



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

NANOCAPAS DE GRAFENO PARA LA  
DETECCIÓN DE NUCLEOBASES. UNA  
CARACTERIZACIÓN TEÓRICA

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

CARRIÓN RAMÍREZ ROBERTO

TUTOR:

DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO  
MARTÍNEZ

DIRECTOR TÉCNICO:

DR. ALAN JOEL MIRALRIO PINEDA

CIUDAD UNIVERSITARIA CDMX. 2022





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: Profesor: Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez**

**VOCAL: Profesor: Vicente Hiestroza Luis Alberto**

**SECRETARIO: Profesor: Orgaz Baque Luis Emilio**

**1er SUPLENTE: Profesor: Carrillo Pérez Jaime**

**2ndo SUPLENTE: Profesor: Flores Leonar Martha Magdalena**

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

**Departamento de Física y Química Teórica.**

**Edificio B, Posgrado, Facultad de Química, UNAM.**

**ASESOR:**

**Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**Dr. Alan Joel Miralrio Pineda**

**SUSTENTANTE:**

**Carrión Ramírez Roberto**

*Existieron muchas personas que me acompañaron en este camino, sin ellas este trabajo no habría sido escrito, ni terminado. Quiero agradecer a todos los que me brindaron su apoyo, su cariño y paciencia. Les recuerdo que este logro es nuestro.*

*Agradezco a mi madre Leonor Ramírez Reyes por su amor y apoyo. A mi padre Jesús Héctor Carrión Rosales, por las risas, la música, las partidas de ajedrez, sé que no lograste ver esto, pero en donde estés, estoy seguro que te sentirías muy feliz. A mis hermanos Elizabeth y Julio.*

*A los amigos que se volvieron familia con el paso de los años, María del Refugio González de la Vega Ayala, Alexandro Carrasco, Susana Cruz Osorio y María Fernanda Zebadua. Ustedes hicieron esto posible con su apoyo y paciencia, les estaré eternamente agradecido por todos los consejos, los llevo a todos en mi corazón.*

*A mis amigos de toda la vida. Pedro, Jorge, Emilia, Malú, Ximena Lizette, Ximena Montes, Tania y Demi. Gracias por el cariño y el tiempo que hemos compartido juntos.*

*A María Fernanda Soto Salcedo, mi compañera y amiga, gracias por ayudarme a levantarme cada vez que pensé en rendirme, por escucharme y no dejarme solo en los momentos más difíciles. Aquí estaré.*

*A las nuevas personas que han llegado Emilio, Dereck, Ari, Patricio, José Andrés y Enrique. Los quiero a todos.*

*A Martha Soto por enseñarme que el hecho de que “Ya sea tarde” no es precisamente algo malo.*

*A Roberto, gracias por no rendirte.*

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Facultad de Química, por el aprendizaje y las oportunidades que me brindaron a lo largo de los años en que realicé mis estudios de licenciatura.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) por el acceso a la supercomputadora Miztli mediante el Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-063.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, DGAPA UNAM, por el apoyo obtenido mediante el Proyecto PAPIIT IN-102622.

A mi tutor, el Dr. Francisco Miguel De Jesús Castro Martínez, por el tiempo que me brindo, la paciencia, el apoyo, la comprensión y por sus conocimientos que día a día me ayudaron a ser un mejor estudiante y una mejor persona.

Al Dr. Alan Miralrio Pineda por todo su apoyo, sabiduría, pero sobre todo por su paciencia, comprensión y tiempo dedicados a este proyecto.

A los miembros del jurado que se tomaron el tiempo de leer esta tesis, llevar a cabo comentarios sobre ella y realizar las correcciones necesarias.

# Notación

- **DFT** Teoría de los Funcionales de la Densidad, por su nombre en inglés (*Density Functional Theory*)
- **MEP** Mapa de potencial electrostático, por su nombre en inglés (*Electrostatic Potential Map*)
- **ESP** Potencial electrostático, por su nombre en inglés (*Electrostatic Potential*)
- **GGA** Aproximación de Gradiente Generalizado, por su nombre en inglés (*Generalized Gradient Approximation*)
- **BOA** Aproximación de Bohr-Oppenheimer, por su nombre en inglés (*Born-Oppenheimer Approximation*)
- **HOMO** Orbital Ocupado de Mayor Energía, por su nombre en inglés (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- **LUMO** Orbital Desocupado de Menor Energía, por su nombre en inglés (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- **PBE** Perdew-Burke-Ernzerhof
- **5X5** Modelo de grafeno prístino
- **M** Modelo de grafeno prístino
- **RT** Modelo de grafeno prístino
- **MB** Modelo de grafeno con defecto sustitucional (boro)
- **RB** Modelo de grafeno con defecto sustitucional (boro)
- **RN** Modelo de grafeno con defecto sustitucional (nitrógeno)
- **A** Adenina
- **G** Guanina
- **C** Citosina
- **T** Timina
- **U** Uracilo

# Resumen

En este trabajo se reporta un estudio teórico de hidrocarburos aromáticos policíclicos (nanocapas de grafeno) como sensores de moléculas de interés biológico (bases nitrogenadas).

Para modelar las estructuras de grafeno prístino se optó por trabajar con los diferentes tipos de borde (*zigzag* y *armchair*) y con los defectos que este presenta. Además, las nanocapas de grafeno fueron activadas químicamente mediante defectos puntuales extrínsecos (**átomos sustitucionales de boro y nitrógeno**), con el fin de observar cambios en la reactividad de las placas y obtener diferentes resultados en cuanto a la adsorción de moléculas biológicas sobre su superficie.

Para explicar las características estructurales, energéticas y electrónicas de la interacción entre los modelos de grafeno y las bases nitrogenadas se utilizó la teoría de los funcionales de la densidad (*DFT*) utilizando el funcional *PBE*, la base *defTZVP* y un factor de corrección de dispersión *gd3bj*. La adsorción de las nucleobases se caracteriza en profundidad, en términos de distancias de enlace, orbitales moleculares de frontera y sus energías respectivas, mapas de potencial electrostático, energías de adsorción y fuerzas de dispersión de van der Waals.

En los resultados obtenidos se observa que las nucleobases se adsorben sobre las superficies de grafeno, sin embargo, aquellas que fueron activadas químicamente presentan regiones específicas sobre los heteroátomos (boro y nitrógeno) lo que genera una mejor interacción placa-base que en los modelos prístinos.

Las energías de adsorción de las moléculas de interés biológico (adenina, guanina, citocina, timina y uracilo) con las placas de grafeno comprende valores entre (-12.54 y -18.73) kcal/mol. Presentando así, un tipo de adsorción física o fisisorción, en donde la estructura electrónica de las moléculas biológicas no sufre perturbación, es decir, la interacción se da únicamente a partir de fuerzas débiles o de dispersión de van der Waals.

Agradecimientos .....	4
Notación.....	5
Resumen .....	6
1. Introducción.....	9
1.1. Átomo de Carbono.....	9
1.2. Alótopos del carbono .....	9
2. Objetivos.....	13
2.1. Objetivo General.....	13
2.2. Objetivos Particulares.....	13
3. Fundamento teórico .....	14
3.1. Cálculos de la estructura electrónica.....	14
3.2. Teoría de los funcionales de la densidad (DFT) .....	17
3.3. Teoremas de Hohenberg y Kohn .....	18
3.3.1. Primer teorema de Hohenberg y Kohn.....	18
3.3.2. Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn.....	19
3.4. Aproximación de Kohn-Sham .....	20
3.4.1. Aproximación de densidad local (LDA) .....	21
3.4.2. Aproximación de gradiente generalizado (GGA) .....	21
3.5. Funcional PBE.....	22
3.6. Corrección de dispersión GD3BJ.....	23
4. Metodología.....	26
5. Resultados y Discusión.....	34
5.1. Modelos de grafeno prístino. ....	34
5.1.1. Placa 5X5.....	34
5.1.2. Placa M.....	35
5.1.3. Placa RT.....	35
5.1.4. Placa MB .....	37
5.1.5. Placa RB.....	38
5.1.6. Placa RN .....	38
5.2. Distancias de enlace.....	39
5.3. Mapas de potencial electrostático y valores de carga.....	48
5.3.1. Mapas de potencial electrostático.....	48
5.3.2. Valores de carga (Mulliken). ....	48
5.3.3. Placas prístinas (MEP y Mulliken). ....	49



5.3.4.	Placas con defectos puntuales. Sustitución por un átomo de boro. ....	52
5.3.5.	Placas con defectos puntuales. Sustitución por un átomo de nitrógeno. ....	55
5.4.	Orbitales de frontera. Cálculo de energía.....	58
5.4.1.	Orbitales moleculares de frontera para placas prístinas. ....	59
5.4.2.	Orbitales moleculares de frontera para placas con defectos sustitucionales (boro). ....	61
5.4.1.	Orbitales moleculares de frontera para placas con defectos sustitucionales (nitrógeno). 63	
5.5.	Interacción Placa-Base .....	64
5.5.1.	Transferencia de carga.....	64
5.5.2.	Energía de adsorción.....	65
5.6.	Interacciones favorecidas .....	69
5.6.1.	Distancias de enlace.....	69
5.6.2.	Mapas de potencial electrostático de la interacción placa-base.....	70
5.6.3.	Energía de van der Waals.....	74
6.	Conclusiones .....	80
7.	Referencias.....	82

# 1. Introducción

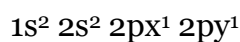
## 1.1. Átomo de Carbono

Los elementos son las unidades fundamentales de construcción de todas las sustancias del universo conocido, estos se componen de partículas diminutas llamadas átomos. Estos son las partículas más pequeñas de un elemento que aún conservan las propiedades químicas del mismo, participando en una infinidad de combinaciones para formar compuestos. [1]

Los átomos están constituidos por tres partículas subatómicas: neutrones, protones y electrones. Los electrones rodean al núcleo central que está dotado de carga positiva, mientras que el núcleo atómico está constituido por dos tipos de partículas: el protón (p) y el neutrón (n).

En átomo de carbono, el cual será un objeto de estudio en el presente trabajo, está constituido por 6 protones y 6 electrones. Para el isótopo más abundante  $^{12}\text{C}$  posee 6 neutrones, sin embargo, existen otros isótopos de este elemento. [2] Su número atómico es de 6, su número de masa es de 12 y su peso atómico es de 12.01 [1].

La configuración electrónica para el átomo de carbono, que posee 6 electrones, es:



## 1.2. Alótropos del carbono

Cuando una sustancia, elemento o compuesto, se puede cristalizar en distintos sistemas según las condiciones se dice que presenta polimorfismo. En el caso de algunos elementos recibe el nombre de alotropía. [3]

Como ejemplo podemos mencionar el caso del carbono. El carbono puro se presenta en varias formas, estas son: diamante, grafito, grafeno, fullerenos y nanotubos. Todos los alótropos tienen propiedades físicas y químicas bien diferenciadas. [4]

## **Diamante**

Cada átomo de carbono con hibridación  $sp^3$  forma un enlace con sus cuatro vecinos. La red de enlaces fuertes C-C se repite a través de todo el cristal y, como resultado, el diamante es la sustancia más dura conocida.

## **Grafito**

Los enlaces  $\sigma$  entre los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  forman anillos hexagonales que, cuando se repiten a través de todo un plan, dan lugar a la formación de láminas. Las débiles interacciones entre las nubes  $\pi$  dan origen a fuerzas de van der Waals que mantienen unidas a las láminas de carbono.

## **Fulerenos**

Similares al grafito, son compuestos de hojas de anillos hexagonales enlazadas, pero conteniendo anillos pentagonales y, algunas veces, heptagonales lo que impide que cada hoja sea plana, formando cápsulas.

## **Nanotubos**

Son cilindros delgados de átomos de carbono que son mecánicamente fuertes y buenos conductores eléctricos. La estructura más simple se denomina nanotubo de pared simple y en ella, los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  forman anillos hexagonales que recuerdan a la estructura de las láminas de carbono que se encuentran en el grafito. Los tubos tienen diámetros entre 1 y 2 nm y longitudes de varios micrómetros si están formados de varios tubos concéntricos y su diámetro varía entre 2-2.5 nm.

## **Grafeno**

El grafeno es una estructura nanométrica, bidimensional, de átomos de carbono fuertemente cohesionados mediante una hibridación  $sp^2$ , con una superficie plana ligeramente ondulada y con configuración atómica hexagonal.

El carbono es pilar fundamental de la vida. Los sistemas compuestos de este elemento muestran un gran número de arreglos diferentes con una amplia variedad de propiedades físicas y químicas. [5] El grafeno es el componente básico de todos los materiales grafiticos (grafito, nanotubos de carbono y fullerenos). Gracias a estas características es que posee propiedades electrónicas, mecánicas y químicas impresionantes como lo son [6]:

- Alta superficie
- Excelente conductividad eléctrica y térmica
- Estabilidad mecánica
- Estabilidad electroquímica.
- Transparencia.

El gran interés en el grafeno ha sido producto de sus propiedades electrónicas. Los elementos que son no metales, como en este caso el carbono, son malos conductores de la electricidad debido a que sus bandas electrónicas están separadas por una brecha energética demasiado grande para que los electrones las crucen [7]. Las propiedades metálicas o aislantes son determinadas por la posición del nivel de Fermi y la estructura de las bandas electrónicas. Sin embargo, tratándose de una forma alotrópica como lo es el grafeno, puede presentar propiedades que corresponden a los metales y semiconductores. En los metales las bandas electrónicas están solapadas por lo que no existe una brecha energética que obstaculice el paso de los electrones. En el caso de los semiconductores, estas bandas están separadas mínimamente lo que permite el cruce de electrones. El grafeno es un material especial ya que presenta una situación intermedia entre éstas dos (metales y semiconductores) al tener un solo punto donde de la banda de conducción se toca con la banda de valencia, justo en el nivel de Fermi.

## CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Gracias a esto es que el grafeno posee estas características, por parte de los metales, fácil paso de electrones y por parte de los semiconductores la posibilidad de generar corrientes de electrones o de huecos.

Además de estas características se puede producir a gran escala mediante la reducción de óxido de grafeno. Gracias a esto, se ha utilizado ampliamente en muchos campos como lo son: nanocompuestos poliméricos, almacenamiento, conversión de energía, supercondensadores, baterías, celdas de combustibles, celdas solares, electrónica sensible, dispositivos ópticos y sensores químicos.

Los métodos para preparar grafeno se clasifican en 5 categorías.

- 1) Exfoliación mecánica de una sola hoja de grafeno a partir de grafito prístino escamoso.
- 2) Crecimiento epitaxial de grafeno sobre sustrato de  $\text{SiO}_2$ .
- 3) Deposición química de vapor (CVD) de capas individuales de grafeno
- 4) Descompresión longitudinal de nanotubos de carbono.
- 5) Reducción de óxido de grafeno y fluoruro de grafeno.

La ruta más común para producir grafeno en grandes cantidades es comienza con la oxidación de grafito a óxido de grafeno (Método de Hummers). [8]

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo General

El objetivo de este proyecto consiste en el estudio fisicoquímico, mediante la teoría de funcionales de la densidad (DFT), de las estructuras de hidrocarburos aromáticos policíclicos propuestos y su interacción con las bases nitrogenadas del ADN, con el fin determinar las diferencias estructurales, electrónicas y energéticas producidas en los modelos y si esto genera un cambio que se pueda identificar externamente.

### 2.2. Objetivos Particulares

Estudiar las siguientes propiedades de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

- Energía de interacción
- Distribución de densidad electrónica.
- Distribución de carga.
- Interacción con adenina, guanina, citosina, timina y uracilo.
- Brecha energética HOMO-LUMO
- Reactividad química de los diferentes hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- Modo de absorción más favorable de las nucleobases en los modelos de grafeno.

