

**MODELAMIENTO MOLECULAR
UNA HERRAMIENTA PARA PREDECIR PROPIEDADES
FUNDAMENTALES**

NORMA LUCIA RANGEL ESTEVEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
2006**

**MODELAMIENTO MOLECULAR
UNA HERRAMIENTA PARA PREDECIR PROPIEDADES
FUNDAMENTALES**

NORMA LUCIA RANGEL ESTEVEZ

TRABAJO DE GRADO

**DIRECTOR: Dr. JORGE SEMINARIO
CODIRECTOR: Dr. ALVARO RAMIREZ GARCIA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
2006**

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a:

- UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
- UNIVERSIDAD DE TEXAS A&M
- GRUPO DE INVESTIGACION MOLECTRONICS
- Dr. ALVARO RAMÍREZ GARCÍA
- Dr. JORGE SEMINARIO

DEDICATORIA

A Dios y a mi angelito de la guarda que no me desampara ni de noche ni de día.

Un agradecimiento especial a quien me metió a estudiar Ingeniería Química sin calculadora, mi mami; que no ha dejado nunca de presionarme para subir, pero se ha mantenido detrás mío para sostenerme si llego a caer; que me pone los pies en la tierra cuando la locura es demasiado grande como para apoyármela tal y como acostumbra; que ha sido mi mayor admiración y ejemplo de vida como mujer, profesional, madre, hija y esposa; que extrañamente siempre toma la decisión correcta y da el mejor consejo; simplemente a quien ha sido mi mejor amiga hasta para pelear, a ella van dedicados todos mis logros y este no podría ser una excepción, espero que se pueda sentir orgullosa.

A mi mama, por consentirme y malcriarme lo suficiente, por su entrega y sacrificio, por darme un ejemplo de nobleza y de amor infinito e incondicional. A mi papa porque gracias a el me volví una persona mas fuerte. A mi títo por darme cariño como un padre. A Carlos, para que cuando Carlos Samuel vea esto sepa lo que significas para mi, por tu apoyo, por tu ayuda y por supuesto por tu cantaleta.

Quiero agradecer también al Dr Seminario por haberme permitido tener esta experiencia de investigación y por haber sido mas que un jefe. A mis profesores, compañeros y amigos; de forma especial al Dr. Ramírez por todo su apoyo, porque ha sido un honor ser su estudiante, haber

aprendido de su sabiduría no solo en la ciencia sino en la vida y un poquito menos en la política, por su forma de ser, sus chistes malos, sus palmaditas en la espalda y carcajadas estruendosas que alegran el día y porque considero que es la persona que mas ha creído en mi o por lo menos la que mas me lo ha dicho.

TABLA DE CONTENIDO

Pág.		
	INTRODUCCIÓN	1
	1. CONCEPTOS TEÓRICOS	3
	1.1 Modelamiento Molecular	3
	1.1.1 Cálculos de estructura electrónica	3
	1.1.1.1 Densidad Electrónica	4
	1.1.1.2 Potencial Electrostático	8
	1.2 Conductividad Electrónica	9
	1.2.1 Teoría de bandas	9
	2. PAQUETE COMPUTACIONAL: Gaussian 03 y Gaussian View	12
	3. APLICACIONES	16
	3.1 Predicción de conductividad a partir de los cálculos de estructura electrónica.	16
	3.2 Reproductividad de orbitales moleculares a partir de sus componentes	22
	3.3 Efectos del sustrato en el potencial electrostático	25
	CONCLUSIONES	30
	BIBLIOGRAFIA	31

LISTA DE FIGURAS

Pág		
	Figura 1. Orbitales moleculares para silicio-oro-nitro	19
	Figura 2. Orbitales moleculares para moléculas silicio y silicio-oro	20
	Figura 3. Potencial electrostático para las moléculas Silicio-Au agregándoles grupos nitro	21
	Figura 4. Reproductividad de orbitales a partir de sus componentes	24
	Figura 5. Dispositivo orgánico	25
	Figura 6. Potenciales electrostáticos de: a) dispositivo orgánico, b) moléculas de agua; c) sustrato: lamina de grafito	27
	Figura 7. Ensamblaje del gradito al dispositivo orgánico	28
	Figura 8. Potencial electroestático para el dispositivo	28
	Figura 9. Potencial molecular electrostático cuando ha sido ensamblado como sustrato el grafito a cada una de las dos combinaciones del dispositivo.	29

RESUMEN

TÍTULO: “MODELAMIENTO MOLECULAR, UNA HERRAMIENTA PARA PREDECIR PROPIEDADES FUNDAMENTALES”.

AUTOR: NORMA LUCIA RANGEL ESTEVEZ.**

PALABRAS CLAVE: Modelamiento molecular, potencial electrostático, densidad electrónica, orbitales, conductividad, Gaussian 03.

DESCRIPCIÓN:

Predecir propiedades a partir de los cálculos de estructura electrónica de las moléculas es una herramienta de gran importancia en este salto de escala que esta teniendo la ingeniería, esto se puede lograr a partir de las leyes de la mecánica cuántica que están siendo aplicadas mediante el uso de paquetes computacionales.

En este trabajo se aplico el modelamiento molecular para predecir la capacidad conductora una molécula a partir del análisis del potencial electrostático derivado de la forma y distribución de los orbitales moleculares y el efecto generado por la adición de nuevos grupos sobre esta propiedad. Además se realizo una promisoría investigación exploratoria, en la cual lo que se busca es conocer estas propiedades para un material antes de producirlo en el laboratorio, haciendo uso de la reproductividad de los orbitales moleculares a partir de las componentes que los forman. Finalmente, se realizó una aplicación en la industria de los circuitos quimiotrónicos, analizando el efecto generado por el grafito al actuar como sustrato sobre el funcionamiento de un dispositivo molecular de potencial electrostático.

Para la realización de este trabajo se escogió un grupo de moléculas a las cuales se les calculo la densidad y el potencial electrónico usando el software de calculo Gaussian 03, los resultados que se visualizaron usando Gaussian View fueron organizados en figuras que suministran la información requerida para el posterior análisis.

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

* Trabajo de investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Jorge Seminario; Texas A&M University. Codirector: Alvaro Ramirez Garcia; Universidad Industrial de Santander.

ABSTRAC

TITLE: MOLECULAR MODELING, A TOOL FOR PREDICTING FUNDAMENTAL PROPERTIES.

AUTHOR: NORMA LUCIA RANGEL ESTEVEZ.

KEY WORDS: Molecular modeling, electrostatic potential, electronic density, orbitals, conductivity, Gaussian 03.

DESCRIPTION:

Predicting molecule properties through electronic structure calculations is a tool of vast importance in this scale leap that engineering is taking. This may be achieved applying the laws of quantum mechanics using computational software.

For this work, molecular modeling was applied to predict the conducting capacities of a molecule by analyzing the electrostatic potential derived from the shape and distribution of the molecular orbitals, and the addition of new groups. There was also a thorough exploratory investigation, in which the objective is to know these properties for a material without creating it in a laboratory, but by using the reproductivity of the molecular orbitals of its components. For the final stage, a real life application was made: analyzing the effect generated by graphite, acting as a substrate, on the performance of an electrostatic potential molecular device.

To perform this project, the density and electronic potential of a group of molecules was determined using the modeling software Gaussian 03. The results were visualized using Gaussian View, organizing them in figures that provide the required information for their analysis later on.

The most important conclusion is that the system conductivity increases with the orbitals delocalization, and with the reduction of the molecular orbital distance to the Fermi level. Also, when adding electronegative groups that polarize molecule, the conductive capacity is decreased.

