

ESTUDIO AB INITIO DE NANOSENSORES PARA CO Y NH₂

**DAHIYANA CRISTANCHO ALBARRACIN
IVONNE MARITZA OTERO NAVAS**

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

2008

[Type text]

ESTUDIO AB INITIO DE NANOSENSORES PARA CO Y NH₂

**DAHIYANA CRISTANCHO ALBARRACIN
IVONNE MARITZA OTERO NAVAS**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar el título de Ingeniero
Químico**

Director

**Ph.D JORGE M. SEMINARIO
Texas A&M University**

Lector

**MsC JORGE ENRIQUE PULIDO
Universidad Industrial de Santander**

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

2008

[Type text]

DEDICATORIA

A mi Diosito, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía.

A mi abuelito José, porque siempre cuidó de mí, porque me dió el ánimo, la alegría y la fortaleza necesaria para seguir adelante, y aunque ya no esta presente físicamente, yo se que siempre me acompaña y protege.

A mis padres, Fernando y Esperanza por su apoyo, guía y confianza en la realización de mis sueños. Soy afortunada por contar siempre con su amor, comprensión y ejemplo.

A mi Carlitos por ser la persona que siempre me escucha y comprende, porque en su compañía las cosas malas se convierten en buenas, la tristeza se transforma en alegría y la soledad no existe.

A mi hermana Jenny porque a pesar de la distancia, siempre me ha brindado su alegría característica.

A mis compañeros y profesores por su consejo y colaboración en este proceso de formación.

Ivonne

[Type text]

DEDICATORIA

Quiero agradecer de todo corazón a Diosito, ya que hace posible que cada mañana me levante y pueda vivir un día más. A mis padres, Daniel y Olga, por todos los esfuerzos que hacen para que cada día no me haga falta nada, por ese amor, apoyo y confianza incondicional que tiene para mí. Por que todo lo que ahora soy se lo debo exclusivamente a ellos, empezando desde la vida. A Gerson y Alejandro, por que se sienten orgullosos de mí como hermana y creen en mí, y se que nunca les voy a fallar.

A esa personita especial, Roberto, que llegó a mi vida e hizo que todo lo que hiciera tuviera más sentido, por permitir compartir su corazón para mí, por su apoyo incondicional estando en Texas y por estar ahí en esos momentos difíciles que atravesé.

A Luis Jáuregui, miembro del grupo Moletronics, por su paciencia y ayuda incondicional que tuvo para mi, más que un compañero de grupo y oficina, fue una guía y un amigo y hasta el final siempre estuvo ahí para decirme “Yo se que puedes”.

A mis amigos, porque fueron como mi familia de Bucaramanga, y porque no se que hubiera sido la universidad sin ustedes.

Dahiyana

[Type text]

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer al Dr. JORGE SEMINARIO por la colaboración, paciencia y apoyo brindados en la elaboración del proyecto. Por enriquecer nuestras vidas con cada una de sus experiencias y consejos, y por otorgarnos su confianza y hospitalidad. De igual forma queremos expresar agradecimientos a nuestros compañeros del grupo de investigación Moletronics, especialmente a Luis, Roberto, el doctor Sotelo, Luis H y Karim por su orientación y ayuda.

Gracias a nuestro lector en la UIS, el DOCTOR JORGE ENRIQUE PULIDO, por su invaluable apoyo e interés que hicieron posible la culminación de nuestro trabajo.

Gracias al Departamento de INGENIERIA QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, y al a la UNIVERSIDAD DE TEXAS A&M por habernos dado la oportunidad de conocer el mundo de la investigación.

A nuestros profesores por compartir con nosotros sus conocimientos, y por su gran aporte a nuestra formación personal y profesional.

A nuestros amigos y compañeros, muchísimas gracias por habernos brindando su compañía, alegría, cariño y amistad.

[Type text]

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. MARCO TEORICO	3
1.1 ENERGIA DE ENLACE	3
1.2 DENSIDAD DE CARGA Y POBLACIONES MULLIKEN	4
1.3 POTENCIAL ELECTROSTATICO MOLECULAR (ESP)	5
1.4 DENSIDAD DE ESTADOS (DOS)	6
1.5 ORBITALES MOLECULARES	8
2. METODOLOGIA	9
2.1 OPTIMIZACION	9
2.2 CALCULOS DE FRECUENCIAS VIBRACIONALES	9
2.3 ORBITALES MOLECULARES	10
2.4 POTENCIALES ELECTROSTATICOS:	10
2.5 DENSIDAD DE ESTADOS (DOS)	10
3. RESULTADOS Y ANALISIS	11
3.1 OPTIMIZACIÓN Y CÁLCULO DE FRECUENCIAS	11
3.1.1 Sistema CNT-CO.	11
3.1.2 Sistema CNT-NH ₂ .	13
3.2 ENERGIA DE ENLACE	15
3.2.1 Sistema CNT-CO.	15
3.2.2 Sistema CNT-Co-CO.	15
3.2.3 Sistema CNT-NH ₂ .	16
3.3 TRANSFERENCIA DE CARGA	16
3.3.1 Sistema CNT-CO y CNT-Co-CO.	16
3.3.2 Sistema CNT-NH ₂ .	17
3.4 POTENCIAL ELECTROSTATICO MOLECULAR	18
3.4.1 Sistema CNT-CO y CNT-Co-CO.	18
3.4.2 Sistema CNT-NH ₂ .	19
3.5 ORBITALES MOLECULARES	21
3.5.1 Sistema CNT-CO y CNT-Co-CO.	21
3.5.2 Sistema CNT-NH ₂ .	22
3.6 DENSIDAD DE ESTADOS (DOS)	23
3.6.1 Complejo CNT-CO.	23
3.6.2 Sistema CNT-NH ₂ .	24
4. CONCLUSIONES	26
5. RECOMENDACIONES	27
6. BIBLIOGRAFIA	28

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación grafica de la energía de enlace para un sistema A-B.	3
Figura 2. DOS (rojo), distribución de probabilidad de Fermi-Dirac (negro) y su producto para un semiconductor (azul). Las bandas de valencia y conducción se encuentran etiquetadas en los ejes.	7
Figura 3. (a) CNT (6,6) optimizado, (a) configuración inicial y (b) final para el complejo CNT-CO. (a) Configuración optimizada para el CO-CNT-H. Carbono, oxígeno e hidrogeno color café, rojo y blanco respectivamente	12
Figura 4. Vista superior del (a) CNT (6,6) y del (b) CNT-CO	13
Figura 5. Geometrías optimizadas para cada una de las configuraciones (a) Nanotubo de carbón armchair (7,7), (b) Prueba 1 (c) Prueba 2. (d) Prueba 3. (e) Prueba 4. (f) Prueba 5.(g) Deformación producida en las pruebas 1, 2, 3, 4. (h) Acercamiento de la estructura del CNT en la prueba 5. Los átomos se identifican mediante código de color C (café), N (amarillo), H (blanco)	14
Figura 6. Configuración optimizada para el (a) CNT-Co y (b) CNT-Co-	16
Figura 7. Distribución de carga para las geometrías optimizadas de (a) CO, (b) CNT y (c) CNT-Co-CO. Las poblaciones Mulliken observadas se representan como MULLIKEN (e), donde e representa el valor absoluto de la carga del electrón.	17
Figura 8. Distribución de cargas. (a) CNT, (b) NH ₂ , (c) complejo CNT-NH ₂ . Las poblaciones Mulliken observadas se representan como MULLIKEN (e), donde e representa el valor absoluto de la carga del electrón	18
Figura 9. Potencial electroestático para (a) CO, (b) CNT-CO, (c) CNT-Co y (d) CNT-Co-CO. Las unidades de la barra de colores de potencial electrostático son Hartrees.	19
Figura 10. Superficies de potencial electroestático. La asimetría en la distribución de carga se indicará con un sistema de colores que varía de tonalidad según el valor del potencial electrostático: el color rojo indica una zona de la estructura con elevada densidad de carga negativa, mientras que un color azul indica una zona de la estructura con déficit de carga. (a) Para el NH ₂ , (b) Para el CNT, (c) para el	

[Type text]

complejo CNT- NH₂. Las unidades de la barra de colores de potencial electrostático son Hartrees. 20

Figura 11. Orbitales moleculares para los sistemas A. ---CNT (6,6), B. ---CNT-CO, C. ---CNT-Co, D. ---CNT-Co-CO. Las líneas punteadas corresponden al nivel Fermi para cada sistema. Las superficies cargadas positivamente son de color azul y las superficies cargadas negativamente de rojo. Los orbitales ocupados van de izquierda a derecha. 22

Figura 12. Orbitales moleculares para los sistemas CNT (7,7) y CNT-NH₂. ---CNT (7,7) y ---CNT-NH₂ 23

Figura 13. Densidad de estados para los sistemas (a) CNT, (b) CNT-CO, (c) CNT-Co y (d) CNT-Co-CO. 24

Figura 14. Densidad de estados para los sistemas (a) CNT y (b) CNT-NH₂ 25

[Type text]

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Resultados para las diferentes configuraciones estudiadas de los sistemas CO-CNT y CO-CNT-H. E es la energía de enlace entre una molécula de CO y CO-CNT con y sin hidrógenos. d y d_0 son las distancias iniciales y optimizadas entre el CNT y CO, respectivamente. 12

Tabla 2. Resultados para cada una de las configuraciones estudiadas. d_0 y d corresponden a las longitudes de enlace inicial y final entre el átomo de carbono numero 29 y el Nitrógeno (Figura 5(g)); se encuentran expresadas en Angstrom. Las unidades de la energía total, HOMO, LUMO, y energía de enlace calculados son: Hartrees (Ha), electrón-voltios (eV), y kilocalorías por unidad mol (Kcal/mol) respectivamente. 14

[Type text]

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO 1. QUIMICA COMPUTACIONAL	32
ANEXO 2. INTRODUCCION A GAUSSIAN	36
ANEXO 3. METODOS / BASIS-SET	42
ANEXO 4. NANOTUBOS DE CARBONO	44

[Type text]

GLOSARIO

ARMCHAIR: Término utilizado para describir un tipo de estructura de nanotubos de carbono, en la que la disposición hexagonal en las partes extremas del tubo, poseen forma de sillón.

QUIRALIDAD: Es la forma en que la lamina de grafito es enrollada para formar un nanotubo, esta se define contando el número de átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del tubo.

AB INITIO: del latín “primeros principios”

HOMO: Orbital molecular ocupado de mas alta energía

LUMO: Orbital molecular desocupado de mas baja energía

BAND GAP: Conocido como banda prohibida y representa la diferencia entre el HOMO y el LUMO

FERMI: Es un valor de energía que se encuentra entre el HOMO y el LUMO; para esta investigación se fija en la mitad de la banda prohibida.

MOs: Abreviación para orbitales moleculares.

[Type text]

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO AB INITIO DE NANOSENSORES PARA CO Y NH₂

AUTORES: DAHIYANA CRISTANCHO ALBARRACÍN, IVONNE MARITZA OTERO NAVAS **

PALABRAS CLAVES: Nanosensor, nanotubos de carbono, monóxido de carbono, radical amino, transferencia de carga, densidad de estados, orbitales moleculares, energía de enlace, potencial electrostático, ancho de banda, ab initio.

DESCRIPCIÓN:

Ante el aumento de sustancias tóxicas en el ambiente, y como consecuencia de la aparición de nuevos microorganismos y enfermedades, se han venido desarrollando nuevos dispositivos con alta sensibilidad que permiten detectar dichas sustancias; pero desafortunadamente muchos de estos sensores poseen elevados precios, y en muchos casos poca efectividad, razón por la cual actualmente se están liderando intensas investigaciones para desarrollar nuevos materiales sensitivos y nuevas tecnologías. Con la ventaja de la nanotecnología, se pueden crear sensores muy pequeños a nivel micro o nano, que tengan un bajo peso, bajo consumo de potencia, bajo costo, y gran volumen de producción. Como opción se planteó el uso de los nanotubos de carbono como sensores de las moléculas de monóxido de carbono y del radical amino, ya que son prometedores sensores moleculares, con rápido tiempo de respuesta y alta sensibilidad a temperatura ambiente.

En ésta investigación se propone un diseño molecular de nanosensores, utilizando como material nanotubos de carbono, de tipo brazo de silla, de quiralidad (6,6) para el CO y (7,7) para el NH₂. Las geometrías moleculares y sus propiedades fueron modeladas mediante el uso de la mecánica cuántica, a través de la simulación molecular, utilizando el paquete computacional Gaussian. Para evaluar el nanotubo de carbono como sensor del monóxido de carbono y del grupo radical amino, se examinaron varios fenómenos que se presentan cuando las moléculas son adsorbidas en la superficie del CNT, como son los cambios en estructura, propiedades físicas, químicas, eléctricas entre otras. Estas variaciones se pudieron observar mediante el análisis de energía de enlace, transferencia de carga, potenciales electrostáticos moleculares, densidad de estados y los orbitales moleculares. El presente estudio servirá como punto de partida para posteriores estudios teóricos y experimentales que permitirán la aplicación de éstos dispositivos a nivel de laboratorio e industrial.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Jorge Seminario; Texas A&M University. Lector: MsC Jorge Enrique Pulido, Universidad Industrial de Santander

ABSTRACT

TITLE: AB INITIO STUDY OF NANOSENSORS FOR CO AND NH₂.

AUTHORS: DAHIYANA CRISTANCHO ALBARRACÍN, IVONNE MARITZA OTERO NAVAS **

KEY WORDS: Nanosensor, carbon nanotubes, carbon monoxide, amidogen radical, charge transfer, density of states, molecular orbitals, binding energy, electrostatic potential, band gap, ab initio.