## 3. Fundamento teórico

### 3.1. Cálculos de la estructura electrónica.

En la mecánica cuántica el comportamiento de un sistema está descrito por una función de onda  $\psi$ . Dicha función de onda se obtiene mediante la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, que es el fundamento de la mecánica cuántica. [9, 10]

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (3.1)$$

Donde  $\hat{H}$  es el operador de Hamilton, el cual posee términos de energía cinética y potencial. Además de esto está asociado a la energía del sistema.  $i$  es la unidad imaginaria y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida.

Existen sistemas en donde  $\hat{H}$  no depende del tiempo, a estos se les llama estacionarios. Cuando el operador de Hamilton no depende de  $\mathbf{t}$ , la función de onda  $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{t})$  que depende de las coordenadas y del tiempo se puede reescribir como el producto de una función dependiente de las coordenadas y otra dependiente del tiempo.

$$\psi = \phi(\mathbf{q})\chi(t) \quad (3.2)$$

Donde  $\phi(\mathbf{q})$  es la parte de la función de onda que depende de las coordenadas y  $\chi(\mathbf{t})$  la parte que depende del tiempo. Sustituyendo la ecuación (3.2) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (3.1) se obtiene. [10]

CAPITULO 3. FUNDAMENTO TEÓRICO

$$\widehat{H}(\phi(q)\chi(t)) = i\hbar \frac{\partial(\phi(q)\chi(t))}{\partial t} \quad (3.3)$$

Debido a que  $\widehat{H}$  y  $\phi(q)$  no dependen del tiempo, la ecuación se reescribe como:

$$\widehat{H}\phi(q) * \chi(t) = \phi(q)i\hbar \frac{\partial(\chi(t))}{\partial t} \quad (3.4)$$

Después de reordenar se obtiene:

$$\frac{1}{\phi(q)} \widehat{H}\phi(q) = i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial(\chi(t))}{\partial t} \quad (3.5)$$

La igualdad entre los dos términos de la ecuación (3.5) sólo es posible si ambos son iguales a un valor constante (E), por lo tanto, se obtienen dos ecuaciones.

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial(\chi(t))}{\partial t} = E \quad (3.6)$$

Para la ecuación (4.6)  $\chi(t) = C e^{\frac{-iEt}{\hbar}}$

$$\frac{1}{\phi(q)} \widehat{H}\phi(q) = E \quad (3.7)$$

Ya que  $\phi(q)$  es la parte de la función de onda que sólo depende de las coordenadas se puede escribir como  $\psi(q)$  por lo que  $\widehat{H}\phi(q) = \widehat{H}\psi(q)$ , así se obtiene para la ecuación (3.7) que:

$$\widehat{H}\phi(q) = \widehat{H}\psi(q) = E\psi(q) \quad (3.8)$$

La fórmula anterior representa la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que se puede reescribir como:

$$\widehat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3.9)$$



### CAPITULO 3. FUNDAMENTO TEÓRICO

En donde  $\mathbf{r}$  representa las coordenadas de los electrones y  $\mathbf{R}$  las de los núcleos de las partículas del sistema.

Ya que los sistemas de interés químico están compuestos a partir de muchos núcleos y electrones, es necesario obtener el operador Hamiltoniano para sistemas polielectrónicos. Este se representa como [11]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{m_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (3.10)$$

Donde el primer término representa la energía cinética de los N electrones, el segundo representa la interacción coulombica entre los N electrones y los M núcleos, el tercero es la repulsión entre los electrones, el cuarto con el quinto término corresponde a la energía cinética y potencial, respectivamente, entre los núcleos.

Ya que encontrar una solución a la ecuación (3.10) resulta complejo, se recurre a una aproximación conocida como aproximación de Born-Oppenheimer (BOA). Aquí se considera la gran diferencia entre las masas de los núcleos atómicos y la de los electrones, por lo que el movimiento de los núcleos será mucho más lento que el de los electrones. La BOA considera los núcleos fijos en posiciones determinadas haciendo, que las distancias sean constantes. La BOA separa el movimiento nuclear y electrónico. El hamiltoniano resultante o hamiltoniano electrónico es [12, 13]:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.11)$$

$\hat{H}_{elec}$  es el operador que se utiliza para realizar cálculos de la estructura electrónica de los sistemas, definiendo a la ecuación de Schrödinger electrónica.

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec} \quad (3.12)$$

### 3.2. Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)

En los últimos 20 años, la teoría funcional de la densidad (DFT) se ha convertido en una herramienta muy utilizada en la mayoría de las ramas de la química.

Tiene su inicio con la teoría de Thomas-Fermi, en donde se proponía un método aproximado para utilizar la densidad, de un solo electrón en estado fundamental, para hallar la estructura electrónica de los átomos. Sin embargo, esto resultaba poco práctico. En la década de 1950, Slater combinó esta idea con el método orbital de Hartree en el esquema  $X\alpha$ . Posteriormente, en el año de 1964, se dio a conocer el trabajo de Hohenberg y Kohn, los cuales reemplazaron la función de onda de N-electrones y la ecuación de Schrödinger por la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , sentando las bases teóricas de una formulación alternativa de la mecánica cuántica. Un año más tarde Kohn y Sham lograron proponer un método que define ecuaciones autoconsistentes que deben resolverse para un conjunto de orbitales cuya densidad  $\rho(\mathbf{r})$  se define como la del sistema real, logrando así, cálculos accesibles de las propiedades electrónicas [14, 15, 16, 17].

En estas ecuaciones existe una contribución vital a la energía, la energía de correlación de intercambio (XC), esta debe darse en términos de  $\rho(\mathbf{r})$ . Para sistemas muy pequeños, este funcional se puede encontrar exactamente, sin embargo, en cálculos prácticos, la contribución XC se aproxima.

La teoría de los funcionales de la densidad sustituye a la función de onda electrónica por la densidad electrónica. En un sistema electrónico, la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  es número de electrones por unidad de volumen en un estado determinado, esta se puede representar en términos de la función de onda:

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int |\psi(r_1, \sigma_1, \dots, r_N, \sigma_N)|^2 d\sigma_1 \dots dr_N d\sigma_N \quad (3.13)$$

Al ser una densidad de probabilidad sirve para determinar que tan probable es encontrar a uno de los N electrones dentro del volumen, con espín arbitrario, mientras

### CAPITULO 3. FUNDAMENTO TEÓRICO

que los N-1 electrones tienen posiciones aleatorias. Esta función debe cumplir con las siguientes limitaciones:

- 1) Es mayor o igual a cero.

$$\rho(\vec{r}) \geq 0 \quad (3.14)$$

- 2) Cuando la distancia entre los núcleos es muy grande la función tiende a cero.

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (3.15)$$

- 3) Al realizar la integral de la función sobre todo el espacio, el valor obtenido debe ser igual al número de electrones totales del sistema.

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (3.16)$$

## 3.3. Teoremas de Hohenberg y Kohn

### 3.3.1. Primer teorema de Hohenberg y Kohn.

Estable que el estado fundamental de cualquier sistema de muchas partículas que interactúan es un funcional único de la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0$ . Es decir, el potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$  es, exceptuando una constante aditiva, una función única de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . No pueden existir dos potenciales  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , diferentes entre sí, que proporcionen la misma  $\rho(\mathbf{r})$ . Por lo que se establece que la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0$  está relacionada con el potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$  [10, 16]

Ya que  $\rho(\mathbf{r})$  establece el número total de electrones del sistema, así como el potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , entonces  $\rho(\mathbf{r})$  determina el hamiltoniano (a excepción de una constante aditiva) y la función de onda del estado fundamental.

### CAPITULO 3. FUNDAMENTO TEÓRICO

Gracias a esto es que existe una relación directa entre la función de onda y la densidad a través del potencial externo.

Debido a esto la energía se puede escribir como:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \quad (3.17)$$

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (3.18)$$

Definiendo  $T[\rho] + V_{ee}[\rho] = HK$

$$E_v[\rho] = HK[\rho] + \int \rho(r)v(r)d(r) \quad (3.19)$$

Donde HK es el funcional de Hohenberg y Kohn, valido para cualquier número de partículas y potencial externo.

#### 3.3.2. Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn.

El segundo teorema define una propiedad importante del funcional, establece que la densidad electrónica que minimiza la energía es la densidad electrónica verdadera correspondiente a la ecuación de Schrödinger. Si se conoce la verdadera forma funcional, entonces se puede minimizar la energía variando la  $\rho(\mathbf{r})$  del estado fundamental. Una vez que se conoce  $\rho(\mathbf{r})$ , se pueden calcular todas las propiedades.

El teorema asegura que:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (3.20)$$

Donde  $E_0$  es la energía del estado fundamental y  $E_v[\tilde{\rho}]$  es el funcional de energía  $E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] = F_{HK} + \int \rho(r)v(r)dr$

De acuerdo con el primer teorema la densidad electrónica  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  es quien determina el potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , el hamiltoniano  $\hat{H}_{elec}$  y la función de onda  $\tilde{\psi}$ . Por lo tanto, se tiene que:

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H}_{elec} | \tilde{\psi} \rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_0 = E[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{H}_{elec} | \psi_0 \rangle \quad (3.21)$$

Gracias a esto se demuestra que cualquier densidad electrónica  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  no puede tener una energía de estado fundamental menor que la verdadera proveniente de la densidad electrónica verdadera del estado fundamental.

### 3.4. Aproximación de Kohn-Sham

El funcional descrito por el teorema de Hohenberg-Kohn se puede escribir en términos de la función de onda de un solo electrón  $E[\psi_i[\rho(r)]]$ .

$$E[\psi_i[\rho(r)]] = E[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.22)$$

El funcional puede simplificarse escribiéndose como la suma de  $E[\rho(r)]$  y el resto de las contribuciones  $E_{XC}$ , donde  $E[\rho(r)]$  es igual a:

$$E[\rho(r)] = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} + \int \int \frac{\rho(r) \rho(\hat{r})}{|r - \hat{r}|} d^3r d^3\hat{r} + E_{ion} \quad (3.23)$$

Los términos corresponden a las energías cinéticas de los electrones, las interacciones de Coulomb entre pares de electrones y las interacciones de Coulomb entre pares de núcleos.

El término  $E_{XC}[\rho(r)]$  de la ecuación 3.22, es el funcional de correlación e incluye todos los efectos químicos cuánticos que no están incluidos en la ecuación 3.23.

Ninguno de estos tratamientos logra minimizar la energía funcional total. Esto fue resuelto por Kohn y Sham en 1965, los cuales demostraron que para encontrar la densidad electrónica correcta se puede expresar de una manera que implique resolver un conjunto de ecuaciones, en el que cada ecuación involucra una función de onda de un solo electrón.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (3.24)$$

En las ecuaciones de Kohn-Sham se expresa la suma de tres términos que corresponden a potenciales. El potencial  $V(r)$  define la interacción entre un electrón y la correlación de núcleos atómicos. El potencial  $V_H(r)$  es el potencial de Hartree y se expresa como:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(\hat{r})}{|r - \hat{r}|} d^3\hat{r} \quad (3.25)$$

### CAPITULO 3. FUNDAMENTO TEÓRICO

El potencial de Hartree describe la repulsión de los electrones, así como la densidad electrónica total, definida por todos los electrones del sistema.

El potencial  $v_{xc}(r)$  es de correlación de intercambio y en él se contienen todas las interacciones que no se consideran en los demás potenciales, incluidos los efectos de la mecánica cuántica. La verdadera forma de este funcional no se conoce. Debido a esto se han propuesto diversas aproximaciones, como lo son:

#### 3.4.1. Aproximación de densidad local (LDA)

Esta aproximación utiliza la densidad local en cada punto del espacio para definir los funcionales XC aproximados, como se muestra en la ecuación 3.26.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^u[\rho(r)] dr \quad (3.26)$$

En donde  $\varepsilon_{xc}^u$  corresponde a la energía de correlación de intercambio por partícula de un gas de electrones con densidad uniforme. LDA tiene dificultades para estimar energías cohesivas y constantes de red, así como con interacciones débiles (van der Waals).

#### 3.4.2. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

La GGA utiliza el gradiente local de la densidad electrónica, en combinación con la densidad local. La energía de correlación e intercambio  $E_{xc}^{GGA}[\rho]$  para esta aproximación esta dado por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho(r), \nabla(\rho(r))) dr \quad (3.27)$$

Este tipo de funcionales, a diferencia de los LDA, funcionan mejor para sistemas con interacciones débiles. Existe una gran familia de funcionales, su uso depende del sistema que se desee analizar.

### 3.5. Funcional PBE

El funcional PBE pertenece a la serie de funcionales de aproximación de gradiente generalizado (GGA). Gracias a la precisión en la predicción de propiedades como las distancias de enlace, afinidad electrónica, energías de ionización e interacciones débiles será de gran utilidad para tratar los sistemas de grafeno propuestos en este trabajo [18, 19, 20]

El funcional se expresa como:

$$E_{XC}^{PBE}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}^{PBE}(r_s(s), s(r), \zeta(r)) dr \quad (3.28)$$

$$r_s = \left( \frac{4\pi\rho(r)}{3} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.29)$$

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2\kappa_F\rho(r)} \quad (3.30)$$

$$\kappa_F = (3\pi^2\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad (3.31)$$

$$\zeta(r) = \frac{\rho \uparrow (r) - \rho \downarrow (r)}{\rho(r)} \quad (3.32)$$

$$\rho(r) = \rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r) \quad (3.33)$$

Donde  $\rho \uparrow (r)$  y  $\rho \downarrow (r)$  son las densidades numéricas de espín, hacia arriba y hacia abajo respectivamente,  $\zeta(r)$  es la polarización de espín relativa,  $\mathbf{s}(r)$  es el gradiente de densidad reducida adimensional y  $r_s(r)$  que es el radio de Wigner-Seitz.

### 3.6. Corrección de dispersión GD3BJ

Las interacciones entre los iones, dipolos y dipolos inducidos son las causantes de propiedades importantes de las moléculas, estas se conocen como fuerzas débiles o de dispersión y son de suma relevancia para el estudio de los sistemas propuestos en este trabajo. Las correcciones por dispersión proporcionan una herramienta importante para el análisis de sistemas que poseen interacciones no covalentes. [21, 22, 23, 24]

La energía total para un sistema, agregando el término de dispersión propuesto por Stefan Grimme (D3), con la función de amortiguamiento de Becke-Johnson (BJ) se representa como:

$$E_{TOTAL} = E_{PES} - E_{Dips} \quad (3.34)$$

El término  $E_{Dips}$  es la corrección de dispersión como la suma de las energías de dos y tres cuerpos.

$$E_{Dips} = E_{(2)} + E_{(3)} \quad (3.35)$$

El término para dos cuerpos viene dado por:

$$E_{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (3.36)$$

Donde la primera suma corresponde a todos los pares de átomos AB en el sistema,  $s_n$  es un factor de escalamiento,  $r_{AB}$  es la distancia internuclear,  $C_n^{AB}$  denota el coeficiente de dispersión n-esimo promedio del par Ab y  $f_{d,n}(r_{AB})$  representa una función de amortiguamiento. Estas funciones determinan el rango de la corrección por dispersión.

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6 \left( \frac{r_{AB}}{(s_{r,n} R_0^{AB})} \right)^{-\alpha_n}} \quad (3.37)$$

En donde  $R_0^{AB}$  es el radio de corte entre los átomos AB,  $\alpha_n$  es el factor de empinación,  $\alpha_6 = 14$

$$\alpha_{n+2} = \alpha_n + 2 \quad (3.38)$$



### CAPITULO 3. FUNDAMENTO TEÓRICO

Mediante la siguiente fórmula se computan los coeficientes de dispersión en DFT dependiente del tiempo:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega \quad (3.39)$$

$\alpha$  es la polarizabilidad promedio en la frecuencia imaginaria  $\omega$ . Los coeficientes de mayor orden se calculan como:

$$C_8^{AB} = 3C_6^{AB} \sqrt{Q^A Q^B} \quad (3.40)$$

$$Q^A = s_{42} \sqrt{Z^A} \frac{(r^4)^A}{(r^2)^A} \quad (3.41)$$

$(r^2)$  y  $(r^4)$  son valores de tipo multipolar.