INTRODUCCION

Este trabajo es un informe de investigación en el campo del modelamiento molecular. A partir de una formulación matemática de la estructura electrónica de las moléculas, se busca predecir propiedades fundamentales de los compuestos analizados. El establecimiento de una ecuación que represente la estructura electrónica se basa en las teorías de la mecánica cuántica que permiten determinar la densidad electrónica y el potencial electrostático de las moléculas, base fundamental para la determinación de las propiedades físicas y químicas de las sustancias. En el caso objeto de esta investigación, se analizaron los fenómenos de conducción y excitación de las moléculas con base en la teoría de bandas.

Entre las aplicaciones a nivel de ingeniería química del modelamiento molecular se encuentran la estimación de propiedades fisicoquímicas y de transporte, el desarrollo de nuevos materiales, el desarrollo de nuevos catalizadores, la determinación del mecanismo y la velocidad de reacción y el desarrollo y análisis de procesos químicos, entre otros. El modelamiento molecular ha facilitado la experimentación haciéndola más económica y segura ya que permite tener un punto de partida e información para lo que queramos lograr en el experimento: comprobar o fundamentar una teoría. También ha sido de gran importancia en otras áreas de la ingeniería como en electrónica e informática ya que gracias a estas técnicas se han creado nuevos dispositivos cada vez más pequeños y más rápidos. Se trata un cambio de escala en el objeto de estudio de la ingeniería química: del macroproceso a la ingeniería molecular.

En este trabajo se presentan conceptos básicos sobre el modelamiento molecular, los métodos empleados en los cálculos de estructura electrónica y el software

utilizado. A continuación se aplican estos conceptos en la predicción de propiedades como la conductividad mediante la simulación de un grupo de moléculas estratégicamente escogidas; el análisis de la influencia de un sustrato en el potencial electrostático de una molécula y finalmente un estudio sobre la reproductividad de los orbitales moleculares a partir de sus componentes.

Para llevar a cabo las simulaciones que permitieron encontrar las aplicaciones de esta herramienta fueron utilizados procesadores de la Universidad de Texas A&M, así como fuentes de información, asesoría y paquetes computacionales de cálculo y graficadores Gaussian 03 y Gaussian View.

Este trabajo se realizó en el marco de un convenio entre la Universidad de Texas A&M y la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

Este trabajo ha sido todo un reto ya que cada elemento utilizado fue algo nuevo para mi como ingeniera química, pero muy enriquecedor tanto académica como personalmente, me ha dado una nueva visión de mi profesión y una atracción especial hacia la investigación.

1 CONCEPTOS BASICOS

1.1 Modelamiento Molecular

El objetivo del modelamiento molecular (MoM) es predecir el comportamiento de las sustancias a partir de la estructura electrónica a escala atómica y molecular. La estructura electrónica se puede representar matemáticamente a partir de la mecánica cuántica. La solución aproximada de esas ecuaciones se puede lograr actualmente con el uso de paquetes computacionales tanto de cálculo como graficadores.

1.1.1 Cálculos de estructura electrónica

Como una aproximación en el tratamiento cuántico, una molécula está conformada por núcleos atómicos y electrones interaccionando entre ellos.

Por medio de la ecuación de Schrödinger (1), que describe el movimiento de los electrones a una coordenada r , dada una posición de los núcleos atómicos R , podemos llegar a obtener la función de la longitud de onda necesaria para los cálculos de la estructura electrónica;

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

$E(R)$ representa la energía total del sistema, relacionada con la superficie de energía potencial que determina las estructuras de equilibrio, los estados de transición en una reacción química, las coordenadas y frecuencias vibracionales. $\psi(r; R)$ es la función de la longitud de onda que determina la densidad electrónica, el momento bipolar y el potencial electrostático entre otras propiedades electrónicas en las cuales hemos enfocado nuestra atención para efecto de este

trabajo; por ultimo el término $H(\mathbf{r},\mathbf{R})$ es el operador Hamiltoniano del sistema molecular, que contiene las energías cinéticas de los núcleos y los electrones, los potenciales de interacción entre núcleos, entre electrones y entre núcleos y electrones.

Para hacer una simplificación del sistema se aplica la aproximación de Born-Oppenheimer: “la energía cinética nuclear puede despreciarse en comparación con la electrónica”; ya que los electrones se mueven más rápido que los núcleos. Esto permite tratar por separado los núcleos y los electrones y así conocer, para una determinada configuración de los núcleos atómicos, la distribución de los electrones en el sistema.

1.1.1.1 Densidad Electrónica

La densidad electrónica se puede interpretar como la probabilidad de localizar un electrón en un punto del espacio, o bien, simplemente como la densidad de carga electrónica, $\rho(\vec{r})$; la cual esta definida como:

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

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ y $\psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ son la función de onda y su conjugada; y N es el número total de electrones.

La densidad electrónica también se puede definir en función de los orbitales moleculares según:

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

$\phi_j(\mathbf{r})$ representa los orbitales moleculares y n_j el número de electrones que ocupan el orbital j .

A pesar de que estos orbitales han sido considerados simplemente como entes matemáticos, se puede decir que determinar la densidad electrónica equivale a determinar la forma y población de los orbitales moleculares.

Se han desarrollado métodos para obtener soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger: métodos semiempíricos, métodos ab initio y métodos de la teoría de los funcionales de la densidad electrónica (DFT: density functional theory).

Los métodos semiempíricos utilizan parámetros experimentales que permiten hacer cálculos rápidos con sacrificio de la exactitud; los métodos ab initio solucionan la ecuación de Schrödinger (1) desde el principio, teniendo en cuenta todos los electrones y finalmente, la teoría de los funcionales de la densidad electrónica o DFT es computacionalmente mas económica y de exactitud considerable.

A continuación se hace una breve descripción de los métodos utilizados para los cálculos realizados en este trabajo mediante los paquetes de cálculo:

Métodos Ab Initio: Hartree-Fock

Es también conocido como el método del campo auto consistente (SCF: self consistent field). Es un procedimiento iterativo basado en una aproximación 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.

Un inconveniente de este método es la inestabilidad numérica debido a la aproximación del potencial de repulsión electrónica que puede llegar a

sobreestimar propiedades moleculares; sin embargo, los cálculos de este tipo son relativamente rápidos y económicos y se pueden usar como punto de partida para métodos más sofisticados o como métodos híbridos con los de la teoría del funcional de la densidad.

Teoría del Funcional de la Densidad

Este método permite introducir el término de la correlación electrónica; la base está en el teorema de Hohenberg y Kohn (1964), según el cual, las propiedades de un sistema en su estado fundamental son funcionales únicos de la densidad electrónica, lo que indica que las propiedades del sistema están fijadas por su densidad electrónica y a partir de ella se puede calcular cualquiera otra magnitud. Kohn-Sham (1965) desarrollaron un método basado en la consideración de que los electrones son y plantearon ecuaciones con operadores en función de la densidad en lugar de operadores definidos sobre la función de onda. El principal problema de este método es que se necesitan los funcionales exactos y la energía de correlación, sin embargo, existen 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).

Al igual que el método de Hartree Fock, el método del funcional de la densidad también es recomendado como punto de partida para trabajos de alta precisión y es considerado como un método económico y de exactitud considerable.

Las Funciones Base

Tanto los métodos de Hartree Fock como los de la teoría del funcional de la densidad, tratan la densidad electrónica como una superposición de orbitales moleculares, que como habíamos descrito previamente están definidos como una

combinación lineal de funciones base. Estas representan las propiedades de los electrones y su forma matemática puede ser aproximada por funciones tipo Slater (STO), que proporcionan un muy buen ajuste a estos orbitales moleculares, pero su evaluación requiere de enormes esfuerzos computacionales para los cálculos de estructuras electrónicas a medida que aumenta el tamaño del sistema. Para reducir este inconveniente se utilizan funciones tipo gaussianas (GTF), que están conformadas por un número específico de funciones gaussianas contraídas, denominadas primitivas, este número debe ser especificado según la nomenclatura definida para el caso.

Las bases gaussianas pueden incluir primitivas adicionales con el fin de representar la distorsión de los orbitales por formación de la molécula (polarización) y las regiones lejanas de los núcleos atómicos (función difusa).

