

**ANÁLISIS *AB INITIO* DEL TRANSPORTE DE ELECTRONES A TRAVÉS DE
OLIGOGLICINAS**

EDDY JOHANA BAUTISTA BAUTISTA

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

2007

**ANÁLISIS *AB INITIO* DEL TRANSPORTE DE ELECTRONES A TRAVÉS DE
OLIGOGLICINAS**

EDDY JOHANA BAUTISTA BAUTISTA

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

Director

Ph.D JORGE M. SEMINARIO

Texas A&M University

Lector

Ph.D Dionisio Laverde Catano

UIS

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

2007

A Dios por las oportunidades brindadas, por la fortaleza y sabiduría dada.

A mi mamita por todo su apoyo, amor, fortaleza y entrega que me ha enseñado ha no dejarme vencer por los problemas que se presenten y me ha demostrado que con valentía y humildad todo lo que me proponga lo puedo lograr.

A mi papito por que con su calma y paciencia en los momentos difíciles ha tratado de enseñarme a tomar la vida pausadamente y por que con su cariño y su apoyo para cada una de las locuras que se me ocurren ha demostrado todo su amor.

A mi hermanita por acompañarme y crecer junto a mí en cada una de las etapas de nuestras vidas. Por enseñarme a ver la vida con alegría y despreocupadamente.

A mi prima Elizabeth por ser mi segunda mamá por estar junto a mí y aconsejarme en todas las decisiones que tengo que tomar.

A mis amigos del Colegio y de la Universidad por acompañarme y darle ese toque de felicidad que solo ustedes pueden lograr.

A mis profesores por sus enseñanzas y consejos.

Eddy Johana Bautista Bautista

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi director el Doctor Jorge M. Seminario por el apoyo y las enseñanzas brindadas durante el desarrollo de este trabajo de investigación, así mismo agradezco a mis compañeros del grupo de investigación MOLETRONICS por su colaboración y especialmente al Doctor Liuming Yan por sus aportes para la culminación de este trabajo.

Agradezco a mi lector Dionisio Laverde por su ayuda, colaboración y dedicación en la revisión de este proyecto.

Debo agradecer a mis profesores por que gracias a sus enseñanzas y aportes durante la carrera, puedo culminar hoy esta etapa de mi vida.

Al departamento de Ingeniería química de TEXAS A&M UNIVERSITY por la oportunidad y apoyo que me brindaron durante el tiempo que estuve en esa institución desarrolla mi investigación.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
Introducción	1
1. Marco Teórico	3
1.1. Química Computacional	3
1.2. Conducción electrónica	5
1.2.1 Teoría de bandas	5
1.3. Conducción molecular	6
1.3.1 Densidad de estados	8
1.3.2 Función de transmisión	9
1.4. Efecto túnel	9
2. Metodología	11
2.1. Optimización	12
2.2. Frecuencias	14
2.3. Orbitales moleculares	15
2.4. Densidad de estados, función de transmisión y curvas corriente-voltaje	16
3. Resultados y análisis	17
3.1. Optimización	17
3.2. Influencia de la longitud de las moléculas en la conducción de corriente	18
3.3. Estudio de la influencia de los orbitales moleculares en las curvas corriente-voltaje, densidad de estados y función de transmisión	20
3.4 Comparación de los orbitales moleculares de las moléculas extendidas y las	

moléculas restringidas	28
4. Conclusiones	32
5. Bibliografía	34
6. Anexos	36

LISTA DE TABLAS

Pág.

- Tabla 1.** Comparación de energías en Hartrees para las dos estructuras de las moléculas restringidas 18
- Tabla 2.** Comparación de la energía para el HOMO y el LUMO en eV, para las moléculas extendida y las moléculas restringidas y su respectiva diferencia entre el HOMO y el LUMO (gap) 29

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Distribuciones de bandas para materiales aislantes, semiconductores y conductores	6
Figura 2. Nomenclatura usada en este estudio	7
Figura 3. Perfil de potencial	8
Figura 4. Energía potencial de una partícula en una caja de una dimensión de altura y grosor finito	10
Figura 5. Moléculas optimizadas	17
Figura 6. Dependencia de la corriente con la longitud	19
Figura 7. Curvas corriente voltaje la 1-glicina, 3-glicina con uno, dos y tres átomos de oro	22
Figura 8. Curva corriente voltaje para la 6-glicina con uno, dos y tres átomos de oro	23
Figura 9. Función de transmisión, densidad de estado y orbitales moleculares para la 1-glicina con uno, dos y tres átomos de oro	25
Figura 10. Función de transmisión, densidad de estado y orbitales moleculares para la 3-glicina con uno, dos y tres átomos de oro	26

Figura 11. Función de transmisión, densidad de estado y orbitales moleculares para la 6-glicina con uno, dos y tres átomos de oro	27
Figura 12. Comparación de los orbitales moleculares	31
Figura 13. Archivo de entrada	42
Figura 14. Ejemplo coordenadas cartesianas y coordenadas internas	44

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Basis set	36
Anexo 2. Enfoque combinado de la teoría de densidad funcional (DFT) y la función de Green (DFT-GF)	38
Anexo 3. Archivo de entrada para la herramienta computacional Gaussian 03	42
Anexo 4. Cálculos de las frecuencias vibracionales armónicas	45

GLOSARIO

Core: Centro, referente a los electrones interiores.

HOMO: El más alto orbital molecular ocupado.

LUMO: El más bajo orbital molecular desocupado.

Zona Prohibida: HOMO-LUMO *gap*, representa la diferencia de energías entre el mas alto orbital molecular ocupado y el mas bajo orbital desocupado, también se conoce como barrera de potencial.

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS AB INITIO DEL TRANSPORTE DE ELECTRONES A TRAVÉS DE OLIGOGLICINAS*.

AUTOR: EDDY JOHANA BAUTISTA BAUTISTA**

PALABRAS CLAVES: oligoglicinas, función de Green, DFT, molelectronics, conducción molecular, curvas corriente-voltaje, densidad de estados, función de transmisión, *IV*, *DOS*, *TF*.

Los requerimientos de tecnología de menor tamaño con mayor capacidad y mayor funcionalidad han llevado al desarrollo de los molelectronics, que actualmente se presentan como una fuerte opción en este campo. Los molelectronics son dispositivos constituidos por moléculas unidas a contactos semi-infinitos de un metal, que a su vez forman las nanoceldas mejor conocidas como el bloque constructor de estos dispositivos.

Esta investigación se centra en el estudio de las características del transporte de electrones a través de los oligopéptidos de la *n*-glicina ($n=1, 3$ y 6) unidas a uno, dos y tres átomos de oro por medio de átomos de azufre por cada uno de sus extremos, como posible molécula constituyente de los molelectronics. Se usó el enfoque combinando de la teoría de densidad funcional (DFT) y la función de Green (DFT-GF), para determinar por medio de las herramientas computacionales GAUSSIAN 03 y GENIP las curvas de corriente-voltaje, la densidad de estados, la función de transmisión y los orbitales moleculares de las moléculas completamente optimizadas.

En el presente trabajo se muestra cómo la longitud de las moléculas, la deslocalización de los orbitales moleculares y el tamaño de la banda prohibida influyen en la capacidad de conducción de las moléculas estudiadas. También se determinó que las oligoglicinas pueden ser usadas como moléculas con propiedades específicas para la fabricación de los dispositivos moleculares y que las características de los mismos pueden estar fuertemente influenciadas por los pocos átomos interfaciales unidos a las moléculas.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Jorge M. Seminario; Texas A&M University. Lector: Dionisio Laverde Catano; Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE: AB INITIO ANALYSIS OF ELECTRON CURRENTS IN OLIGOGLYCINE*

AUTHOR: EDDY JOHANA BAUTISTA BAUTISTA**

KEY WORDS: oligoglycine, Green function, DFT, moletronics, molecular conduction, current-voltage plots, density of states, transmission function, *IV*, *DOS*, *TF*.

The demands of new technology of smaller sizes with greater capacity and greater functionality have carried to development of moletronics. Actually they are presented like a strong option in this field. The moletronics are device made with molecules attached to semi-infinite metal's contacts, at the same time they form the nanocell better known as the constructor block of these device.

This work does a study of the characteristics of the electron transport through the oligopeptides of n-glycine ($n = 1, 3, 6$) attached to one, two and three gold atoms with sulfur atoms by each terminal, as a possible molecule to made the moletronics. The Density Functional Theory (DFT) and Green's Function (GF) theory (DFT-GF approach) was used to determine with the computational tool GAUSSIAN 03 and GENIP the current-voltage curves, density of states, transmission function and the molecular orbital of the molecules fully optimized.

This report shows as the length of the molecules, the delocalization of molecular orbitals and the size of the gap (HOMO-LUMO GAP) influence in the capacity of conduction of the molecules. Also it shows that the oligoglycines can be used to tailor specific properties for the fabrication of molecular devices and the characteristics may be strongly affected by the few contact atoms attaching to the molecule.

* Investigation report.

** Chemical Engineering student. Director: PhD. Jorge M. Seminario, Texas A&M University. Reader: PhD. Dionisio Laverde Catano. Universidad Industrial de Santander.

INTRODUCCIÓN

Las limitaciones físicas existentes para integrar más dispositivos en pequeñas áreas podría ser resuelto con el uso de moléculas sencillas como dispositivos electrónicos, permitiendo la fabricación de sistemas muy pequeños, estos dispositivos son conocidos como circuitos electrónicos moleculares (*moletronics*). La incorporación de moléculas en los circuitos permitiría la combinación de características eléctricas con reacciones químicas, por ejemplo la construcción de sensores en tamaño comparables a moléculas sencillas. Para la construcción de estos sistemas se han desarrollado técnicas basadas en principios químicos como el auto-ensamble (*self-assembly*) y la deposición química (*chemical deposition*).

El bloque constructor de estos circuitos electrónicos moleculares es conocido como la nanocelda [1] que es un arreglo especial de moléculas conectadas a clusters. Las moléculas utilizadas son principalmente moléculas orgánicas ya que pueden ser hechas a escala manométrica sin la necesidad de maquinaria sofisticada capaz de manejar dimensiones tan pequeñas, simplemente usando herramientas macroscópicas y poco costosas. También las biomoléculas están siendo componentes particularmente prometedores basados en sus propiedades naturales de auto-ensamble y auto-reconocimiento, funciones que han sido optimizadas durante millones de años de evolución. Por ejemplo los péptidos son moléculas interesantes porque sus longitudes y secuencias pueden ser fácilmente y sistemáticamente controladas. Así mismo, los péptidos son los bloques constructores de las proteínas y estas moléculas poseen varias capacidades moleculares de reconocimiento, la cisteamine-glicina-cisteamine (Cisteamine-Gly-Cys) es un oligopéptido sencillo de tres aminoácidos que puede reconocer y enlazar iones de Cu^{2+} y Ni^{2+} .

En este estudio se propone los oligopéptidos de la n-glicina donde $n=1, 3$ y 6 , unidos a uno, dos y tres átomos de oro por medio de átomos de azufre como posible molécula útil en los moletronics, para esto se realizó un análisis *ab initio* de las características del transporte de electrones a través de estas moléculas basado en el enfoque combinado de la teoría de densidad funcional (DFT) y la función de Green (DFT-GF), debido a que el primer paso para el diseño de los sistemas moletronics es determinar y entender cómo se da el proceso de transporte de electrones a través de las moléculas que los componen.

Utilizando el enfoque combinado DFT-GF se determinaron las funciones de transmisión (*TF*), la densidad de estados (*DOS*), las curvas de corriente-voltaje (*IV*) y los orbitales moleculares (*MOs*) utilizando el programa *GENIP* desarrollado en el grupo de investigación *MOLETRONICS* de la Universidad de Texas A&M y la herramienta computacional Gaussian 03.