El término de tres cuerpos  $E_{(3)}$  se expresa como:

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC} (3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{AC})^3} \quad (3.42)$$

$\theta_a, \theta_b$  y  $\theta_c$  son los ángulos internos del triángulo formado por  $r_{AB}, r_{BC}$  y  $r_{AC}$ .

La constante que define el dipolo triple está dada por:

CAPITULO 3. FUNDAMENTO TEÓRICO

$$C_9^{ABC} \approx -\sqrt{C_6^{AB} C_6^{BC} C_6^{AC}} \quad (4.43)$$

La fórmula final para la contribución de energía  $E_{(3)}$  es:

$$E_{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC} E^{ABC}) \quad (3.44)$$

## 4. Metodología

Para obtener estructuras de hidrocarburos aromáticos policíclicos que representaran la estructura del grafeno, se seleccionó un método computacional que permitiera describir con el menor porcentaje de error las características estructurales (distancias de enlace) y energéticas (frecuencias vibracionales) de estos sistemas.

Para lo anterior se utilizó como referencia la molécula de benceno al ser el primer modelo de compuesto aromático, caracterizado por la presencia de 6 electrones "*p*". El grafeno es una molécula con una gran cantidad de anillos aromáticos de benceno fusionados y con el grosor de un sólo átomo de carbono. [3]

Se realizaron cálculos de optimización de estructura para la molécula de benceno mediante la teoría de funcionales de la densidad (DFT), a través de la combinación de 5 funcionales y 9 bases computacionales.

Se obtuvieron 45 combinaciones, donde cada una corresponde a un método computacional a comparar mediante la determinación de sus distancias de enlace carbono-carbono (C-C) y carbono-hidrógeno (C-H). La comparación de los datos obtenidos con los datos experimentales de la molécula de benceno se muestra en la Tabla 4.1 junto con el error porcentual asociado a cada valor de distancia de enlace.

## CAPITULO 4. METODOLOGÍA

Método	Distancia C-C (Å)	Error % (C-C)	Distancia C-H (Å)	Error % (C-H)
B1LYP//6-31G	1.400	0.25	1.086	0.16
B1LYP//6-311G	1.398	0.09	1.082	0.17
B1LYP//DEF2-TZVP	1.391	0.43	1.083	0.10
B1LYP//6-31G(d,p)	1.396	0.06	1.086	0.19
B1LYP//6-311G(2d,2p)	1.391	0.41	1.082	0.20
B1LYP//6-31++G(d,p)	1.398	0.09	1.086	0.20
B1LYP//6-311++G(d,p)	1.394	0.19	1.084	0.03
B1LYP//6-31++(2d,2p)	1.396	0.07	1.084	0.02
B1LYP//6-311++(2d,2p)	1.392	0.36	1.082	0.22
PBE//6-31G	1.407	0.72	1.094	0.93
PBE//6-311G	1.405	0.54	1.091	0.63
PBE//DEF2-TZVP	1.397	0.03	1.092	0.73
PBE//6-31G(d,p)	1.403	0.41	1.094	0.95
PBE//6-311G(2d,2p)	1.398	0.04	1.091	0.65
PBE//6-31++G(d,p)	1.404	0.53	1.095	0.98
PBE//6-311++G(d,p)	1.401	0.28	1.093	0.84
PBE//6-31++(2d,2p)	1.403	0.42	1.093	0.86
PBE//6-311++(2d,2p)	1.398	0.10	1.091	0.63
PBE0//6-31G	1.397	0.03	1.085	0.14
PBE0//6-311G	1.394	0.21	1.082	0.17
PBE0//DEF2-TZVP	1.388	0.65	1.084	0.02
PBE0//6-31G(d,p)	1.393	0.30	1.086	0.21
PBE0//6-311G(2d,2p)	1.388	0.65	1.083	0.07
PBE0//6-31++G(d,p)	1.394	0.22	1.086	0.18
PBE0//6-311++G(d,p)	1.391	0.43	1.085	0.12
PBE0//6-31++(2d,2p)	1.392	0.33	1.085	0.10
PBE0//6-311++(2d,2p)	1.389	0.60	1.083	0.08
HSE06//6-31G	1.397	0.03	1.085	0.12
HSE06//6-311G	1.394	0.21	1.082	0.19
HSE06//DEF2-TZVP	1.388	0.65	1.084	0.01
HSE06//6-31G(d,p)	1.393	0.31	1.086	0.20
HSE06//6-311G(2d,2p)	1.388	0.65	1.083	0.10
HSE06//6-31++G(d,p)	1.394	0.22	1.086	0.17
HSE06//6-311++G(d,p)	1.391	0.42	1.085	0.10
HSE06//6-31++(2d,2p)	1.392	0.33	1.085	0.07
HSE06//6-311++(2d,2p)	1.389	0.60	1.083	0.12
M06//6-31G	1.396	0.07	1.084	0.04
M06//6-311G	1.394	0.19	1.080	0.33
M06//DEF2-TZVP	1.389	0.60	1.082	0.14
M06//6-31G(d,p)	1.393	0.30	1.085	0.13
M06//6-311G(2d,2p)	1.394	0.21	1.085	0.11
M06//6-31++G(d,p)	1.392	0.38	1.084	0.03
M06//6-311++G(d,p)	1.392	0.36	1.083	0.08
M06//6-31++(2d,2p)	1.392	0.36	1.083	0.08
M06//6-311++(2d,2p)	1.389	0.56	1.081	0.26
Experimental [25]	1.397	--	1.084	--

Tabla 4.1. Valores de distancias de enlace (C-C) y (C-H) y error porcentual asociado para cada método computacional.

## CAPITULO 4. METODOLOGÍA

El error porcentual para las distancias de enlace presentado en la Tabla 4.1 se obtuvo a partir de la siguiente ecuación.

$$\%Error = \frac{Distancia\ Enlace\ Experimental - Distancia\ Enlace\ Teórica}{Distancia\ Enlace\ Experimental} \quad (4.1)$$

Donde la distancia de enlace experimental corresponde a la reportada y la distancia de enlace teórica es la obtenida por cada método computacional.

Los valores de las distancias de enlace C-C y C-H en la Tabla 4.1 difieren del valor experimental reportado por valores menores al 1% de error. Los resultados obtenidos de distancia de enlace se representaron mediante una gráfica para ser comparados con lo reportado experimentalmente.

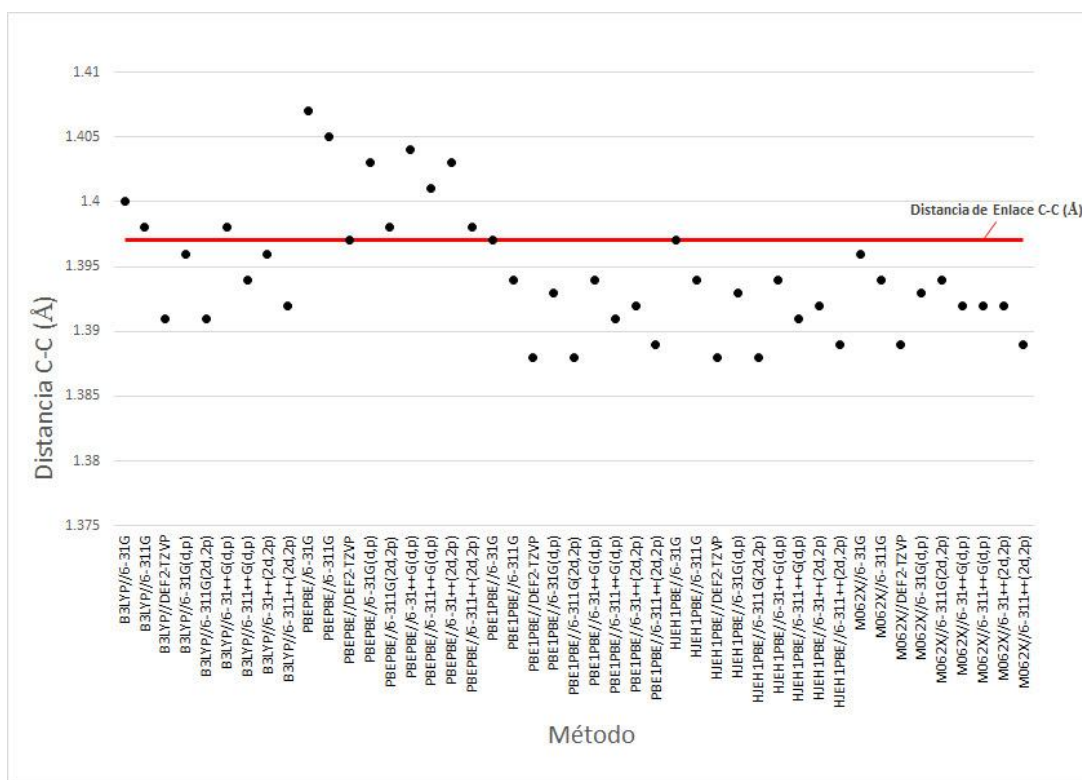


Figura 4.1. Comparación de las distancias de enlace C-C con la reportada experimentalmente para cada método computacional.

## CAPITULO 4. METODOLOGÍA

Como se muestra en la Figura 4.1, la distancia de enlace C-C reportada experimentalmente es representada por una línea horizontal roja, los puntos alrededor de la línea corresponden al valor de las distancias de enlace calculadas para cada método. Entre más alejado de la línea roja se encuentre el punto, ya sea por arriba o por abajo, el valor de la distancia de enlace presentará un mayor error porcentual.

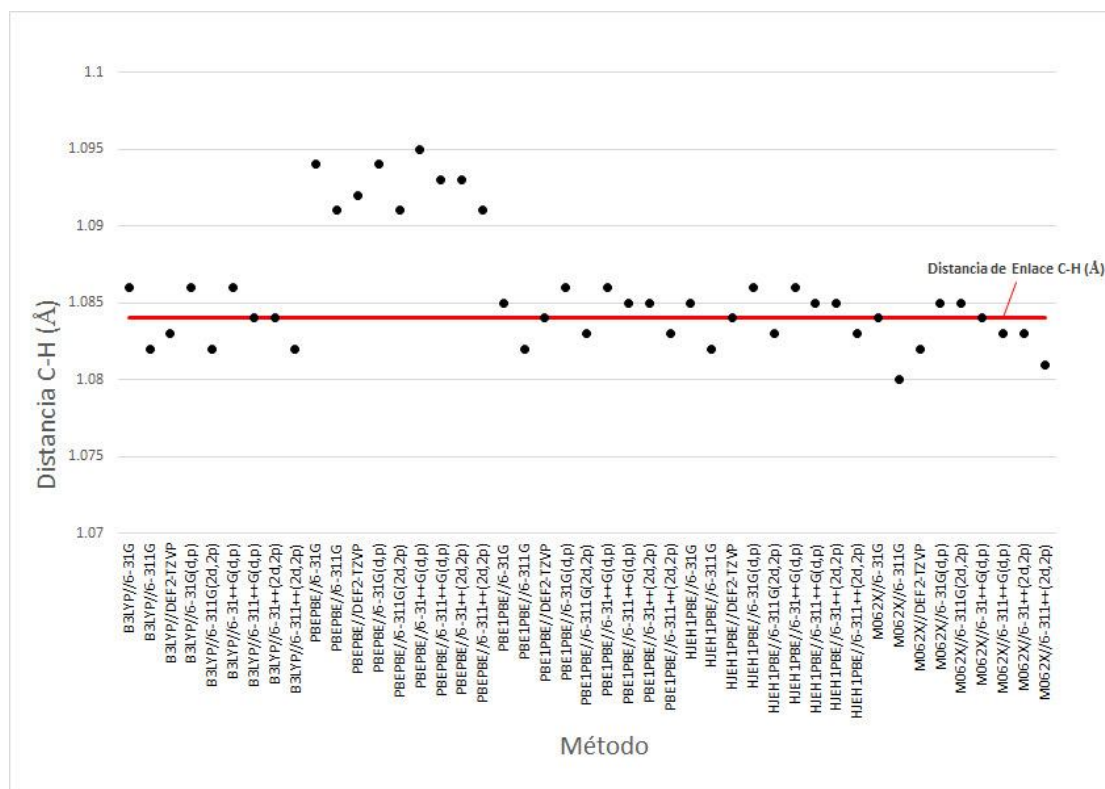


Figura 4.2. Comparación de las distancias de enlace C-H con la reportada experimentalmente para cada método computacional.

La Figura 4.2 representa las distancias de enlace C-H con respecto a la reportada experimentalmente. De igual forma que en la Figura 4.1, la distancia de enlace experimental se representa mediante una línea roja, aquellos valores que se alejen de ella son los que presentarán un mayor error porcentual. Los puntos que se posicionan sobre la línea roja; aquellos que describen mejor las distancias de enlace C-C y C-H de la molécula de benceno. A partir de esto se seleccionaron 10 métodos computacionales que presentaran el menor error porcentual como se muestra en la Tabla 4.2.

## CAPITULO 4. METODOLOGÍA

<b>PBE0//6-31G</b>	<b>HSE06//6-31G</b>	<b>PBE//DEF2-TZVP</b>	<b>PBE//6-311G(2d,2p)</b>	<b>B1LYP/6-31G(d,p)</b>
<b>M06//6-31G</b>	<b>B1LYP//6-31++(2p,2d)</b>	<b>B1LYP//6-311-G</b>	<b>B1LYP//6-31++G(d,p)</b>	<b>PBE//6-311++(2d,2p)</b>

Tabla 4.2. Métodos computacionales seleccionados para la obtención y comparación de frecuencias vibracionales.

Se realizó la determinación de las frecuencias vibracionales de cada método seleccionado para su comparación con las frecuencias vibracionales reportadas experimentalmente para la molécula de benceno.

El valor de las frecuencias vibracionales y la simetría asociada a cada una de ellas se obtuvieron a partir del espectro de infrarrojo del cálculo de frecuencias. Se relacionó cada pico del espectro infrarrojo obtenido con el reportado experimentalmente y se relacionó con las frecuencias vibracionales calculadas. [25]

Los datos obtenidos para las frecuencias vibracionales, la simetría asociada a cada valor, los valores de error porcentual y el error promedio porcentual de cada método, se representan en la Tabla 4.3.