DESCRIPTION:

Before the increase of toxic substances in the atmosphere, and as a result of the appearance of new microorganisms and diseases, researchers are developing new devices with high sensitivity which allows these substances to be detected; but unfortunately many of these sensors have high prices, and in many cases little effectiveness, reason for which at the moment, intense investigations are being led to develop new sensitive materials and new technologies. The advantage of nanotechnology, very small sensors can be created at micro or nano level, which have a low weight, low consumption of power, low cost, and great volume of production. An option we considered was the use of the carbon nanotubes as sensors of carbon monoxide and the amidogen radical molecules, since they are promising molecular sensors, with fast response time and high sensitivity to room temperature.

In this investigation, we propose a molecular design of nanosensores, using material such as the armchair carbon nanotubes of chirality (6,6) for the CO and (7,7) with NH₂. Molecular geometries and their properties were modeled by the use of quantum mechanics, through molecular simulation, using the computer program Gaussian03. In order to evaluate carbon nanotube like sensor of the carbon monoxide and the amidogen radical, several phenomenons were examined that appear when the molecules are adsorpted in the surface of the CNT. the changes were in the structure, physical, chemical, electrical properties among others. These variations could be observed by means of the analysis of molecular charge transfer, binding energy, electrostatic potential, density of states and molecular orbitals. The present study will serve like departure point for later theoretical and experimental studies that will allow the application of these devices in the laboratory and industrial fields.

* Research Work

** Physical Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Advisor: Ph.D Jorge Seminario, Texas A&M University. Text Reader: MsC. Jorge Enrique Pulido, Universidad Industrial de Santander.

INTRODUCCION

Ante el aumento de sustancias tóxicas en el ambiente y como consecuencia de la aparición de nuevas enfermedades y microorganismos resistentes, se ha venido desarrollando con el paso del tiempo dispositivos con alta sensibilidad que permitan detectar dichas sustancias; pero desafortunadamente muchos de estos sensores poseen elevados precios, y en muchos casos poca efectividad, razón por la cual actualmente se están liderando intensas investigaciones para desarrollar nuevos materiales sensitivos y nuevas tecnologías. Con la ventaja de la nanotecnología [1, 2], se pueden crear sensores muy pequeños a nivel micro o nano, que tengan un bajo peso, bajo consumo de potencia, bajo costo, alta sensibilidad, rápida respuesta y gran volumen de producción [3].

Los nanotubos de carbono (CNT) son prometedores sensores moleculares para detectar moléculas gaseosas con rápido tiempo de respuesta y alta sensibilidad a temperatura ambiente. Un amplio rango de gases han sido encontrados que puede ser detectados por CNT como NH_3 , CO_2 , O_2 , NO_2 , CH_4 , H_2 , N_2 , NO y He entre otros. Sin embargo existen gases que no pueden ser detectados por CNT puros, por lo que muchos investigadores han implementado métodos para incrementar el rango de sustancias sensadas, añadiendo a la estructura del nanotubo átomos sustituyentes (impurezas) [4] o produciendo deformaciones en regiones específicas [5]. Además del uso que se les da como dispositivos de detección de moléculas gaseosas, los CNT son también excelentes plataformas para funcionalizaciones covalentes y no covalentes [6], muy utilizadas para la inmovilización y detección de compuestos biológicos; estas uniones covalentes permiten establecer sitios específicos de reacción que facilitan la interacción con grandes entidades biológicas como por ejemplo los anticuerpos y el ADN [7]

La detección del monóxido de carbono (CO) [8] es muy importante ya que es un gas tóxico incoloro e inodoro, que resulta de la combustión incompleta de materiales que contienen carbono, por lo que constituye un gran peligro para el hombre debido a que existen aparatos que se utilizan en la vida cotidiana que son fuentes potenciales de emisión de este gas; además hace parte de los gases contaminantes que contribuyen con el efecto invernadero. La elaboración de dispositivos para sensor el grupo amino es realmente nueva, pues el radical se está utilizando para la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno NO_x, que al igual que el CO son altamente contaminantes y destructores de la capa de ozono; la implementación del nanosensor se hace para medir la concentración de NH₂ después de la disociación fotoquímica del NH₃. Además el grupo funcional NH₂ posee otras características que le otorgan otras aplicaciones; como hace parte de las aminas primarias, se caracteriza porque puede formar puentes de hidrógeno con otras sustancias debido a sus enlaces N-H, razón por la cual este grupo es tan utilizado para la funcionalización de los nanotubos de carbono para la inmovilización y detección de compuestos biológicos de gran tamaño y complejidad.

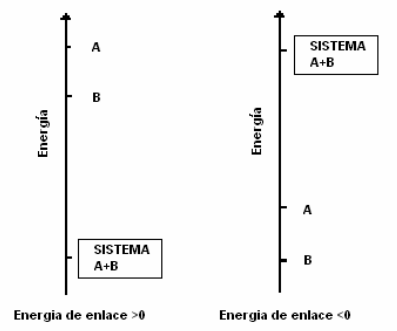
En este estudio se presentan resultados del desarrollo teórico de dos tipos de nanotubos de carbono armchair como base para sensores del CO y del radical amino NH₂; para ello se recurrió a la química computacional, utilizando cálculos AB INITIO y la teoría de los funcionales de densidad (DFT). Para la evaluación de la detección del CO se utilizó una impureza de cobalto sobre un CNT (6,6) y para el NH₂ se utilizó CNT (7,7) puro. La investigación fue llevada a cabo por los autores en el grupo de investigación MOLETRONICS con la dirección del Ph.D Jorge Seminario, bajo el convenio entre Texas A&M University y la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

1. MARCO TEORICO

1.1 ENERGIA DE ENLACE

La energía de enlace hace referencia a la energía requerida para separar un todo en cada una de sus fracciones constituyentes, o el trabajo que debe hacerse para actuar en contra de las fuerzas que mantienen una estructura junta; desde un punto de vista mas formal es la energía requerida para descomponer una molécula, un átomo o un núcleo en sus componentes[9]. Un sistema unido tiene una energía potencial mas baja que la de sus partes, lo que significa que el sistema es mas estable junto, que dissociado en cada una de las piezas que lo conforman[10]; por convención usual esto corresponde a una energía de enlace positiva, como se muestra en la figura 1[11].

Figura 1. Representación grafica de la energía de enlace para un sistema A-B.



Fuente: Autores del proyecto

El concepto de la energía de enlace (E) [12] se describe mediante la ecuación (1), en donde E_{A+B} corresponde a la energía total del complejo, E_A y E_B son las energías totales de cada una de las piezas que hacen parte del complejo:

$$E = E_A + E_B - E_{A+B} \quad (1)$$

1.2 DENSIDAD DE CARGA Y POBLACIONES MULLIKEN

La densidad de carga electrónica[13] $\rho(\vec{r})$ se puede interpretar como la probabilidad de encontrar un electrón en una posición \vec{r} en el espacio o como la cantidad de carga por unidad de volumen en ese punto. $\rho(\vec{r})$. Esta definida mediante la ecuación 2[14]:

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

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 y N es el numero total de electrones. La densidad de carga esta relacionada con la reactividad química de una molécula, pero como se trata de una función tridimensional, resulta más sencillo definir densidades de carga atómicas, también conocidas como cargas parciales (carga por átomo), aproximando la distribución compleja de cargas por una más sencilla en la cual cada átomo tiene una carga parcial (obviamente ficticia). La carga atómica en un átomo se puede calcular como la suma de las contribuciones de los orbitales atómicos del átomo en los orbitales moleculares ocupados y de su carga nuclear. Este tipo de análisis se conoce como análisis poblacional de Mulliken[15] [16], ya que fue R. Mulliken quien introdujo la idea. Mediante los análisis poblacionales es posible obtener información acerca de la reactividad molecular en forma muy sencilla ya que estos valores indican si los átomos que componen una molécula presentan un exceso o defecto de carga, es decir, permiten caracterizar de una forma cuantitativa las regiones de la molécula donde se acumula la carga electrónica (susceptibles de ataques electrófilos) y las regiones que se encuentran despobladas de carga (susceptibles de ataques nucleófilos). Es preciso tener en cuenta que el valor absoluto de estas cargas no es relevante, no obstante lo cual pueden ser utilizadas en forma comparativa.

El programa *Gaussian 03*[17] genera valores de las poblaciones Mulliken, que se visualizan en la interfaz grafica *Gaussview* como cargas parciales sobre los átomos que hacen parte de la molécula; la suma de todas las cargas parciales debe ser igual a la carga de la molécula, cero si es neutra.

1.3 POTENCIAL ELECTROSTATICO MOLECULAR (ESP)

Desde un punto de vista electrostático e ignorando el efecto de la vibración térmica, un sistema formado por átomos consta de núcleos, que son cargas puntuales de signo positivo, y electrones, representados por la densidad electrónica, que es una distribución continua de carga definida en el espacio. Esta distribución de cargas positivas y negativas genera un campo eléctrico estático que tiene asociado un potencial escalar[14] ($V(r)$). Este potencial electrostático se relaciona con la densidad electrónica a través de la ecuación de Poisson, que para un sistema de átomos toma la forma de:

$$V(r) = \sum_{\infty} \frac{Z_{\infty}}{|R_{\infty} - r|} - \int \frac{\rho(r')dr'}{|r' - r|} \quad (3)$$

El potencial electrostático es por tanto la superposición del potencial generado por los núcleos y los electrones. El primero es siempre positivo, mientras el segundo es negativo, por lo que, en el caso de una molécula, se observan regiones de diferente signo dependiendo de que contribución predomina.

El potencial electrostático diverge en las posiciones atómicas debido a la contribución positiva de los núcleos y por tanto se anula en el infinito (ecuación 3). El potencial decae por tanto desde las posiciones atómicas hasta ser prácticamente nulo a una cierta distancia de la molécula. El decaimiento más fuerte tiene lugar en las cercanías de las posiciones atómicas debido a que la mayoría de electrones están concentrados alrededor del núcleo y apantallan la carga positiva de este. El potencial electrostático es una magnitud útil para

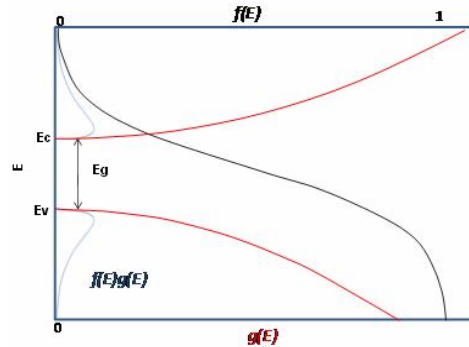
analizar la reactividad de las moléculas, ya que las interacciones intermoleculares son principalmente de tipo electrostático[18].

En el entorno de la molécula, una zona de potencial negativo indica una zona nucleofila susceptible de un ataque electrófilo, indicando el punto donde se puede producir una interacción que haga perder electrones a la molécula. Análogamente, las zonas de potencial positivo están ligadas a las zonas electrófilas susceptibles de un ataque nucleofilo, es decir las zonas donde la molécula puede interaccionar ganando electrones.

1.4 DENSIDAD DE ESTADOS (DOS)

La densidad de estados de un sistema describe el número de estados de cada nivel de energía que están disponibles para ser ocupados. Un alto valor de DOS a un específico nivel de energía significa que hay muchos estados libres para ser ocupados. Un valor de DOS cero indica que no hay estados disponibles[19]. Las ondas en los sistemas mecánico cuánticos tienen una longitud específica y pueden propagarse en direcciones específicas, y cada una ocupa un modo o estado diferente. Debido a que muchos de estos estados tienen la misma longitud de onda y, por tanto, comparten la misma energía, pueden existir muchos de ellos disponibles en ciertos niveles de energía, mientras que cero estados están vacantes en otros. Por ejemplo, la densidad de estados para electrones en un semiconductor se muestra en rojo en la figura 2.[20]

Figura 2. DOS (rojo), distribución de probabilidad de Fermi-Dirac (negro) y su producto para un semiconductor (azul). Las bandas de valencia y conducción se encuentran etiquetadas en los ejes.



Fuente: Sze, Simon M. Physics of Semiconductor Devices. New York: John Wiley and Sons, 1981.

Para los electrones de la banda de conducción, son muy pocos los estados disponibles para ser ocupados. Como el electrón incrementa en energía, la densidad de estados aumenta y mas estados pasan a estar libres para su ocupación. Sin embargo, debido a que no hay estados disponibles para los electrones en la banda prohibida, los electrones en la banda de conducción deberán perder al menos E_g de energía a fin de acceder a otro modo disponible. La densidad de estados se puede calcular para electrones, fotones, o fonones en sistemas mecánico cuánticos y puede ser dada como una función de energía o de un vector de onda (k)

El DOS es a menudo combinado con una distribución de probabilidad que da la posibilidad de ocupación de un estado particular. El producto de la DOS y la función de distribución de probabilidad es el número de estados ocupados por unidad de volumen a una determinada energía para un sistema en equilibrio térmico. Este valor se utiliza ampliamente para investigar las diversas propiedades físicas de la materia. Las funciones de probabilidad más usadas son: la Fermi-dirac y la Bose-Einstein.

1.5 ORBITALES MOLECULARES

Un orbital molecular [21] es una región en la cual un electrón puede ser encontrado en una molécula. Los orbitales moleculares son descritos por funciones de onda, soluciones matemáticas de la ecuación de Schrödinger para una molécula. Todas las especies químicas, átomos, iones y moléculas tienen orbitales periféricos que pueden considerarse como determinantes de sus propiedades químicas. En una especie química se denomina: HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), al orbital ocupado de más alta energía; LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital.), al orbital desocupado de más baja energía.