A continuación se reportan los resultados obtenidos, pero primero se dará una breve explicación de los conceptos básicos necesarios para el desarrollo de este estudio, luego se explicará la metodología usada y finalmente se reportaran los resultados y se analizaran los mismos.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. QUÍMICA COMPUTACIONAL

La herramienta principal para el desarrollo de este proyecto fue la química computacional que simula las estructuras químicas y reacciones, basada en leyes físicas fundamentales. Tiene dos tipos de métodos que se clasifican en: métodos de mecánica molecular y métodos de estructura electrónica. Los primeros utilizan las leyes de la física clásica, existen diferentes clases de métodos de mecánica molecular y cada uno de estos está caracterizado por un campo de fuerza particular.

Los *métodos de estructura electrónica* que son los utilizados en este proyecto, están basados en mecánica cuántica y física clásica. Las estructuras y las propiedades se calculan resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$\mathbf{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1)$$

\mathbf{H} es el operador Hamiltoniano que contiene las energías cinéticas de los núcleos y los electrones, los potenciales de interacción entre núcleos, entre electrones y entre núcleos y electrones. Ψ representa la función de longitud de onda que determina la densidad electrónica, el momento bipolar y el potencial electrostático, entre otras propiedades electrónicas y E es 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 frecuencias vibracionales.

Existen dos clases principales de métodos de estructura electrónica:

- Métodos semi-empíricos: usa datos obtenidos experimentalmente para facilitar los cálculos computacionales. Soluciona la ecuación de Schrödinger de forma simplificada usando la aproximación de electrones de valencia. Estos métodos son más baratos que los *ab initio* pero posee poca precisión.
- Métodos *Ab Initio*: no usa parámetros experimentales en sus cálculos, están basados en leyes de mecánica cuántica. Realiza un tratamiento preciso a la distribución electrónica usando completamente la ecuación de Schrödinger. Para su solución utiliza la aproximación de Hartree-Fock que es un procedimiento interactivo conocido como el método del campo auto-consistente (*SCF: self consistent field*) que considera el término de repulsión electrónico como una interacción entre cada electrón y una nube electrónica, así se puede llegar a obtener estimaciones adecuadas de la energía del sistema.

Métodos de densidad funcional (DFT): estos métodos están basados en la estrategia de modelamiento de correlación electrónica por medio de funcionales generales de la densidad electrónica[2]. El principal problema de este método es que se necesitan las funcionales exactas y la energía de correlación, sin embargo, existen ciertas aproximaciones entre las cuales se tiene: el método de la aproximación local de la densidad (VWN), métodos del gradiente corregido (PYP, PW91, P86, y B96) y el método de los funcionales híbridos (B3LYP, B3P86, B3PW91) [3]. En este proyecto se utilizó los funcionales híbridos específicamente el B3PW91 [4, 5]

Basis set: es una representación matemática de los orbitales moleculares dentro de una molécula. Se puede interpretar como una restricción para cada uno de los electrones en una región particular del espacio. Los *basis set* utilizados fueron: 6-31G* para los átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre y LANL2DZ para los átomos de oro. (Anexo 1)

1.2. CONDUCCIÓN ELECTRÓNICA

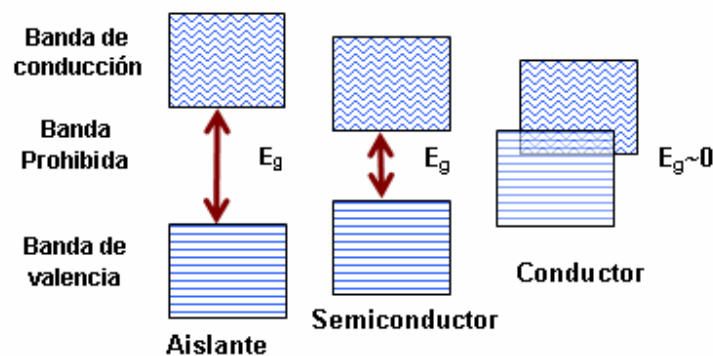
Según la facilidad con que conducen la corriente eléctrica, los materiales se pueden clasificar en conductores, que son materiales eléctricos capaces de conducir o permitir que pase a través de ellos un flujo de electrones, los aislantes son materiales que no permite el flujo de electrones y los semiconductores que se pueden comportar como aislante o como conductor. Este comportamiento de los distintos materiales frente a la corriente eléctrica se puede explicar desde la mecánica cuántica mediante la teoría de bandas.

1.2.1 Teoría de Bandas: La teoría de Bandas describe los rangos de energía donde un electrón puede o no puede estar. Las bandas determinan muchas características de los materiales, en particular las electrónicas y las ópticas. Se basa en el hecho de que los electrones de un átomo aislado se distribuyen según ciertos niveles energéticos, denominados orbitales en torno al núcleo. Cuando los átomos se unen unos con otros para formar una molécula debido a la proximidad de los átomos entre sí se producen el solapamiento de un gran número de orbitales atómicos que conduce a un conjunto de orbitales moleculares que se encuentran muy próximos en energías formando las bandas de energía. Las bandas se encuentran separadas entre sí mediante un espacio energético al que no le corresponde ningún orbital molecular y se conoce como la banda prohibida.

La banda de valencia es donde se ubican los electrones de valencia, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica. La banda que contiene los orbitales no ocupados es conocida como la banda de conducción. La conducción ocurre cuando los electrones logran escapar desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, donde se puede mover a través de ella.

En los materiales conductores las bandas de conducción y la banda de valencia se solapan y no existe la banda prohibida y los electrones pueden hallarse con facilidad en la banda de conducción y por tanto moverse con libertad. Mientras que en los materiales aislantes la banda prohibida es grande y serán muy poco los electrones que pueden pasar a la banda de conducción, en los semiconductores la banda prohibida es relativamente pequeña entre 0.3 y 3.5 eV.

Figura 1. Distribuciones de bandas para materiales aislantes, semiconductores y conductores



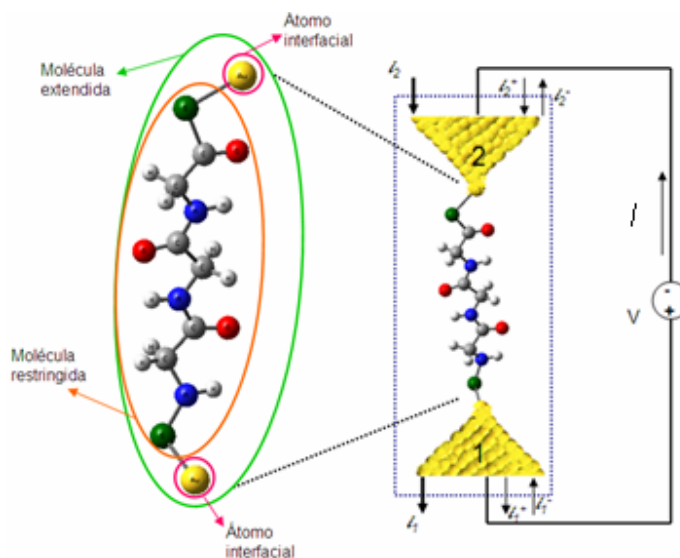
Fuente: Autor del proyecto

1.3. CONDUCCIÓN MOLECULAR

El sistema estudiado está representado en la Figura 2 el cual tiene dos contactos semi-infinitos de oro. El flujo de electrones se puede dar si los electrones pueden abandonar uno de los contactos e ir a través de la molécula y alcanzar el otro contacto, esta es la idea general de la conducción molecular. Pero para entender mejor cómo se da este proceso es necesario primero estudiar los niveles de energía de la molécula y localizar el nivel de energía Fermi.

La molécula tendrá un diagrama de niveles de energía, con un nivel más alto de energía ocupado (HOMO) y un nivel más bajo de energía desocupado (LUMO), separados por una banda prohibida y el nivel de energía Fermi estará localizado en algún lugar en la banda prohibida, en este estudio se localizó en la mitad.

Figura 2. La molécula restringida es la molécula bajo estudio (n-glicina, n = 1, 3 y 6) e incluye los átomos de unión (*alligator atoms*) en este caso azufre. Los átomos interfaciales son átomos del mismo tipo de los que pertenecen a los contactos. La molécula extendida corresponde a la molécula restringida más algunos átomos del mismo tipo de los de cada uno de los contactos. Los átomos de C, H, N, O, S y Au están representados por los siguientes colores respectivamente: gris, blanco, azul, rojo, verde y amarillo.

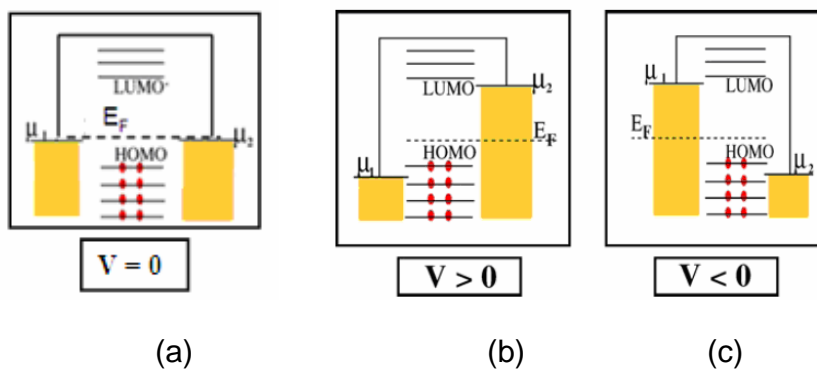


Fuente: Autor del proyecto

También es necesario estudiar el perfil de potencial a través de la molécula, debido a que al aplicar el voltaje este indicará cómo sucede el proceso de conducción. En equilibrio, el sistema entero tendrá un potencial electroquímico en común que se conoce como energía de Fermi efectiva (Fig. 3a). Cuando se aplica un voltaje V_{ap} a través de la estructura, el sistema tratará de equilibrarse separando simultáneamente ambos potenciales μ_1 y μ_2 , $V_{ap} = \mu_1 - \mu_2$. Cuando el V_{ap} es pequeño μ_1 y μ_2 se ubicarán en la banda prohibida y por tanto el HOMO permanecerá lleno y el LUMO vacío y no habrá conducción, sin embargo cuando el V_{ap} es lo suficientemente grande para hacer que cualquiera de los μ_1 y μ_2 se ubique fuera de la banda prohibida superando ya sea al HOMO o al LUMO,

entonces uno de los contactos llenará al nivel superado y este será vaciado por el otro contacto (Fig. 3b) dando inicio a la conducción eléctrica. Si cuando al aplicar el voltaje opuesto $-V_{ap}$, la conducción se inicia por el mismo nivel de energía cuando este es cruzado por el otro potencial (Fig. 3c) entonces la curva de corriente-voltaje (I/V) presentará un compartimiento más simétrico

Figura 3. (a) Perfil del potencial en equilibrio. (b y c) La conducción iniciará cuando uno de los potenciales electroquímicos μ_1 o μ_2 supere alguno de los niveles de energía, en este diagrama para ambos casos es el HOMO.



Fuente: Molecular Conduction: Paradigms and Possibilities[6]

1.3.1 Densidad de estados: La densidad de estados (DOS) es el número de estados discretos de energía con un determinado valor de energía. Los gráficos DOS presenta la variación de energía de una banda en función de la densidad de estados, estos gráficos no son uniforme a lo largo de toda la banda debido a que los estados de energía se empaquetan mas a unos determinados valores de energía que a otros, debido a esto las curvas de DOS presenta picos y valles, así mismo el ancho de los picos está relacionado con la fortaleza de los enlaces, la función de onda considerada en los estados y la localización de los orbitales moleculares (MOs) en la molécula.

Por medio de la ecuación de Schrödinger se pueden calcular los estados discretos de energía de una molécula restringida, pero cuando una molécula es unida a los contactos (molécula extendida) los niveles continuos de energía de los contactos modifican las propiedades electrónicas de la molécula. El procedimiento que combina la Teoría de densidad funcional (DFT) y la función de Green (DFT-GF) se usó para calcular los efectos de los contactos en los niveles de energía de la molécula extendida, para conocer más sobre el desarrollo de este procedimiento se recomienda ver el anexo 2.

1.3.2 Función de Transmisión: La función de transmisión (TF) es la probabilidad que tiene un electrón para atravesar la barrera a través de un túnel. Esta función prácticamente define las propiedades eléctricas del sistema. Si se observa las graficas de TF versus las graficas de DOS se podrá encontrar que presenta similares valles y picos mostrando de esta forma su fuerte correlación.