CAPITULO 4. METODOLOGÍA

Método	Simetría	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	% Error	%Error Promedio
PBE0//6-31G	E <sub>1u</sub>	3241.42	5.78	5.07
	E <sub>1u</sub>	1548.47	4.35	
	E <sub>1u</sub>	1089.26	4.91	
	A <sub>2u</sub>	709.34	5.25	
HSE06//6-31G	E <sub>1u</sub>	3240.82	5.76	5.08
	E <sub>1u</sub>	1548.54	4.35	
	E <sub>1u</sub>	1088.83	4.87	
	A <sub>2u</sub>	710.07	5.36	
PBE//DEF2-TZVP	E <sub>1u</sub>	3091.81	0.90	1.00
	E <sub>1u</sub>	1467.92	1.08	
	E <sub>1u</sub>	1035.81	0.24	
	A <sub>2u</sub>	661.82	1.80	
PBE//6-311G(2d,2p)	E <sub>1u</sub>	3113.45	1.60	1.20
	E <sub>1u</sub>	1471.06	0.87	
	E <sub>1u</sub>	1035.01	0.31	
	A <sub>2u</sub>	660.53	1.99	
B1LYP//6-31G(d,p)	E <sub>1u</sub>	3175.33	3.62	2.97
	E <sub>1u</sub>	1524.10	2.70	
	E <sub>1u</sub>	1066.12	2.68	
	A <sub>2u</sub>	693.37	2.88	
M06//6-31G	E <sub>1u</sub>	3243.46	5.84	5.15
	E <sub>1u</sub>	1552.98	4.65	
	E <sub>1u</sub>	1091.21	5.10	
	A <sub>2u</sub>	707.74	5.01	
B1LYP//6-31++(2p,2d)	E <sub>1u</sub>	3187.28	4.01	2.17
	E <sub>1u</sub>	1517.98	2.29	
	E <sub>1u</sub>	1030.56	0.74	
	A <sub>2u</sub>	684.98	1.63	
B1LYP//6-311-G	E <sub>1u</sub>	3184.36	3.92	3.47
	E <sub>1u</sub>	1529.98	3.10	
	E <sub>1u</sub>	1064.43	2.52	
	A <sub>2u</sub>	703.27	4.35	
B1LYP//6-31++G(d,p)	E <sub>1u</sub>	3199.94	4.42	2.62
	E <sub>1u</sub>	1514.90	2.08	
	E <sub>1u</sub>	1061.03	2.19	
	A <sub>2u</sub>	686.05	1.79	
PBE//6-311++(2d,2p)	E <sub>1u</sub>	3090.59	0.86	1.18
	E <sub>1u</sub>	1467.99	1.08	
	E <sub>1u</sub>	1033.45	0.46	
	A <sub>2u</sub>	658.4	2.31	
Experimental [25]	E <sub>1u</sub>	3064.37	--	--
	E <sub>1u</sub>	1483.99	--	
	E <sub>1u</sub>	1038.27	--	
	A <sub>2u</sub>	673.97	--	

Tabla 4.3. Frecuencias vibracionales, simetría, error porcentual para cada frecuencia y error promedio porcentual para cada método.



#### CAPITULO 4. METODOLOGÍA

El error porcentual para las frecuencias vibracionales se obtuvo mediante la siguiente fórmula.

$$\%Error = \frac{Frecuencia\ Vibracional\ Experimental - Frecuencia\ Vibracional\ Teórica}{Frecuencia\ Vibracional\ Experimental} \times 100 \quad (4.2)$$

Donde la frecuencia vibracional experimental corresponde a la reportada y la frecuencia vibracional teórica es la obtenida por cada método computacional.

El valor de error promedio se calculó utilizando el promedio del error porcentual, sumando cada uno de los errores porcentuales obtenidos y dividiendo entre la cantidad de datos, como se muestra a continuación.

$$\%Error\ Promedio = \frac{\sum Error\ porcentual}{n} \quad (4.3)$$

Como se observa en la tabla 4.3, existen tres métodos los cuales presentan un error promedio cercano al 1%, a estos métodos se les agregaron correcciones por dispersión D3(BJ) para representar correctamente las interacciones débiles  $\pi$  que el sistema aromático muestra. Se realizó el mismo procedimiento que en la Tabla 4.3 para obtener los errores promedio. [26]

## CAPITULO 4. METODOLOGÍA

Método	Simetría	Frecuencias (cm-1)	% Error	%Error promedio
<i>PBE//DEF2-TZVP//gd3bj</i>	E <sub>1u</sub>	3093.28	0.94	1.03
	E <sub>1u</sub>	1468.57	1.04	
	E <sub>1u</sub>	1036.50	0.17	
	A <sub>2u</sub>	660.59	1.99	
<i>PBE//6-311G(2d,2p)//gd3bj</i>	E <sub>1u</sub>	3114.96	1.65	1.23
	E <sub>1u</sub>	1471.70	0.83	
	E <sub>1u</sub>	1035.70	0.25	
	A <sub>2u</sub>	659.29	2.18	
<i>PBE//6-311++(2d,2p)//gd3bj</i>	E <sub>1u</sub>	3092.06	0.90	1.21
	E <sub>1u</sub>	1468.62	1.04	
	E <sub>1u</sub>	1034.14	0.40	
	A <sub>2u</sub>	657.16	2.49	

Tabla 4.4. Métodos computacionales seleccionados con el menor error con correcciones por dispersión "gd3bj"

Como se muestra en la Tabla 4.4 el método que describe con un menor error a los sistemas aromáticos policíclicos propuestos como modelos de grafeno es PBE//DEF2-TZVP con las correcciones por dispersión D3(BJ).

## 5. Resultados y Discusión

Se propusieron modelos de hidrocarburos aromáticos policíclicos para representar la estructura del grafeno. En cada arreglo se reprodujeron los tipos de borde más comunes: zigzag y silla (*armchair*). El grafeno está delimitado por estos bordes, sin embargo, estos pueden presentar defectos debido a la eliminación de átomos de carbono. Al ocurrir esto se produce una reconstrucción que da como resultado diferentes combinaciones de enlaces y una gran variedad de defectos, algunos de ellos se muestran en las estructuras siguientes.

### 5.1. Modelos de grafeno prístino.

#### 5.1.1. Placa 5X5

Se modeló la estructura del grafeno posicionando átomos de carbono para formar estructuras de anillos aromáticos de seis miembros unidas entre sí, de tal forma que la cantidad de anillos fuera de cinco en cada lado de la placa. Los átomos de carbono del borde se unieron formando una línea quebrada con ángulos alternativos representando el borde de *zigzag*. La placa se compone de 92 átomos, donde 22 son de hidrógeno, el resto de carbono y 442 electrones.

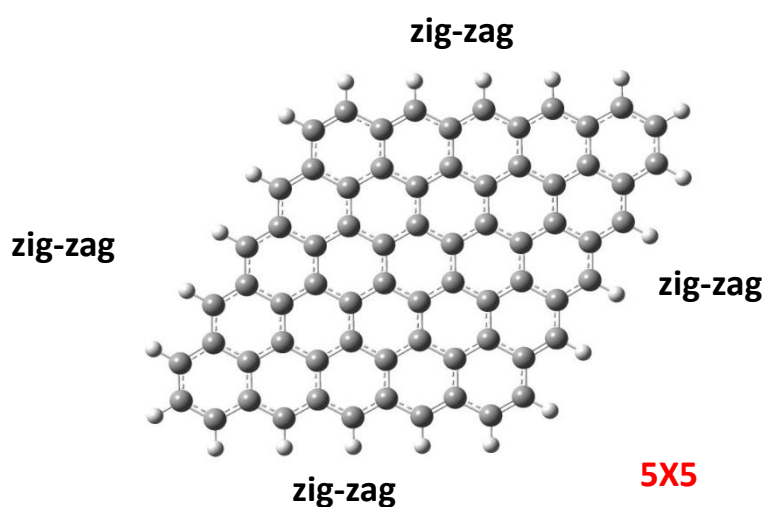
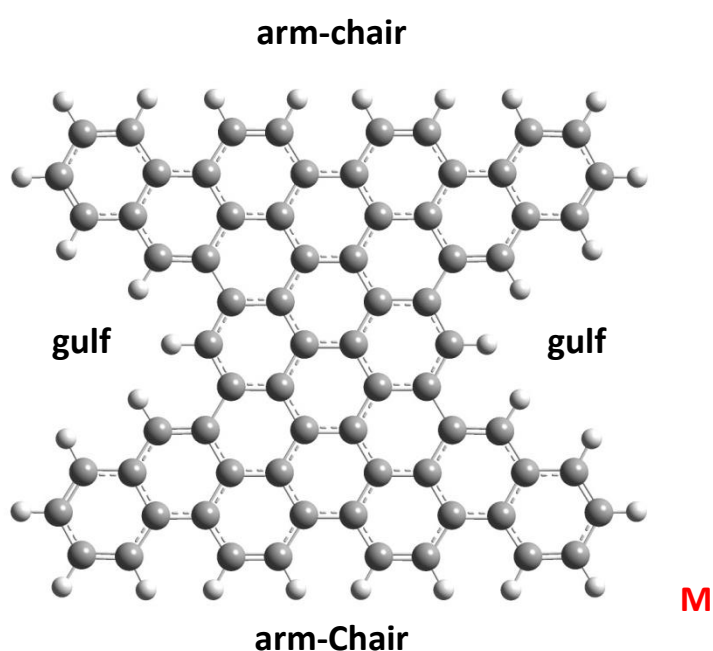


Figura 5.1. Modelo de grafeno (5X5). La estructura presenta el tipo de borde zigzag

### 5.1.2. Placa M

Para esta estructura se representó el tipo de borde silla (*armchair*) junto con un defecto conocido como "golfo" (*gulf*) que se presenta cuando ha ocurrido una eliminación de ocho átomos de carbono produciendo una reconstrucción en la que se pierde la estructura de 5 anillos aromáticos generando un hueco como el que se muestra en la *Figura 5.2*. La placa está compuesta por 102 átomos donde 30 son de hidrógeno, el resto de carbono y 462 electrones.



*Figura 5.2. Modelo de grafeno (M). La estructura modela el tipo de borde silla (armchair) así como el defecto golfo (gulf).*

### 5.1.3. Placa RT

La estructura de la placa RT resulta de la combinación de los bordes de zigzag y silla (*armchair*). Aunado a esto se realizó un defecto en la estructura conocido como mordida (bite) que se presenta cuando ocurre una eliminación de átomos en los bordes. La placa está compuesta por 106 átomos, donde 28 son de hidrógeno, el resto de carbono y 496 electrones.

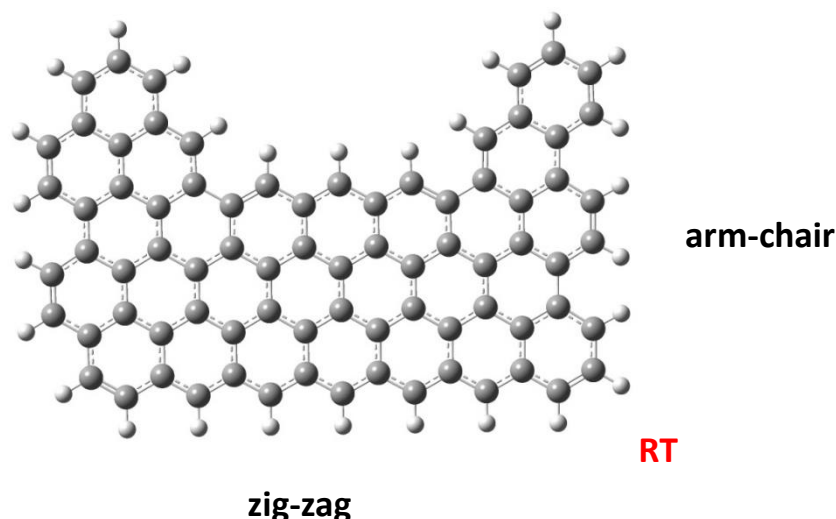


Figura 5.3. Modelo de grafeno RT, combina los tipos de borde zigzag y silla además de presentar el defecto "mordida" (bite).

Así como existen defectos en los bordes de la estructura de grafeno; también hay una gran variedad de estos en su superficie, algunos ejemplos son:

**Stone-Wales (SW):** Se da cuando se añade o se retira un átomo de la red cristalina formando anillos no hexagonales.

**Vacantes individuales:** Se produce cuando falta un átomo de carbono en la estructura lo que genera una zona que sufre una distorsión de Jahn-Teller formando un anillo de cinco miembros junto a uno de nueve.

**Varias vacantes:** Se produce cuando existen dos vacancias generando un reacomodo en la estructura.

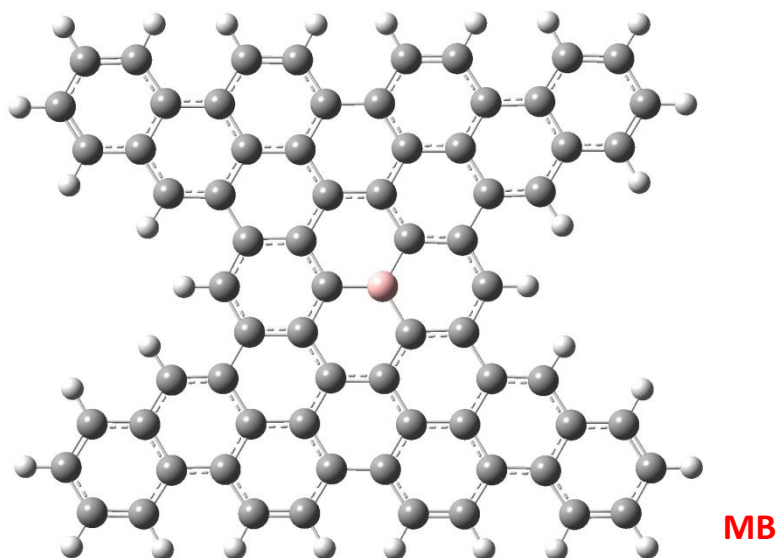
Un tipo de defecto que es importante en la presentación de este trabajo es el "sustitucional". Los átomos como el boro y nitrógeno son capaces de formar tres enlaces químicos, lo que les permite reemplazar al carbono en el grafeno. La sustitución de estos cambia por completo las propiedades del grafeno prístino. [27]

Las estructuras de grafeno prístino se desarrollaron con el fin de obtener una forma de comparación con estructuras análogas en las cuales se realizó la

sustitución de un átomo de carbono por uno de boro o nitrógeno (defectos sustitucionales). En cada caso el átomo que se sustituyó, ocupaba una posición en el centro de la placa. Los modelos resultantes de la sustitución se muestran a continuación.

#### 5.1.4. Placa MB

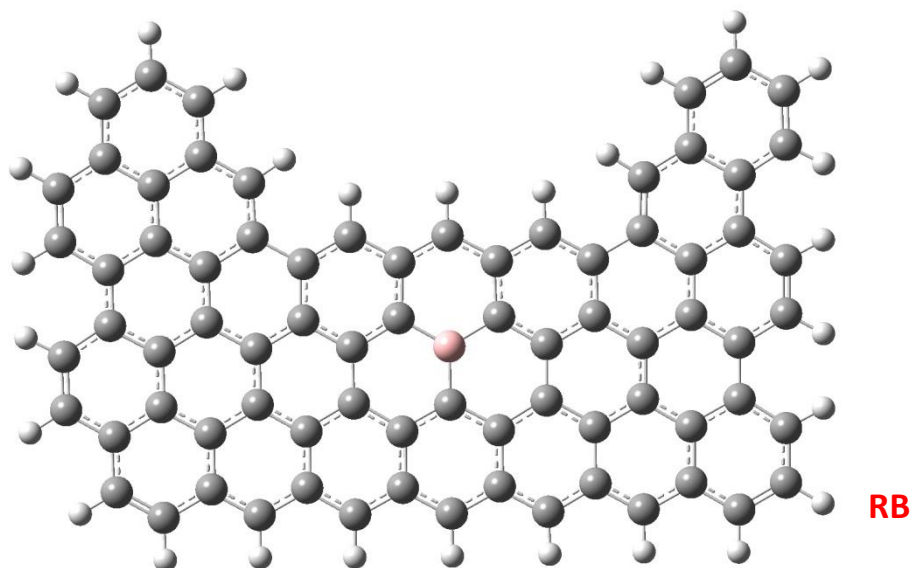
La placa MB es análoga a la placa M, con la diferencia de que posee un defecto sustitucional. Se realizó el intercambio de un átomo de carbono por uno de boro, en la parte central. La placa está constituida por 102 átomos, donde 30 son de hidrógeno, 1 de boro, el resto de carbono. Posee 461 electrones y una multiplicidad de doblete en su estado base.