Estos orbitales frontera son los que interactúan con los orbitales de otra especie durante el curso de una reacción[22]. El tipo de interacción y sus consecuencias dependen principalmente de la naturaleza de dichos orbitales. El HOMO y el LUMO son importantes en la conducción[23] porque la diferencia entre sus energías se toma como la banda prohibida o band Gap del material, de acuerdo a la teoría de las bandas, donde el HOMO representa la banda de valencia y el LUMO la banda de conducción. El orbital molecular de mayor energía que se encuentra ocupado se conoce como el nivel de Fermi[24], este usualmente se encuentra en algún lugar entre el HOMO y el LUMO; para saber su ubicación exacta, es necesario mas investigación teórica y experimental, debido a esta incertidumbre, el valor del nivel Fermi se ha convertido en un parámetro que es necesario especificar en cualquier investigación, es este caso se fija la energía Fermi en la mitad de la banda prohibida. Un factor importante para determinar si hay conducción en una molécula, es la distribución de orbitales moleculares a lo largo de esta. Los “orbitales localizados” representan orbitales ubicados en regiones específicas de la molécula lo que conlleva a la no conducción de esta. Cuando la hay una distribución uniforme de orbitales moleculares se dice que son “orbitales deslocalizados, y estos aumentan la conducción en la molécula.

2. METODOLOGIA

El presente estudio fue desarrollado utilizando cálculos AB INITIO usando la teoría de los funcionales de densidad (DFT). Estos cálculos resuelven la ecuación de Schrödinger, basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica sin utilizar parámetros experimentales, ver Anexo 1. Los cálculos de las estructuras optimizadas, las frecuencias vibracionales y los orbitales moleculares de las moléculas y los nanotubos de carbono fueron realizados utilizando el programa Gaussian 03 [17], ver Anexo 2. El método empleado fue el funcional híbrido B3PW91, el cual usa una combinación de los funcionales de intercambio Becke3 [25] y los funcionales de correlación Perdew-Wang (PW91) [26]. La función base (basis set) escogida fue el 6-31G** el cual incluye las funciones de polarización y difusas en todos los átomos [27] [28], ver Anexo 3.

2.1 OPTIMIZACION

La optimización estructural que se realiza en Gaussian es llevada a cabo usando el algoritmo de Berny [29], el cual calcula las derivadas de la energía con respecto a las coordenadas cartesianas de todos los átomos, asegurando que el sistema atómico este en equilibrio (punto mínimo de energía), es decir, que las todas las fuerzas sean aproximadamente igual a cero. Para calcular las optimizaciones de la geometría inicial se coloca la palabra clave **opt** en la línea de ruta.

2.2 CALCULOS DE FRECUENCIAS VIBRACIONALES

A las geometrías optimizadas se le realiza un cálculo de la segunda derivada para determinar la existencia de un verdadero mínimo local y la energía punto-cero (zero-point). Una geometría molecular se dice que es estable cuando es optimizada y además tiene frecuencias vibracionales positivas o reales. Las

frecuencias imaginarias o negativas corresponden a eigenvalores negativos de la matriz Hessian y al mismo tiempo a una configuración geométrica inestable. Si se encuentra frecuencias negativas, la geometría optimizada o inicial debe ser modificada y nuevamente optimizada hasta conseguir que los eigenvalores sean positivos, es decir las frecuencias sean reales. Para calcular estas frecuencias se toma la geometría optimizada y se coloca la palabra clave **freq** en la línea de ruta.

2.3 ORBITALES MOLECULARES

Para visualizar la distribución espacial de los orbitales moleculares se genera un archivo con extensión **.cube**, para que pueda ser leído en la interfaz grafica de Gaussian GaussView. Este archivo se obtiene a partir del fchk que se origina a partir del check (**formchk name.chk name.fchk**) y el comando utilizado es el siguiente: **Cubegen memoria MO=clase name.fchk name.cub 0 h.**

2.4 POTENCIALES ELECTROSTATICOS:

Para generar las superficies de potencial se utilizan, al igual que para los orbitales moleculares, archivos **.cube** pero con el comando:

Cubegen memoria SCF=clase name.fchk name.cube 0 h.

En la clase se especifica si se desea la densidad de carga (Density) o el potencial electrostático (Potential). Para graficar las superficies también se utiliza la interfaz grafica GaussView, haciendo clic en la barra de herramientas, Resultados, superficies; y una vez habilitado el cube se genera la superficie.

2.5 DENSIDAD DE ESTADOS (DOS)

Las graficas de DOS fueron generadas a través del programa Gausssum 2.1, que facilita la extracción a partir del archivo de salida la información necesaria para realizar diversos tipos de graficas como el DOS.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

La evaluación del nanotubo de carbono como sensor del monóxido de carbono y del grupo radical amino, se hace analizando varios fenómenos que se presentan cuando el NH₂ y el CO son adsorbidos en la superficie del CNT, como son los cambios en estructura, propiedades físicas, químicas, eléctricas entre otras. En el presente trabajo se eligieron los conceptos de energía de enlace, transferencia de carga, potenciales electroestáticos moleculares, densidad de estados y los orbitales moleculares para valorar la detección de las sustancias de estudio

3.1 OPTIMIZACIÓN Y CÁLCULO DE FRECUENCIAS

Para el presente estudio fueron inicialmente optimizados dos nanotubos de carbono de tipo "Armchair", con quiralidad (6,6) y (7,7) y las moléculas de CO y NH₂, para encontrar sus geometrías de energía mínima. A las estructuras optimizadas se le calcularon sus frecuencias para determinar un verdadero mínimo energía.

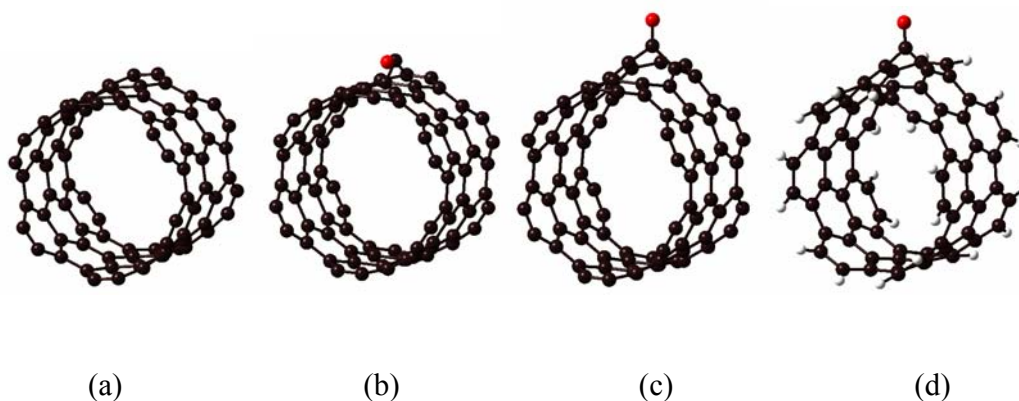
3.1.1 Sistema CNT-CO. Para estudiar la adsorción del monóxido de carbono sobre un nanotubo de carbono, se uso un nanotubo de carbono de tipo armchair CNT (6,6) de 84 C, 8.40 Å de diámetro y 7.10 Å de longitud, como es mostrado en la figura 3(a). Se realizaron diferentes pruebas (Tabla 1) con distintas configuraciones de la molécula de CO sobre el CNT (6,6), como es mostrado en la tabla 1. Entre todas las configuraciones estudiadas para el sistema CNT-CO, se encontró que cuando la molécula de CO es localizada paralelamente sobre la superficie del CNT (6,6) a una distancia de 1.57 Å y optimizada, la molécula de CO luego se localiza perpendicular sobre la superficie del CNT (6,6) a una distancia de 1.49 Å, es decir, que la molécula de CO es adsorbida sobre la superficie del CNT (6,6)

a una distancia de 1.49 Å (figura 3(b) y (c)). Además, también se realizaron pruebas de el CNT (6,6), cuando este es terminado en átomos de hidrógeno, como es mostrado en la figura 3 (d).

Tabla 1. Resultados para las diferentes configuraciones estudiadas de los sistemas CO-CNT y CO-CNT-H. E es la energía de enlace entre una molécula de CO y CO-CNT con y sin hidrógenos. d y d₀ son las distancias iniciales y optimizadas entre el CNT y CO, respectivamente.

Prueba	Configuración	d ₀ (Å)	d (Å)	Energía Total (a.u)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E (kcal/mol)	Frecuencias Imaginarias [v(cm ⁻¹)]
-	CNT	-	-	-3198.43416	-5.71	-3.51	-	0
-	CNT-H	-	-	-2757.26936	-4.38	-2.72	-	0
1	CNT-CO	1.59	4.60	-3311.69437	-5.69	-3.51	0.0	0
2	CNT-CO	1.28	4.90	-3311.69383	-5.71	-3.51	-0.4	0
3	CNT-OC	1.18	4.08	-3311.69431	-5.69	-3.51	-0.1	0
4	CNT-CO	1.18	4.60	-3311.69437	-5.69	-3.51	0.0	0
5	CNT-CO	1.57	1.49	-3311.69035	-5.85	-3.59	-2.6	0
6	CNT-CO	2.33	5.28	-3311.69435	-5.71	-3.51	-0.1	0
7	CNT-H-CO	1.48	1.48	-2870.49710	-4.49	-2.91	-20.4	0

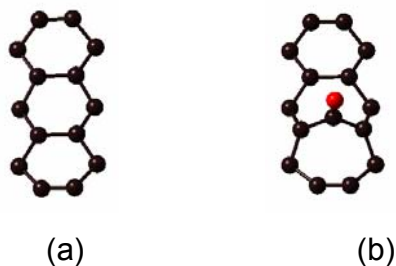
Figura 3. (a) CNT (6,6) optimizado, (a) configuración inicial y (b) final para el complejo CNT-CO. (a) Configuración optimizada para el CO-CNT-H. Carbono, oxígeno e hidrogeno color café, rojo y blanco respectivamente.



La adsorción del CO sobre el CNT (6,6) ocasiona un notable cambio en la geometría para el CO y el CNT (6,6) comparado con la molécula y el nanotubo solos. Por lo tanto, se deduce que la interacción entre el CO y el CNT causa una

fuerte reorganización de los átomos de carbono del nanotubo, es decir, el CNT (6,6) sufre una modificación en su geometría estructural, como se puede observar en la figura 4.

Figura 4. Vista superior del (a) CNT (6,6) y del (b) CNT-CO



3.1.2 Sistema CNT-NH₂. El estudio de la interacción entre el radical amino y el nanotubo de carbono, se hizo ejecutando una serie de pruebas, con el objetivo de obtener resultados comparables para evaluar la detección de la molécula en el CNT. Estos ensayos (cálculos de optimización y frecuencias) se hicieron utilizando específicamente un nanotubo “armchair”, de quiralidad (7,7), diámetro 9.87 Å, y longitud 5,95 Å, con diferentes configuraciones del NH₂ sobre la superficie del nanotubo de carbono (tabla 2). Todas las geometrías optimizadas para las cinco pruebas efectuadas (figura 5), presentan cero frecuencias negativas (tabla 2); sin embargo se distingue que las estructuras de las pruebas 1 y 4 son más estables que las otras (presentan menor energía). Se eligió la prueba 1 como la representativa para el análisis en el trabajo, porque su energía es 1.00E-08 Hartrees menor con respecto a la prueba 4. También se puede observar que para los ensayos 1-4 se produjo una reorganización en la estructura del CNT, debido a la interacción con el átomo de nitrógeno, provocándose una deformación apreciable (figura 5(g)). La longitud del enlace entre los átomos de C y N implicados en la distorsión superficial (C29-N) después de la optimización fue en promedio de 1,48 Å para todas las pruebas, lo que constituye un indicio de que el sistema tiende en mayor proporción a permanecer unido que separado (prueba 5).

Figura 5. Geometrías optimizadas para cada una de las configuraciones (a) Nanotubo de carbón armchair (7,7), (b) Prueba 1 (c) Prueba 2. (d) Prueba 3. (e) Prueba 4. (f) Prueba 5.(g) Deformación producida en las pruebas 1, 2, 3, 4. (h) Acercamiento de la estructura del CNT en la prueba 5. Los átomos se identifican mediante código de color C (café), N (amarillo), H (blanco)

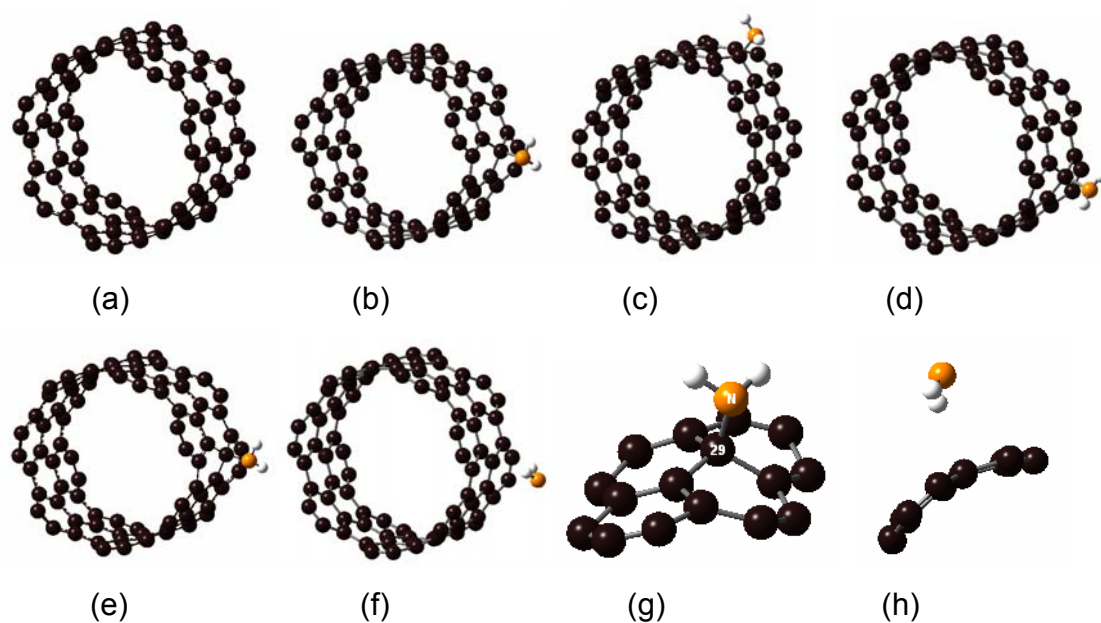


Tabla 2. Resultados para cada una de las configuraciones estudiadas. d_0 y d corresponden a las longitudes de enlace inicial y final entre el átomo de carbono número 29 y el Nitrógeno (Figura 5(g)); se encuentran expresadas en Angstrom. Las unidades de la energía total, HOMO, LUMO, y energía de enlace calculados son: Hartrees (Ha), electrón-voltios (eV), y kilocalorías por unidad mol (Kcal/mol) respectivamente.