Por medio del procedimiento combinada DFT-GF (Anexo 2) se puede determinar los valores de la función de transmisión y de esta forma obtener las graficas de TF que muestran la probabilidad de conducción como una función de la energía.

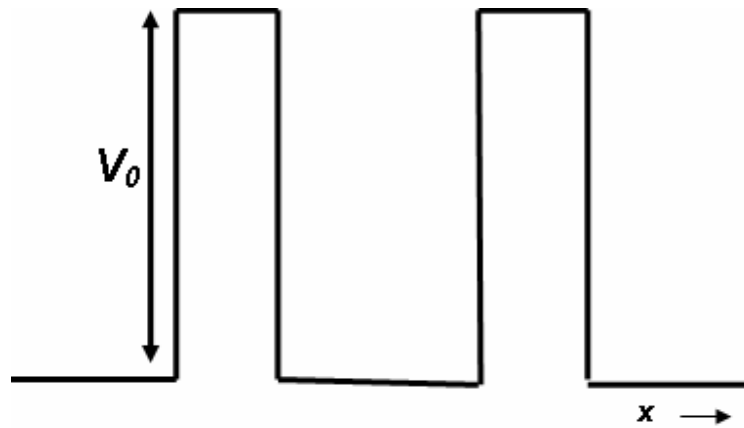
1.4. EFECTO TÚNEL:

El efecto *tunneling* fue descrito por primera vez en 1928 por George Gamow. Para entender su definición es necesario considerar una partícula en una caja de una sola dimensión con paredes de altura finita y grosor finito (Fig. 4). Clásicamente, la partícula no podría escapar de la caja a menos que su energía sea más grande que la barrera de potencial V_0 . Sin embargo, un tratamiento mecánico cuántico muestra que existe una probabilidad finita para una partícula con energía total menor que V_0 de ser encontrada afuera de la caja.

El termino tunneling denota la penetración de una partícula dentro de una región prohibida clásicamente o el paso de una partícula a través de una barrera de

energía potencial que excede la energía de la partícula. Desde que el tunneling sea un efecto cuántico, su probabilidad de ocurrencia es más grande por lo menos que en el comportamiento clásico de la partícula. Por tanto el tunneling es mayormente prevalente en partículas pequeñas.

Figura 4. Energía potencial de una partícula en una caja de una dimensión de altura y grosor finito.



Fuente: Química cuántica[7]

2. METODOLOGÍA

Inicialmente se realizó una revisión bibliográfica de los diferentes estudios de las propiedades de conducción hechos a los aminoácidos, proteínas y en especial a los polipéptidos de la glicina.

Se determinó y se probó con diferentes estructuras de los polipéptidos de la glicina, en especial con las estructuras α -hélice y β -hoja plegada para la n-glicina donde $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 20$ hasta obtener las estructuras completamente optimizadas.

Luego se realizaron los cálculos de frecuencias de las moléculas optimizadas para garantizar la estabilidad de las mismas.

Con base en las moléculas obtenidas anteriormente se decidió trabajar para este estudio con las moléculas n-glicina ($n= 1, 3, 6$) unidas por medio de átomos de azufre a uno, dos y tres átomos de oro en cada uno de sus extremos. Fue necesario optimizar nuevamente las moléculas y realizar los cálculos de frecuencia.

Se obtuvieron los orbitales moleculares de las nueve moléculas estudiadas y luego se determinaron las curvas de corriente-voltaje, densidad de estados y función de transmisión.

Finalmente se analizaron las curvas de IV , DOS y TF y su comportamiento con relación a los orbitales moleculares y a la longitud de las moléculas.

2.1. OPTIMIZACIÓN

La forma en que varía la energía con pequeños cambios en la estructura molecular está dada por la superficie de energía potencial, por tanto la superficie de energía potencial es la relación matemática entre la estructura molecular y la energía resultante. Para sistemas grandes, la superficie tiene tantas dimensiones como grados de libertad internos tenga la molécula, $3N-6$ donde N es el número de átomos de la molécula.

La optimización de la geometría intenta localizar un mínimo de energía en la superficie de energía potencial, y así conseguir la estructura de equilibrio de un sistema molecular. Para obtener este mínimo se busca el lugar donde el gradiente de energía sea cero, pero esto no sólo ocurre para los mínimos, también para los puntos de ensilladura[7].

Los algoritmos de optimización calculan el gradiente de energía (hacia donde decrece más rápidamente la energía), hasta conseguir un punto estable donde el gradiente es cero y luego calculan la segunda derivada, para hallar la matriz de las constantes de fuerza (matriz Hessiana). Estas constantes de fuerzas especifican la curvatura de la superficie en un punto, con lo cual se puede obtener información adicional.

El proceso de optimización en el programa Gaussian 03 está basado en el algoritmo de Berny y el procedimiento es el siguiente:

1. Suponer una estructura basada en datos de distancias de enlaces, ángulos y ángulos torsionales (*dihedrals*) experimentales o de bases de datos (NIST¹), también se debe especificar la multiplicidad y la carga del sistema. La multiplicidad del spin se determina como $2s+1$, donde s es

¹ *Computational chemistry comparison and Benchmark Database. National institute of standards and technology.* <http://srdata.nist.gov/cccbdb/>

el spin total de la molécula, que es igual a $\frac{1}{2}$ por el número de electrones desapareados. Por lo tanto, los radicales con un electrón desapareado tienen una multiplicidad dos o *doblete*, si es *singlete* ($s = 0$, multiplicidad 1). Para estas moléculas se usaron los *singletes* y las cargas fueron cero, es decir moléculas neutrales.

2. Decidir qué tipo de funcional y *basis set* se va utilizar en el programa Gaussian 03. Para las moléculas estudiadas se usó el funcional híbrido B3PW91, para el C, H, N, O, S el *basis set* fue 6-31G* y para los átomos de oro el *basis set* fue LANL2DZ.
3. El programa Gaussian 03 resuelve aproximadamente la ecuación de Schrödinger, por el método de campo auto-consistente (SCF), para encontrar el valor de la energía y el gradiente para la geometría inicial.
4. Basado en los valores de energía y del gradiente el programa cambia las $3N-6$ coordenadas nucleares a unas nuevas que estén más cerca de un mínimo.
5. El proceso se repite hasta que se cumplan los siguientes criterios de convergencia:
 - a. Fuerzas deben ser 0 (valores menores de 0.00045)
 - b. La raíz cuadrada promedio de las fuerzas debe ser igual a 0 (valores menores de 0.0003)
 - c. El valor del desplazamiento para el siguiente paso debe ser menor de 0.0018
 - d. La raíz cuadrada del promedio del desplazamiento debe ser menor de 0.0012.

En base al anterior procedimiento se realizaron los procesos de optimización de las moléculas n-glicina ($n=1,3$ y 6) unidas por medio de un átomo de azufre en cada uno de sus extremos a uno, dos y tres átomos de oro.

Para que el programa Gaussian 03 realice la optimización es necesario que en el archivo de entrada al programa (para conocer más sobre los archivos de entrada ver Anexo 3) en la sección ruta debe especificarse la palabra clave **opt**.

2.2. FRECUENCIA

Los cálculos de frecuencia dependen de la segunda derivada de la energía, por lo que estos cálculos sirven para muchas cosas, con ellos se puede predecir espectros moleculares de IR y Raman (frecuencias e intensidades); calcular constantes de fuerza para una molécula optimizada, calcular cantidades termodinámicas como entropía y entalpía y permite garantizar que se ha encontrado un mínimo y no un punto de ensilladura, por tanto, para un mínimo verdadero todas las frecuencias deben ser reales, mientras que para un punto de ensilladura de orden n , deben existir n frecuencias imaginarias.

Los cálculos de optimización de geometría antes descritos, ignoran el modo vibracional en el sistema molecular, esto es, obvia el hecho que los núcleos se están moviendo. En realidad los núcleos se mueven constantemente, en equilibrio estas vibraciones son regulares y predecibles, por tanto las moléculas pueden ser identificadas por su espectro característico.

Gaussian 03 determina las frecuencias de las moléculas cuando en la sección ruta del archivo de entrada se encuentra la palabra clave **Freq** que genera el espectro infrarrojo, si también se desea el espectro Raman se debe usar la palabra clave **Freq=Raman**. Para una explicación detallada del proceso que realiza Gaussian 03 ver anexo 4.

Para las moléculas de estudio se calcularon sus espectros vibracionales tipo Raman con los mismos funcionales y *basis set* utilizados en la optimización garantizando de esta forma la estabilidad de las moléculas.

2.3. ORBITALES MOLECULARES

Un orbital es una función de onda espacial para un electrón y se puede relacionar con la probabilidad de encontrar a los electrones en ciertas regiones de una molécula. Estos orbitales moleculares (*MOs*) solo puede contener dos electrones y a su vez deben tener espines opuestos, al igual que los orbitales atómicos (*AO*). Los *MOs* están expresados como una combinación lineal de funciones bases o de orbitales atómicos (*AO*).

El programa Gaussian 03 permite generar todos los *MOs* de una molécula, es necesario que en la sección de ruta del archivo de entrada (Anexo 3) se encuentre la palabra clave **Pop=Reg**, de esta forma en el archivo de salida se encontrarán las contribuciones de los orbitales atómicos de cada átomo en la molécula para cada orbital molecular numerados en orden del incremento de energía.

Para visualizar las superficies de los *MOs* se usa el programa *GaussView*², para esto es necesario previamente generar el archivo con extensión *.fchk* que contiene la información necesaria para crear las superficies. Este archivo se obtiene dando el siguiente comando en la computadora:

formchk 1-glycine.chk 1-glycine.fchk

formchk convierte los datos que el programa Gaussian 03 generó y guardó en el archivo checkpoint (*.chk*) al nuevo formato *.fchk*.

Una vez se obtiene este archivo en el programa *GaussView* se usa la herramienta editor de orbitales moleculares (*Molecular Orbital Editor*) y se visualizan los orbitales deseados.

² *GaussView*: Interfaz grafica del usuario (GUI) para Gaussian 03

2.4. DENSIDAD DE ESTADOS, FUNCIÓN DE TRANSMISIÓN Y CURVAS DE CORRIENTE- VOLTAGE:

El procedimiento utilizado para el cálculo de las propiedades de conducción de las moléculas escogidas n-glicina ($n = 1, 3$ y 6) unidas por medio de átomos de azufre a $1, 2$ y 3 átomos de oro fue el siguiente:

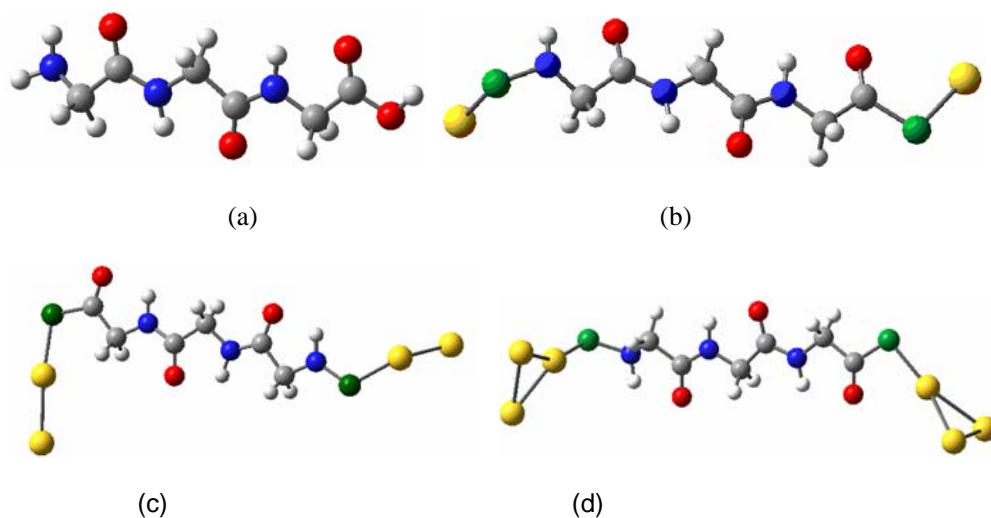
1. Se optimizó la geometría de la molécula extendida usando el programa Gaussian 03.
2. Se calculó la segunda derivada mejor conocido como los cálculos de frecuencia usando el programa Gaussian 03 para garantizar la estabilidad de la molécula extendida.
3. Una serie de cálculos de puntos sencillos de la molécula extendida aplicando un campo eléctrico bias determinado, para cada uno de los puntos de la curva de IV se corrieron en Gaussian 03 para obtener el Hamiltoniano y la matriz sobrepuesta de cada punto.
4. Por medio del programa *GENIP* basado en el procedimiento de la función de Green (Anexo 2) con el Hamiltoniano, la matriz sobrepuesta y el *DOS* de los contactos de oro como variables de entrada se cálculo la función de transmisión, la densidad de estados y la curvas de corriente-voltaje para cada una de las moléculas.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. OPTIMIZACIÓN

Las moléculas estudiadas en el presente trabajo fueron completamente optimizadas. Inicialmente se optimizaron las moléculas de glicina y luego las moléculas de glicina con átomos de azufre y oro. Para garantizar que las geometrías encontradas fueran un mínimo, se corrieron los cálculos de frecuencia buscando que las geometrías no presentaran ninguna frecuencia imaginaria, en los casos en que se presentaron frecuencias imaginarias fue necesario modificar su estructura inicial y comenzar nuevamente el proceso de optimización.