*Figura 5.4. Modelo de grafeno dopado MB. A la estructura M se le realizó un defecto sustitucional reemplazando un átomo de carbono por uno de boro.*

### 5.1.5. Placa RB

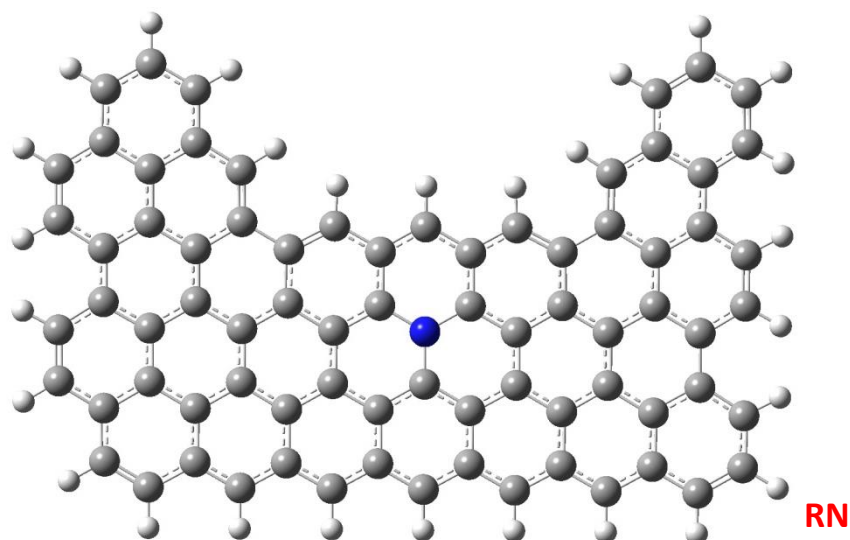
La placa RB es análoga a la placa RT. Posee un defecto sustitucional, ya que se realizó el intercambio de un átomo de carbono por uno de boro. La placa está constituida por 106 átomos donde 28 son de hidrógeno, 1 de boro, el resto de carbono. Posee 495 electrones y una multiplicidad de doblete en su estado base.



*Figura 5.5. Modelo de grafeno dopado RB. A la estructura RT se le realizó un defecto sustitucional reemplazando un átomo de carbono por uno de boro.*

### 5.1.6. Placa RN

La placa RN es análoga a la placa RT, de igual forma que el resto de las placas dopadas, se realizó un defecto sustitucional, fue de nitrógeno. La placa está constituida por 106 átomos, donde 28 son de hidrógeno, 1 de nitrógeno, el resto de carbono. Posee 497 electrones y una multiplicidad de doblete en su estado base.



*Figura 5.6. Modelo de grafeno dopado RN. A la estructura RT se le realizó un defecto sustitucional reemplazando un átomo de carbono por uno de nitrógeno.*

Las estructuras con defectos sustitucionales presentan la misma distribución en el acomodo de los átomos que los modelos prístinos, con la diferencia de presentar una desigualdad en la cantidad de electrones del sistema, los sistemas con boro carecen de un electrón y con nitrógeno poseen un electrón de más. De las estructuras propuestas se determinaron: distancias de enlace, mapas de potencial electrostático, distribución de carga y orbitales moleculares.

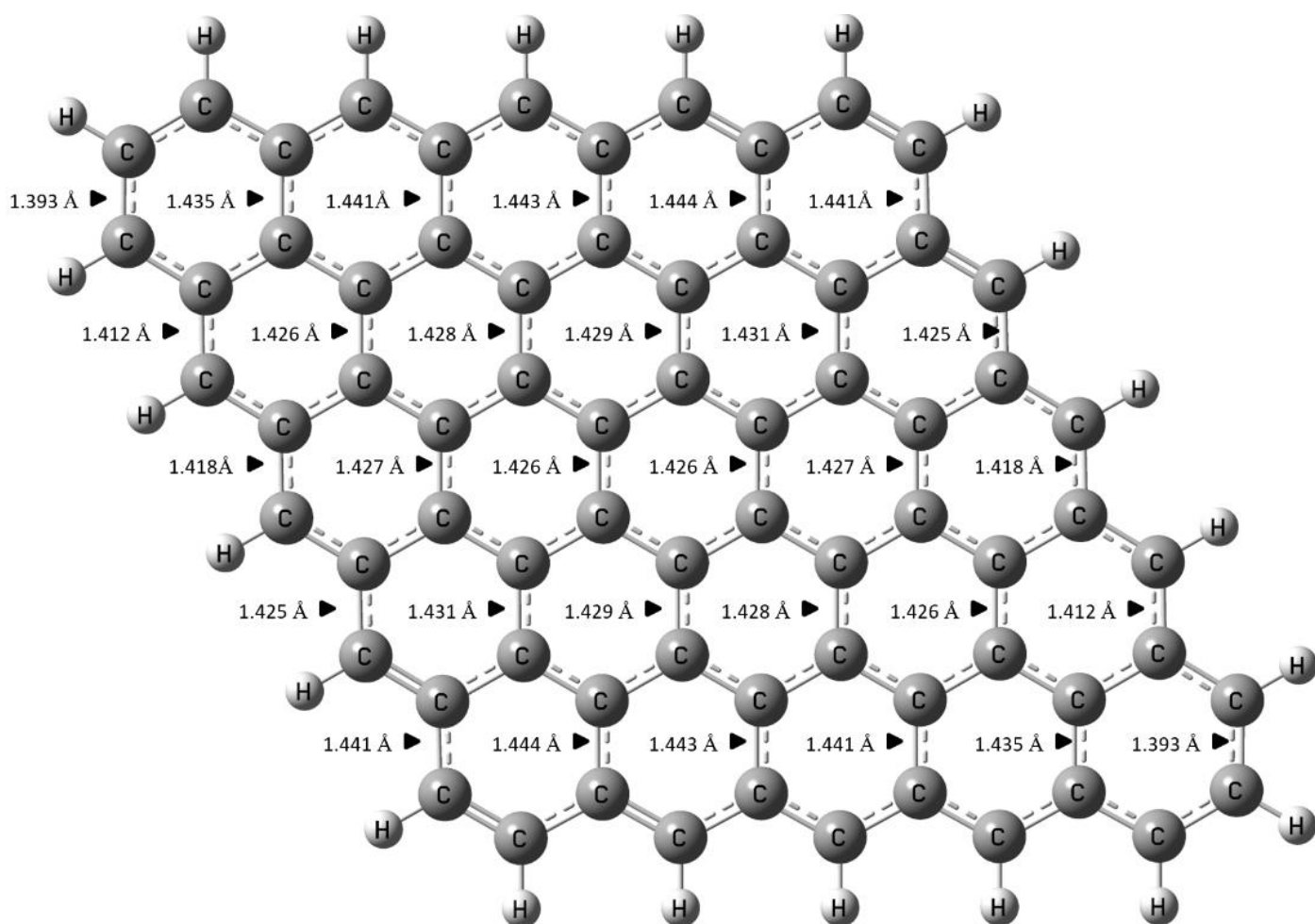
## 5.2. Distancias de enlace.

Recordemos que el grafeno es una red bidimensional de átomos de carbono dispuestos en una estructura de panal de abeja, los enlaces mediante los cuales se unen sus átomos provienen de una hibridación  $sp^2$ . Este tipo de hibridación da como resultado la formación de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$ . La longitud del enlace C-C en el grafeno prístino es de 1.420 Å. [28]

La disposición de las placas prístinas propuestas permite describir las distancias de enlace del sistema utilizando valores representativos. La longitud de los enlaces está relacionada inversamente con el orden de enlace, cuanto mayor sea



el orden, la distancia entre los núcleos atómicos será menor. Los valores que representan las distancias de enlace de los sistemas prístinos están incluidos en un intervalo de (1.361Å - 1.441Å). Este intervalo comprende valores del orden de enlace 2, así como a la distancia de enlace C-C en el grafeno prístino, lo que indica que los átomos de carbono están enlazados a través de dobles enlaces correspondiente a una hibridación  $sp^2$ .



*Figura 5.7. Descripción de las distancias de enlace para la placa 5X5.*

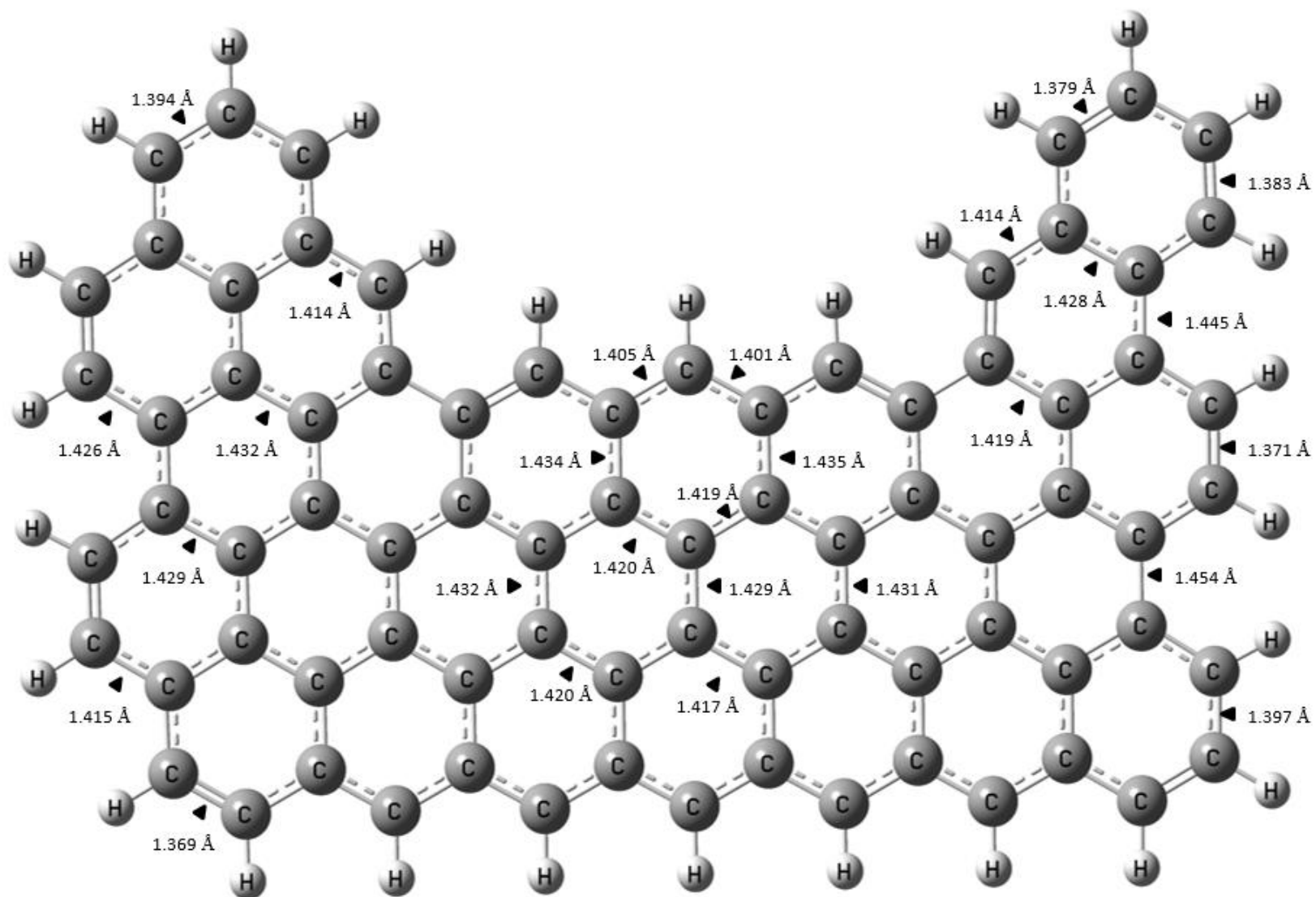
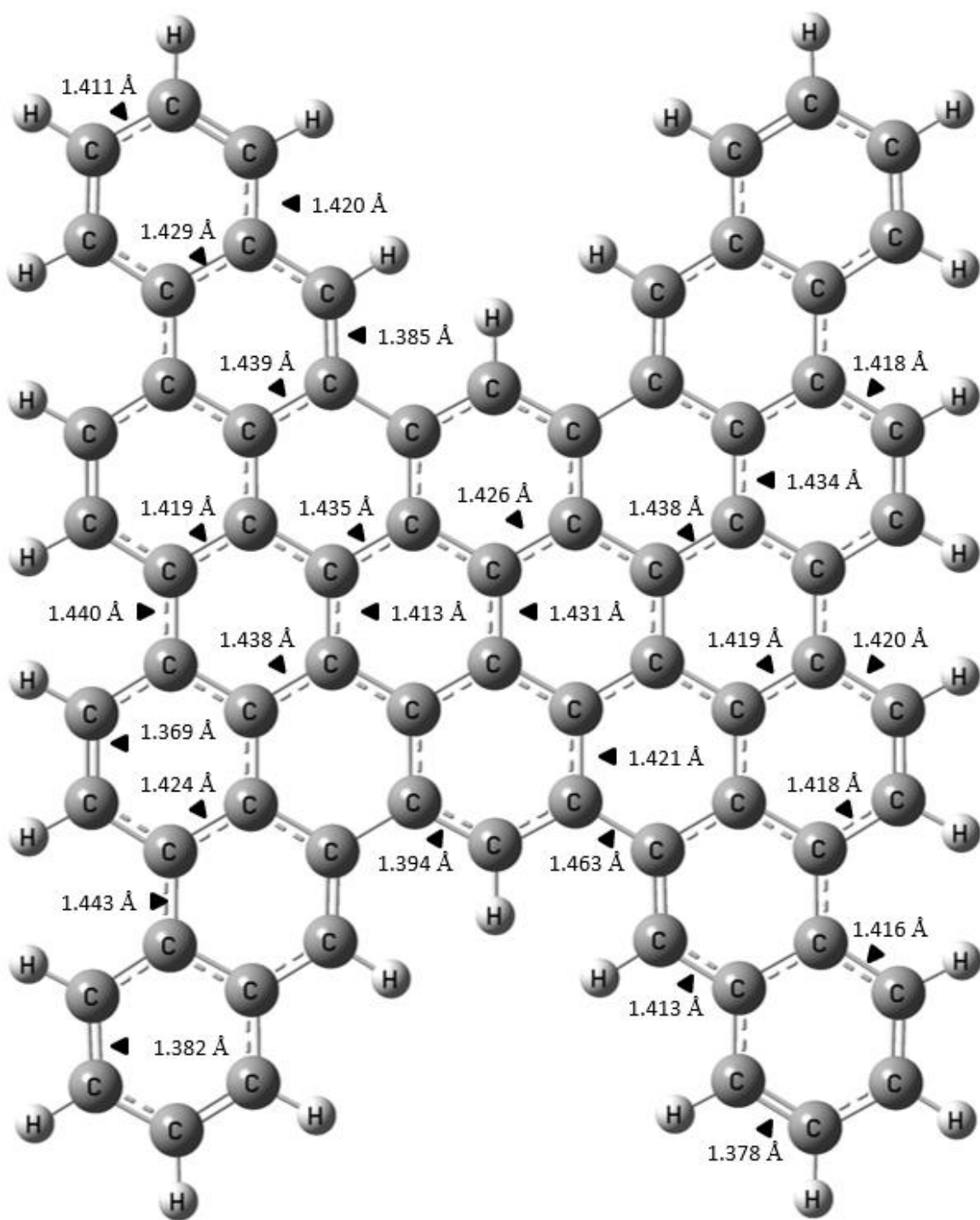


Figura 5.8. Descripción de las distancias de enlace para la placa RT.



*Figura 5.9. Descripción de las distancias de enlace para la placa M.*

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En cuanto a las distancias de enlace de las placas dopadas con átomos de boro o nitrógeno, se ven alteradas por la presencia del heteroátomo. En las placas análogas a la estructura RT los enlaces que rodean al heteroátomo cambian su distancia dependiendo el átomo al que estén unidos.