Prueba	Configuración	d_0 (Å)	d (Å)	Energía total (a.u)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E (kcal/mol)	Frecuencias imaginarias [$v(\text{cm}^{-1})$]
-	CNT	-	-	-3198,18132	-5,31	-3,89	-	0
1	CNT-NH ₂	2,000	1,476	-3254,06298	-5,39	-3,76	15,4	0
2	CNT-NH ₂	1,700	1,476	-3254,06087	-5,39	-3,78	14,1	0
3	CNT-NH ₂	1,500	1,476	-3254,06087	-5,39	-3,78	14,1	0
4	CNT-NH ₂	1,300	1,476	-3254,06298	-5,39	-3,76	15,4	0
5	CNT-H ₂ N	2,210	4,319	-3254,03830	-5,36	-3,98	-0,1	0

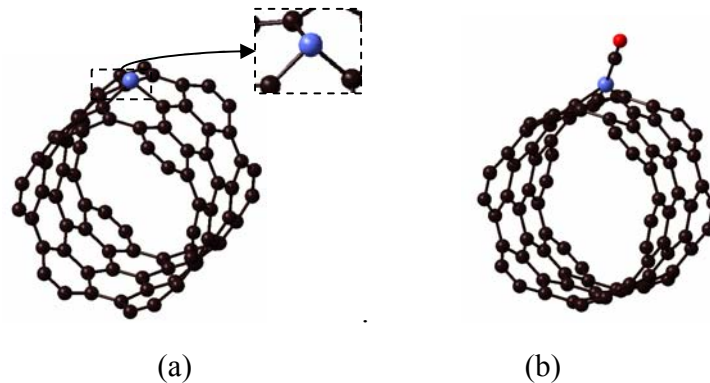
3.2 ENERGIA DE ENLACE

3.2.1 Sistema CNT-CO. Para evaluar la interacción entre la molécula de CO y el CNT (6,6) se calculó la energía de enlace (E) para el sistema CNT-CO encontrándose que para el CNT-CO y CNT-H-CO los correspondientes E son -2.6 y -20.4 Kcal/mol. Analizando el pequeño y negativo valor de E calculado para los sistemas CNT-CO y CNT-H-CO, se conduce a decir que estos sistemas son inestables. La adsorción del CO sobre el CNT y CNT-H es débil, de aquí se concluye que el CNT (6,6) es un mal mecanismo para detectar moléculas de CO adheridas a la superficie de este nanotubo.

3.2.2 Sistema CNT-Co-CO. Debido a que el CNT puro es un mal mecanismo para detectar CO se procedió a sustituir un átomo de carbono por un átomo de cobalto como alternativa para incrementar la sensibilidad de CNT hacia el CO y aumentar su energía de enlace cuando permanecen juntos. Al añadir a la estructura del nanotubo un átomo sustituyente como el cobalto, se logra aumentar las propiedades eléctricas y conductivas del nanotubo, además aumenta la reactividad química del nanotubo en el sitio de sustitución

Como se puede ver en la figura 6(a), al reemplazar un átomo de carbono por uno de cobalto ocurre un cambio en la geometría estructural del nanotubo haciendo que el diámetro en el sitio de sustitución aumente. Luego se procedió a interactuar el CO con el sistema CNT-Co, se encontró que la molécula de CO es adsorbida sobre el CNT-Co a una distancia de 1.86 Å, como es observado en la figura 6(b). La energía de enlace para el sistema CNT-Co-CO aumenta a 26 Kcal/mol comparado con el sistema CNT-CO, haciendo que el CNT-Co sea un buen candidato para la detección de CO.

Figura 6. Configuración optimizada para el (a) CNT-Co y (b) CNT-Co- CO

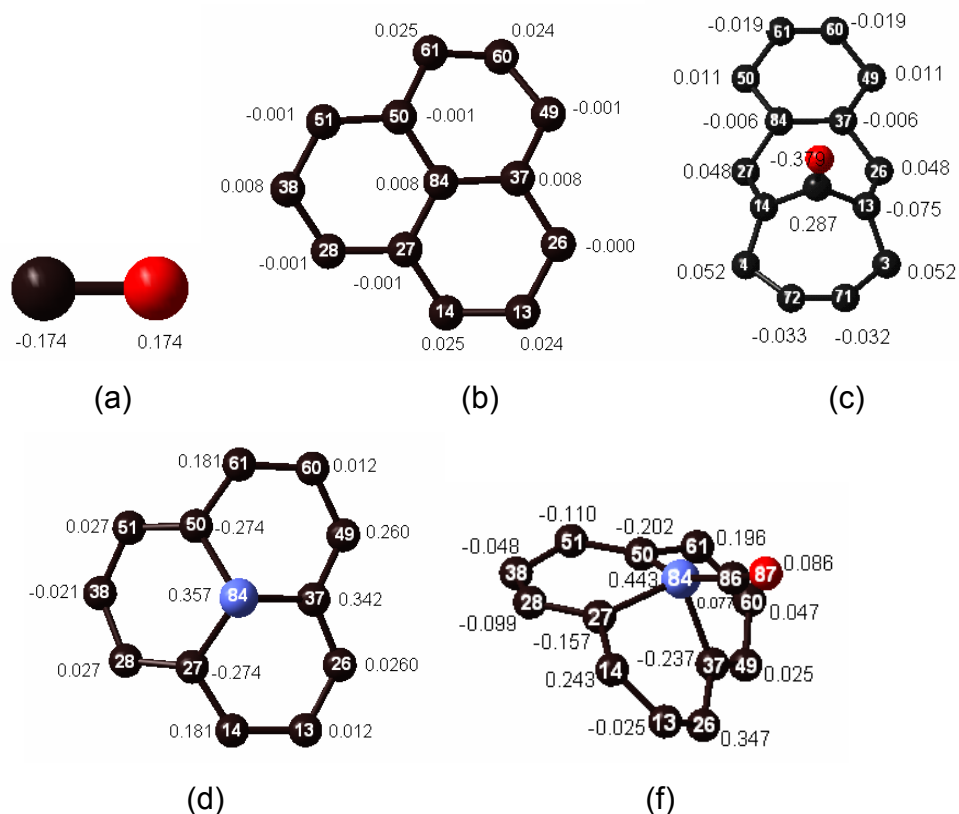


3.2.3 Sistema CNT-NH₂. La tabla 2 muestra las energías totales y de enlace para cada uno de las pruebas efectuadas. A partir de los datos obtenidos (tabla 2), se puede observar que la energía del complejo CNT-NH₂ para las cuatro primeras pruebas, es menor que la suma de las energías de sus partes constituyentes (CNT y grupo amino NH₂), razón que explica el por que el sistema es mas estable junto que separado. Desde el punto de vista de la convención habitual esto corresponde a una energía de enlace positiva. La prueba numero 5 arroja como resultado una energía de enlace negativa, que implica la adición de energía para que la adsorción se lleve a cabo.

3.3 TRANSFERENCIA DE CARGA

3.3.1 Sistema CNT-CO y CNT-Co-CO. La figura 7 muestra que al sustituir un átomo de carbono por uno de cobalto hay un cambio de carga del C84 pasando de 0.008 a 0.357 para el átomo de cobalto. Este aumento de carga representa la disponibilidad que tiene ahora esta impureza para atraer un átomo con carga opuesta como el carbono del CO (figura 9(a)). Además se puede observar también que hay una distribución de carga de los carbonos vecinos a la impureza (figura 7(d)). Cuando el CO interactúa con el CNT-Co ocurre una transferencia de carga desde la molécula del CO al CNT-Co, lo cual indica un cambio drástico en la conductancia del nanotubo.

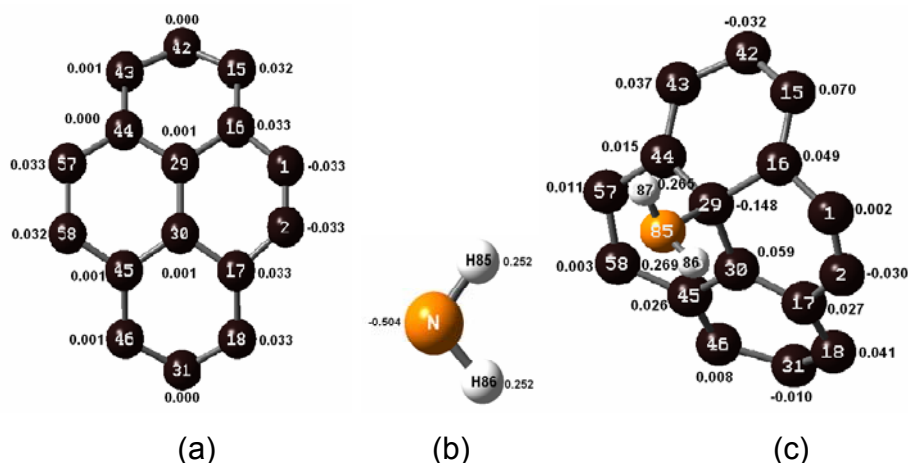
Figura 7. Distribución de carga para las geometrías optimizadas de (a) CO, (b) CNT y (c) CNT-Co-CO. Las poblaciones Mulliken observadas se representan como MULLIKEN (e), donde e representa el valor absoluto de la carga del electrón.



3.3.2 Sistema CNT-NH₂. Si se observa la figura 8 (a), y si se examina específicamente el carbono 29, antes de interactuar con el grupo amino, este presenta una carga de 0.001, lo que muestra que es un sitio muy activo para reaccionar con un nucleófilo, que en este caso correspondería al grupo NH₂, para el cual el nitrógeno presenta una carga de -0.504 (Figura 8(b)); los demás carbonos de esta sección media se consideran igualmente sitios activos para ataques nucleofílicos ya que también poseen cargas positivas, si no, que se hace referencia al átomo de C número 29 porque este presentó la máxima deformación comparado con los situados a su alrededor y además porque durante el proceso de optimización la molécula de NH₂ encontró una geometría de energía mínima adhiriéndose a esta zona donde se encuentra dicho átomo. Después de ocurrida

la adsorción, sucede una redistribución de carga, ocasionada principalmente por los cambios estructurales causados por la formación de enlaces; El nitrógeno adquiere una carga de -0.545 y el C29 una carga de -0.148, esto demuestra que hubo una transferencia de carga (electrones), que supone el establecimiento de fuerzas de atracción muy fuertes y la formación de enlace.

Figura 8. Distribución de cargas. (a) CNT, (b) NH₂, (c) complejo CNT-NH₂. Las poblaciones Mulliken observadas se representan como MULLIKEN (e), donde e representa el valor absoluto de la carga del electrón.

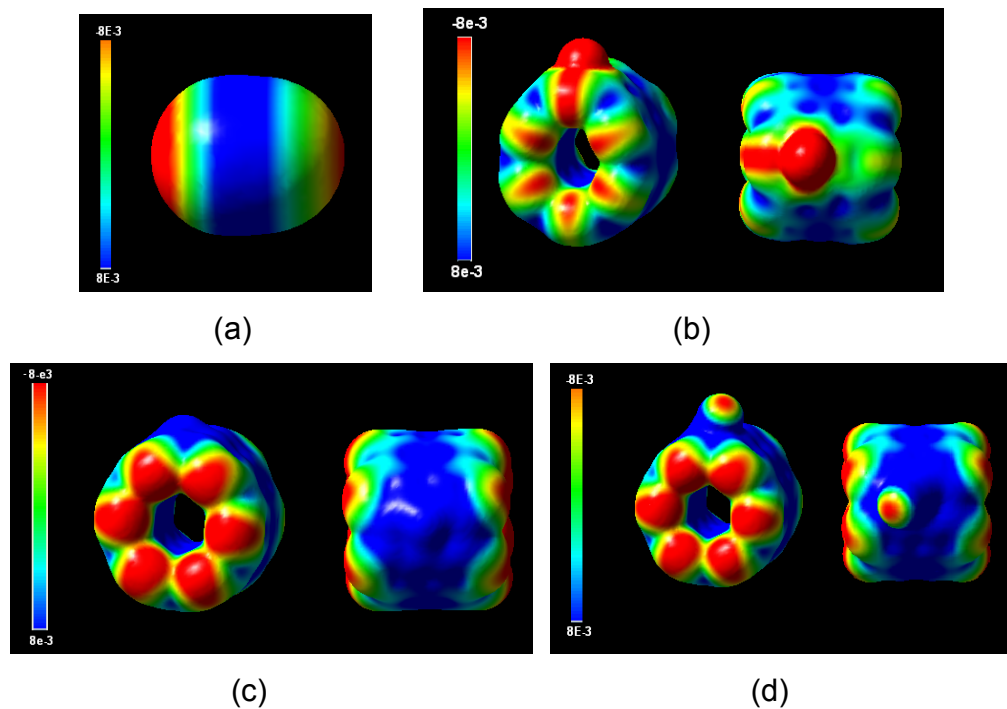


3.4 POTENCIAL ELECTROSTATICO MOLECULAR

3.4.1 Sistema CNT-CO y CNT-Co-CO. El potencial electrostático se determina con el fin de diferenciar la distribución de carga para los sistemas estudiados. Tiene un rango de carga de negativa a positiva diferenciada por los colores rojo y azul respectivamente. Inicialmente el CNT tiene una distribución de carga neutral en la sección media de este y negativa en sus terminales, figura 9(b). Como se puede observar en la figura 9(c) al introducir una impureza dentro del nanotubo ocurre una distribución de carga como es indicado por el color azul, haciendo que en el sitio de sustitución halla una zona electrofílica para la atracción del carbono del monóxido, el cual tiene carga negativa (color roja) como se observa en la

figura 9(a). Para el CNT-Co-CO se observa una uniforme distribución de carga en el sistema, con zonas de carga negativa en los terminales de carbono y oxígeno del monóxido adsorbido.