Figura 5. Moléculas optimizadas. (a) 3-glicina, (b) Au-S-3-glicina-S-Au, (c) Au₂-S-3-glicina-S-Au₂, (d) Au₃-S-3-glicina-S-Au₃



Fuente: Autor del proyecto

La figura 5 muestra las moléculas optimizadas para la 3-glicina sin átomos de azufre y oro (a) y con átomos de azufre y oro (b, c, d). Se observa que las moléculas presentaron una geometría lineal, este comportamiento se repitió para todas las moléculas de n-glicina ($n=1-16$ y 20) que se optimizaron y que no se

muestran en este trabajo. Para analizar el comportamiento lineal presentado es necesario recordar que las moléculas de n-glicina son aminoácidos, que unidas a través del enlace peptídico formarán los oligopéptidos ($n < 10$), polipéptidos ($n > 10$) y proteínas ($n > 50$). Por tanto las estructuras que estas moléculas pueden tomar serán la de α -hélice o β -hoja plegada, para este caso la estructura que se encontró como la más estable fue la β -hoja plegada como se puede observar en la tabla 1 donde los menores valores de energía que se encontraron corresponden a este tipo de geometría, valores comparables a los reportados en otros estudios[8, 9].

Tabla 1. Comparación de energías en Hartrees para las dos estructuras de las moléculas restringidas

Molécula	Energía (Hartrees)	
	α -hélice o cíclica	β -hoja plegada o extendida
1 glicina	-284.31475	-284.31480
3 glicina	-700.15916	-700.18100
4 glicina	-908.08406	-908.11689
5 glicina	-1116.00962	-1116.05186
11 glicina	-2363.57268	-2363.66000

Fuente: Autor del proyecto

3.2. INFLUENCIA DE LA LONGITUD DE LAS MOLÉCULAS EN LA CONDUCCIÓN DE CORRIENTE:

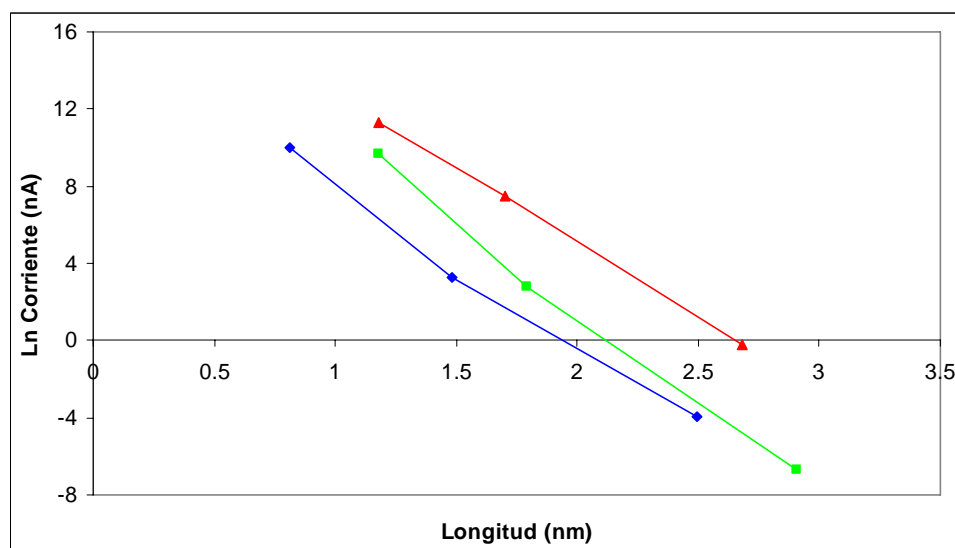
En la figura 6 se observa que la conducción decae exponencialmente al aumentar la longitud de las moléculas, comportamientos similares se han reportado para alcanos unidos a átomos de oro por medio de átomos de azufre [10, 11] y al igual para los péptidos [12].

El coeficiente de decaimiento electrónico (β) ha sido reportado [13] por:

$$I = I_0 \exp(\beta d) \quad (2)$$

Donde d es la distancia de la molécula.

Figura 6. Dependencia de la corriente con la longitud de las moléculas. Azul Au-S-(C₂H₃NO)_n-S-Au (n=1, 3 y 6), roja Au₂-S-(C₂H₃NO)_n-S-Au₂ (n=1, 3 y 6) y verde Au₃-S-(C₂H₃NO)_n-S-Au₃ (n=1, 3, 6, 9). Se graficó el logaritmo natural de la corriente en nanoAmperes y la longitud en nanometros.



Fuente: Autor del proyecto.

A partir de esta ecuación y aplicando líneas de tendencias a las curvas de la figura 6 se determinó que el coeficiente de decaimiento (β) para estas moléculas es 0.84 \AA^{-1} , este resultado está bastante de acuerdo con los valores reportados por estudios anteriores de 0.87 \AA^{-1} [12] y 0.66 \AA^{-1} [14] para los péptidos, la discrepancia que se presentan con el segundo valor pueden ser causadas por el hecho que la estructura usada en ese estudio fue α -hélice.

Con base en el comportamiento característico que presentan estas moléculas se considera que el mecanismo de conducción predominante de electrones a través de las cadenas de péptidos es el túnel, mejor conocido como efecto túnel.

3.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS ORBITALES MOLECULARES EN LAS CURVAS DE CORRIENTE-VOLTAJE, DENSIDAD DE ESTADOS Y FUNCIONES DE TRANSMISIÓN.

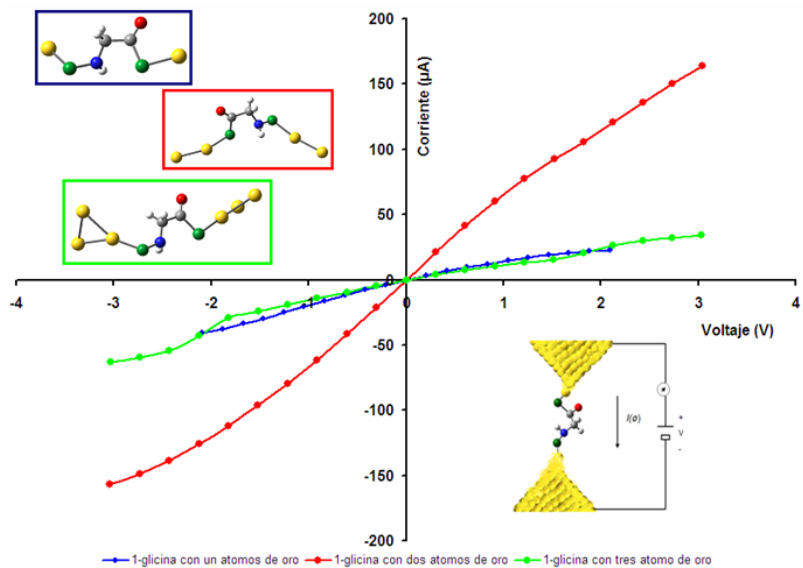
La figura 7(a) corresponde al *IV* de las moléculas 1-glicina, se observa que la molécula con mejor conducción es la Au₂-S-1-glicina-S-Au₂, seguida por la Au-S-1-glicina-S-Au y Au₃-S-1-glicina-S-Au₃.

El análisis de los *MOs* (figura 9) permite entender la capacidad de conducción de cada una de las moléculas, para esto es necesario observar la localización de los orbitales moleculares y el tamaño de la banda prohibida. Se puede decir que la Au₂-S-1-glicina-S-Au₂ es la mejor conductora debido a que presenta la menor banda prohibida y además sus *MOs* más próximos al nivel de Fermi se encuentran deslocalizados a través de la molécula, para las otras dos moléculas aunque la banda prohibida de la Au₃-S-1-glicina-S-Au₃ sea menor que para la Au-S-1-glicina-S-Au, la conducción en esta última molécula se ve favorecida por la deslocalización de los orbitales cercanos al nivel de Fermi permitiendo un mejor canal de conducción.

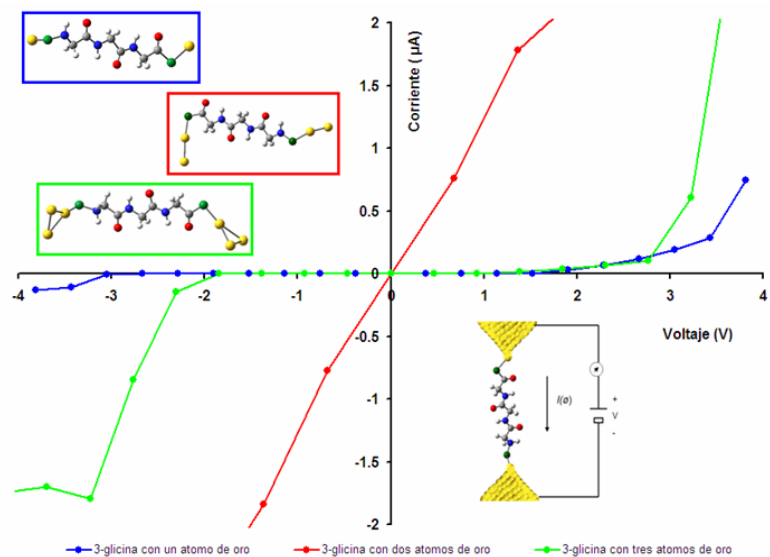
Las moléculas de 3-glicina y 6-glicina unidas átomos de oro presentan el siguiente orden de conducción de mayor a menor: Au₂-S-n-glicina-S-Au₂, Au₃-S-n-glicina-S-Au₃ y Au-S-n-glicina-S-Au, como lo muestran las gráficas de *IV* (figura 7b, 8), este comportamiento se puede explicar por el tamaño de la banda prohibida de cada una de las moléculas, que se determina a partir de los *MOs* (figura 10 y 11 parte media del panel). Las menores bandas prohibidas las presentan las Au₂-S-n-glicina-S-Au₂, seguida por Au₃-S-n-glicina-S-Au₃ y las mayores bandas prohibidas las tienen Au-S-n-glicina-S-Au (n= 3 y 6). Para estas moléculas la mayoría de orbitales moleculares se encuentran localizados en los extremos de las moléculas esto explica la disminución considerable de la capacidad de conducción con respecto a los monómeros alrededor de 100 μ A para los trímeros y de 100000 μ A

para los hexámeros, para estos últimos la longitud de la moléculas también aportan una importante resistencia a la conducción.

Figura 7. Curva corriente-voltaje. (a) 1-glicina, (b) 3-glicina cada una con uno, dos y tres átomos de oro unidos por medio de átomos de azufre [15].