<b>Distancia C-C</b>	<b>Distancia B-C</b>	<b>Distancia N-C</b>
1.429 Å	1.495 Å	1.410 Å
1.419 Å	1.488 Å	1.402 Å
1.420 Å	1.489 Å	1.402 Å
	<b>Promedio</b>	
1.423 Å	1.491 Å	1.405 Å

Tabla 5.1. Valor de las distancias de enlace del átomo central en las placas análogas a RT y su promedio.

En el caso del modelo de carbono prístino para la placa RT los enlaces que forma el carbono central poseen una distancia promedio de 1.423Å como se muestra en la Tabla 5.1, sin embargo, cuando el átomo se sustituye, el valor de las distancias se ve alterado. Una sustitución por un átomo de boro genera un incremento en la distancia de enlace, de tal forma que se obtiene un promedio de 1.491Å, pero en el caso del átomo de nitrógeno ocurre el comportamiento contrario, ya que los valores disminuyen dando como promedio 1.405Å.

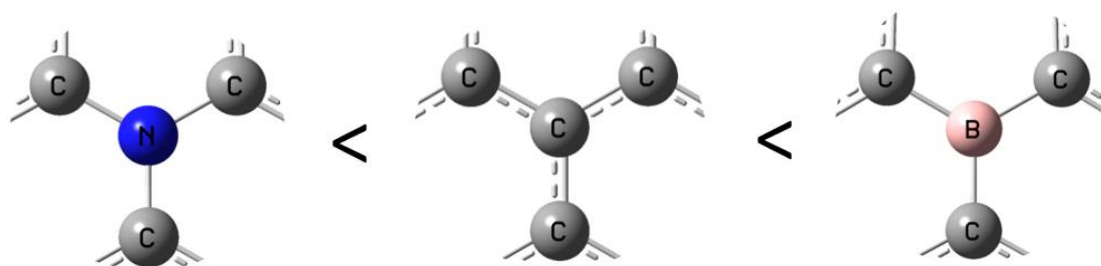
Este comportamiento ocurre de igual forma en los modelos análogos a la estructura prístina M como se muestra en la Tabla 5.2. Cuando se sustituye un átomo de carbono por boro las distancias de enlace entre los núcleos aumentan.

<b>Distancia C-C</b>	<b>Distancia B-C</b>
1.431Å	1.495 Å
1.426Å	1.494 Å
1.426Å	1.494 Å
	<b>Promedio</b>
1.428 Å	1.494 Å

Tabla 5.2. Valor de las distancias de enlace del átomo central en las placas análogas a M y su promedio.

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De tal forma que se obtiene una relación entre el átomo y la distancia de enlace, de modo que:



*Figura 5.10. Relación entre las distancias de enlace al realizar la sustitución de un átomo de carbono por uno de boro o nitrógeno.*

A continuación, se muestran las distancias de enlace representativas para las placas dopadas por un heteroátomo (boro o nitrógeno).

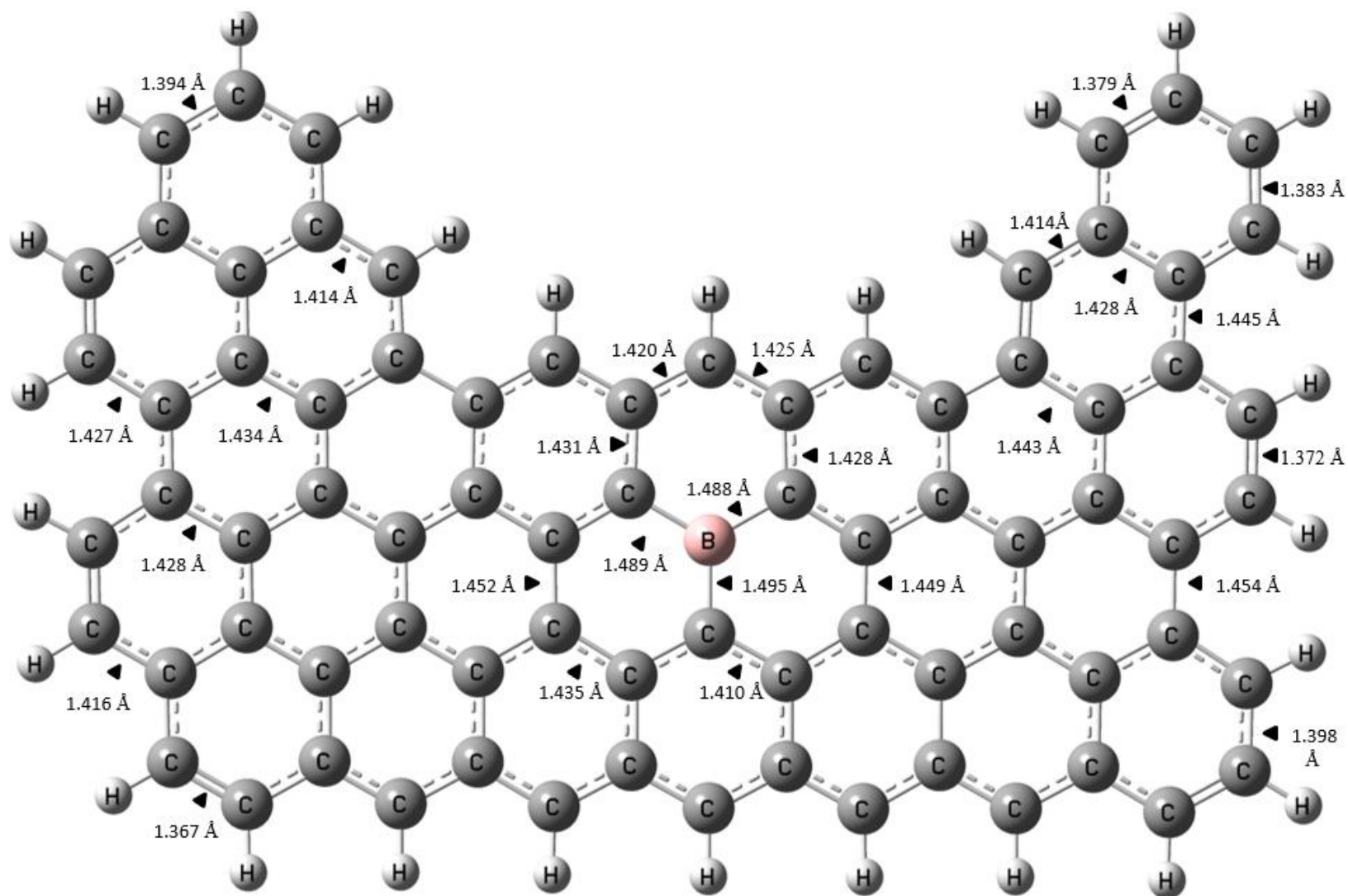


Figura 5.11. Descripción de las distancias de enlace para la placa RB

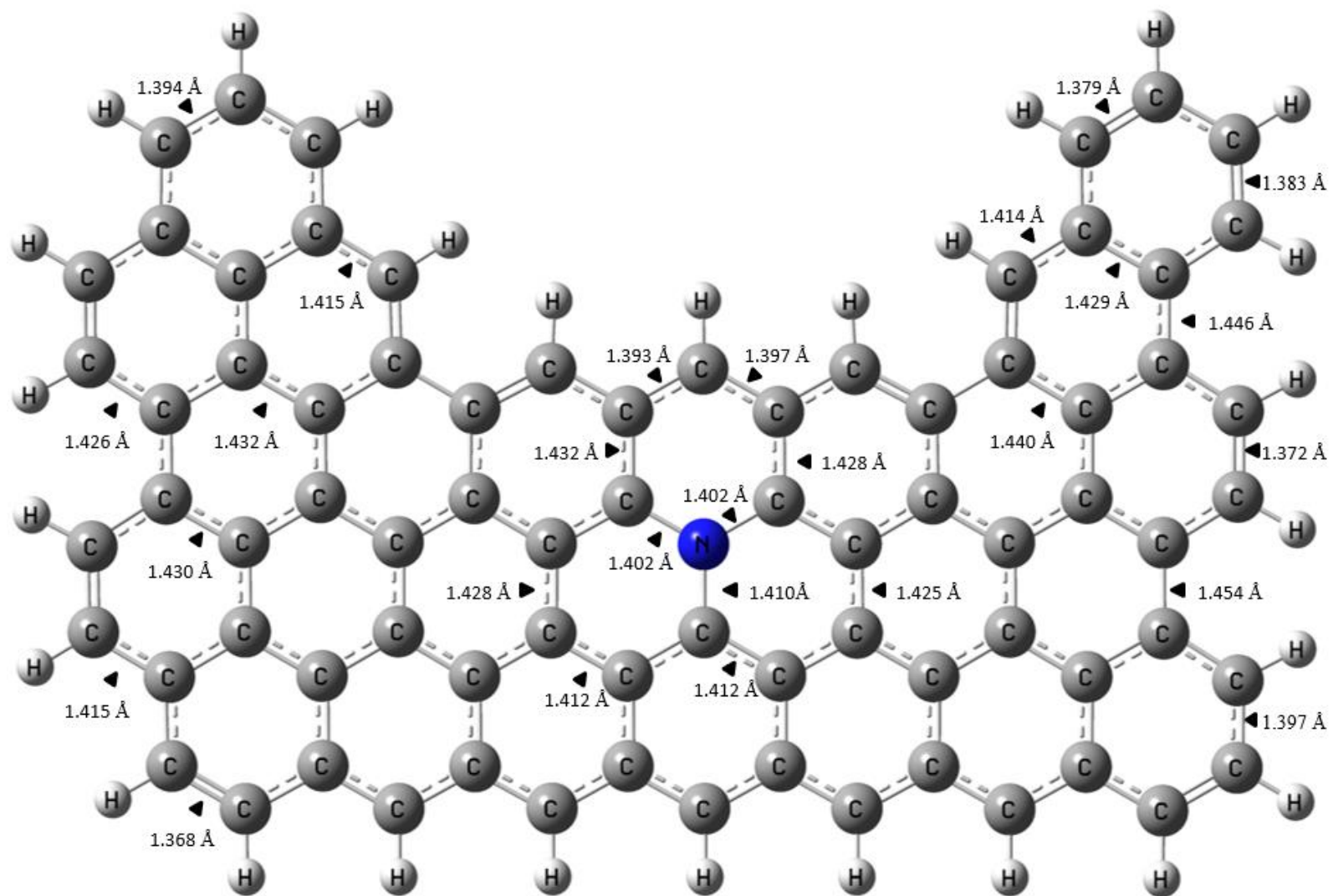


Figura 5.12. Descripción de las distancias de enlace para la placa RN.



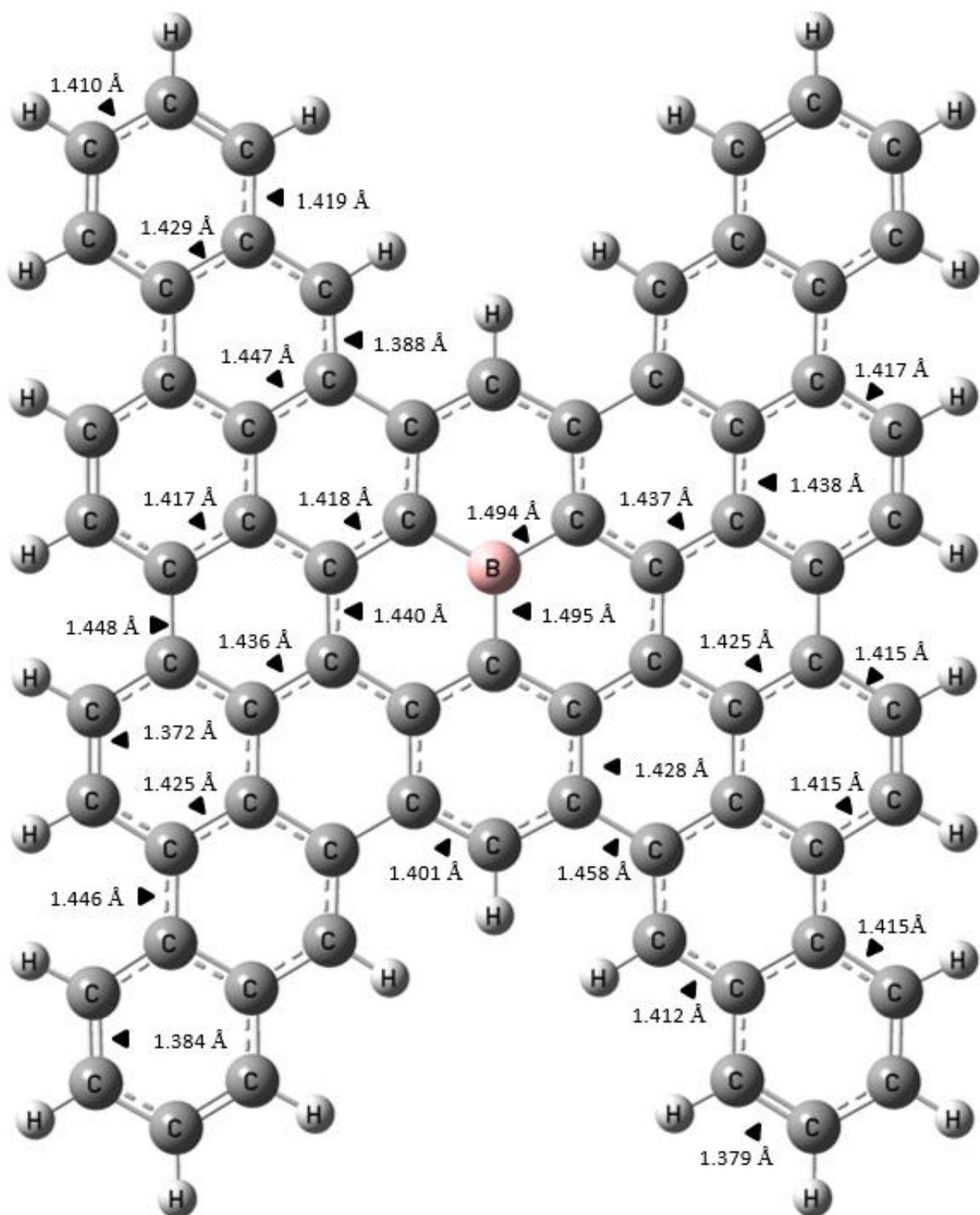


Figura 5.13. Descripción de las distancias de enlace para la placa MB



### 5.3. Mapas de potencial electrostático y valores de carga.

#### 5.3.1. Mapas de potencial electrostático.

Los mapas de potencial electrostático MEP, por sus siglas en inglés, son un método de cartografía del potencial electrostático, muestran la distribución de carga del sistema. Gracias a esto, es posible determinar la forma, el tamaño y la orientación del momento dipolar de una molécula, representado con un método visual. Además de esto, permite predecir cómo las moléculas van a interactuar entre sí. [29]

Las fuerzas electrostáticas forman un papel fundamental en las interacciones moleculares, estas se describen mediante el uso de estos mapas. Aunado a esto, se utilizan para detectar regiones electrofílicas y/o nucleofílicas en las moléculas de estudio. [30]

El color en los mapas de potencial electrostático es fundamental, ya que representa la concentración de carga en una determinada zona de la molécula, de tal forma que el potencial aumentará de acuerdo a la siguiente relación.

azul < cyan < verde < anaranjado < amarillo < rojo

#### 5.3.2. Valores de carga (Mulliken).

Un átomo enlazado a un conjunto de átomos forma parte de una población y, debido a esto, sus electrones son afectados por los núcleos presentes. Los métodos de análisis de población sugieren esquemas teóricos, en los cuales la densidad electrónica de la molécula se reparte entre los núcleos, proporcionando la noción de que cada núcleo está asociado a un número de electrones. Así se da origen a las cargas eléctricas parciales sobre éstos. Estos métodos sirven para representar

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

los valores de carga asociados a cada átomo en la molécula, un ejemplo de estos métodos es la carga de Mulliken.