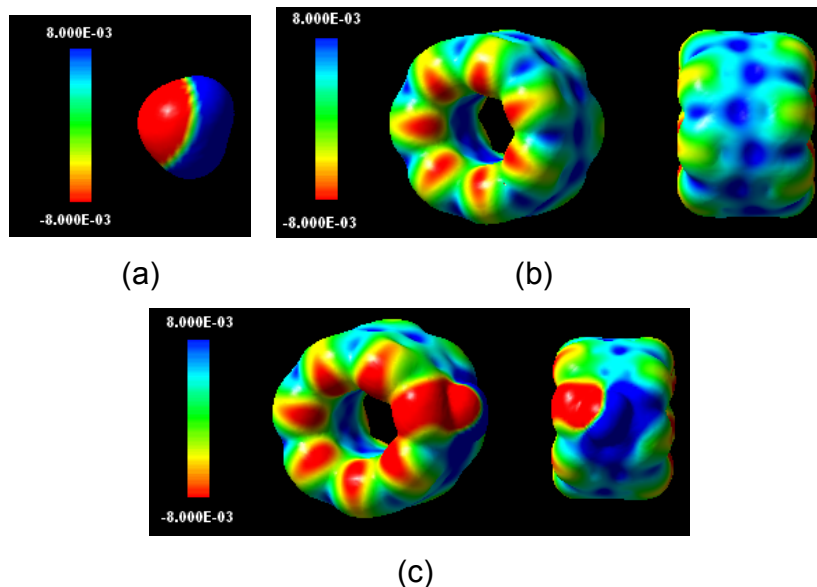
Figura 9. Potencial electrostático para (a) CO, (b) CNT-CO, (c) CNY-Co y (d) CNT-Co-CO. Las unidades de la barra de colores de potencial electrostático son Hartrees.



3.4.2 Sistema CNT-NH₂. Si se examina la figura 10 (a) se observa que el enlace H-N esta fuertemente polarizado y la densidad de carga a lo largo del enlace esta desplazada hacia el átomo mas electronegativo (Nitrógeno) creando un potencial electrostático negativo (color rojo) alrededor de dicho átomo y en consecuencia un potencial electrostático positivo alrededor de los átomos de hidrogeno. En el CNT (Figura 10(b)) la polarización es negativa en los extremos y positiva en la parte central de la pared. Con lo expuesto anteriormente se puede analizar porque el grupo amino se adsorbe por el átomo de nitrógeno sobre la porción media del nanotubo, ya que lo que se produce es una atracción entre dos regiones, con carga opuesta, una negativa (N) y otra positiva (Parte media del CNT). Además de

estos contornos también se puede deducir que los resultados obtenidos de la prueba 5 (en donde el NH_2 no se adsorbió sobre la superficie central del CNT), eran esperados ya que el átomo de hidrogeno, de potencial positivo estaba interactuando con una región de la misma carga, por lo que se ocasionó un fenómeno de repulsión; pero esta conclusión no descarta la posibilidad de que el grupo amino sea adsorbido sobre CNT, ya que como se visualiza en la figura 10 (b) existe la probabilidad de que la adsorción de esta configuración se lleve a cabo en los extremos del nanotubo, que poseen una densidad de carga negativa. Para este estudio se tomó a consideración únicamente la interacción C-N, porque como se puede observar en la figura 10(c), hay mayor superficie con carga positiva en el CNT.

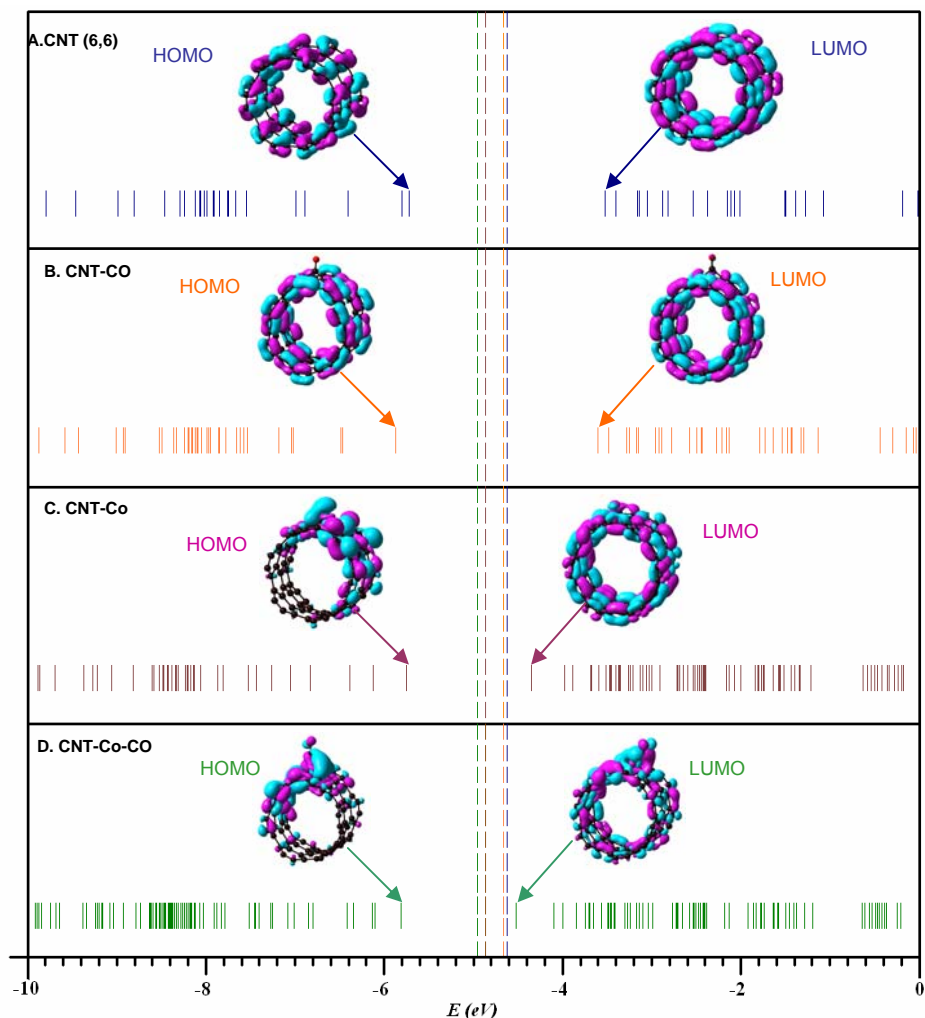
Figura 10. Superficies de potencial electrostático. La asimetría en la distribución de carga se indicará con un sistema de colores que varía de tonalidad según el valor del potencial electrostático: el color rojo indica una zona de la estructura con elevada densidad de carga negativa, mientras que un color azul indica una zona de la estructura con déficit de carga. (a) Para el NH_2 , (b) Para el CNT, (c) para el complejo CNT- NH_2 . Las unidades de la barra de colores de potencial electrostático son Hartrees.



3.5 ORBITALES MOLECULARES

3.5.1 Sistema CNT-CO y CNT-Co-CO. La figura 11 muestra los orbitales moleculares para todos los sistemas estudiados, encontrándose que cuando es adsorbido el CO sobre el CNT la banda prohibida del nanotubo pasa de un valor de 2.19 eV a 2.26 eV, la diferencia cercana de estos valores muestra claramente como la adsorción de CO sobre un nanotubo puro incrementa la cantidad de estados localizados de los orbitales lo cual representa un no cambio en la conductividad. En contraste, se observa que el cobalto cuando es sustituido por un átomo de carbono en el nanotubo, ofrece estados deslocalizados disminuyendo la distancia entre HOMO y LUMO, es decir la distancia band gap con un valor de 2.19 eV a 1.76 eV. Para lo cual es favorable porque además de que aumentan el transporte eléctrico del nanotubo esta contribuyendo en un cambio notable en la conductividad antes y después de que el CO sea adsorbido. Las líneas punteadas representan los niveles Fermi para cada sistema, nótese que para la sección D, sistema CNT-Co-CO, hay una contribución de orbitales desocupados, aumentando la distancia orbital-Fermi de lo cual se puede afirmar que la conducción molecular se efectuara a través de orbitales desocupados.

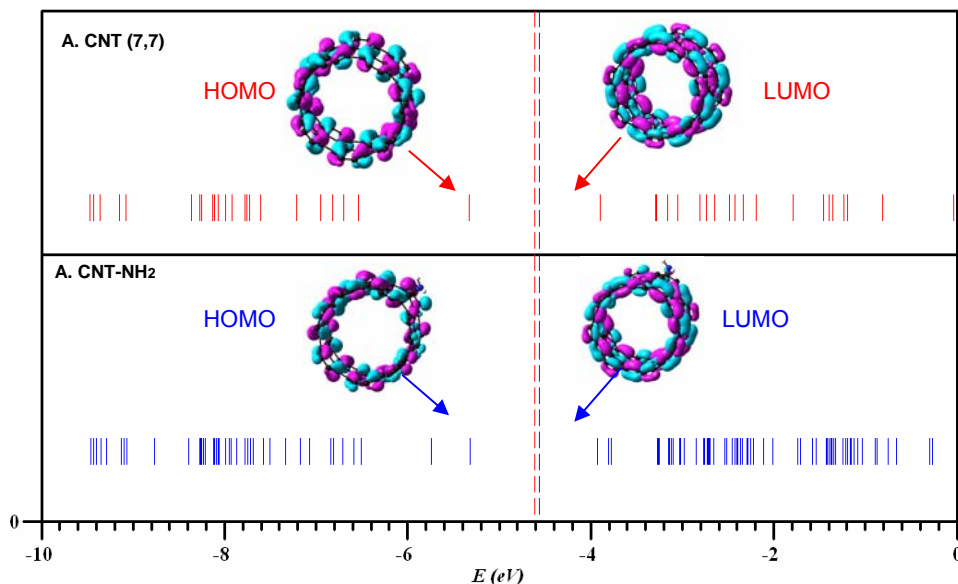
Figura 11. Orbitales moleculares para los sistemas A. ---CNT (6,6), B. ---CNT-CO, C. ---CNT-Co, D. ---CNT-Co-CO. Las líneas punteadas corresponden al nivel Fermi para cada sistema. Las superficies cargadas positivamente son de color azul y las superficies cargadas negativamente de rojo. Los orbitales ocupados van de izquierda a derecha.



3.5.2 Sistema CNT-NH₂. La figura 12 muestra los orbitales moleculares ocupados y desocupados más cercanos al HOMO y LUMO respectivamente incluyendo sus separaciones de energías relativas o barreras. El efecto específico del radical amino en los orbitales moleculares del CNT es muy poco, solo se observa una pequeña contribución por parte del átomo de nitrógeno; esto también puede

apreciarse en la grafica de densidad de estados, en donde la variación del DOS del nanotubo después de la adsorción no fue tan notable. De la figura 12 se puede observar que un leve cambio en la banda prohibida, esta aumento de -1.42 eV antes de la adsorción a -1.63 después que la molécula se adhirió en la superficie del CNT, es decir hubo una disminución en la conductividad del CNT. Este comportamiento puede ser usado a favor de la detección del NH₂, y es de esperarse que si una sola molécula produjo una disminución en la conductividad, al agregarse mayor cantidad de estas, la banda prohibida incremente aun más.

Figura 12. Orbitales moleculares para los sistemas CNT (7,7) y CNT-NH₂. ---CNT (7,7) y ---CNT-NH₂

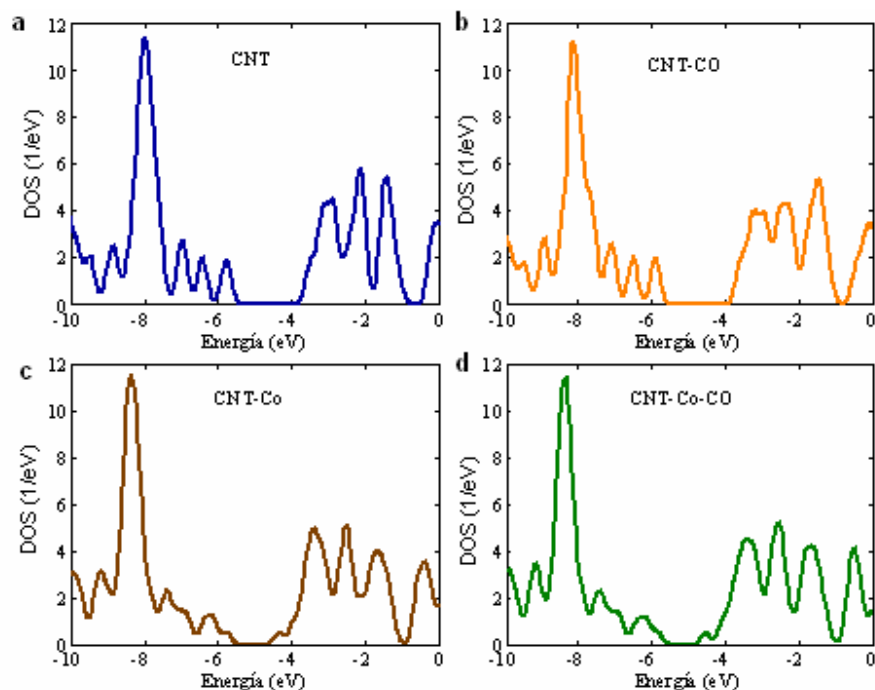


3.6 DENSIDAD DE ESTADOS (DOS)

3.6.1 Complejo CNT-CO. Como se puede observar en la figura 13(b), el DOS del sistema CNT-CO no tiene cambio alguno cerca al nivel Fermi, el band gap de este es aproximadamente el mismo comparado con el DOS del CNT, figura 13(a). Lo anterior, conlleva a la no contribución de orbitales moleculares como canales de conducción del CO al CNT en la vecindad del nivel Fermi. Cuando el Co se introduce como impureza en el CNT, este hace más continuos los picos del DOS

para el CNT, figura 13(c), aumentando la conductividad con más estados de energía cerca al nivel Fermi. El detectar un cambio de conductividad antes y después de la adsorción de CO, hace que la presencia de esta molécula tóxica pueda ser sensada y el CNT-Co-CO sea un sistema que llegue a ser conductor.