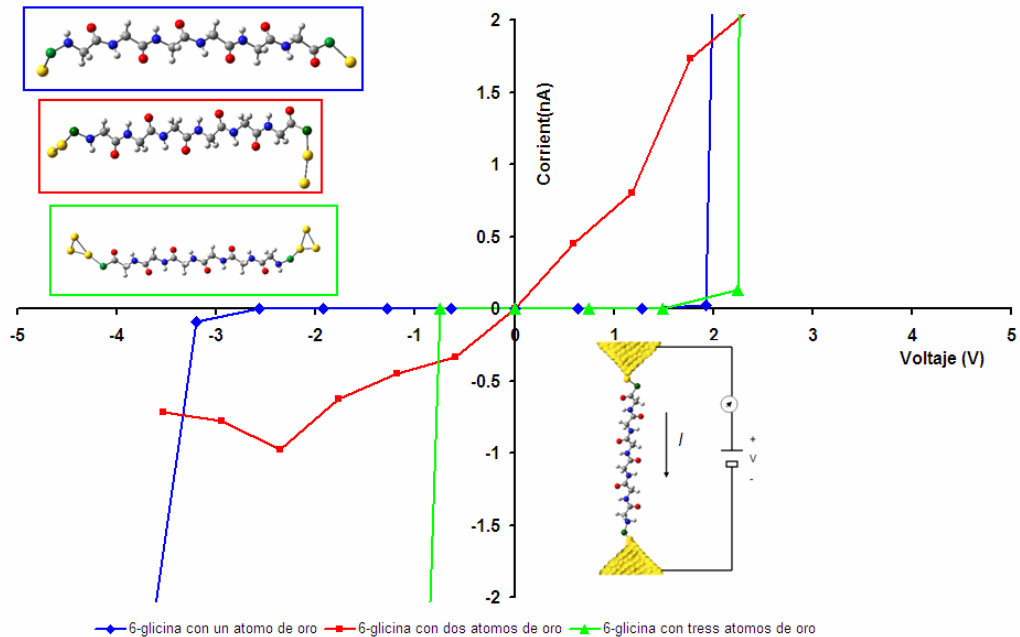
(a)



(b)

Fuente: Autor del proyecto

Figura 8. Curva corriente-voltaje. 6-glicina cada una con uno, dos y tres átomos de oro unidos por medio de átomos de azufre[15].



Fuente: Autor del proyecto

A partir de los *MOs* del trímero (Fig. 10) con dos átomos de oro se puede explicar sus mayores valores de corriente en comparación con los demás trímeros ya que los orbitales mas cercanos al nivel de Fermi están localizados hacia ambos extremos de la molécula, esta característica le confiere mayor facilidad a esta molécula para el proceso de conducción.

Los *MOs* de los hexámeros se encuentran en la figura 11 en la mitad del panel y se observa el aumento del número de orbitales y el desplazamiento de los orbitales desocupados y los orbitales ocupados hacia las cercanías del nivel de Fermi, este desplazamiento se presenta principalmente para el hexámero con dos átomos de oro, a su vez para esta molécula el *DOS* presenta mas picos cerca al

nivel de Fermi, como se observa en la figura 11 parte baja. Mientras que para los hexámeros con uno y tres átomos el aumento del número de *MOs* causó que muchos orbitales se unieran y por tanto se observa en el *DOS* una región de solapamiento de picos entre los -7 eV y los -8 eV. Con estas características era de esperarse que estas moléculas que presentan mayores canales de conducción tuvieran mas altos valores de corriente, pero debido a la fuerte localización de los orbitales en los extremos de las moléculas estos canales no facilitan la conducción

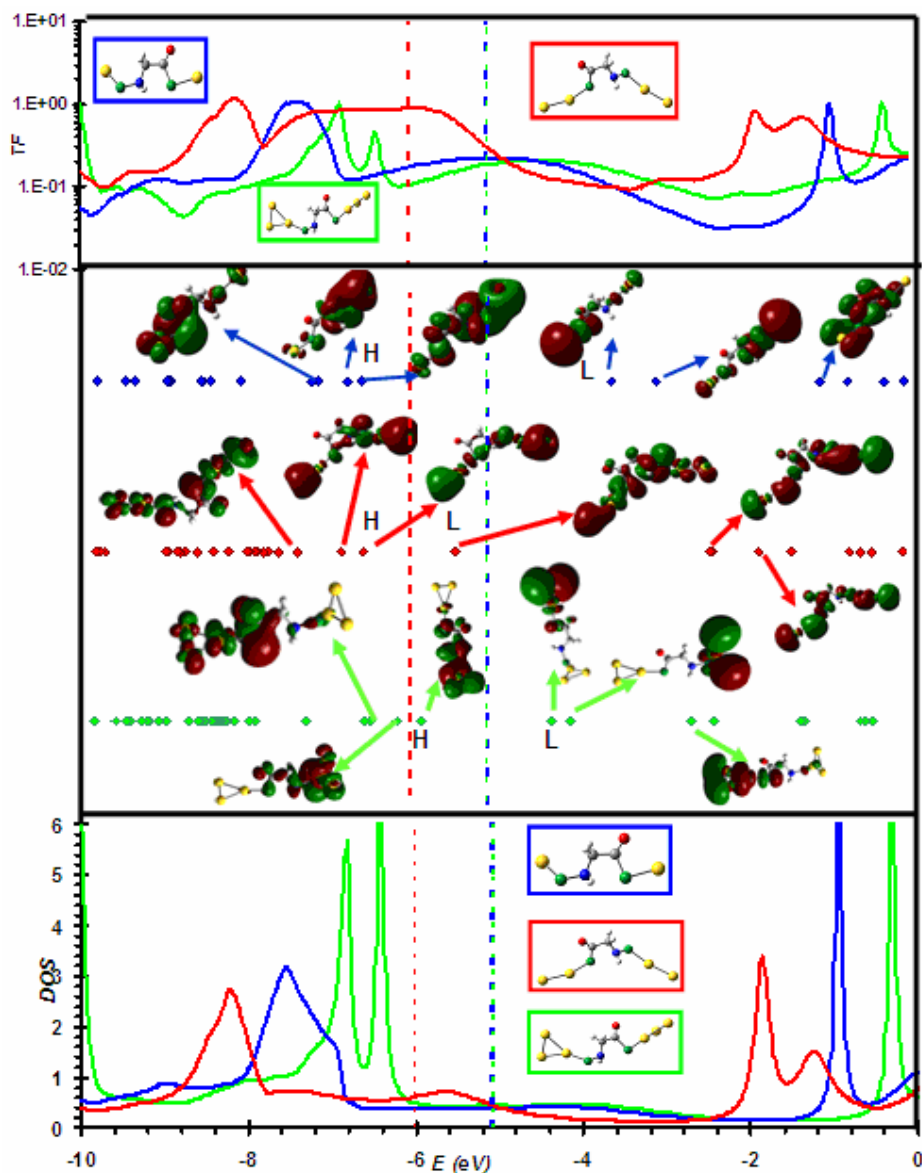
Al observar las graficas de *DOS* para las moléculas en las figuras 9, 10 y 11 parte baja, se puede determinar la disponibilidad de canales de conducción existentes en las moléculas. Se observó que existen más canales de conducción cercanos al nivel de Fermi hacia el lado izquierdo del mismo, por tanto la conducción se dará a través de los orbitales ocupados (HOMO, HOMO-1...) en estos casos el proceso de conducción se da por el salto de un electrón de un orbital a uno de los contactos y luego un electrón del otro contacto podrá saltar al *MO* ocupado que tiene disponible un hueco. El hexámero con dos átomos de oro en el *DOS*, figura 11 parte baja, presenta un comportamiento diferente, se observa que hacia ambos lados del nivel de Fermi se encuentran varios canales de conducción, indicando que la conducción se podría dar ya sea por el lado de los orbitales ocupado o los desocupados.

También de las curvas de *DOS* podemos determinar cómo se encuentran localizados los orbitales moleculares a través de la molécula, si la curva de *DOS* presenta picos anchos esto será indicio que los *MOs* están deslocalizados, como se observa en la figura 9 para la secuencia de monómeros, mientras que si los picos son delgados representa *MOs* localizado como es el caso de la secuencia de las moléculas del trímero y el hexámero. Otra característica que podemos observar es el ensanchamiento de los picos que nos indica la fortaleza de la unión de la molécula a los contactos, por tanto entre más ancho sea el pico mejor acoplamiento tendrá y mejor capacidad de conducción presentará la molécula.

Para las moléculas estudiadas los picos más anchos que se encuentran están en los *DOS* de los monómeros y al aumentar la longitud de la cadena de n-glicinas los picos disminuyen su grosor. El aumento notorio del número de picos en las graficas de *DOS* que se presenta al observar las figuras 9, 10 y 11 se debe al aumento de los *MOs* de las moléculas.

Las Funciones de transmisión se muestran en la figura 9, 10 y 11 en la parte superior del panel para cada una de las moléculas. Estas *TF* confirman que los mejores canales de conducción se encuentran a través de los orbitales ocupados debido a que toma los mayores valores hacia la izquierda del Fermi. A excepción de la figura 11 para el hexámero con dos átomos de oro donde la *TF* toma valores del mismo orden hacia ambas partes. Otra característica importante de las *TF* son los valores que esta función presenta en las cercanías al nivel de Fermi y que ayudan a entender el comportamiento de las moléculas alrededor de los 0 V en las curvas corriente-voltaje. Al observar estas graficas se determinó que las moléculas que presentan mayores valores de corriente alrededor de los 0 V también tendrán los mayores valores de *TF* cerca al nivel de Fermi de cada una como es el caso de las moléculas con dos átomos de oro para el monómero, trímero y hexámero, mientras que las moléculas con menor conducción tiene mínimos valores de *TF* cerca al nivel de Fermi de cada una de ellas, como se observa en el hexámero con un átomo y tres átomos de oro donde sus *TF* son cero, indicando que alrededor de los 0 V esta molécula tiene poca capacidad para conducir corriente y se ve reflejando en los valores de corriente que se observan en la grafica *IV*.

Figura 9. Función de transmisión (superior), orbitales moleculares (mitad) y Densidad de estados (inferior) para la 1-glicina con 1, 2, 3 átomos de oro. El nivel Fermi de energía también está indicado para cada una de las moléculas, así mismo el HOMO (H) y LUMO (L). [15].

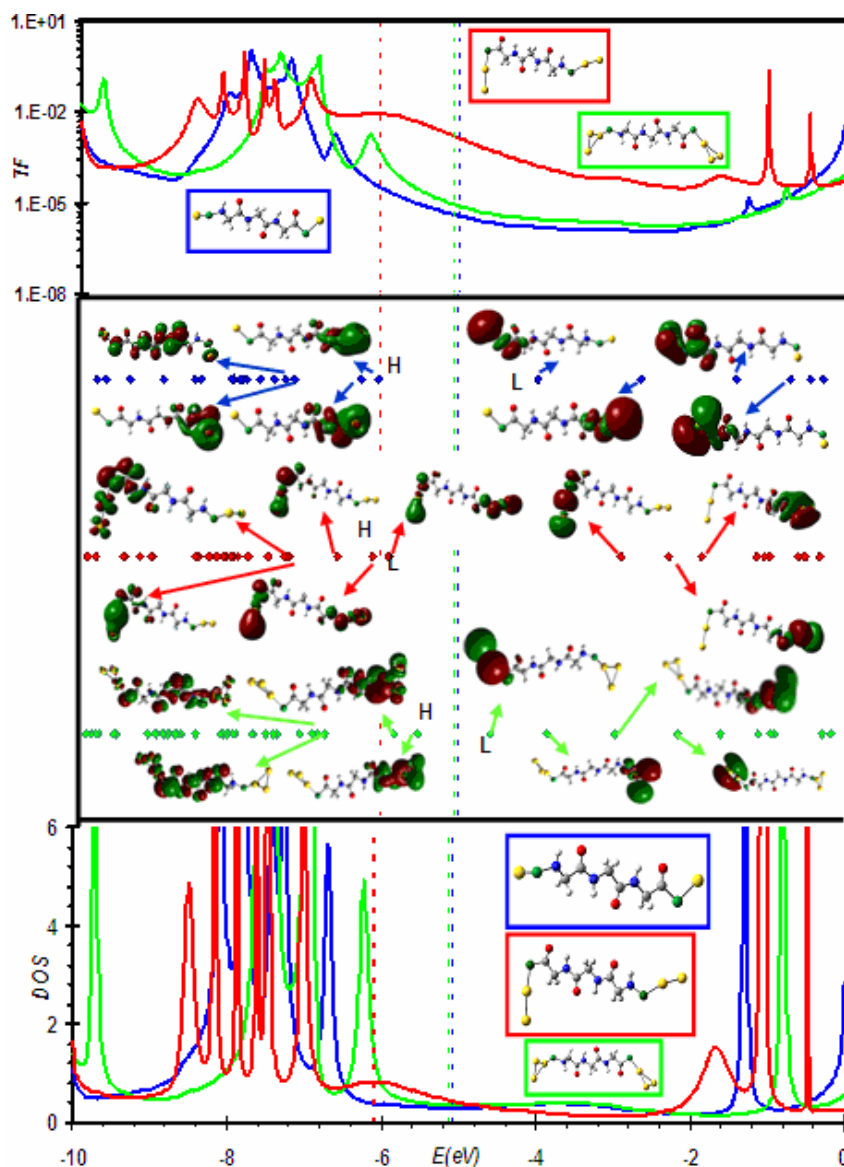


Fuente: Autor el proyecto

Para las moléculas $\text{Au}_3\text{-S-n-glicina-S-Au}_3$ y $\text{Au-S-n-glicina-S-Au}$ ($n= 1, 3$ y 6) se observó un comportamiento similar en las curvas de I/V independiente de la longitud de la molécula presente entre los contactos, esto se debe a que las energías de Fermi (ubicadas en la mitad de la banda prohibida) para cada una de