Si la polarización y la función difusa se aplican a los átomos pesados, se representa por "*" o "(d)" y "+" respectivamente. Si la polarización y la función difusa son aplicados tanto a átomos pesados como a los átomos de hidrógeno, se representa por "***" o "(d,p)" y "++"; de esta forma se encuentran las bases 3-21+G, 6-21++G*, 6-311++G(d,p), etc.

En conclusión, el uso del método y la base utilizados depende de varios factores como el tipo de sistema, la tecnología con la que se cuenta, el software que se va a utilizar, entre otros; y para esto pueden encontrarse gran cantidad de trabajos de investigación dedicados a este estudio.

Una corrida para un cálculo *ab initio* o DFT se especifica describiendo primero el método y después la base utilizada; esto es Método/base.

1.1.1.2 Potencial Electroestático

Ignorando el efecto de la vibración térmica, un sistema consta de núcleos que son cargas puntuales de signo positivo, y electrones representados por la densidad electrónica, que generan un potencial que se puede expresar matemáticamente con la ecuación de Poisson:

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{Z_i e}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} - e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' \quad (4)$$

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

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

Así, el potencial diverge en las posiciones atómicas debido a la contribución positiva de los núcleos y de tal forma que se anula en el infinito. Por tanto, este decae 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 los electrones están concentrados alrededor del núcleo y apantallan la carga positiva de este. Mas allá de esta región puede observarse que donde hay déficit de electrones el decaimiento se suaviza y el potencial sigue decayendo lentamente con la distancia conservando el signo positivo; por el contrario, en la cercanías de los átomos más electronegativos donde se producen fuertes acumulaciones de electrones hace que el potencial decaiga por debajo de cero y tome signo negativo hasta anularse en el infinito.

El potencial electrostático es una magnitud útil para analizar la reactividad de las moléculas, ya que las interacciones intermoleculares son principalmente de tipo electrostático. En el entorno de una molécula una zona de potencial negativo indica una zona nucleófila susceptible de un ataque electrófilo, es decir, 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 nucleófilo, es decir, las zonas donde la molécula puede interactuar ganando electrones.

1.2 Conductividad

Algunos materiales conducen con mayor facilidad que otros, los mejores son los conductores como los metales, los aislantes son los que ofrecen mayor resistencia al paso de esta corriente y finalmente los que permiten el paso de la corriente de forma más selectiva y se encuentran entre estos dos son los semiconductores.

Los fenómenos de conducción y excitación pueden ser descritos por medio de la teoría de bandas, que básicamente se describe a continuación.

1.2.1 Teoría de Bandas

Cada átomo consta de un núcleo y unos electrones que se encuentran distribuidos en diferentes niveles de energía, cuando el átomo interacciona con otros se generan nuevos niveles que se conocen como de unión y antiunión según la influencia que tengan en el enlace químico. De igual forma estos nuevos niveles pueden llegar a tener energías semejantes y en estas condiciones agruparse de manera que constituyan lo que se conoce como una banda de energía. Así, los electrones que ocupen los niveles de mayor energía constituirán la banda de

valencia y el siguiente nivel inmediato de mayor energía que contendrá pocos o ningún electrón será el conocido como la banda de conducción.

Los únicos electrones que llegan a participar en la conducción de un impulso eléctrico son los de la banda de conducción, ya que está esencialmente desocupada y por tanto permite a los electrones un fácil desplazamiento a través de ella.

En algunas sustancias es posible que estas bandas se encuentren sobrepuestas, pero en otras hay una brecha entre ellas la cual se conoce como la banda prohibida ya que es atravesada por los electrones pero estos no permanecen allí. En el caso de los metales las bandas están traslapadas, el enlace metálico hace que los electrones de valencia tengan una gran libertad de traslación formándose una nube de carga. En los materiales aislantes la banda prohibida es bastante grande, lo que requiere que grandes cantidades de energía sean suministradas a los electrones para ser excitados a la banda de conducción, y en este caso podría llegar a ocurrir primero la descomposición del material.

Los semiconductores son la situación intermedia, tienen una banda prohibida relativamente pequeña, entre 0.3 y 3.5eV, los electrones pueden ser excitados fácilmente mediante el suministro de energía calórica.

Dentro de la estructura de bandas se conoce como la energía de Fermi de un material, la energía potencial química que en promedio poseen los electrones de dicho material. Según el modelo estadístico de Fermi-Dirac para el comportamiento de los electrones, el nivel de Fermi tiene una probabilidad de $\frac{1}{2}$ de encontrarse ocupado.

En los conductores y semiconductores, los niveles con una energía menor a la de Fermi se encuentran ocupados y con energías superiores desocupados, este nivel se encuentra prácticamente en la mitad de la banda prohibida de estos materiales.



Cuando se ponen en contacto materiales con diferente energía de Fermi se produce un flujo de carga de mayor a menor hasta alcanzar el equilibrio.

2. PAQUETE COMPUTACIONAL: GAUSSIAN 03 y GAUSSIAN VIEW 03

Gaussian 03 es a la fecha la última versión de uno de los paquetes computacionales de cálculo para modelamiento molecular más comunes; es usado en química, física e ingeniería.

Este software es especialmente adecuado para la determinación de la estructura electrónica y la medida de la estabilidad de los sistemas, de allí su importancia ya que con estos cálculos el diseño común ingenieril se empieza ahora a hacer desde el diseño molecular.

A partir de las leyes básicas de la mecánica cuántica gaussian predice energías, estructuras moleculares y frecuencias vibracionales de sistemas moleculares, junto con otras propiedades moleculares derivadas de este tipo de computación básica. Puede ser usado para estudiar moléculas y reacciones bajo un amplio intervalo de condiciones, incluyendo especies estables y componentes, los cuales son difíciles o imposibles de observar experimentalmente tales como intermedias de corta vida y estructuras de transición.

Gaussian requiere de la elaboración de un archivo de entrada, en el cual se debe especificar las posiciones atómicas de la molécula por medio de coordenadas cartesianas o de coordenadas internas (matriz Z), los requerimientos de memoria, el método y función base que se van a utilizar, además debido a que implementan cálculos de mecánica cuántica requieren la introducción de la multiplicidad y de la carga del sistema.

La multiplicidad de una molécula se refiere al espín global molecular definido como $2s+1$, donde s es la suma de los espines de los electrones desapareados. Dicha multiplicidad toma valores de uno en adelante (singlete, doblete, triplete, etc.).

A continuación se describe brevemente cada una de las componentes y la estructura del archivo de entrada:

% Seccion:

En la primera línea de esta sección se digita el nombre del archivo que guardará los resultados de los cálculos a medida que avanza el procedimiento. El archivo se debe especificar como: %chk= *.chk

Las siguientes líneas de esta sección son opcionales pero de gran utilidad para especificar los recursos computacionales con los que se cuenta, por ejemplo la memoria y el número de procesadores que se van a utilizar.

Seccion Ruta:

En esta sección se debe especificar el método y la base que se van a utilizar, por medio de las palabras clave se especifican los procedimientos que se van a llevar a cabo, se puede especificar el punto de partida para comenzar a iterar, además el tipo de datos que se quieren obtener en los archivos de salida *.chk. y *.log.

Se escribe: # *Método/base procedimientos.*

Titulo:

Utilizado para especificar alguna información relacionada con el cálculo que se va a realizar.

Carga, Multiplicidad:

Se deben especificar la carga y la multiplicidad de la molécula.

Especificaciones Molécula:

Se especifican las coordenadas moleculares y la conectividad entre los átomos; también, se pueden especificar algunas instrucciones para cálculos especiales. La molécula puede ser definida en coordenadas cartesianas o coordenadas internas.

Coordenadas cartesianas: Símbolo atómico X Y Z

Coordenadas internas: Símbolo atómico # longitud # ángulo # ángulo dihedro

El # representa el número del átomo con el cual el átomo inicial presenta la característica determinada.

