegar a ser semejante entre estos, de esta manera, cuando los  $n$  átomos de una molécula se encuentran muy próximos las funciones de onda se empiezan a traslapar y la interacción entre ellos ocasiona que cada nivel energético se divida en  $N$  niveles con energías ligeramente diferentes, formando así, lo que llama **bandas de energía** (*bandas permitidas*), que se encuentran separadas unas de otras por brechas denominadas **bandas prohibidas** (el ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y del tipo de enlace en la molécula).

Las bandas se designan por las letras s, p, d, etc, de acuerdo al valor del momento angular orbital del nivel energético al cual están asociados, y así, se pueden entender lo que se conoce como **TEORIA DE LAS BANDAS**. Se conoce como **BANDA DE VALENCIA** (Los orbitales moleculares que contienen electrones), como **BANDA DE CONDUCCIÓN** (a los orbitales moleculares que no contienen electrones), en algunas sustancias es posible encontrar las bandas sobrepuestas y en otros se encontrara un brecha entre estos *banda prohibida* (a la que es atravesada por los electrones pero los electrones no permanecen allí).

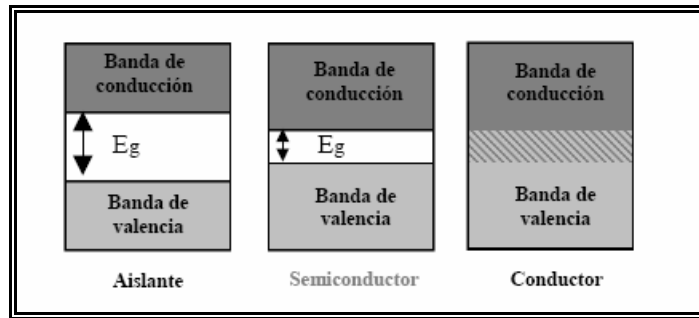
Encontrando una especial importancia entre bandas los niveles energéticos como el **HOMO** (*El orbital molecular de mayor energía ocupado por electrones*) y el **LUMO** (*El orbital molecular de menor energía no ocupado por electrones*), se ubicara también un nivel conocido como **ENERGIA FERMI** de un material (la energía potencial química que en promedio poseen los electrones de el material a

estudiar), que según el modelo estadístico de Fermi-Dirac para el comportamiento de los electrones, el nivel Fermi tiene una probabilidad de  $1/2$  de encontrarse ocupado.

La relación de las propiedades físicas de los materiales es debido a que la banda de valencia y de conducción son adyacentes entre si y para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es significativa dependiendo de sus propiedades, así, se encuentran los distintos tipos de materiales como **conductores** (materiales que presentan poca resistencia al paso de la corriente eléctrica), **semiconductores** (materiales que conducen la corriente solo bajo determinadas circunstancias T, P etc, y evitan el paso de la corriente entre otras "la estructura atómica de dichos materiales presenta una estructura atómica común formada por átomos tetravalentes (*con cuatro electrones en su ultima orbita*), razón por la cual es fácil perder cuatro electrones o ganar cuatro electrones" ), **aislantes** (materiales que ofrecen mucha resistencia al paso de la corriente eléctrica). La energía necesaria para pasar de un nivel a otro va variando de acuerdo al tipo de material, así, para los metales esta energía es despreciable y va aumentando si el material el semiconductor o aislante.

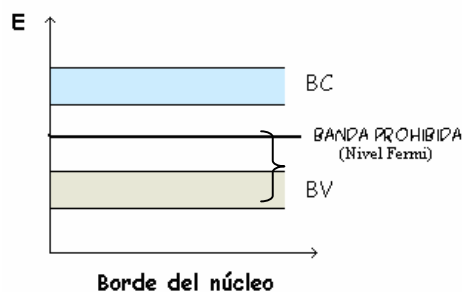
En la figura mostrada a continuación se puede observar que los *materiales conductores* la ultima banda ocupada no esta totalmente llena, *los materiales aislantes* la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra separada, por una brecha finita, de la energía del ultimo estado electrónico ocupado, *los materiales semiconductores* es un material intermedio entre aislante y conductor en que la banda prohibida es relativamente estrecha, presentando así, las propiedades deseadas para cualquier situación.

**Figura A.8.1** Representación grafica de las bandas que se tienen según el tipo de material



Los semiconductores que son la situación intermedia entre estos tienen una banda prohibida entre 0.3 y 3.5 eV, los electrones pueden ser excitados fácilmente suministrándole energía calórica. En los conductores y semiconductores los niveles con una energía menor a la del Fermi se encuentran ocupados (banda de valencia) y con energía superiores se encuentran desocupados (banda de conducción) encontrando Fermi en la mitad de la banda prohibida del material. Al poner en contacto diferentes materiales (con diferente energía de Fermi), se produce un flujo de carga de mayor a menor hasta que se alcance el equilibrio, así, como se observa en la figura mostrada a continuación <sup>[28]</sup>.

**Figura A.8.2** Diferentes bandas que se pueden encontrar en un material



De esta manera al obtener cada uno de los orbitales moleculares para cada molécula se puede llegar a conocer si es conductor semiconductor y que tan grande es su banda prohibida, y así sustituirle o agregarles átomos de otras características ver como afecta sus características.

## REPRODUCTIVIDAD DE ORBITALES

Un acercamiento de los orbitales moleculares se puede observar mediante combinaciones lineales de los orbitales atómicos por el método del orbital, usando los conceptos de los *orbitales híbridos*, derivando la estructura electrónica de las moléculas utilizando los principios cuánticos teniendo en cuenta. Para su mayor entendimiento

- El numero de orbitales moleculares es igual al numero de orbitales atómicos incluidos en la expansión.
- Si la molécula tiene alguna simetría para tener orbitales atómicos degenerados (*orbitales con la misma energía*) son agrupados en combinaciones lineales llamadas (simetrías adaptadas) <sup>[42]</sup>.

Obteniendo los orbitales de cada sustancia escogida por aparte se pretende predecir las propiedades básicas de un compuesto antes de producirlo experimentalmente en un laboratorio, a partir de la simulación de la estructura electrónica de cada una de las combinaciones que lo conforman, tomando así, los orbitales obtenidos por cada uno de los componentes que conforman el material en estudio para así predecir al unirse que tipo de orbital formaran, conocido también como "**orbital híbrido**"; este fenómeno de formación de orbitales híbridos de un compuesto, a partir de los orbitales moleculares recibe el nombre de reproductividad de orbitales moleculares.