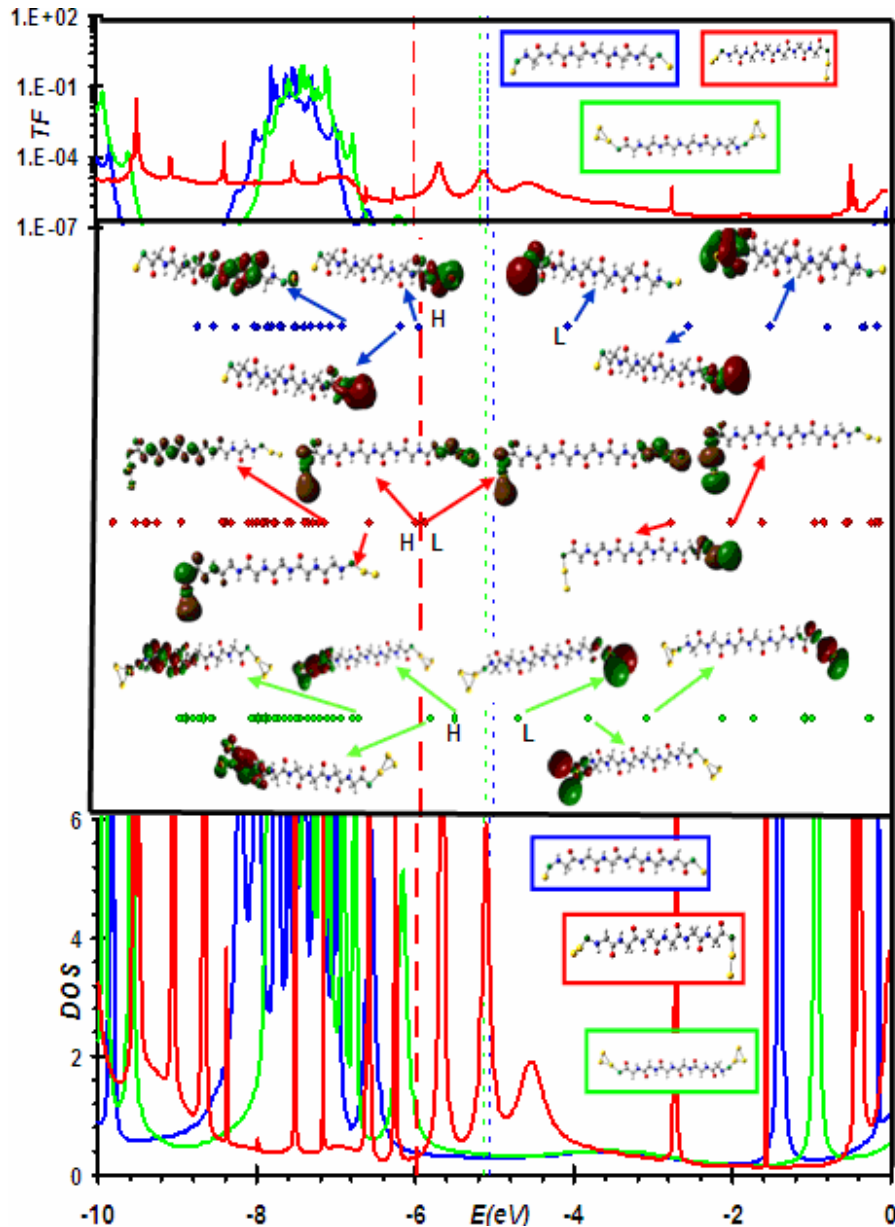
estas moléculas son aproximadamente iguales. Para el monómero las energías de Fermi se diferencia por 0.01 eV, para el trímero por 0.06 eV, y para el hexámero la diferencia es de 0.09 eV.

Figura 10. Función de transmisión (superior), orbitales moleculares (mitad) y Densidad de estados (inferior) para la 3-glicina con 1, 2, 3 átomos de oro. El nivel Fermi de energía esta indicado para cada una de las moléculas por la línea punteada de acuerdo al color, se indica también el HOMO (H) y el LUMO (L).[15].



Fuente: Autor el proyecto

Figura 11. Función de transmisión (superior), orbitales moleculares (mitad) y Densidad de estados (inferior) para la 6-glicina con 1, 2, 3 átomos de oro[15]. El nivel de Fermi está indicado por las líneas punteadas, también se muestra el HOMO (H) y el LUMO (L).



Fuente: Autor el proyecto

Las curvas de I/V de las moléculas $\text{Au}_3\text{-S-n-glicina-S-Au}_3$ y $\text{Au-S-n-glicina-S-Au}$ ($n=3$ y 6) se observa que presenta una región plana cerca de los 0 V y que existe un valor de voltaje donde la corriente aumenta súbitamente, este comportamiento se

puede explicar por el tamaño de la banda prohibida y se conoce como el bloque Coulomb. En la región plana el voltaje aplicado no les permite a los electrones atravesar la barrera de potencial y por tanto la conducción es baja mientras que el punto donde la corriente aumenta súbitamente indica que se superó la banda prohibida y la capacidad de conducción aumenta. En las moléculas $\text{Au}_2\text{-S-n-glicina-S-Au}_2$ donde $n = 3, 6$ este comportamiento no se presenta por que las bandas prohibidas son pequeñas y permiten que al aplicar el voltaje se atravesase fácilmente la barrera de potencial. Para el caso de los monómeros los cuales tampoco presentan este plato aunque sus bandas prohibidas sean las mayores en comparación con los trímeros y los hexámeros sus orbitales deslocalizados y sus longitudes pequeñas favorecen la conducción.

El comportamiento presentado por las moléculas estudiadas se puede explicar aplicando los conceptos de química básica. Se sabe que un átomo de oro tiene únicamente un electrón de valencia. Cuando la molécula se une a un contacto con un átomo de oro que a su vez está unido a un átomo de azufre no tendrá electrones desapareados. Sin embargo, cuando un segundo átomo de oro es agregado a cada uno de los contactos, se obtendrá un electrón desapareado a cada uno de los lados de la molécula. Los electrones desapareados tendrán mayor facilidad que los electrones apareados para transportarse a través de la molécula hasta alcanzar el otro contacto, por tanto, los contactos compuestos por número de átomos de oro pares promoverán el transporte de electrones. Cuando se une otro átomo de oro a los contactos nuevamente los electrones se encuentran apareados, con esto se puede entender el comportamiento similar de las moléculas con tres átomos de oro y las moléculas con tan solo un átomo de oro, también explica los altos valores de corriente para las moléculas con dos átomos de oro en comparación con las demás moléculas[15].

3.4. COMPARACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES PARA MOLÉCULAS EXTENDIDAS Y LAS MOLÉCULAS RESTRINGIDAS

En la tabla 2 se puede observar la variación los HOMOs de las moléculas extendidas con respecto al HOMO de la molécula restringida, esta variación fue aproximadamente en promedio de 0.34 eV para las moléculas unidas a uno y dos átomos de oro, mientras que para las unidas a tres átomos de oro la variación fue aproximadamente 0.55 eV. En cuanto a las variaciones de las energías para el LUMO de las moléculas los valores encontrados son considerablemente altos con respecto a las variaciones para el HOMO, así mismo esta variación es mayor en las moléculas unidas a dos átomos de oro.

Tabla 2. Comparación de la energía para el HOMO y el LUMO en eV, para las moléculas extendidas (negro) y las moléculas restringidas (azul) y su respectiva diferencia entre el HOMO y el LUMO (banda prohibida)

Molécula	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Banda prohibida (eV)
1glicina	-6.56	0.16	6.40
Au-S-1glicina-S-Au	-6.60	-3.58	3.02
Au ₂ -S-1glicina-S-Au ₂	-6.58	-5.47	1.11
Au ₃ -S-1glicina-S-Au ₃	-5.87	-4.29	1.59
3glicina	-6.12	0.54	5.58
Au-S-3glicina-S-Au	-6.12	-4.02	2.10
Au ₂ -S-3glicina-S-Au ₂	-6.20	-5.99	0.21
Au ₃ -S-3glicina-S-Au ₃	-5.61	-4.65	0.96
6-glicina	-5.99	-0.76	5.23
Au-S-6glicina-S-Au	-6.01	-4.11	1.90
Au ₂ -S-6glicina-S-Au ₂	-5.92	-6.04	0.12
Au ₃ -S-6glicina-S-Au ₃	-5.54	-4.74	0.80

Fuente: Autor el proyecto

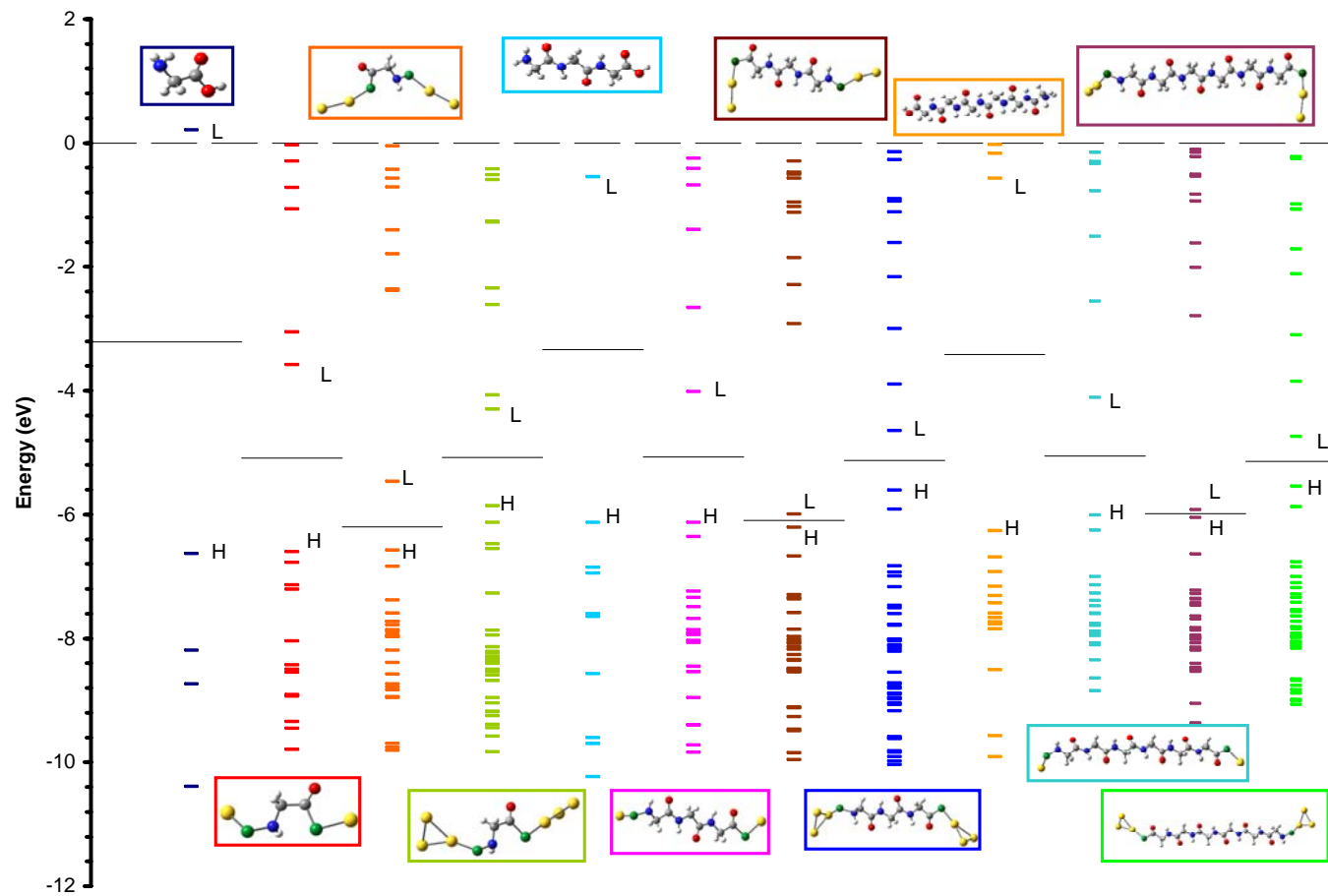
La tabla 2 también nos muestra el tamaño de la banda prohibida para cada una de las moléculas, y se puede determinar cómo se dijo en párrafos anteriores que las