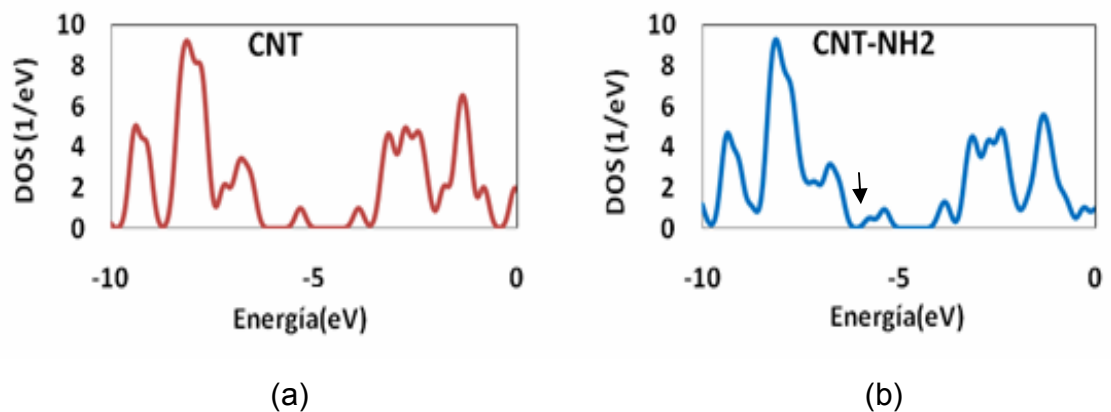
Figura 13. Densidad de estados para los sistemas (a) CNT, (b) CNT-CO, (c) CNT-Co y (d) CNT-Co-CO.



3.6.2 Sistema CNT-NH₂. La figura 14 muestra que la densidad de estados del CNT funcionalizado comparado con el nanotubo de carbono puro no presenta cambios notables; a presencia de un pequeño pico cerca a la banda prohibida aparece a una energía de -5.85 eV, esto significa que se produjo un incremento en el número de estados disponibles, es decir un aumento de la reactividad del CNT cuando la molécula de NH₂ es adsorbida; este hecho favorece que otras moléculas puedan ser detectadas por el nanotubo de carbono más fácilmente.

Aunque la variación del DOS es baja para la detección de una sola molécula de radical amino, es de esperarse que a medida que aumente la cantidad de especies adsorbidas, se incrementen los cambios en el DOS del CNT, y esto puede explicarse a partir de la aparición del pequeño pico cuando una sola molécula de NH_2 es adsorbida; al incrementarse el número de NH_2 adheridos al CNT, van a causar mayores transformaciones en la estructura del CNT, y por lo tanto mayores modificaciones en su comportamiento eléctrico, que se verán traducidas en el espectro de la densidad de estados. Además se ha observado experimentalmente, a través de análisis de frecuencias Raman, que a medida que el número radicales amino adsorbidos aumenta, la variación en las intensidades se hace más notable, y que para bajas concentraciones de NH_2 en la superficie del CNT se observan pequeños cambios en el espectro, lo que indica las bajas variaciones en las propiedades eléctricas del CNT, lo cual es coherente con las previsiones hechas en este trabajo[30].

Figura 14. Densidad de estados para los sistemas (a) CNT y (b) CNT-NH₂



4. CONCLUSIONES

De acuerdo a la adsorción para el monóxido de carbono sobre el nanotubo de carbono armchair de quiralidad (6,6), se concluye que este tipo de nanotubo puro no es buen mecanismo para adsorber espontáneamente CO, debido a su valor negativo de energía de enlace de -2.6 kcal/mol, la baja transferencia de carga, el aumento de orbitales localizados en los MOs del CNT y la no contribución de estados de energía al DOS del CNT (6,6).

El cobalto es una impureza que aumenta las propiedades eléctricas, modifica la estructura geométrica y aumenta la reactividad química local del CNT (6,6) para la adsorción de monóxido de carbono; por contribución de orbitales deslocalizados al nanotubo y transferencia de carga. Además hace que la estructura del CNT (6,6) con el CO adsorbida sea un complejo mas estable con una energía binding de 26.0 Kcal/mol comparado con el complejo de CNT (6,6) puro.

La adsorción del radical amino sobre el nanotubo de carbono armchair (7,7) se produce de manera espontánea con valores de energía binding que oscilan entre 14 y 15 Kcal/mol. A pesar de no se encontraron cambios notables en la densidad de estados para este complejo; hubo un pequeño aumento en los estados disponibles a una energía de -5.85 eV, lo que supone un aumento en la reactividad del sistema.

Después de la adsorción del radical amino se produjo un ligero aumento en la banda prohibida, de -1.42 eV a -1.63 eV. Este resultado sugiere que hubo una variación sutil en las propiedades eléctricas del nanotubo pero al igual esto puede ser considerado como un parámetro útil para sensar el NH_2 . El presente estudio provee una guía teórica para el desarrollo de dos nanosensores para la detección de CO y NH_2 con dos nanotubos de carbono armchair con diferente diámetro.

5. RECOMENDACIONES

El análisis realizado sugiere que como los cambios obtenidos en las propiedades eléctricas del nanotubo de carbono fueron muy pequeños, tras la adsorción de una sola molécula de monóxido de carbono y de radical amino, se aumente la escala de simulaciones con el fin de observar que ocurre con los parámetros anteriormente discutidos (DOS, ESP, energía de enlace, transferencia de carga) bajo la acción de una mayor cantidad de especies adheridas en la superficie del CNT, de tal manera que se pueda identificar a que concentraciones y bajo que condiciones se producen variaciones notables, especialmente en las propiedades eléctricas, que determinan la sensibilidad del nanosensor.

En cuanto a la detección del NH_2 , se ha encontrado que experimentalmente es detectado a través del espectro Raman, por lo tanto se propone se extiendan los cálculos a frecuencias Raman, con el fin de realizar comparaciones.

Este trabajo es considerado una primera etapa en el estudio de nanosensores de monóxido de carbono y del radical amino, en consecuencia se recomienda ampliar la investigación, realizando simulaciones del transporte eléctrico a través de los sistemas planteados, para observar como sería la señal de salida, bien sea interpretada como un cambio en la curva corriente voltaje o en la función de transferencia del dispositivo, después de la detección del CO y el NH_2 . También es recomendable realizar el estudio experimental que complementaría el estudio teórico y proporcionaría una verificación de los resultados; además de que abriría la posibilidad de investigaciones posteriores para la producción e implementación de estos biosensores a nivel industrial.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Dresselhaus, G. and M.S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Topics in Applied Physics. Vol. 80. 2001, Berlin.
2. Liming, D., *Book Review: Carbon Nanotubes and Related Structures - New Materials for the Twenty-First Century*. Peter J. F. Harris. ChemPhysChem, 2002. 3(5): p. 463-464.
3. Sinha, N., J. Ma, and J.T.W. Yeow, *Carbon Nanotube-Based Sensors*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. 6: p. 573-590.
4. Peng, S. and K. Cho, *Ab Initio Study of Doped Carbon Nanotube Sensors*. Nano Lett., 2003. 3(4): p. 513-517.
5. daSilva, L.B., S.B. Fagan, and R. Mota, *Ab Initio Study of Deformed Carbon Nanotube Sensors for Carbon Monoxide Molecules*. Nano Lett., 2004. 4(1): p. 65-67.
6. Jo, C., C. Kim, and Y.H. Lee, *Electronic properties of K-doped single-wall carbon nanotube bundles*. Physical Review B, 2002. 65(3): p. 035420.
7. Minett, A.I.C., N. Leane, D. O'Kennedy, R. Wallace, G.G., *Decoration of carbon nanotubes with biological entities for electronic device applications*. IEEE, 2006.
8. Wang, R.X., et al., *A novel aluminum-doped carbon nanotubes sensor for carbon monoxide*. Journal of Molecular Structure-Theochem, 2007. 806(1-3): p. 93-97.
9. Fewell, M.P., *The atomic nuclide with the highest mean binding energy*. American Journal of Physics, 1995. 63(7): p. 653-658.
10. Online, E.B. *Binding energy*. 2008 [cited 2008 27/06/2008].

11. Rosciszewski, K., *The correlation part of molecular binding energy of simple, covalently bonded molecules from minimal basis set ab initio calculations*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 1998. 427: p. 97.
12. Reichert, P.W.a.D.E., *Use of binding energy in comparative molecular field analysis of isoform selective estrogen receptor ligands*. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2004. 23(1): p. 23-38.
13. Bader, R.F.W. *An Introduction to the Electronic Structure of Atoms and Molecules*. 2008 [cited; Available from: http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam/Chapter_7/section_2.html].
14. Martinez, I.M., *Topologia de la densidad electronica y el potencial electrostatico en el fosfato de L-Histidina, Acido Fosforico. Nuevas perspectivas del analisis topologico*. 2003, Universidad Autonoma de Barcelona. p. 75.
15. Robert Ponec, K.J., *Population analysis of pair densities: A new way of visualization of molecular structure*. International Journal of Quantum Chemistry, 1996. 60(1): p. 75-82.
16. *Análisis Poblacional de Mulliken y Löwdin*. [cited; Available from: www.df.uba.ar/users/gpagola/e3general/AnalisisPoblacionalVictor.pdf].
17. Gaussian 03, R.C., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu,

- A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004. 2004 [cited; Available from: http://www.gaussian.com/g_ur/k_charge.htm.
18. Online, R.O.C. *Chapter 4 – Electrostatic potentials*. [cited; Available from: http://academic.reed.edu/chemistry/roco/Potential/intermolecular_inter.html.
 19. Chen, G., *Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons* 2005.
 20. Streetman, B.G., *Solid State Electronic Devices* 1990. 462.
 21. Rzepa's, H. *Introduction to Molecular Orbital Theory*. [cited; Available from: http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/mo_theory/main.html.
 22. University, G. *Molecular Orbitals*. 2002 [cited; Available from: <http://bouman.chem.georgetown.edu/molecorbs/mointro.htm>.
 23. Catherine Koukoulitsaa, , George D. Geromichalosb and Helen Skaltsaa, *A simulation study of the interaction of sulfhydryl nucleophiles with several antifungal sesquiterpene lactones isolated from Greek Centaurea sp. .* Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 2005. 759(1-3): p. 215-224.
 24. *Fermi Level*. 2008.
 25. Becke, A.D., *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*. J. Chem. Phys., 1993. 98: p. 1372-1377.
 26. Perdew, J.P., et al., *Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation*. Phys. Rev. B, 1992. 46(11): p. 6671-6687.
 27. Petersson, G.A., et al., *A Complete Basis Set model chemistry.1. the total energies of closed-shell atoms and hydrides of the 1st-row elements*. Journal of Chemical Physics, 1988. 89(4): p. 2193-2218.
 28. Petersson, G.A. and M.A. Allaham, *A Complete Basis Set model chemistry .2. open-shell systems and the total systems and the total energies of the 1st-row atoms*. Journal of Chemical Physics, 1991. 94(9): p. 6081-6090.

29. Schlegel, H.B., *Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures*. Journal of Computational Chemistry, 1982. 3(2): p. 214-218.
30. Gao, C., et al., *Polyurea-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis, Morphology, and Raman Spectroscopy*. J. Phys. Chem. B, 2005. 109(24): p. 11925-11932.
31. Meredith, J., *An Introduction to Computational Chemistry Part II Applications*. 2007. p. 68.
32. Inc, G., *Gaussian.com THE OFFICIAL GAUSSIAN 03 WEB SITE*. <http://www.gaussian.com/>.
33. Diez, H. and R. Vera. *Un Manual de Gaussian 94*. 1998 [cited; Available from:<http://www.cecalc.ula.ve/documentacion/tutoriales/gaussian/g94/g94.html>].

ANEXO 1. QUIMICA COMPUTACIONAL

La Química Computacional consiste en la modelización cuantitativa de fenómenos de interés químico usando métodos y técnicas computacionales. Sus resultados normalmente pueden ser un punto de partida o información complementaria en experimentos químicos, pero en algunos casos, también pueden predecir fenómenos químicos no observados empíricamente [31].

Hay dos áreas principales en la química computacional orientadas al estudio de las moléculas y su reactividad, estas son la teoría de estructura electrónica (EE) y la mecánica molecular (MM). Ambas tienen en común los siguientes aspectos:

- Cálculos de energía de una estructura particular.
- Optimización de geometría, encuentra el mínimo de energía para una estructura molecular cercana a la estructura de partida.
- Cálculos de frecuencia vibracionales, resultado del movimiento interatómico en la molécula.