En ciertas ocasiones cuando la molécula es demasiado grande se vuelve muy dispendioso especificar las coordenadas, pero para superar esta dificultad se cuenta con los paquetes graficadores como **Gaussian View**, que ha facilitado el uso de Gaussian 03, actualmente la versión disponible es Gaussian View 03 y esta próxima en salir Gaussian View 04.

GaussView es compatible con todas las aplicaciones de Gaussian 03 e incluye facilidades gráficas para generar opciones, especificaciones de la molécula y otras secciones de entrada de datos para los más avanzados tipos de cálculos.

Algunas de las utilidades de Gaussian View 03:

Construyendo Moléculas

GaussView incluye un avanzado Molecule Builder. Puede usarse para realizar rápidamente esquemas de moléculas y examinarlas en tres dimensiones a partir de archivos estándar de moléculas o se pueden construir por átomos, por anillo, por grupo, aminoácido; se pueden adicionar átomos de hidrógeno manualmente con excelente precisión y confiabilidad.

Configurando los Cálculos en Gaussian 03

La ventana de configuración de los cálculos de Gaussian en GaussView permite configurar trabajos de Gaussian 03 de una manera sencilla y directa. Todas las aplicaciones de Gaussian 03 son compatibles, permitiendo preparar la entrada de datos para cualquier tipo de trabajo.

Visualizando los resultados de Gaussian

GaussView puede mostrar gráficamente una variedad de resultados de cálculos de Gaussian, que incluye los siguientes:

- Orbitales moleculares.
- Cargas atómicas
- Superficies de la densidad del electrón, potencial electrostático, densidad, y otras propiedades. Las superficies se pueden mostrar de manera sólida, translúcidas y en malla.
- Las superficies pueden ser coloreadas separadamente por propiedad.
- Animación de los modos normales correspondientes a las frecuencias vibracionales
- Animación de los pasos en optimizaciones geométricas, escaneo de superficie de energía potencial.

3. APLICACIONES

En este capítulo se describen tres aplicaciones específicas del modelamiento molecular con sus respectivos resultados. Durante la realización de la pasantía de investigación en Texas A&M se hicieron otras aplicaciones adicionales. Las que se muestran a continuación son las mejor documentadas y de claro interés para la Ingeniería Química.

3.1 Predicción de conductividad a partir de los cálculos de estructura electrónica

El objetivo es predecir la conductividad de una molécula a partir del análisis del potencial electrostático derivado de la forma y distribución de los orbitales moleculares. Adicionalmente se estudió el efecto de añadir nuevos grupos sobre el potencial electrostático.

Se presenta a continuación una breve descripción del método utilizado para realizar este trabajo.

Selección del sistema de estudio: se escogió como base el silicio, ya que éste es el semiconductor más conocido e importante; cristaliza formando una estructura tetraédrica; es ampliamente usado en la industria electrónica para la creación de chips que se pueden implantar en transistores y una gran variedad de circuitos electrónicos.

Como valor agregado la cadena de silicio se ha conectado al metal con excelente conductividad, el oro, con el fin de poder observar la contribución que hace la conexión metal-semiconductor en el fenómeno de la conductividad.

Por otra parte el grupo escogido para cambiar la polarización de las moléculas fue el grupo nitro, esta decisión se tomó ya que se estaba estudiando en otros trabajos que de forma paralela se están haciendo en el grupo de investigación y generaba el efecto deseado en este caso.

El siguiente paso del procedimiento fue la realización de cálculos haciendo uso de los paquetes computacionales, primero fue necesario crear un archivo de entrada para el programa Gaussian 03 con una geometría inicial que se obtuvo de Gaussian View, además este archivo contenía los requerimientos de memoria, ciclos, optimización y el método y función base utilizados que para este tipo de materiales fue recomendado B3PW91/cc-pvTZ. Estos cálculos se efectuaron para cada una de las moléculas propuestas hasta obtener un mínimo en la energía total de cada sistema.

Finalizados los cálculos se llevó a cabo la visualización en el programa Gaussian View 03 allí se generó la representación gráfica de los orbitales moleculares, el potencial electrostático y la distribución de la carga, se hizo el registro de la energía total de cada una de las moléculas calculadas y se procedió al análisis de estos resultados.

La figura 1 muestra los orbitales moleculares (MO's) para una serie de moléculas numeradas de uno a cinco en números romanos. La molécula identificada con el número cinco, V, es una cadena de silicio con un átomo de oro (amarillo). El resto de la serie corresponde cada uno a la molécula anterior añadido de un grupo nitro. (Nitrógeno azul, oxígeno rojo). La energía de los ocho orbitales se indica con la posición de las líneas verticales y se mide en la escala horizontal. La banda de

valencia, ocupada de electrones, se muestra a la izquierda, de menor a mayor energía, y la banda de conducción se muestra a la derecha, es la banda menos ocupada de electrones. Entre estas dos bandas y específicamente entre el orbital HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se encuentra ubicado el nivel de Fermi que en este caso corresponde al del metal Au (-5.31eV), se dice que el metal impone su nivel de Fermi en un contacto metal-semiconductor debido a que la densidad electrónica del metal es mucho mayor que la de cualquier semiconductor y al existir un contacto entre ellos el nivel de Fermi en el equilibrio será prácticamente igual al que tenía el metal antes del contacto.

De la forma de los orbitales se dice que puede ser orbital localizado y orbital deslocalizado, esto se refiere a la manera como está distribuido el orbital en la molécula; localizado, si el orbital está concentrado en una parte de la molécula cubriendo solo algunos de sus átomos y deslocalizado si se encuentra distribuido en toda el área de la molécula. A partir de trabajos realizados en el grupo de investigación se ha concluido que el orbital deslocalizado presenta alta capacidad para conducir la corriente, sin embargo este no es un criterio suficiente para clasificarlo como conductor ya que en casos como el que se muestra a continuación se deben tener en cuenta aspectos como los átomos que estén haciendo parte de la molécula, ya que estos podrían afectar las distancias entre las bandas y por ende la conductividad de la molécula.