Para este trabajo se obtuvieron los mapas de potencial electrostático en combinación con las cargas de Mulliken para los modelos de grafeno propuestos con el fin observar la distribución de la densidad electrónica a través de la placa y determinar su reactividad. Las zonas del mapa de potencial electrostático que están representadas con color rojo son las que poseen el potencial más negativo, es decir, en esa región de la molécula existe un aumento en la carga eléctrica. Por el contrario, las regiones que están marcadas con color azul son zonas en las que el potencial es menos negativo, lo que se asocia con un valor de carga positivo. Las zonas de la molécula que se encuentran en color verde representan un valor de carga neutro. Los colores de los mapas de potencial deben ser congruentes con los valores de las cargas de Mulliken.

### 5.3.3. Placas prístinas (MEP y Mulliken).

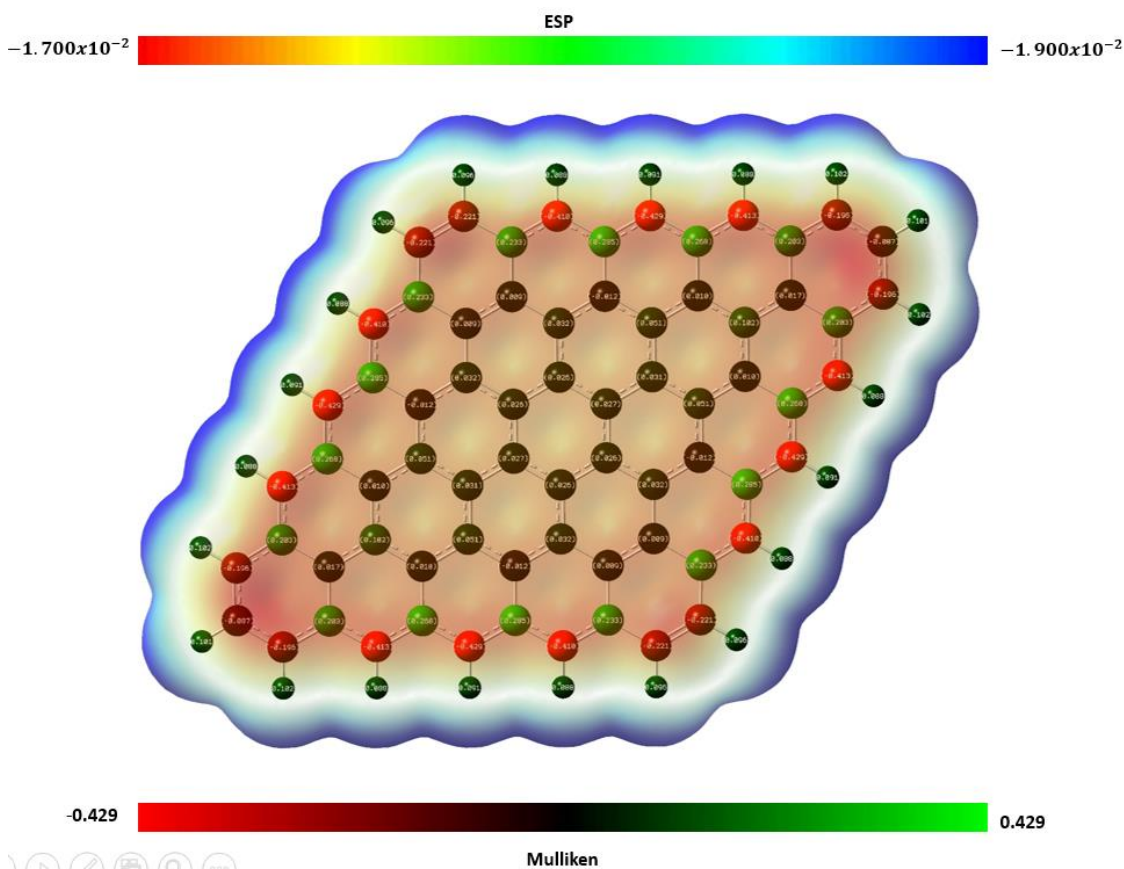


Figura 5.14. Mapa de potencial electrostático en combinación con cargas de Mulliken para la placa 5x5

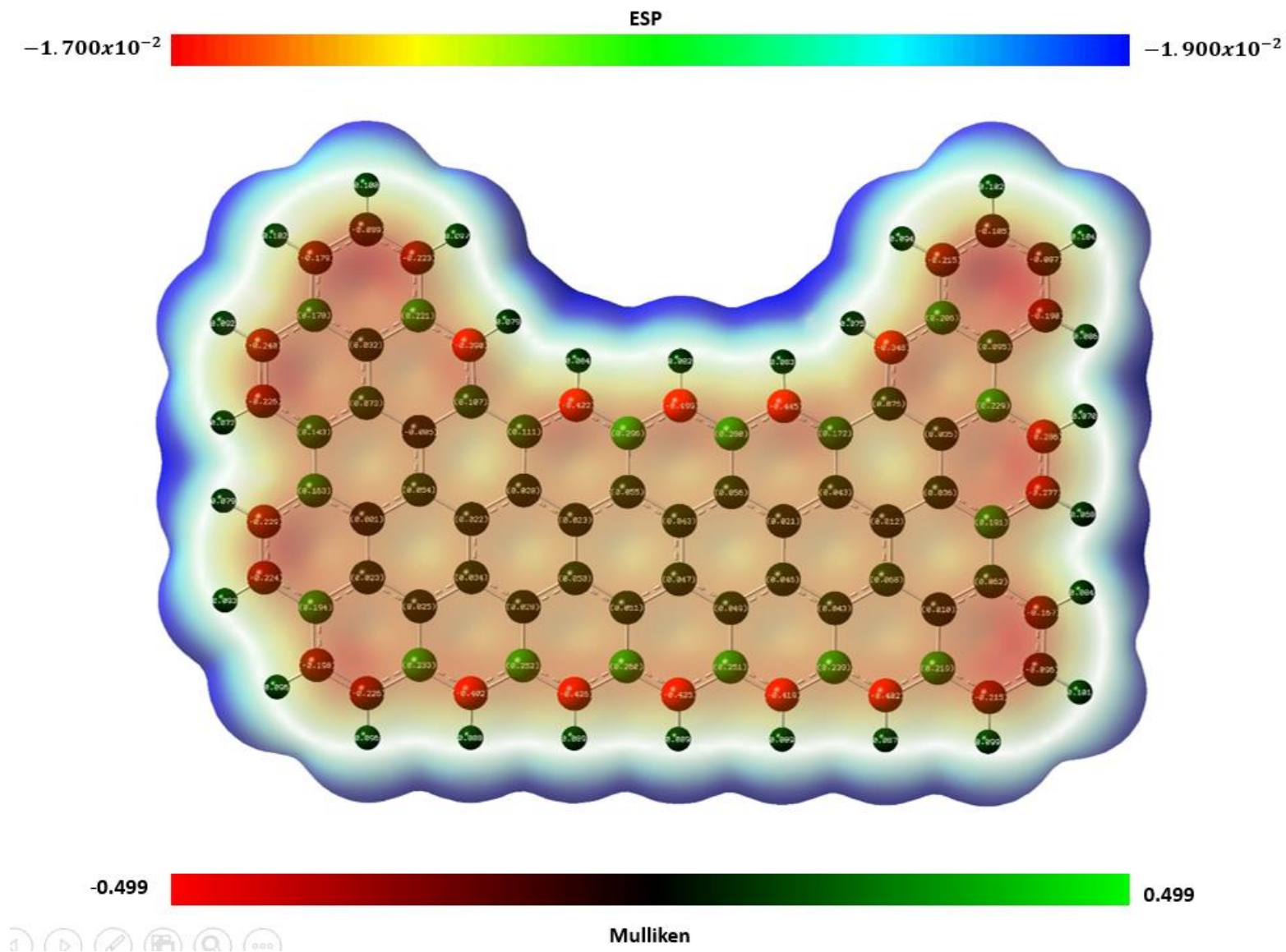


Figura 5.15. Mapa de potencial electrostático en combinación con cargas de Mulliken para la placa RT

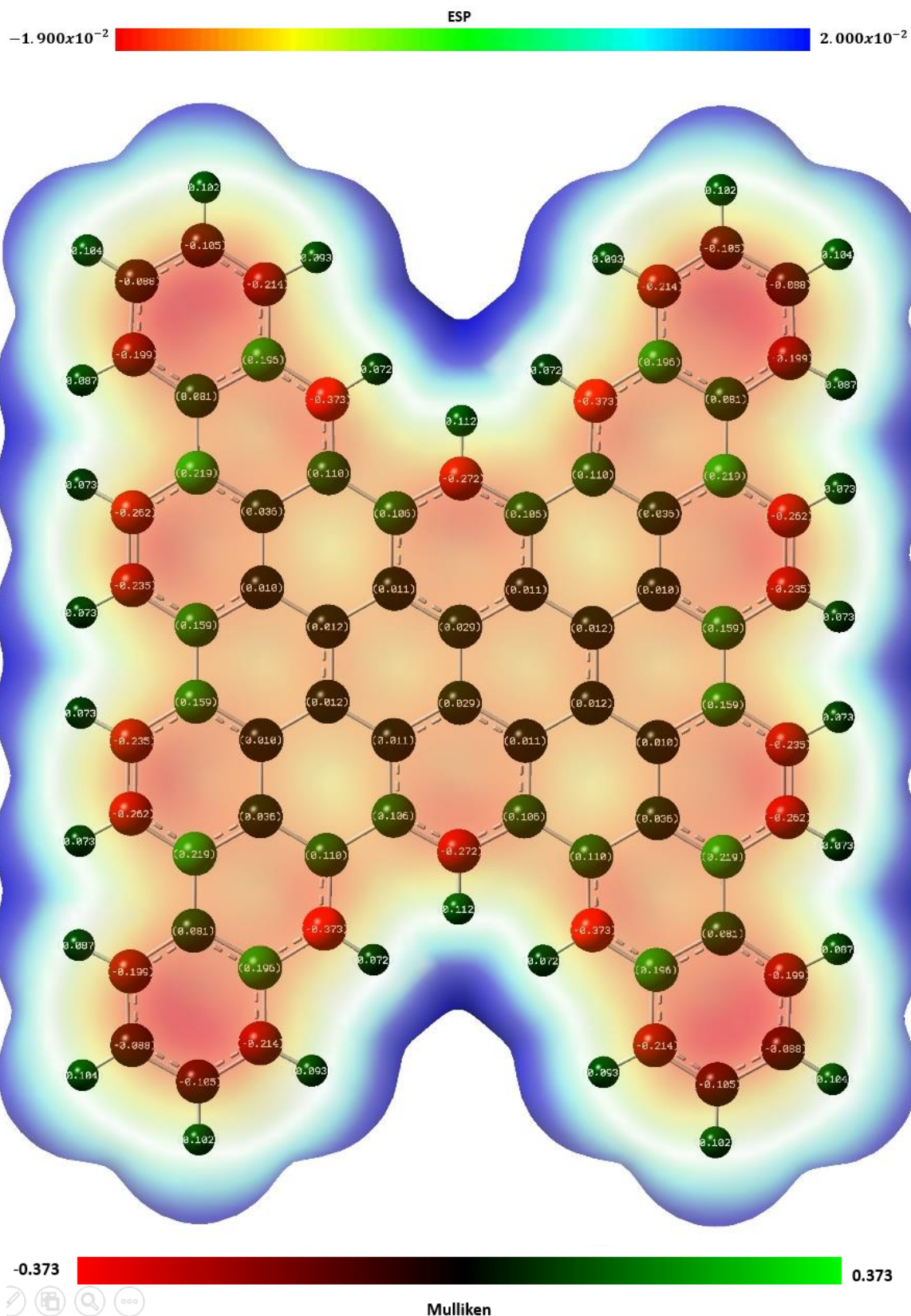


Figura 5.16. Mapa de potencial electrostático en combinación con cargas de Mulliken para la placa M.



En el caso del modelo prístino 5X5, de la Figura 5.14, se observa que la densidad electrónica se posiciona mayormente en borde, debido a que en esa zona se aprecia un color rojo intenso. De igual forma el valor de las cargas para los átomos que conforman el borde es el más negativo de la placa. Los átomos de carbono que se encuentran en el centro presentan valores cercanos al cero. El modelo 5x5, presenta un borde de zigzag. Se puede observar que los átomos de carbono que se encuentran hacia el exterior de la placa son los que presentan valores negativos de carga, mientras que los que se encuentran en el interior poseen valores positivos. Los valores de carga más negativos de la molécula se encuentran en los átomos de carbono de las esquinas superiores e inferiores.

De igual forma, en el resto de los modelos prístinos ocurre el mismo comportamiento en cuanto a la distribución de la carga y el potencial electrostático. Los átomos de carbono que conforman el borde son aquellos que poseen el valor más negativo de la carga. En cuanto a los átomos que se encuentran en la segunda fila del borde, estos siempre poseen un valor de carga positivo, tanto en el borde de zigzag, el borde armchair y los defectos propuestos (bites). Los átomos que se encuentran formando el centro de la placa presentan valores de carga cercanos a la neutralidad. La zona en donde se encuentra el valor de potencial más negativo se encuentra en los átomos de carbono que están en los extremos de placa o, en el caso del borde armchair, en los átomos que se encuentran en el borde externo de la misma.

#### 5.3.4. Placas con defectos puntuales. Sustitución por un átomo de boro.

Para los modelos de grafeno con defectos puntuales ocurren comportamientos totalmente diferentes. Las placas en las que se realizó una sustitución presentan un valor de carga más negativo sobre el heteroátomo que es congruente con el color rojo del mapa de potencial electrostático.