TEORIA DE ESTRUCTURA ELECTRONICA (EE)

La teoría de estructura electrónica, esta basada principalmente en las leyes de la mecánica cuántica. Según la cual, un sistema puede ser estudiado asumiendo que no se pueden conocer todas las variables del sistema, según lo afirma el principio de incertidumbre de Heisenberg: “algo que es tanto más cierto cuanto más pequeño es el sistema”. Los estados cuánticos, energía y otras propiedades relacionadas, se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger:

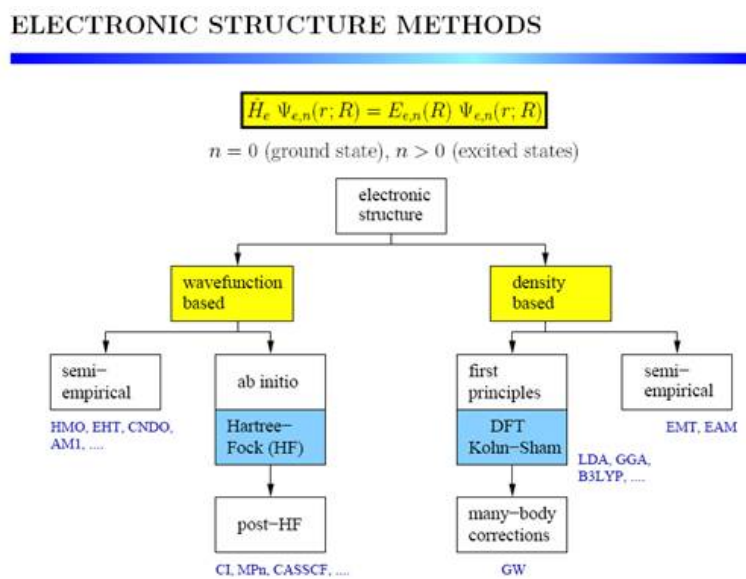
$$H(\vec{r}, R)\Psi(\vec{r}, R) = E(R)\Psi(\vec{r}, R)$$

En esta ecuación $E(R)$ representa la energía total del sistema, $\Psi(r,R)$ es la función de longitud de onda y $H(r,R)$ representa el operador Hamiltoniano. La energía total del sistema esta 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. La función de longitud de onda representa un conjunto de probabilidades donde es posible encontrar los electrones del sistema. Y el operador hamiltoniano reúne las energías cinéticas de núcleos y electrones, las interacciones de atracción núcleo-electrón y las interacciones de repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Los métodos de cálculo de estructura electrónica se caracterizan por las aproximaciones matemáticas para resolver la ecuación de Schrödinger, estos pueden ser métodos AB-INITIO (primeros principios) y métodos semiempíricos. Estos métodos pueden ser calculados basados en la teoría de los funcionales de densidad (DFT) o en la función de onda (Hartree-Fock (HF)), como es mostrado en la figura 15.

Figura 15. Métodos de estructura electrónica



Métodos Semi-empíricos

Los métodos semi-empíricos, utilizan parámetros experimentales para simplificar el cálculo computacional, tienen un bajo costo computacional, y proveen una descripción cualitativa razonable. Estos métodos resuelven en forma aproximada la ecuación de Schrödinger que depende de parámetros apropiados al tipo de sistema químico bajo estudio, omiten los cálculos relativos de los electrones de la capa interna, (core) que se tratan como si hicieran parte del núcleo y se centran únicamente en los electrones de la capa de valencia, partiendo de la base de que son los responsables de la reactividad y de la mayoría de las propiedades moleculares. Pero la exactitud en la predicción cuantitativa de la energía y las estructuras moleculares depende de que tan buenos sean los conjuntos de parámetros, el tamaño del sistema y tipo de átomos que lo conformen.

Una de las limitaciones en los métodos semi-empíricos es que sólo pueden ser utilizados para sistemas cuyos parámetros han sido desarrollados para todos los átomos que lo componen. Tampoco incluyen en buena forma las interacciones asociadas con los hidrógenos, por lo que son muy pobres para describir estructuras de transición.

Métodos AB-INITIO

Los métodos AB-INITIO (primeros principios), no utilizan parámetros experimentales en el cálculo, están basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales. Es comúnmente conocido como el método del campo auto-consistente (SCF: Self Consistent Field). Una de las ventajas de los métodos AB INITIO es que ellos eventualmente convergen a soluciones bastante aproximadas, siempre y cuando todas las aproximaciones realizadas son lo suficientemente pequeñas en magnitud; entre las desventajas están los altos costos computacionales, ya que estos métodos toman enormes cantidades de tiempo, memoria y espacio en el disco, además de que presentan inestabilidades numéricas, debido a la

aproximación del potencial de repulsión electrónica lo que conlleva a sobreestimar algunas propiedades moleculares.

- **Hartree Fock (HF):** El tipo más común de cálculo AB INITIO es llamado Hartree Fock, este calculo esta basado en la función de onda, en el cual la repulsión coulombica electrón-electrón no se tiene en cuenta específicamente, si no su efecto promedio, es decir la interacción de un electrón y una nube electrónica.
- **Teoría de los funcionales de la densidad (DFT):** Estos cálculos describen al sistema a través de la densidad electrónica $\rho(r)$, obviando la función de onda, utiliza funciones dependientes de $\rho(r)$, llamadas *funcionales de la densidad*, las cuales reducen la carencia de los cálculos HF. Esta teoría fue desarrollada por Hohenberg y Kohn, los cuales demostraron que la energía de un sistema de N electrones puede representarse a través de un funcional de su densidad electrónica, y este funcional es independiente del potencial externo, que para los e- de una molécula, corresponde al creado por los núcleos.

MECANICA MOLECULAR

Los cálculos de mecánica molecular están constituidos por expresiones algebraicas simples para la energía total, además de que no existe la necesidad de calcular la función longitud de onda ni la densidad electrónica total. Los cálculos de mecánica molecular no incluyen electrones en el sistema, en cambio, son hechos basados en las interacciones entre núcleos, esto implica que el costo computacional sea bajo y que estos métodos no sean apropiados para problemas químicos donde el efecto electrónico sea predominante. En orden de trabajar con sistemas extremadamente largos y complicados, se han desarrollado paquetes de software (MH3, HyperChem, Quanta, Sybyl y Alchemy) que tienen interfaces graficas más potentes y fáciles de usar; es por esta razón que algunas veces la mecánica molecular es comúnmente usada, aunque no constituya la mejor alternativa para describir un sistema.

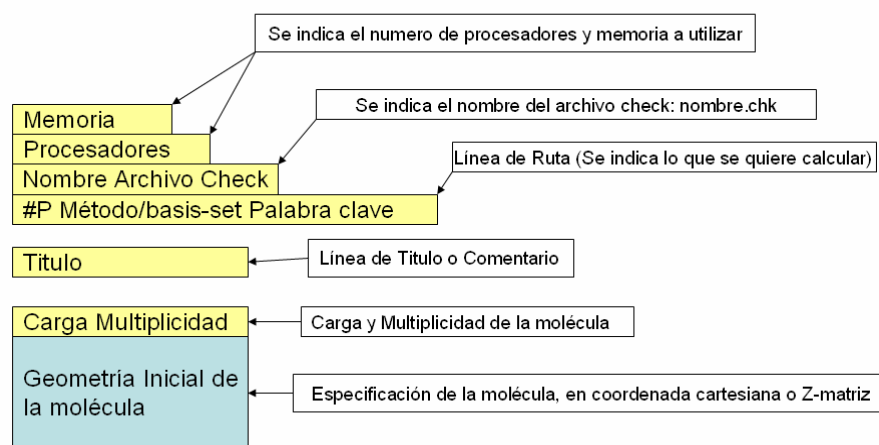
ANEXO 2. INTRODUCCION A GAUSSIAN

Gaussian, fabricado por **Gaussian Inc.** [32], es un sistema de programas conectados para ejecutar una variedad de cálculos de estructura electrónica. Partiendo de las leyes básicas de la mecánica cuántica, Gaussian es capaz de predecir muchas propiedades moleculares y reacciones químicas; Energías, estructuras moleculares y de estado de transición, frecuencias vibracionales, espectros infrarrojos y Raman, entre otras. *Gaussian* esta diseñado para estudiar sistemas en fase gaseosa y en solución, en el estado fundamental y estados excitados; lo que permite explorar áreas de interés químico como efectos del sustituyente, mecanismos de reacción, superficies de energía potencial, energías de excitación, etc. [33]

ARCHIVO DE ENTRADA DE GAUSSIAN

El archivo de entrada de *Gaussian*, consiste en una serie de líneas en ASCII (American Standard Code for Information Interchange) y por convención, este archivo tiene la extensión **.com**. Su estructura básica general es la siguiente:

Figura 16. Estructura básica general de un archivo de entrada de *Gaussian*.



MEMORIA Y PROCESADORES

Para que *Gaussian* trabaje o corra se necesita un consumo de memoria y procesadores. La especificación de estos requerimientos va a depender del computador en que se este trabajando. El colocar más o menos procesadores va depender del tiempo de optimización, es decir entre más procesadores mas rápido optimizara los trabajos, pero en algunos casos esto no es tan cierto, se ha comprobado que *Gaussian* corre más eficientemente cuando se utiliza 8 procesadores. La memoria guarda los datos que va calculando, el consumo de memoria va a depender del tamaño del trabajo, generalmente cuando se corre frecuencias el consumo de memoria es grande,

ARCHIVO CHECKPOINT

El archivo checkpoint es un archivo de salida que esta en lenguaje binario y tiene la extensión **.chk**. El comando utilizado en *Gaussian* es **%Chk=nombre.chk** y este se pone antes de la línea de ruta en el archivo de entrada. Si este archivo no es especificado, este será creado automáticamente. La principal función de este tipo de archivo es que va guardando la geometría de cada una de las optimizaciones que realiza *Gaussian*. Para la restauración de un trabajo, se parte la ultima geometría calculada y se utiliza la palabra clave **guess=check geom=check**. El archivo checkpoint también es usado para generar un archivo **fchk**, utilizado para visualizar los Orbitales Moleculares (MO's) y mapear superficies en la interfase gráfica *GaussView*

LINEA DE RUTA Y TITULO

La línea de ruta comienza con el símbolo de enrutamiento **#**. Puede ser seguido de la letra **P**, la cual despliega resultados detallados en el archivo de salida. Esta sección especifica el método de cálculo, función base y el tipo de cálculo. Por ejemplo la línea de ruta para un calculo de optimización de geometría seria: **#P**

B3PW91/6-31G** opt. Las diferentes combinaciones de método/ basis-set es citado en el Anexo 3.

Después de la línea de ruta se deja una línea en blanco y luego aparece la línea de título donde el usuario coloca información acerca del trabajo que se quiere realizar.

CARGA Y MULTIPLICIDAD DE LA MOLECULA

Se deja otra línea en blanco, y tenemos la sección de especificación de la molécula. En esta línea se especifica en este orden, la carga y la multiplicidad de espín de la molécula separado por un espacio en blanco (o una coma). La carga va a depender si la molécula es neutra, anión o catión. La multiplicidad de espín se determina como $2s+1$, donde s el espín total de la molécula, es decir el número de electrones desapareados.

GEOMETRIA MOLECULAR INICIAL

En la siguiente línea se comienza a describir la geometría molecular, tomando una línea por cada elemento y sus coordenadas espaciales centradas en el núcleo, estas pueden ser cartesianas (Å) o internas (distancia, ángulo y ángulo dihedro entre átomos). El átomo es denotado por el símbolo atómico seguido de sus valores de coordenadas.

ARCHIVO DE SALIDA DE GAUSSIAN

El archivo de salida de *Gaussian* tiene la extensión **.log** y viene estructurado de forma estándar. A continuación se describe sus principales partes:

1. La orientación estándar indica la geometría molecular en el sistema de coordenadas interno al programa. Esta acompañado por las constantes rotacionales, tipo de átomos, número de funciones base y gaussianas primitivas según el tipo de base, la energía de repulsión internuclear (en Hartrees) y las simetrías-orbital iniciales.

```

Standard orientation:
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type        X           Y           Z
-----
  1          6          0          -2.390685   -3.312578   3.546464
  2          6          0          -1.338194   -3.913725   3.544478
  3          6          0          1.756844    -3.886615   3.538468
  4          6          0          2.801014    -3.270687   3.537504
  5          6          0          4.326590    -0.574181   3.535866
  6          6          0          4.316940     0.638023   3.535967
-----
Rotational constants (GHZ):      0.0348321      0.0324137      0.0272439
Leave Link 202 at Wed Jan 30 15:20:44 2008, MaxMem= 536870912 cpu:      0.1
(Enter /home2/g03_d02/g03/1301.exe)
Standard basis: 3-21G (6D, 7F)
There are 774 symmetry adapted basis functions of A symmetry.
Integral buffers will be 131072 words long.
Raffenetti 1 integral format.
Two-electron integral symmetry is turned on.
774 basis functions, 1290 primitive gaussians, 774 cartesian basis functions
259 alpha electrons      259 beta electrons
nuclear repulsion energy      13469.8625903333 Hartrees.