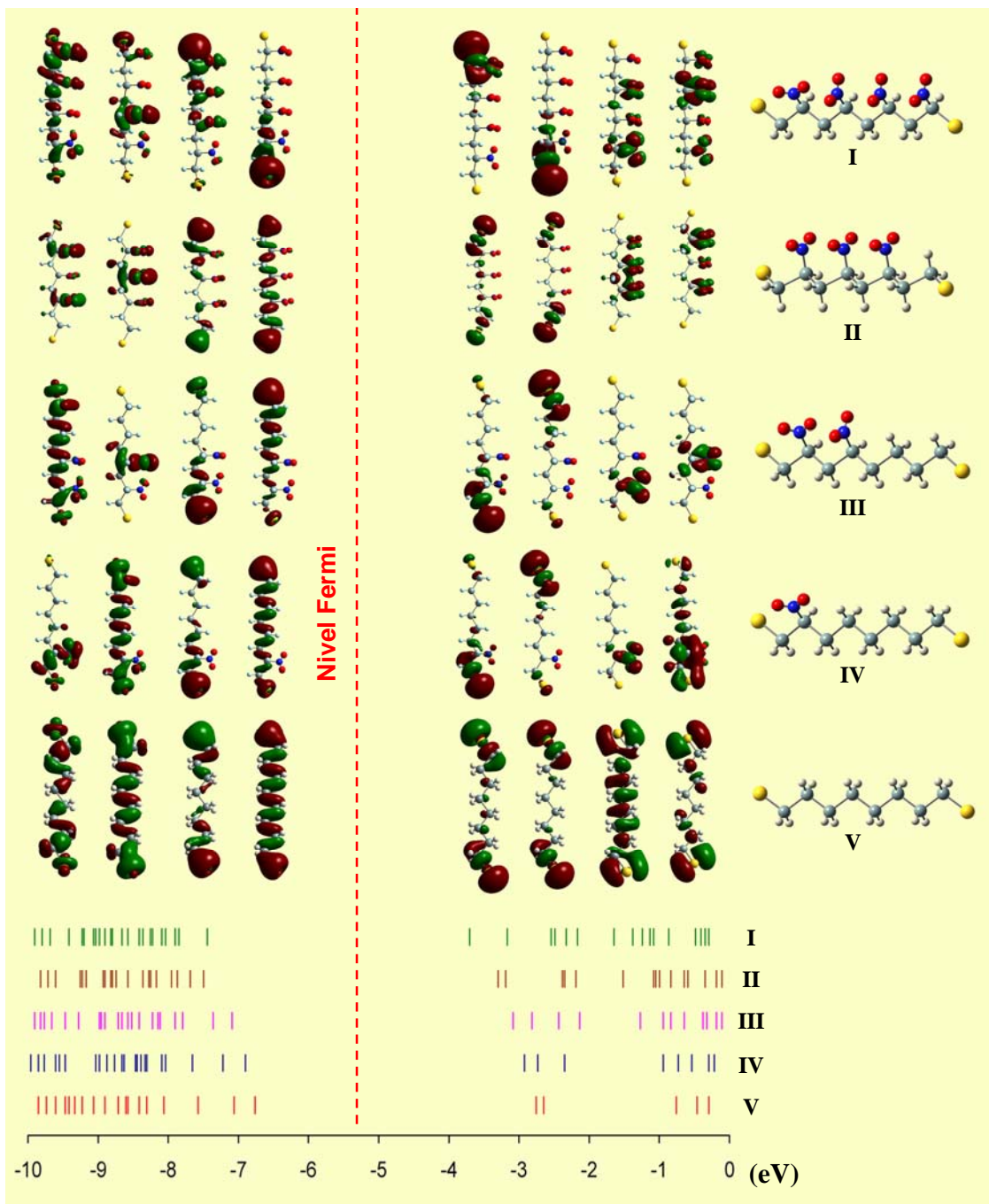


Figura 1: Representación gráfica de los orbitales para un conjunto de cinco moléculas: V: silicio-oro; IV,III,II,I corresponde sucesivamente a la molécula anterior más un grupo nitro. Las líneas verticales señalan las energías de los orbitales. El nivel de Fermi se encuentra señalado por la línea roja punteada. A la izquierda del nivel Fermi están los orbitales ocupados (banda de valencia) y a la derecha se encuentran los desocupados (banda de conducción). Los cálculos se hicieron usando el método y función base: B3PW9/cc-pvTZ

De la figura se puede inferir que al agregar grupos nitro a la cadena de silicio-Au solo se incrementa la cantidad de estados localizados de los orbitales moleculares lo cual no contribuye a la conducción.

Además se realizó una comparación entre los orbitales de la cadena de silicio sin los contactos de oro, que mostró claramente como los contactos de oro también incrementan la localización del orbital molecular, pero disminuyen la distancia entre el HOMO y el LUMO como se muestra en la figura 2. Se esperaría que el silicio sea menos conductor que el silicio-oro. De hecho, el silicio es un semiconductor y el silicio oro presenta mayor conductividad.

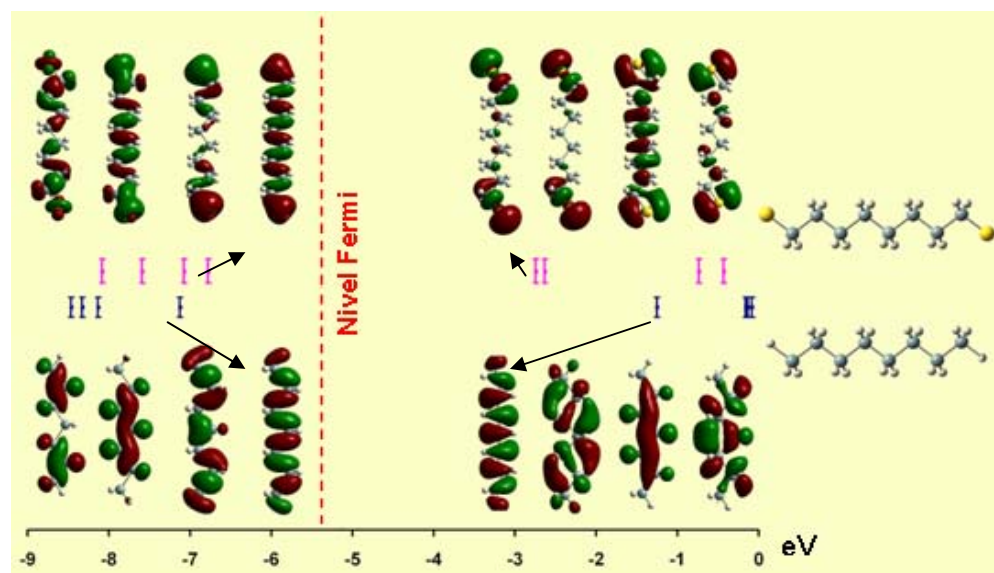


Figura 2: Se muestra la forma de los orbitales moleculares para los casos de silicio y de silicio con oro en los extremos de la molécula. Las flechas en la banda de valencia (izquierda del nivel Fermi) señalan el HOMO para cada molécula y en la banda de conducción (derecha del nivel Fermi) el LUMO. Las energías de cada orbital se muestran con las líneas verticales azules y rosadas, y su valor se lee en la escala que se encuentra en la parte inferior.

La disminución de la distancia entre el orbital molecular y el nivel de Fermi facilita el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y en consecuencia se da el llamado efecto tunneling.

De lo anterior se puede adelantar una conclusión preliminar: la conductividad de un material aumenta con la deslocalización de los orbitales y disminuye con la distancia del orbital molecular al nivel de Fermi. Uno y otro factor dependen de la estructura electrónica del material.

En la figura 3 se presenta el potencial electrostático para la serie de moléculas silicio-oro-nitro. Obsérvese que a medida que aumenta el número de grupos nitro, la franja roja, que representa el potencial electronegativo, se distribuye a lo largo de la molécula, indicando que los orbitales de valencia están más localizados, pero por otra parte, aumenta la polaridad.