moléculas con menores bandas prohibidas son las moléculas unidas a dos átomos de oro.

A partir del tamaño de la banda prohibida que se encuentra entre el rango de 0.12-3.02 eV y con los valores de corriente reportados para las moléculas extendidas se puede decir que las moléculas de n-glicina (n=1, 3, 6) unidas a uno, dos y tres átomos de oro son semiconductoras.

La figura 12 muestra todos los orbitales moleculares para las moléculas involucradas en este estudio, tanto las moléculas extendidas como las restringidas para la n-glicina donde n=1, 3 y 6. Se observa un aumento en el número de *MO* al aumentar el número de oros en los monómeros, trímeros y hexámeros, así mismo este aumento se presenta cuando se agregan más átomos a las moléculas. Este aumento en el número de *MOs* se pueden atribuir a la unión de las moléculas restringidas a los átomos de oro y azufre debido a que los *MOs* de estas nuevas moléculas serán las combinaciones lineales de los orbitales atómicos de C, H, N, O, S y Au, y estos últimos átomos afectaran fuertemente a los *MOs* de la molécula restringida.

Figura 12. Comparación de los orbitales moleculares para todas las moléculas tanto las extendidas como las restringidas. Las energías en (eV). El nivel Fermi para cada molécula representado por la línea negra, también se muestra el HOMO representado por una H y el LUMO por una L.



Fuente: Autor el proyecto.

4. CONCLUSIONES

- La capacidad de conducción de las moléculas estudiadas en este trabajo está relacionada con la localización de los orbitales moleculares a través de la molécula, la longitud de las mismas y el tamaño de la banda prohibida, por tanto las moléculas que presenten orbitales moleculares deslocalizados presentaran mayores valores de corriente, las moléculas con mayores longitudes tendrán menores valores de corriente debido a que se presenta una dependencia decreciente exponencialmente entre la capacidad de conducción y las longitudes de las molécula y las moléculas con menores bandas prohibidas facilitarán la conducción de corriente.
- Las uniones formadas por átomos de oro pares confieren mayor capacidad de conducción a las moléculas de n-glicina gracias al electrón desapareado que se encontrará en cada uno de los extremos de la molécula extendida y que presenta mayor facilidad para viajar a través de la molécula.
- El mecanismo de conducción de electrones a través de los oligopéptidos de la glicina es el túnel que se caracteriza por el decaimiento exponencial de la capacidad de conducción al aumentar la longitud. El coeficiente de decaimiento que se determinó para estas moléculas es $\beta = 0.84 \text{ \AA}^{-1}$
- Al comparar los valores de corriente determinados para las oligopéptidos de la glicina, con estudios previos realizados en el grupo de investigación para las moléculas de oligo-fenil-etil (OPE) ditioles [16] y tioalcanos [11], se plantea el siguiente orden de capacidad de conducción para las moléculas mencionadas: OPE ditioles < oligoglicinas ditioles < alcanos ditioles, que concuerda con estudios previamente realizados por otros grupos de investigación [14].

- El tamaño de la banda prohibida y la capacidad de conducción de estas moléculas indican que el monómero, trímero y hexámero de glicina unidos a uno, dos y tres átomos de oro por medio de átomos de azufre en cada uno de sus extremos son moléculas semiconductoras.
- El procedimiento combinado de la teoría de densidad funcional y la función de Green (DFT-GF) nos brinda la posibilidad de estudio y análisis del transporte de electrones a través de las moléculas desde los conceptos básicos de química y química cuántica.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Seminario, J.M., Y. Ma, and V. Tarigopula, *The Nanocell: A Chemically Assembled Molecular Electronic Circuit*. IEEE sensors journal, 2006. **6**: p. 1614-1626.
2. James, F.B. and F. AEleen, *Exploring Chemistry with electronic structure methods*. Second edition, Gaussian, Inc. 1996.
3. Rangel Estevez, N.L., *Modelamiento molecular una herramienta pra predecir propiedades fundamentales*. Facultad de Ingenierias Fisicoquimica, Escuela de Ingenieria quimica, Universidad Industrial de Santander, 2006.
4. Becke, A.D., *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*. J. Chem. Phys., 1993. **98**: p. 1372-1377.
5. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 1993. **98**(7): p. 5648-5652.
6. Ghosh, A.W. and S. Datta, *Molecular Conduction: Paradigms and Possibilities*. Journal of Computational Electronics, 2002. **1**: p. 515–525.
7. Iran, L.N., *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall Inc, 2000(fifth edition): p. 480-626.
8. Sapse, A.M., *Molecular orbital calculation for amino acids and peptides*. Birkhäuser, 2000: p. 1-24.
9. Alexander V. Yakubovitch, et al., *Conformational properties of alanine and glycine chains*. 2004.
10. Jiang, J., W. Lun, and Y. Luo, *Lenght depence of coherent electon transportation in metal-alkanedithiol-metal and metal-alkanemonothiol-metal junctions*. Chemical Physics letters, 2004. **400**: p. 336-400.
11. Seminario, J.M. and L. Yan, *Ab initio analysis of electron currents in thioalkanes*. International Journal of Quantum Chemistry, 2004. **102**: p. 711-723.
12. LI, X., et al., *Measurement of Electron Transport Properties of Single Molecules*. Japanese Journal of Applied Physics, 2005. **44**: p. 5344–5347.

13. Tomfohr, J. and O.F. Sankey, *Theoretical analysis of electron transport through organic molecules*. Journal of chemical physics, 2004. **120**: p. 1542-1554.
14. Kitagawa, K., T. Morita, and S. Kimura, *Electron transport properties of helical peptide dithiol at a molecular level: Scanning tunneling microscope study*. Thin Solid Films 2006. **509**: p. 18-26.
15. Bautista, E.J., L. Yan, and J.M. Seminario, *Ab initio analysis of electron transport in oligoglycines*. In press.
16. Seminario, L.A.A.a.J.M., *Metal-molecule-semiconductor junctions: An ab initio analysis*. Molecular and Nano Electronics: Analysis, Design and Simulations, 2007: p. 1-81.
17. Hay, P.J. and W.R. Wadt, *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg*. J. Chem. Phys., 1985. **82**(1): p. 270-283.
18. Derosa, P.A. and J.M. Seminario, *Electron Transport through Single Molecules: Scattering Treatment using Density Functional and Green Function Theories*. J. Phys. Chem. B, 2001. **105**(2): p. 471-481.

www.gaussian.com

ANEXO 1. *Basis set*

Involucran expresiones aproximadas de los orbitales moleculares como una combinación lineal de un pre-definido set de funciones de electrón conocidas como funciones bases. Estas funciones bases son funciones de tipo gaussianas que están conformadas por un número específico de funciones gaussianas contraídas denominadas primitivas.

***Basis set* mínimas:** Tiene el mínimo número de funciones bases necesarias para cada átomo. Un ejemplo de este tipo de *basis set* es el STO-3G que usa 3 gaussianas primitivas por función base.

H: 1s

C: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz

***Basis set* de valencia dividida (split valence):** aumenta el número de funciones bases por átomo. Estos *basis set* tienen dos o más funciones bases por cada orbital de valencia.

H; 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2px, 2py, 2pz, 2px', 2py', 2pz'

Los orbitales agregados tienen diferentes tamaños. Como ejemplo de estos *basis set* tenemos al 3-21G y el 6-31G.

***Basis set* polarizado:** permite cambiar la forma de los orbitales moleculares agregando orbitales con momentos angulares más allá de los requeridos para el estado base de cada átomo. Por ejemplo el 6-31G(d) que también conocido como

6-31G*, este nombre indica que es el basis set 6-31G con d funciones agregadas para átomos pesados. El 6-31G(d, p) o 6-31G** agrega p funciones para el átomo de hidrogeno y d funciones para átomos pesados.

Basis set para átomos posteriores a la tercera columna de la tabla periódica: estos basis set son para los átomos de la tercera columna en adelante que tienen un manejo diferente debido a que estos tienen un núcleo muy grande, electrones cerca al núcleo que son tratados en una forma aproximada como potenciales efectivos del core (ECPs), han sido generados para reemplazar los efectos de Coulomb, de intercambio y de ortogonalidad de los electrones químicamente inertes del core, en los átomos de transición desde Sc hasta Hg. También se emplean para reducir los cálculos de un problema de electrones de valencia, de tal forma que sean computacionalmente más fáciles. Como ejemplo de estos basis set tenemos LANL2DZ (laboratorio de los alamos nacionales)[17].

ANEXO 2. Enfoque combinado de la teoría de densidad funcional (DFT) y la función de Green (DFT-GF)

La función de Green[16, 18] y la teoría de densidad funcional fueron utilizadas en este proyecto para analizar la conducción a través de las moléculas (n-glicina, n=1, 3 y 6) unidas por átomos de azufre a contactos semi-infinitos de oro. La conducción en este sistema puede ocurrir en ambas direcciones a cualquier voltaje y la corriente a través de la red esta dada por diferencias entre las corrientes en ambas direcciones. La corriente de electrones con energía entre E y $E+dE$ que fluye desde el contacto 1 (izquierda) al contacto 2 (derecha) (+) o viceversa (-) esta dada por:

$$i_1^+(E) = \left(\frac{2e}{h}\right)M(E)f_1(E)dE \quad (3)$$

$$i_2^-(E) = \left(\frac{2e}{h}\right)M(E)f_2(E)dE \quad (4)$$

Donde $M(E)$ es el número de modos de transmisión permitidos para la molécula a la energía E . $f_i(E)$ es la distribución de Fermi-Dirac. Esta distribución cambia cuando se aplica un voltaje por tanto la distribución depende del voltaje aplicado como se observa en las siguientes ecuaciones:

$$f_2\left(E - \mu_{EM} - \frac{1}{2}eV\right) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \mu_2^*}{kT}}} \quad (5)$$

$$f_1\left(E - \mu_{EM} + \frac{1}{2}eV\right) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \mu_1^*}{kT}}} \quad (6)$$

$$\mu_2^* = \mu_{EM} + \frac{1}{2}eV \quad (7)$$

$$\mu_1^* = \mu_{EM} - \frac{1}{2}eV \quad (8)$$

En las ecuaciones anteriores μ_{EM} es el nivel Fermi para la molécula extendida.