```

2. Energía electrónica auto-consistente (SCF) en unidades atómicas, número de ciclos para alcanzarla, criterios de convergencia, relación del virial, evaluación del operador S2 (S es el operador de espín).

```

SCF Done: E(RHF) = -3273.50662621      A.U. after 19 cycles
          Conv = 0.3648D-08            -V/T = 2.0015
          S**2 = 0.0000
KE= 3.268589870883D+03 PE=-3.453951889133D+04 EE= 1.452755980390D+04

```

3. Las componentes cartesianas del momento dipolar en la orientación estándar, y momentos de orden superior y energía Núcleo-Núcleo (N-N), Electrón-Núcleo (E-N) y Energía cinética (KE).

```

Electronic spatial extent (au): <R**2>= 45989.0311
Charge= 0.0000 electrons
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
  X= 0.3803   Y= -0.0108   Z= -0.0026   Tot= 0.3805
Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
  XX= -504.4689   YY= -495.6383   ZZ= -518.5065
  XY= 0.1340   XZ= -0.0072   YZ= 0.0000
Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
  XX= 1.7357   YY= 10.5662   ZZ= -12.3019
  XY= 0.1340   XZ= -0.0072   YZ= 0.0000
Octapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**2):
  XXX= 52.5370   YYY= 0.0556   ZZZ= -0.2237   XYY= -29.5550
  XXY= -1.4166   XXZ= -0.2792   XZZ= -33.9546   YZZ= 0.0209
  YYZ= -0.0566   XYZ= -0.0008
Hexadecapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**3):
  XXXX=-31736.0192   YYYY=-25868.4580   ZZZZ=-17738.6333   XXXY= 13.8860
  XXXZ= 2.1834   YYYYX= -0.4411   YYYZ= -0.0001   ZZZX= 1.4264
  ZZZY= -0.0014   XYYX= -9289.5472   XXZZ= -7958.7212   YYZZ= -7287.9195
  XXYZ= 0.0146   YXZ= 0.4201   ZZXY= -0.1420
N-N= 1.333014458261D+04 E-N=-3.425997034763D+04 KE= 3.267742861751D+03

```

4. Análisis de población de densidad auto-consistente: obtiene los autovalores de los orbitales moleculares ocupados y virtuales, a partir de estas energías auto-consistentes, hace una repartición de la carga neta de la molécula entre sus átomos

```

*****
Population analysis using the SCF density.
*****
Orbital symmetries:
Occupied (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
          (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
          (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
Virtual   (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
          (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
          (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
The electronic state is 1-A.
Alpha occ. eigenvalues -- -0.41720 -0.41643 -0.40261 -0.40256 -0.40126
Alpha occ. eigenvalues -- -0.38929 -0.38925 -0.38481 -0.38474 -0.38453
Alpha occ. eigenvalues -- -0.37068 -0.37067 -0.33620 -0.33303 -0.33294
Alpha occ. eigenvalues -- -0.31088 -0.31084 -0.28048 -0.26668
Alpha virt. eigenvalues -- -0.04261 -0.00241 0.01635 0.01919 0.01933
Alpha virt. eigenvalues -- 0.01937 0.02511 0.02516 0.02787 0.02790
Alpha virt. eigenvalues -- 0.02803 0.04125 0.04127 0.06590 0.06591
Condensed to atoms (all electrons):
Mulliken atomic charges:
      1
      1 C 0.088623
      2 C 0.088835
      3 C 0.088797
      4 C 0.088847
      5 C 0.088820
Sum of Mulliken charges= 0.00000
Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:
      1
      1 C 0.088623
      2 C 0.088835
      3 C 0.088797
      4 C 0.088847
      5 C 0.088820
Sum of Mulliken charges= 0.00000

```

5. *Gaussian* entrega información de la fuente de la maquina y tiempo de CPU que toma al trabajo completarse y en la última línea, indica que el trabajo ha sido ejecutado exitosamente, de no aparecer, el programa envía un mensaje indicando el error.

```

IF YOU GIVE A BOY AND A PIG EVERYTHING THEY WANT,
YOU'LL GET A BAD BOY AND A GOOD PIG.
Job cpu time: 0 days 8 hours 32 minutes 34.3 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 382 Int= 0 D2E= 0 Chk= 52 Scr= 1
Normal termination of Gaussian 03 at Thu Jan 31 00:07:48 2008.

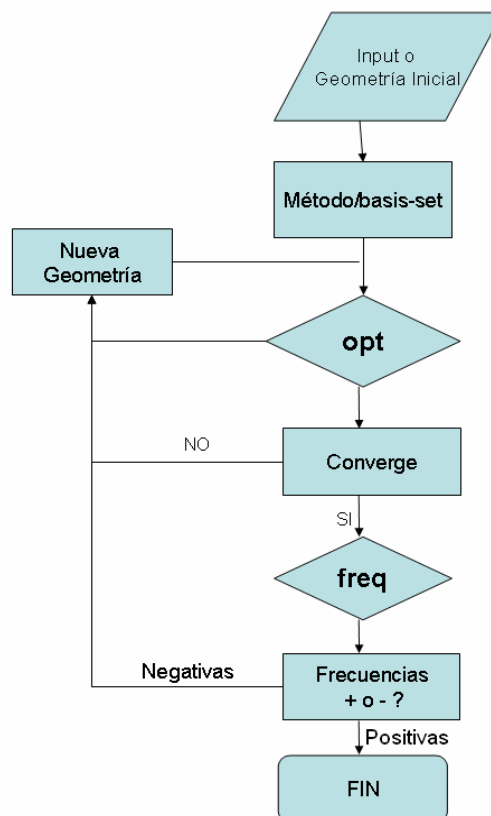
```

CRITERIOS DE CONVERGENCIA DE GAUSSIAN

Los criterios de convergencia que utiliza el programa Gaussian son los siguientes:

- Las fuerzas son aproximadamente cero. El máximo componente de la fuerza, debe tener un valor por debajo de 0.00045 (este valor se toma como cero)
- La desviación cuadrática media de las fuerzas, debe ser esencialmente cero (o un valor por debajo de la tolerancia definido en 0.0003).
- El desplazamiento calculado para el próximo paso debe estar definido en un valor por debajo de 0.0018. La desviación cuadrática media del desplazamiento para el próximo paso debe estar por debajo de 0.0012

Figura 18. Diagrama de bloques para los cálculos de optimización y frecuencia en *Gaussian*.



ANEXO 3. METODOS / BASIS-SET

METODOS

La combinación de un método y un basis-set especifica un modelo químico a Gaussian, indicando el nivel de teoría (Level of Theory). En todos los trabajos de Gaussian se debe especificar el método y basis-set. Si no se especifica el método, se asume HF. Esto usualmente se hace por dos palabras claves, en línea de ruta del archivo de entrada.

Tabla 3. Tomada del manual de Gaussian

	SP, SCAN	Opt,Force, BOMD	Freq	IRC	ADMP	Polar	Stable	ONIOM	SCRF	PBC
MM	X	x	x					x		
AM1,PM3	X	x		x				x		
HF	X	x	x	x	x	x	x	x	x	x
DFT	X	x	x	x	x	x	x	x	x	x
CASSCF	X	x	x	x		x		x	x	
MP2	X	x	x	x		x		x		
MP3, MP4 (SDQ)	X	x		x				x		
MP4(SDTQ), MP5	X							x		
QCSID, CCD, CCSD	x	x		x				x		
QCISD(T) o TQ	x							x		
BD	x							x		
OVSF	x									
CBS, Gn, W1	x									
CIS	x	x	x	x				x	x	
TD	x							x	x	
ZINDO	x							x		
CI	x	x		x				x		
GVB	x	x		x				x		

BASIS-SET

Los métodos requieren que sea especificada la función base o basis-set, si no es incluido el basis-set en la línea de ruta, entonces será usado el basis STO-3G. A continuación se da un resumen de todos los basis-set que hay y el rango de átomos en los que se pueden utilizar:

Tabla 4. Basis-.set. Tabla tomada del manual de Gaussian.

Basis Set	Átomos	Funciones de Polarización	Funciones Difusas
STO-3G	H-Xe	*	
3-21G	H-Xe	* o **	+
6-21G	H-Cl	(d)	
4-31G	H-Ne	(d) o (d,p)	
6-31G	H-Kr	(3df,3pd)	++
6-311G	H-Kr	(3df,3pd)	++
D95	H-Cl <i>excepto Na y Mg</i>	(3df,3pd)	++
D95V	H-Ne	(d) o (d,p)	++
SHC	H-Cl	*	
CEP-4G	H-Rn	* (<i>Li-Ar solamente</i>)	
CEP-31G	H-Rn	* (<i>Li-Ar solamente</i>)	
CEP-121G	H-Rn	* (<i>Li-Ar solamente</i>)	
LanL2MB	H-La, Hf-Bi		
LanL2DZ	H, Li-La, Hf-Bi		
SDD, SDDAll	<i>Todos menos Fr y Ra</i>		
cc-pV(DTQ5)Z	H-He, B-Ne, Al-Ar, Ga-Kr	<i>incluida en la definición</i>	AUG- prefijo
cc-pV6Z	H, B-Ne	<i>incluida en la definición</i>	AUG- prefijo
SV	H-Kr		
SVP	H-Kr	<i>incluida en la definición</i>	
TZV y TZVP	H-Kr	<i>incluida en la definición</i>	
MidiX	H, C-F, S-Cl, I, Br	<i>incluida en la definición</i>	
EPR-II, EPR-III	H, B, C, N, O, F	<i>incluida en la definición</i>	
UGBS	H-Lr	UGBS(1,2,3)P	
MTSmall	H-Ar		
DGDZVP	H-Xe		
DGDZVP2	H-F, Al-Ar, Sc-Zn		
DGTZVP	H, C-F, Al-Ar		

ANEXO 4. NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono (CNTs) son sistemas unidimensionales (1D) únicos con propiedades físicas (mecánicas, térmicas, eléctricas y electrónicas) excepcionales y, por consiguiente, con un elevado número de potenciales aplicaciones en los diversos campos de la nanociencia y nanotecnología. Según su número de capas se puede clasificar en:

Nanotubos de pared única (SWNT): Consisten en una celda de grafito enrollada de forma tubular con diámetro del orden de un nanometro como la que se muestra en la figura 19.

Nanotubos de pared múltiple (MWNT): Están constituidos por SWNT concéntricos, separados radialmente a la distancia interplanar del grafito (0,34 nm) El enrollamiento de la celda de grafito puede producirse de varias formas, en función de la orientación del llamado vector quirál $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, donde \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son los vectores unitarios de la red hexagonal del grafito. Para caracterizar el CNT se utiliza la notación (m,n) la cual define el diámetro y la quiralidad de este. Los tres tipos básicos de estructura de CNT o quiralidades son:

Carbón nanotubos zig-zag (n,0): $\theta=0$

Carbón nanotubos Armchair (n,n): $\theta=30$

Carbón nanotubos Chiral (n,m): $0 < \theta < 30$

Dependiendo de su diámetro y quiralidad los nanotubos pueden ser metálicos o semiconductores, como se puede ver en la figura 1 y 2.

Figura 19. Vectores quirales posibles para CNT, indicando su carácter. Nótese que todos los armchair son metálicos.

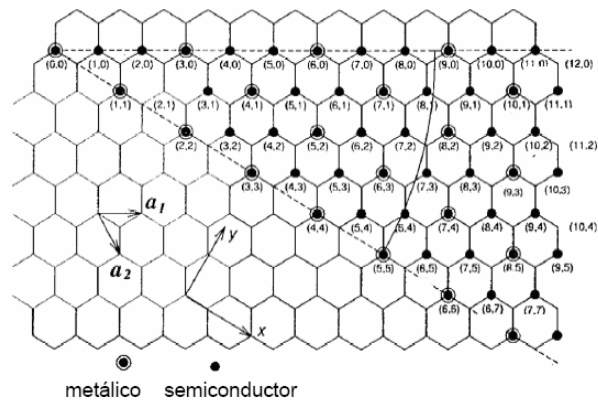
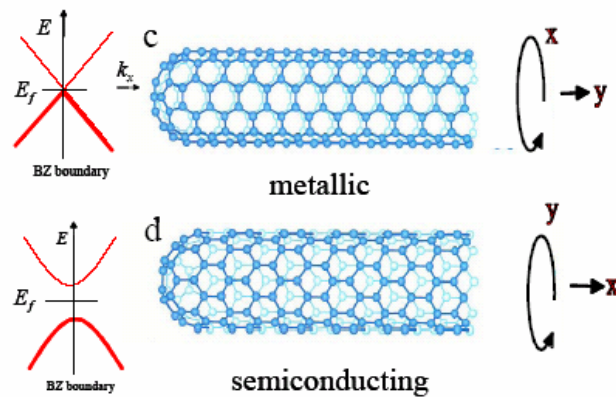


Figura 20. Nanotubos de carbono semiconductores y metálicos.



- Reactividad Química:** Frecuentemente la reactividad de los nanotubos de carbono es comparada con la de la lámina de grafito y esta directamente relacionada con los orbitales pi deslocalizados causados por el incremento de la curvatura. Por lo tanto es necesario establecer una distinción entre la pared lateral y los nanotubos de carbono cerrados en su parte final, es de esperarse que estos últimos sean más reactivos. La disminución en el diámetro y la quiralidad produce un aumento en la reactividad.
- Conductividad eléctrica:** Las diferencias en las propiedades de conducción son causadas por la configuración molecular que da lugar a una estructura de banda y por tanto a un band gap (diferencia entre HOMO y LUMO) diferente.

- **Propiedades Ópticas:** Estudios experimentales y teóricos han revelado que la actividad óptica de los nanotubos de carbono disminuye y tiende a desaparecer a medida que el CNT tenga mas longitud.; otras propiedades físicas también se ven afectadas por este parámetro. La luz de los nanotubos se obtiene por inyección de electrones y huecos de la fuente al portador y viceversa. Estos electrones y huecos, al recombinarse, emiten luz en la región del infrarrojo, este efecto es ampliamente utilizado en las comunicaciones por fibra óptica.
- **Propiedades mecánicas:** La estabilidad y robustez de los enlaces, entre los átomos de carbono, les proporciona a los CNT, la capacidad de ser unas de las fibras más resistentes que se pueden fabricar hoy día. Por otro lado, frente a esfuerzos de deformación muy intensos son capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un régimen elástico. Además, estas propiedades mecánicas podrían mejorarse, por ejemplo en los SWNTs, uniendo varios nanotubos en cuerdas. Los nanotubos pueden funcionar como resortes extremadamente firmes ante pequeños esfuerzos y, frente a cargas mayores, pueden deformarse drásticamente y volver, posteriormente, a su forma original.
- **Propiedades térmicas:** Algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como 6000 W/mK a temperatura ambiente lo que conducen a que sean térmicamente estables. Las propiedades de los nanotubos pueden modificarse encapsulando metales en su interior, o incluso gases.