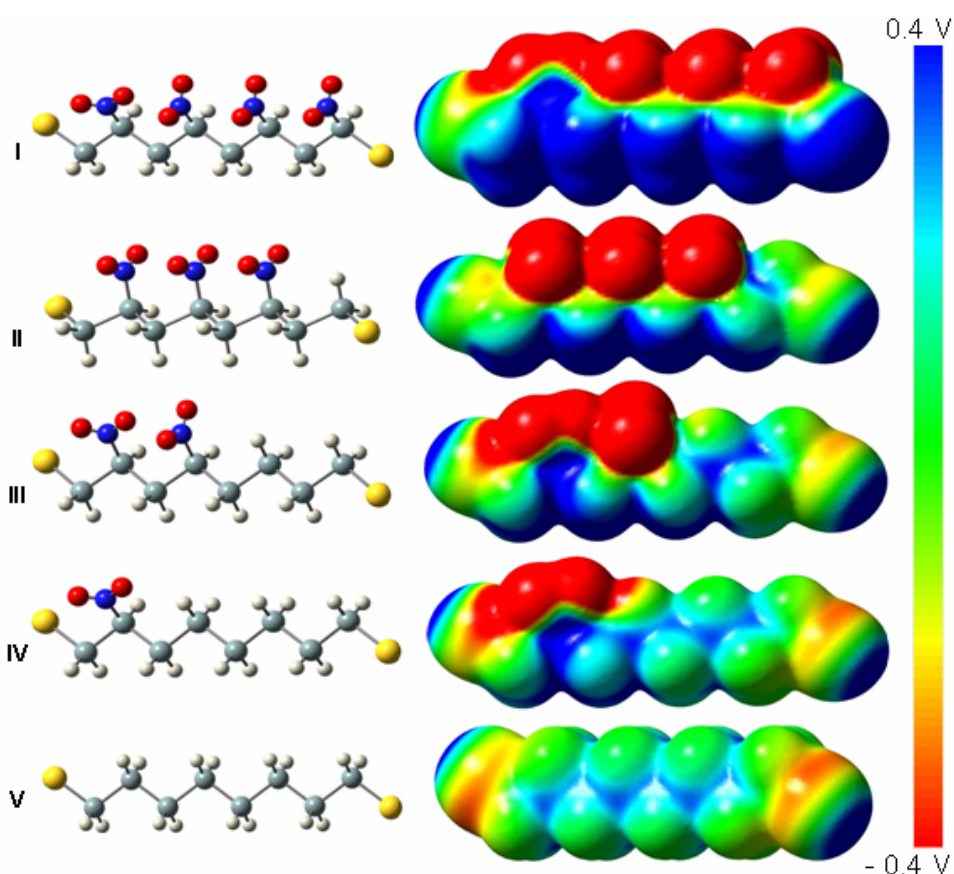


Figura 3: Potencial electrostático para las moléculas Silicio-Au agregándoles grupos nitro. La polarización en las moléculas para un mismo rango de voltaje se va incrementando a medida que más grupos se adhieren.

También se sabe que al aumentar el número de grupos nitro aumenta la reactividad.

Teniendo en cuenta el efecto ya discutido de la deslocalización de los orbitales sobre la conductividad, en suma puede decirse que al aumentar la polaridad y la localización de los orbitales disminuye la conductividad.

3.2 Reproductividad de orbitales moleculares a partir de sus componentes

En este apartado se reporta una parte de la investigación objeto de la pasantía. Se trata de una investigación exploratoria que parece promisoría. La idea es predecir las propiedades básicas de un compuesto antes de producirlo en el laboratorio, a partir de la estructura electrónica, a su vez calculada a partir de la estructura electrónica de los componentes que forman el compuesto en estudio. Por ejemplo, conocida la forma y energía de los orbitales de las moléculas metil (CH_3) y nitro (NO_2), es posible calcular la forma y energía de los orbitales híbridos del compuesto nitrometano que resulta de la unión química del metilo y el nitro.

Conocida la estructura electrónica del nitrometano, es posible predecir propiedades del material como se demostró en el apartado anterior con la conductividad.

Cada molécula, de metilo, nitro y nitrometano, tiene orbitales moleculares propios y diferentes. Así, cada molécula posee el HOMO que se ha marcado con una línea azul alrededor del cuadrado y el LUMO de igual forma con una línea roja.

Para el caso de la molécula de nitro, que presenta orbitales alpha y beta aparece marcado en la figura 4 con las letras H1 el HOMO de menor energía que se va a

utilizar en el análisis; para el caso de la molécula de metilo, el HOMO de menor energía aparece marcado en la misma figura con la letra H2.

Al reaccionar, o al agregar las moléculas de metilo y nitro para formar nitrometano, aparecen nuevos orbitales, orbitales híbridos como el marcado con la letra H3 en la figura 4.

Este fenómeno de formación de orbitales híbridos de un compuesto, a partir de los orbitales moleculares que lo conforman (“los reactivos”) es lo que recibe el nombre de reproductividad de orbitales moleculares a partir de sus componentes.

Este estudio se hizo a partir de la representación grafica de los orbitales moleculares de las moléculas de los componentes nitro y metilo, la distribución de los electrones y la energía total de las moléculas. Mediante el análisis de la forma de cada uno de ellos. Luego, se calcularon y optimizaron el nitrometano y sus componentes: el grupo metil y el grupo nitro, utilizando el programa Gaussian 03, el método utilizado para realizar los cálculos fue B3PW91 y como función base se selecciono cc-pVTZ. Los orbitales moleculares para cada uno de ellos se generaron utilizando el programa Gaussian View 03, así como también la mayoría de los datos y gráficos utilizados en la figura 4.

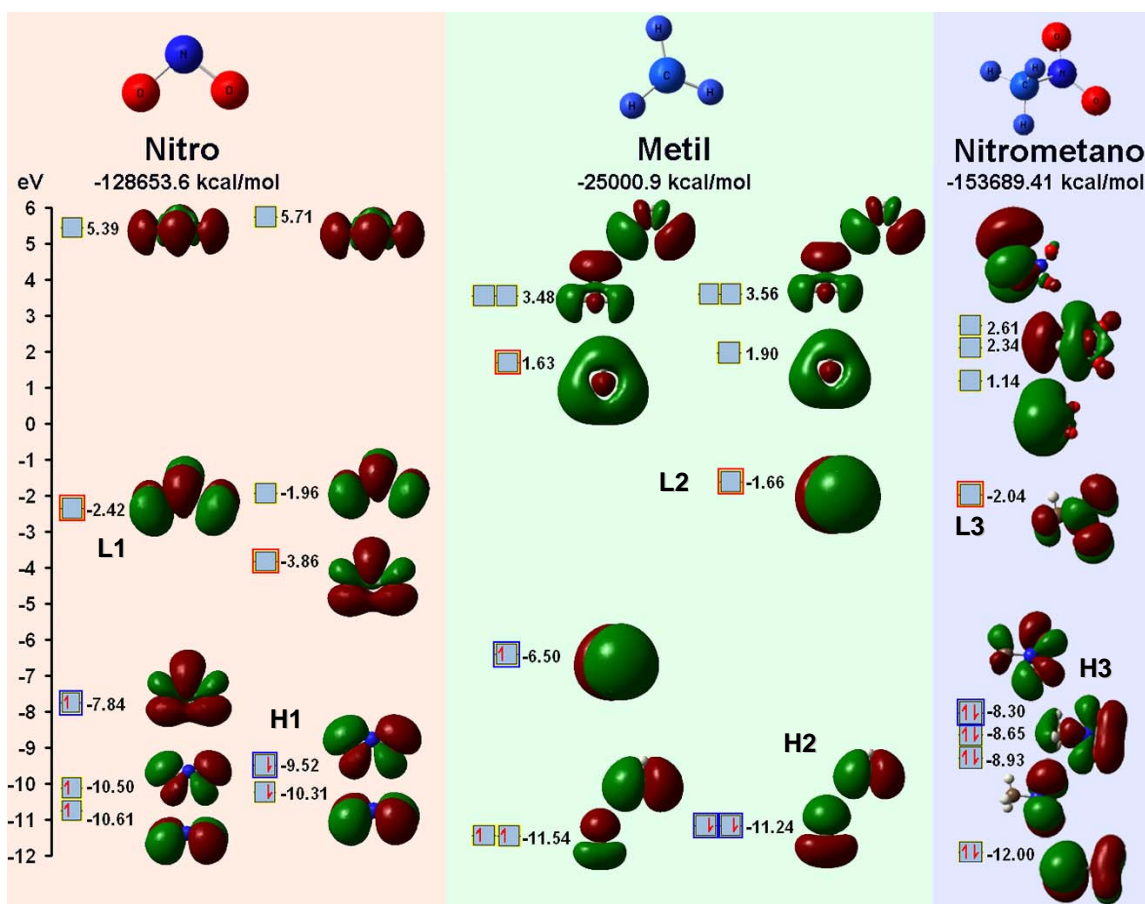


Figura 4: Se muestra a escala algunos de los orbitales moleculares ocupados y no ocupados para los grupos metil y nitro que van a formar el nitrometano, con sus niveles de energía. Los cuadrados que tienen orillo azul son el HOMO y con orillo rojo muestran el LUMO.

Obsérvese que el HOMO de menor energía del nitro, orbital H1, al combinarse con el orbital HOMO de menor energía del metilo H2 forma el orbital híbrido HOMO, H3 del nitrometano. Esto mismo se puede observar para el LUMO híbrido del nitrometano marcado con las letras L3, que como su forma lo indica se ha formado a partir de los orbitales LUMO de sus componentes L1 y L2.