El número de electrones que salen de la molécula a los contactos esta dada por dos contribuciones, la primera es la corriente que fluye de los contactos hacia la molécula y la corriente dispersada la cual fluye desde la molécula a los contactos:

$$i_2^+(E) = \bar{T}(E)i_1^+(E) + (1 - \bar{T}(E))i_2^-(E) \quad (9)$$

$$i_1^-(E) = (1 - \bar{T}(E))i_1^+(E) + \bar{T}(E)i_2^-(E) \quad (10)$$

Donde $\bar{T}(E)$ es el coeficiente de transmisión (probabilidad de transporte por canal).

Usando las ecuaciones 3-11 e integrando en el campo de la energía la corriente esta dada por:

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, V) [f_1(E, V_1) - f_2(E, V_2)] dE \quad (11)$$

La función de transmisión esta definida por:

$$T(E, V) = \bar{T}(E, V)M(E) \quad (12)$$

La función de transmisión puede ser calculada usando la técnica de la función de Green:

$$T(E, V) = \frac{1}{N} \text{Trace}(\Gamma_1 \mathbf{G}_M \Gamma_2 \mathbf{G}_M^\dagger) \quad (13)$$

N es el número de basis set usados para representar la molécula restringida, V es el voltaje aplicado entre los contactos, Γ_i describe la unión al contacto i y esta dada por la ecuación 14 \mathbf{G}_M es la función de Green atrasada para la molécula incluyendo el efecto de los contactos y \mathbf{G}_M^\dagger es su contiguo.

$$\Gamma_j = \sqrt{-1}[\Sigma_j - \Sigma_j^\dagger] \quad j = 1,2 \quad (14)$$

Donde Σ es el término de energía propia que depende de la función de Green, de los contactos.

El problema se reduce a obtener una función de Green valida para la molécula conectada a los dos semi-infinitos contactos. La función de Green \mathbf{G} para el sistema entero es de forma matricial con infinita dimensiones, sin embargo, esta puede ser dividida de manera que nos puede permitir usar una matriz finita como la que sigue:

$$\mathbf{G}(E) = \begin{bmatrix} g_1^{-1} & -\tau_1 & 0 \\ -\tau_1^+ & \mathbf{E}\mathbf{1} - \mathbf{H}_{MM} & -\tau_2^+ \\ 0 & -\tau_2 & g_2^{-1} \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} G_1 & G_{1M} & G_{12} \\ G_{M1} & G_M & G_{2M} \\ G_{21} & G_{M2} & G_2 \end{bmatrix} \quad (15)$$

Las submatrices G y g representan las funciones de Green cuando las interacciones entre los subsistemas son incluidos o excluidos respectivamente.

g_i representa los contactos y τ_i describe la unión metal-molécula. \mathbf{H}_{MM} es el Hamiltoniano de la molécula aislada y E es la energía electrónica. Por tanto resolviendo la ecuación 15 para G_M se obtiene:

$$\mathbf{G}_M(E) = [\mathbf{E}\mathbf{1} - \mathbf{H}_{MM} - \Sigma_1 - \Sigma_2]^{-1} \quad (16)$$

$$\Sigma_1 = \tau_1^+ g_1 \tau_1 \quad (17)$$

$$\Sigma_2 = \tau_2^+ g_2 \tau_2 \quad (18)$$

Σ_i son los términos de propia energía para la interacción entre la molécula y los contactos.

Las técnicas de química cuántica se utilizaron para obtener los elementos necesarios para las ecuaciones 12-16. La matriz Hamiltoniana (\mathbf{H}) y la matriz sobrepuesta (\mathbf{S}) están dadas por:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{11} & \mathbf{H}_{1M} & \mathbf{H}_{12} \\ \mathbf{H}_{M1} & \mathbf{H}_{MM} & \mathbf{H}_{M2} \\ \mathbf{H}_{21} & \mathbf{H}_{2M} & \mathbf{H}_{22} \end{bmatrix} \quad (19) \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{11} & \mathbf{S}_{1M} & \mathbf{S}_{12} \\ \mathbf{S}_{M1} & \mathbf{S}_{MM} & \mathbf{S}_{M2} \\ \mathbf{S}_{21} & \mathbf{S}_{2M} & \mathbf{S}_{22} \end{bmatrix} \quad (20)$$

Donde \mathbf{H}_{iM} y \mathbf{H}_{Mi} son asignada a τ_i y τ_i^+ respectivamente.

Debido a la no-ortogonalidad de los basis set, la matriz sobrepuesta modifica el Hamiltoniano como sigue:

$$\mathbf{H}'_e = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}_e = \begin{pmatrix} \mathbf{H}'_{11} & \mathbf{H}'_{1M} & \mathbf{H}'_{12} \\ \mathbf{H}'_{M1} & \mathbf{H}'_{MM} & \mathbf{H}'_{M2} \\ \mathbf{H}'_{21} & \mathbf{H}'_{2M} & \mathbf{H}'_{22} \end{pmatrix} \quad (21)$$

Este Hamiltoniano modificado es utilizado par obtener la función de Green para una molécula unida a los contactos:

$$\mathbf{G}_M(E) = [\mathbf{E}\mathbf{1} - \mathbf{H}'_{MM} - \Sigma_1 - \Sigma_2]^{-1} \quad (22)$$

Finalmente, la densidad de estados (DOS) de la molécula sujeta al efecto de los dos contactos es calculada como sigue:

$$DOS = \frac{\sqrt{-1}}{2\pi} Trace(\mathbf{G}_M - \mathbf{G}_M^\dagger) \quad (23)$$

ANEXO 3. Archivo de entrada para la herramienta computacional Gaussian 03

Los archivos de entrada al programa Gaussian 03 para cualquiera de sus versiones presentan una estructura similar a la siguiente:

Figura 13. Archivo de entrada

```

$chk=glycinespv01.chk → Archivo de control
$mem=2gb
$npoc=2 } Control de recursos
#p opt b3pw91/6-31g(d) geom=connectivity → Sección de Ruta

glycine → Título

```

O 1				
N	0.00000000	0.00000000	0.00000000	} Especificaciones de la molécula
C	1.45854700	0.00000000	0.00000000	
H	-0.34384300	0.95726594	0.00000000	
H	-0.34384300	-0.42057566	-0.85992685	
H	1.85011058	0.47138359	0.90818907	
H	1.82842681	-1.03121496	-0.01079522	
C	1.95992196	0.77094136	-1.23526214	
O	2.77106969	0.13221936	-2.02524541	
O	1.04143932	1.33036197	-2.13160930	
H	0.59367024	0.59497770	-2.64024751	

Las líneas en el archivo deben tener máximo 80 caracteres de longitud. A continuación se explicara cada una de las secciones.

Link 0:

Esta conformado por las líneas que contiene el archivo de control y los recursos. En este link se define la localización de los archivos, la memoria a usar y el número de procesadores que se podrán utilizar. No es necesario dejar un espacio en blanco después de estas líneas.

Sección de ruta:

La primera línea de esta ruta siempre empezara con un signo de numeral (#) en la primera columna. Esta sección especifica el procedimiento teórico, basis set y el tipo de cálculo que se desea realizar, puede incluir otras palabras claves. El orden de las palabras claves no tiene importancia y no importan el número de espacios que las separe, esta sección puede extenderse en mas de una línea si es necesario. Una vez se terminan las líneas de esta sección es necesario dejar un espacio en blanco.

Las palabras claves y su utilidad se pueden encontrar en el manual de Gaussian 03 o en la página Web de Gaussian 03.

Sección del titulo:

Consiste en una o más líneas que describe la información sobre el trabajo. Esto será incluido en el archivo de salida de Gaussian pero no será utilizado por el programa. Una vez se termina esta sección se debe dejar un espacio en blanco.

Especificaciones de la estructura molecular:

Gaussian recibe las especificaciones de la molécula en diferentes formas:

- Coordenadas cartesianas
- Coordenadas internas (Z-matriz)
- Mezcla de coordenadas internas y coordenadas cartesianas.

Se requiere la carga y el spin que serán especificadas como enteros, en la primera línea de esta sección, en la primera columna va la carga y luego el spin. La carga puede ser un valor positivo o negativo entero que especifica la carga total de la molécula. Por tanto 1 o +1 se usa para un catión sencillo, -1 es un anión sencillo y 0 representa una molécula neutral.

Unidades:

Las unidades por defecto en la Z-matriz están en ángstrom para la longitud y en grados para los ángulos. En las coordenadas cartesianas son ángstrom.

Coordenadas cartesianas:

Las coordenadas cartesianas de entrada consisten en una serie de líneas de la siguiente forma:

Símbolo atómico *X-coordenada* *Y-coordenada* *Z-coordenada*

Coordenadas internas:

Esta matriz especifica la localización de los ángulos entre átomos usando longitudes, ángulos y ángulos de torsión (dihedral).

Cada átomo en la molécula es descrito en una línea separada en la Z-matriz de entrada.

Mezcla de coordenadas internas y coordenada cartesianas:

Es posible especificar las coordenadas como una combinación de las coordenadas cartesianas y la Z-matriz. Este sistema es útil en algunas partes de la molécula donde es más fácil especificar las coordenadas en cartesianas y en otras partes de la misma donde es más sencillo en coordenadas internas.

Figura 14. Ejemplo de las coordenadas cartesianas y las coordenadas internas.

Coordenadas Cartesianas				Coordenadas Internas	
0	1			0,1	Carga, Spin
Ato.	X	Y	Z	Ato1,Ato2,long,Ato3,angulo,Ato4,dihedral	
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.	

Fuente: Autor el proyecto

ANEXO 4. Cálculo de las frecuencias vibracionales armónicas

Las frecuencias vibracionales armónicas de una molécula se calculan como sigue:

1. Resolver la ecuación de Schrödinger para diferentes geometrías hasta obtener la geometría optimizada.
2. Calcular el grupo de segundas derivadas $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j}\right)_e$ de la energía con respecto a las $3N$ (N = número de átomos) coordenadas cartesianas del sistema, estas derivadas forman la matriz Hessiana y son evaluadas en el punto de equilibrio de la geometría.
3. Formar la matriz de elementos masa-peso constantes de fuerza (o masa-peso Hessiana)

$$F_{ij} \equiv \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j} \right)_e \quad (24)$$

Donde i y j cada uno va desde 1 hasta $3N$ y m_i es la masa del átomo correspondiente a la coordenada X_i .

4. Resolver el siguiente grupo de $3N$ ecuaciones lineales con $3N$ incógnitas

$$\sum_{j=1}^{3N} (F_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) l_{jk} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (25)$$

En este grupo de ecuaciones δ_{ij} es el Kronecker delta, y λ_k y los l_{jk} 's son parámetros aun desconocidos que mas adelante se dará a conocer su significado. Para que este conjunto de ecuaciones homogéneas tengan una

solución no trivial, el determinante de coeficientes deberá hacerse cero.

$$\det(F_{ij} - \delta_{ij}\lambda_k) = 0 \quad (26)$$

Este determinante es de orden $3N$ y cuando se expande da un polinomio donde el grado mas alto de λ_k es λ_k^{3N} , entonces la ecuación del determinante dará $3N$ raíces (algunas de las cuales serán iguales) para λ_k . Las frecuencias vibracionales armónicas serán calculadas por medio de la siguiente ecuación:

$$\nu_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi} \quad (27)$$

Seis de los valores de λ_k encontrados resolviendo la ecuación 26, serán cero correspondientes a los tres grados de libertad traslacionales y los tres rotacionales de la molécula. (En la práctica, debido a que la geometría de equilibrio jamás es encontrada con infinita precisión, se puede encontrar seis frecuencias vibracionales con valores cercanos la cero $\frac{|\nu_k|}{c} < 50 \text{ cm}^{-1}$). Las restante $3N-6$ frecuencias serán las frecuencias vibracionales armónicas.

5. Una vez los λ_k 's han sido encontrados, se resuelve el grupo de ecuaciones 25, $3N-6$ veces, cada vez con diferente valor no nulo λ_k , para obtener los valores de l_{jk} .
6. La cantidad $\frac{m_s^{1/2}l_{jk}}{m_j^{1/2}l_{sk}}$ dará la razón de la amplitud de vibración de las coordenadas X_j a la amplitud de X_s para los k th modos normales.