Los resultados permiten concluir que el modelamiento molecular es una herramienta útil para estudiar la reproductividad de orbitales moleculares, es decir,

la formación de orbitales híbridos a partir de los componentes. Estos resultados pueden ser útiles para predecir propiedades de nuevos materiales.

3.3 Efecto del sustrato sobre el potencial electrostático

En este punto se estudia la influencia del sustrato sobre el funcionamiento adecuado de un dispositivo de potencial electrostático molecular.

Se trata de 1,1 dietineno, una molécula orgánica conocida como dispositivo electrostático, es decir como una molécula en la que las interacciones electromagnéticas se utilizan para el procesamiento de información. En el caso en estudio, el dispositivo molecular presenta dos puntos de entrada de señal que corresponde a los grupos etino y un punto de salida de señal que corresponde al otro extremo de la molécula, en el grupo eteno.

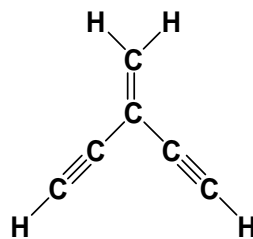
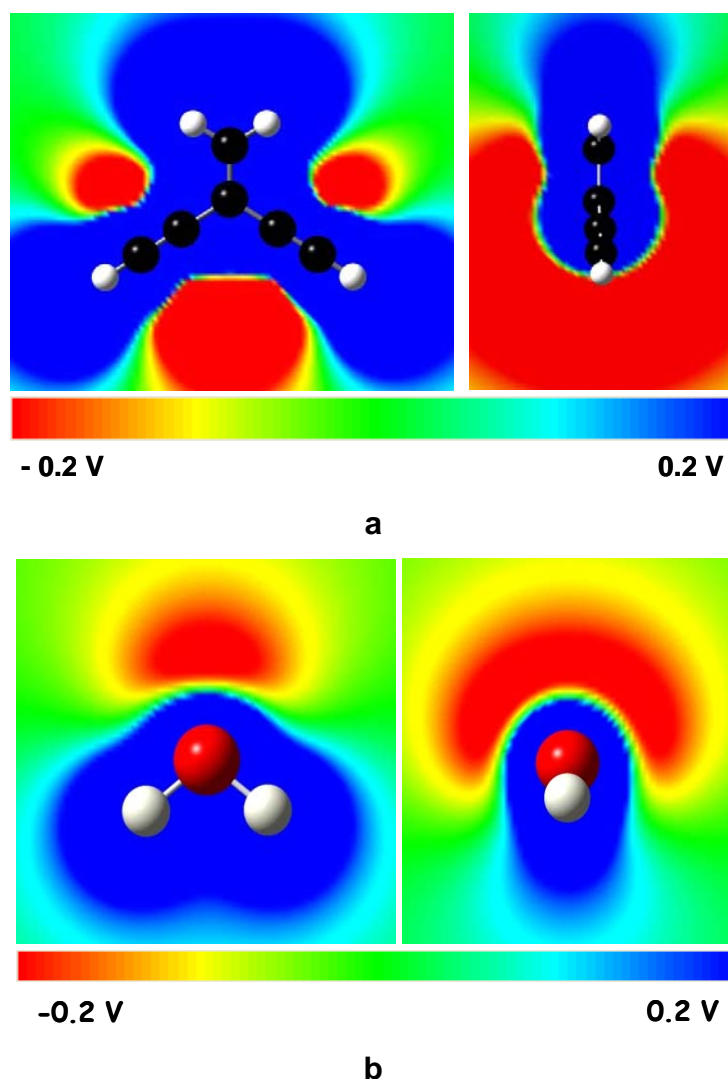


Figura 5: Dispositivo orgánico

Se trata de indagar si el potencial eléctrico producido por el sustrato o por el ambiente podría afectar el funcionamiento del dispositivo molecular. Esta influencia del sustrato sobre los dispositivos de potencial electrostático molecular no ha sido estudiada. Como sustrato se utilizó una lámina de grafito con átomos de hidrógeno en las terminaciones. Como modificador del ambiente se utilizó agua.

Escogido el sistema se procedió a realizar el modelamiento molecular. Inicialmente se realizaron los cálculos de los potenciales electrostáticos alrededor de las moléculas utilizando el programa Gaussian 03, de igual forma que con las moléculas anteriores se optimizaron geometrías de las estructuras y se minimizó la energía total, el método utilizado para los cálculos fue B3PW91 y la función base escogida con una primitiva adicional para el efecto de la polarización fue 6-31G(d). Mediante el paquete computacional graficador Gaussian View 03 se generó el potencial electrostático para el dispositivo orgánico, las moléculas de agua, y el sustrato escogido. Estos resultados se presentan en la figura 6.



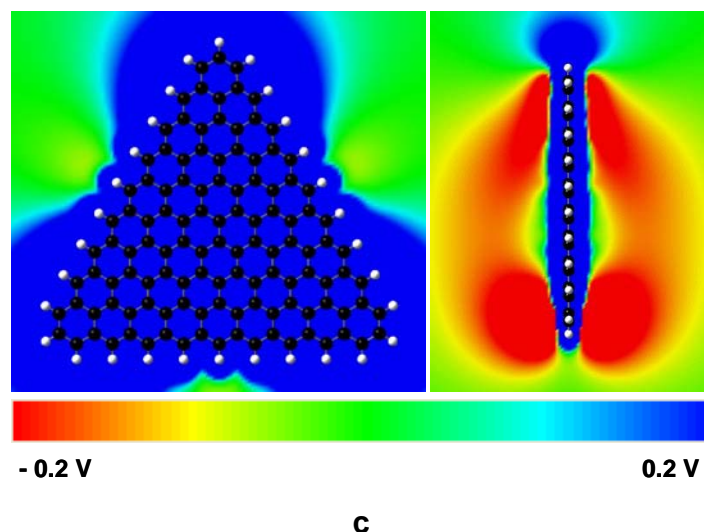


Figura 6: Potenciales electrostáticos de: a) dispositivo orgánico, b) moléculas de agua; c) sustrato: lamina de grafito.

La figura 6a muestra el potencial electrostático de la molécula orgánica utilizada como dispositivo electrostático. La vista lateral, a la derecha, permite observar que los puntos de entrada, grupos etino, son electronegativos mientras que el punto de salida, grupo eteno, es electropositivo. Es decir, sin la presencia de sustrato de grafito o de moléculas de agua, este dispositivo tiene dos entradas electronegativas y una salida electropositiva. La figura 6b muestra el potencial electrostático de la molécula de agua, fuertemente negativo alrededor del átomo de oxígeno. La figura 6c muestra el potencial electrostático del sustrato, fuertemente negativo en los extremos según se muestra en la vista lateral (de la derecha).

En la figura 7 se muestra el ensamblaje del grafito a 3.347 \AA del dispositivo orgánico.

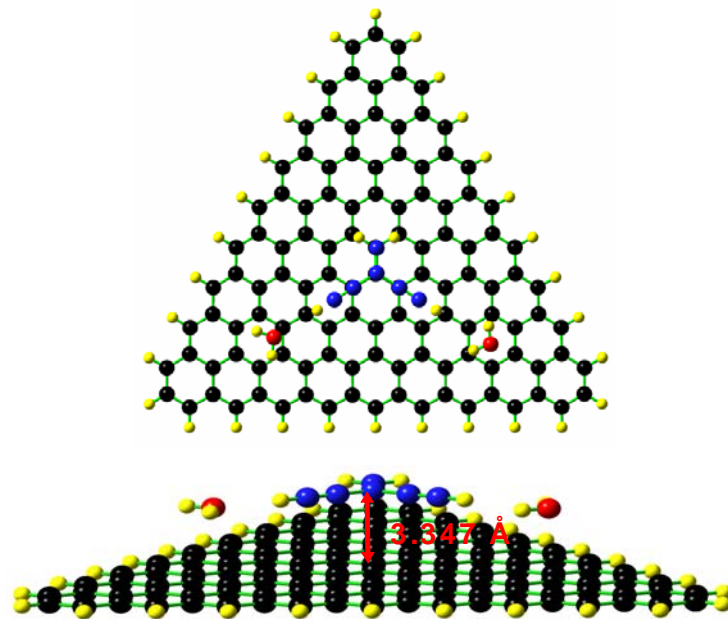


Figura 7: Ensamblaje del grafito al dispositivo orgánico

La figura 8 muestra el potencial electrostático del sistema conformado por la molécula orgánica y una molécula de agua localizada en cada punto de entrada del dispositivo. La vista de la derecha permite concluir que la presencia de agua en esa localización y orientación no afecta el funcionamiento del dispositivo: entradas electronegativas y una salida electropositiva.

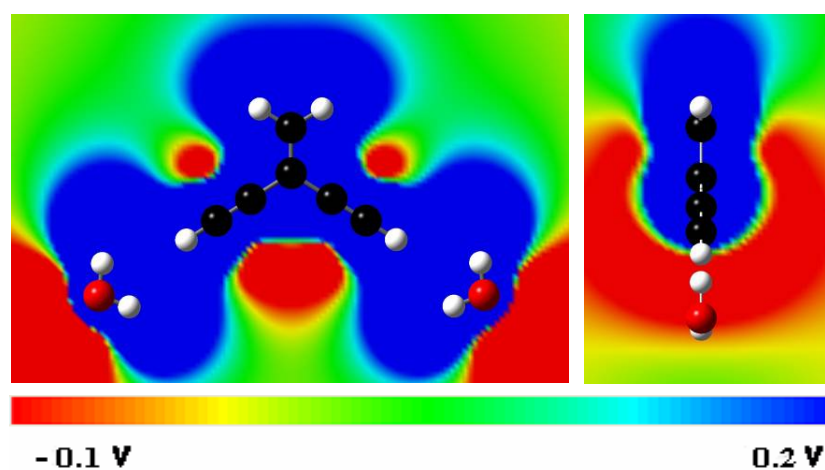


Figura 8: Potencial electrostático para el dispositivo

La figura 9 muestra el potencial electrostático del sistema conformado por la molécula orgánica, una molécula de agua en cada punto de entrada y todo ensamblado en una lámina de grafito. Obsérvese que el funcionamiento del dispositivo permanece inalterado: entradas electronegativas y salida electropositiva. Podría concluirse que el funcionamiento del dispositivo electrostático permanece inalterado a pesar de la influencia del potencial negativo del sustrato.

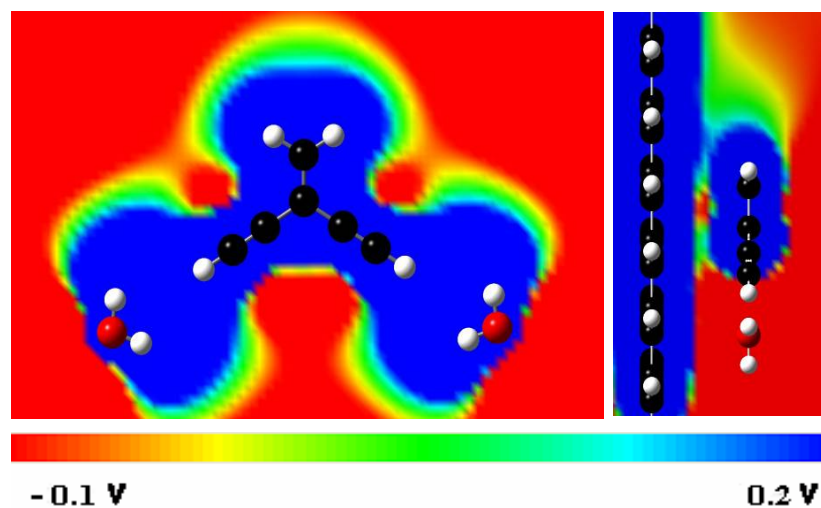


Figura 9: Potencial molecular electrostático cuando ha sido ensamblado como sustrato el grafito a cada una de las dos combinaciones del dispositivo.

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones derivadas de cada una de las aplicaciones estudiadas del modelamiento molecular.

Con respecto al estudio de conductividad de los sistemas silicio-oro y silicio-oro-nitro, se concluye que la conductividad del sistema aumenta con la deslocalización de los orbitales y disminuye con la distancia del orbital molecular al nivel de Fermi. Uno y otro factor dependen de la estructura electrónica del material. También se puede concluir que el potencial electrostático es una magnitud útil para analizar la reactividad de las moléculas, ya que las interacciones intermoleculares son principalmente de tipo electrostático. Se observa que en este caso, en la medida en que aumenta la polaridad por adición de grupos nitro, se disminuye la capacidad conductora del sistema.

Del estudio de reproductividad de orbitales a partir de sus componentes, se puede concluir que el modelamiento molecular es una herramienta útil para estudiar la formación de orbitales híbridos a partir de los componentes. Estos resultados pueden ser útiles para predecir propiedades de nuevos materiales.

Del estudio del efecto del sustrato de grafito y de moléculas de agua en el sistema, sobre un dispositivo electrostático, el 1,1-dietileno, se concluye que el funcionamiento del dispositivo permanece inalterado: entradas electronegativas y salida electropositiva a pesar de la influencia del potencial negativo del sustrato y de la presencia de moléculas de agua en la vecindad de los puntos de entrada del dispositivo.

BIBLIOGRAFIA

- FORESMAN, James B. y FRISCH, AEleen. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Second edition, Gaussian, Inc. 1996. p. 3-60 y 253-296.
- MATA MARTÍNEZ, Ignasi. Topología de la densidad electrónica y el potencial electrostático en el fosfato de L-Histidina – Acido Fosfórico. Nuevas perspectivas del análisis topológico. Bellaterra, 2003, p. 35-75. Trabajo de grado (Doctor en Ciencia de Materiales) Universidad de Barcelona.
- MORALES, Medina Giovanni. Introducción al modelamiento molecular en ingeniería química. Bucaramanga, 2005, p. 1-17. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander.
- Seminario, J.M., L. Yan, Molecular Modeling Toward Molecular Potentials, Wiley Interscience, 2005.
- Seminario, J.M. and L. Yan, Electronic Structure and Electronic Transport Characteristics of a Cobalt Complex, J. Physical Chemistry A. 2005.
- Seminario, J.M., L. Yan, Ab Initio Analysis of Electron Currents in Thioalkanes, Wiley Interscience, 2004.
- Seminario, J.M., L. Yan, and Y. Ma, Encoding and transport of information in molecular and biomolecular systems. Proc. IEEE Nanotech. Conf., 2005.

Seminario, J.M. and L. Yan, Molecular Logical Devices in Cascade Configuration with Information Encoded as Electrostatic Potentials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005.

Seminario, J.M., L. Yan, and Y. Ma, Scenarios for Molecular-Level Signal Processing. *Proc. IEEE*, 2005. (10): p. 1753-1764.

Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 1965.: p. 1133-1138.

www.gaussian.com

Bucaramanga, 30 de Mayo de 2006

Señores

COMITE TRABAJOS DE GRADO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Presente

Adjunto me permito hacer entrega de las memorias escritas del trabajo de investigación **"MODELAMIENTO MOLECULAR UNA HERRAMIENTA PARA PREDECIR PROPIEDADES FUNDAMENTALES"**, código 2006 – 28, el cual se llevó a cabo durante el segundo semestre del 2005 en una pasantía de investigación dentro del convenio UIS -Texas A&M.

Atentamente,

NORMA LUCIA RANGEL ESTEVEZ

Dr. ALVARO RAMIREZ GARCIA

Revisor