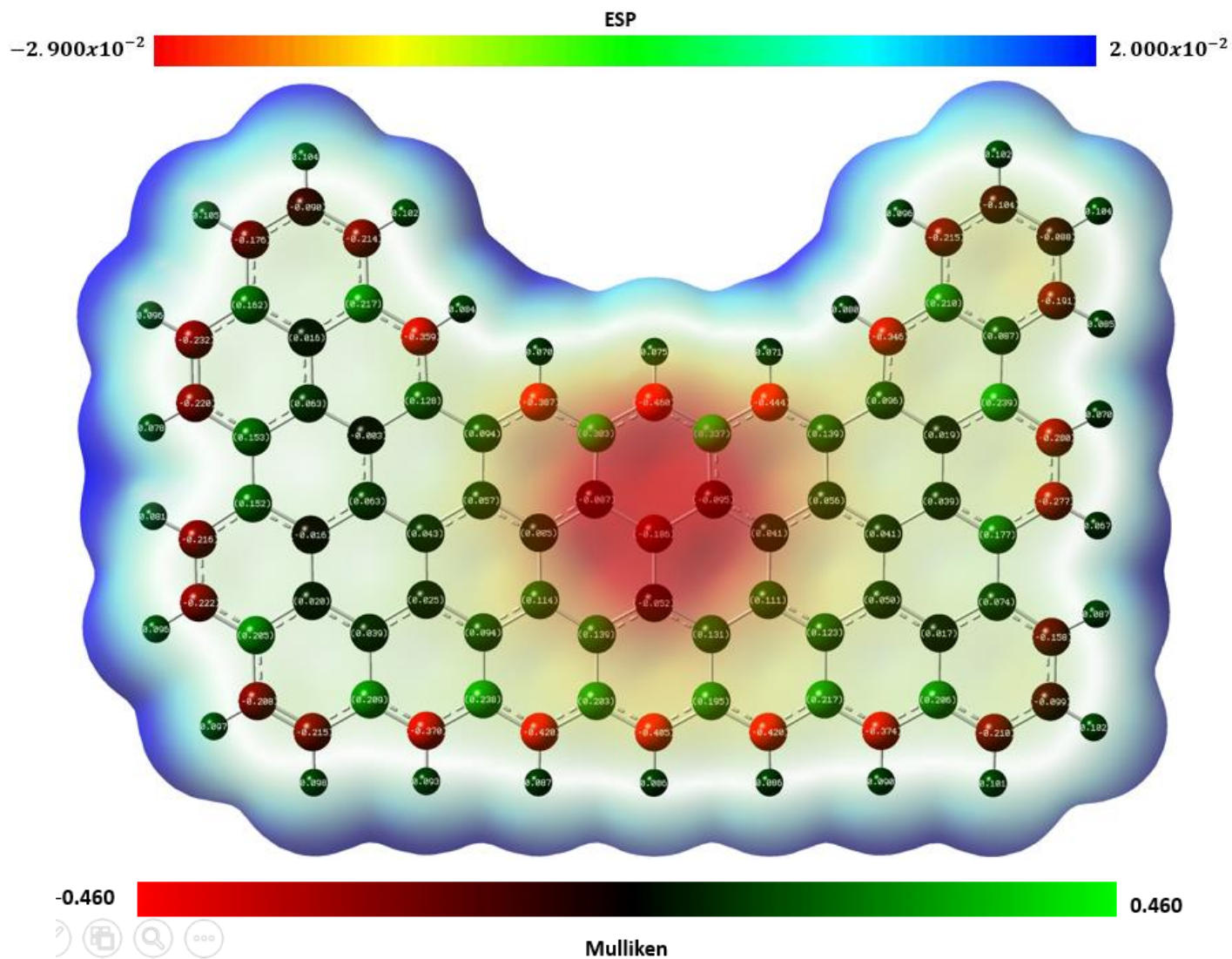
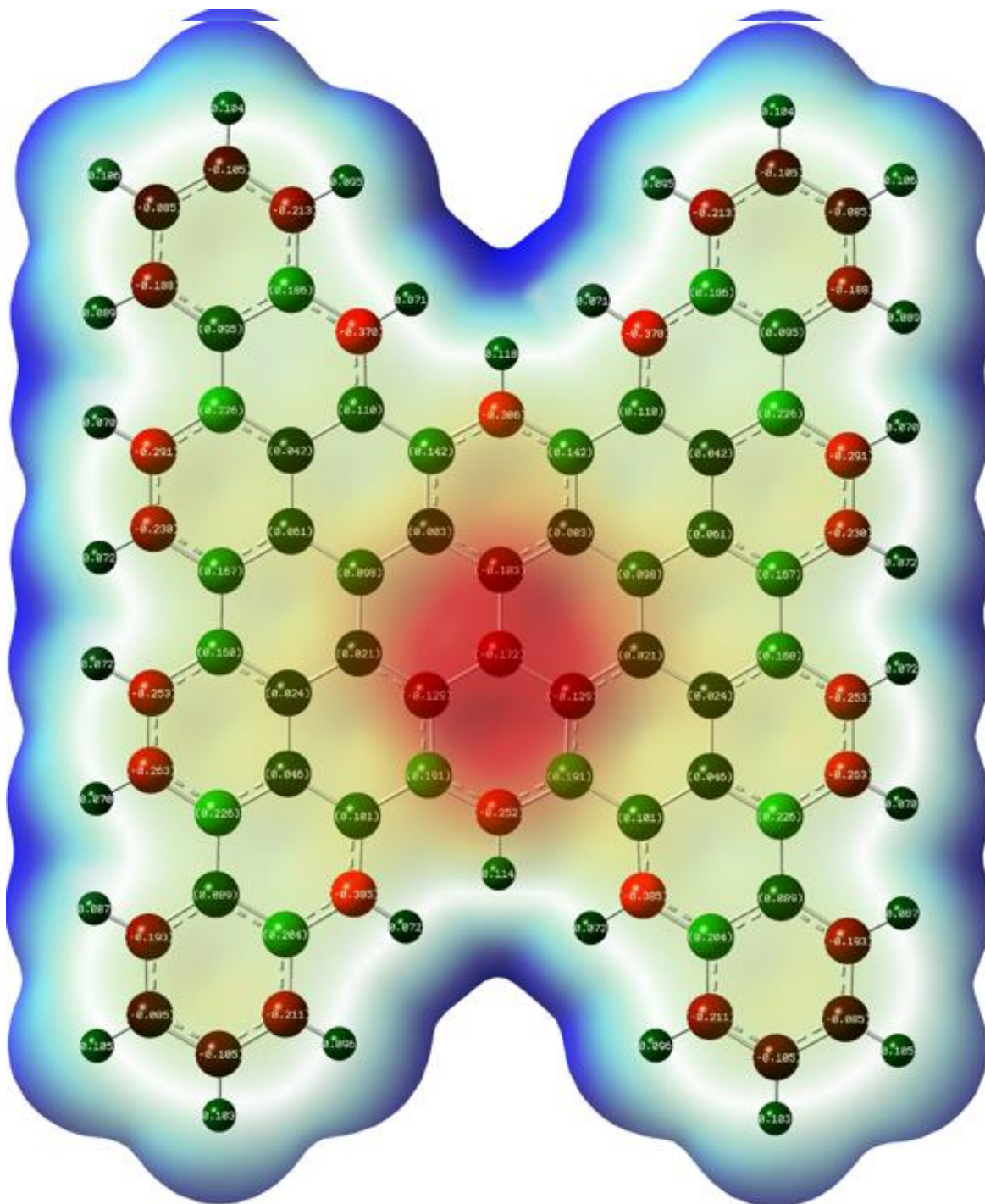


Figura 5.17. Mapa de potencial electrostático en combinación con cargas de Mulliken para la placa RB

ESP

$-2.900 \times 10^{-2}$

$2.000 \times 10^{-2}$



-0.385

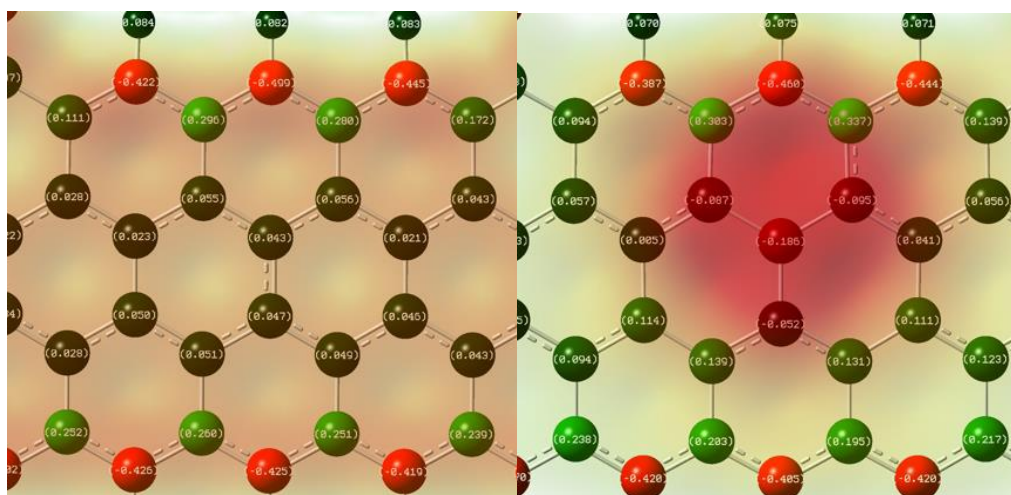
0.385

Mulliken

*Figura 5.18. Mapa de potencial electrostático en combinación con cargas de Mulliken para la placa MB*

Como se representa en las Figuras 5.17 y 5.18, los átomos que forman el centro de la placa ahora presentan valores negativos de carga, por lo que es probable que la interacción con las bases nitrogenadas del ADN ocurra en esta región. El defecto sustitucional le confiere a la placa un carácter nucleofílico que le permite interactuar con moléculas que tengan una deficiencia de electrones (electrófilos).

El intercambio de átomos generó una deficiencia de electrones en la placa, por lo que los átomos vecinos al boro cedieron densidad electrónica hacia el centro para compensar esta pérdida. Por esto que ocurre un incremento en la carga negativa en esta región. En la placa prístina los átomos vecinos se encuentran con un valor de carga prácticamente neutro como se muestra en la Imagen 5.19.



*Figura 5.19. Comparación de la carga de los átomos de la placa prístina RT con los átomos de la placa RB (Izquierda RT, derecha RB dopada con boro).*

En el modelo que posee boro, los átomos vecinos han adquirido un valor positivo de carga al haber donado electrones al heteroátomo.

### 5.3.5. Placas con defectos puntuales. Sustitución por un átomo de nitrógeno.

La sustitución de un átomo de carbono por uno de nitrógeno genera un efecto contrario a lo ocurrido con boro.



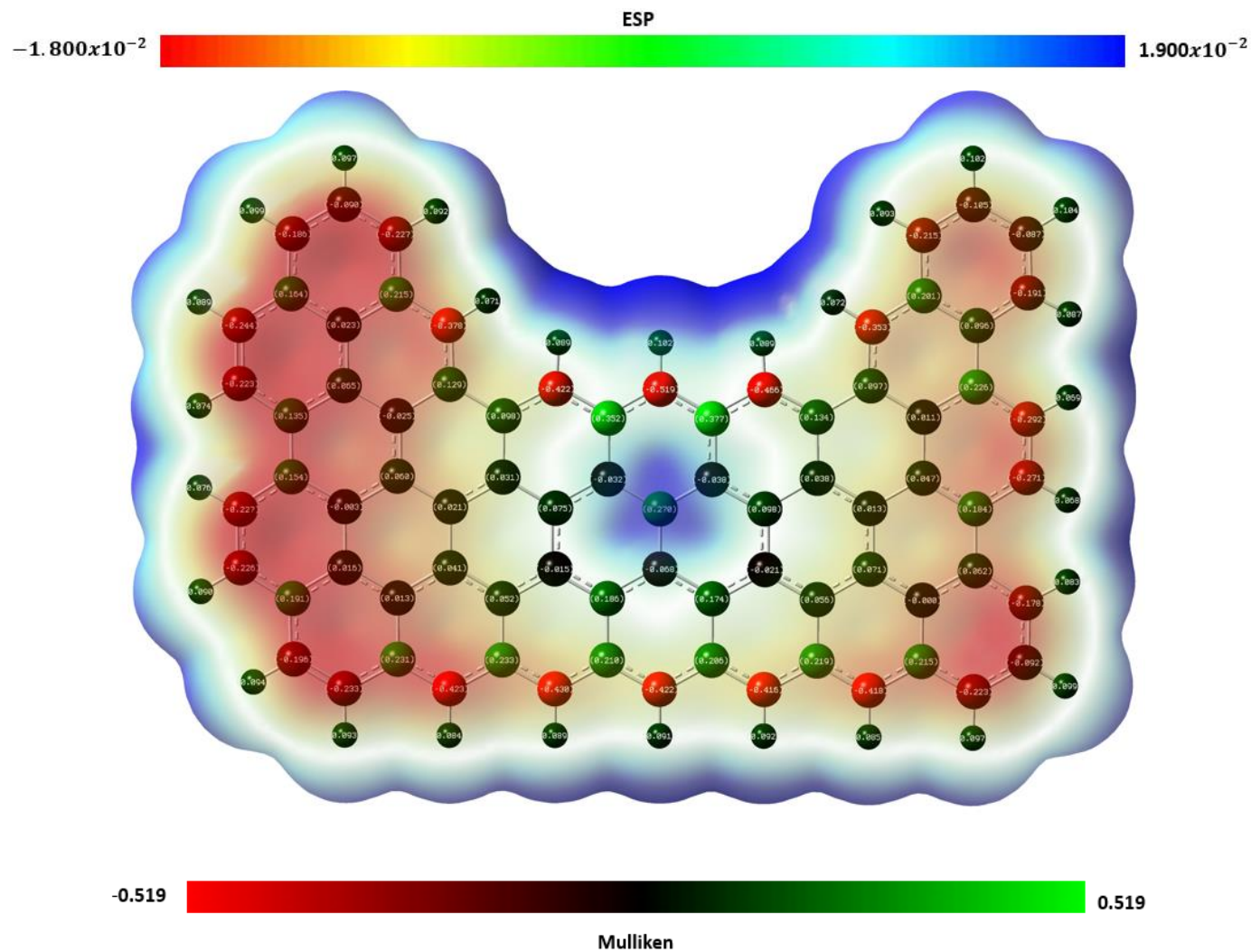
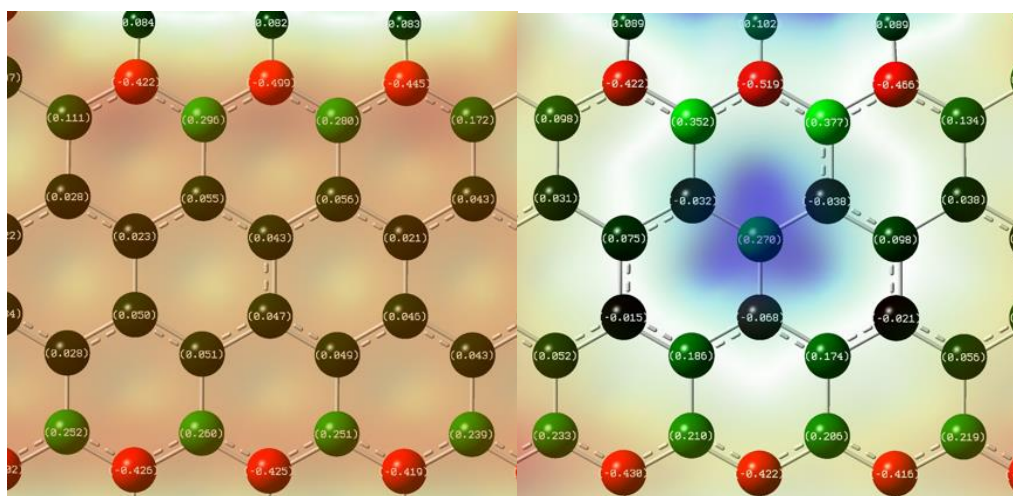


Figura 5.20. Mapa de potencial electrostático en combinación con cargas de Mulliken para la placa RN

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 5.20, el nitrógeno genera en el centro de la placa una deficiencia de electrones (hueco) confiriéndole un carácter electrofílico, para que moléculas nucleofílicas interactúen en esta zona.

El átomo de nitrógeno posee un par de electrones libres por lo que se esperaría un aumento en la densidad electrónica en esa región de la placa, sin embargo, el par de electrones libres es cedido a la placa, lo que le confiere este efecto a la misma, esto se ve representado por un aumento en la carga de los átomos vecinos al nitrógeno.



*Figura 5.21. Comparación de la carga de los átomos de la placa prístina RT con los átomos de la placa RN. (Izquierda RT prístina, derecha RB dopada con nitrógeno).*

A diferencia de las placas prístinas, las que poseen un defecto agrupan la reactividad en el centro de la misma aumentando la reactividad en esta zona y permitiendo la interacción con diversos tipos de moléculas.

#### 5.4. Orbitales de frontera. Cálculo de energía.

Los orbitales moleculares son un concepto importante que se emplea ampliamente para describir el comportamiento químico de las moléculas, como su reactividad.

Los orbitales, conocidos como HOMO (highest occupied molecular orbital) y LUMO (lowest occupied molecular orbital) se les denomina orbitales de frontera, se encuentran al borde de los orbitales ocupados y desocupados. Poseen una gran importancia debido a que están involucrados en la circulación de electrones y los procesos químicos de las moléculas. Estos orbitales determinan la reactividad de los modelos de grafeno propuestos frente a otra especie. [29]

Además de utilizarse para describir la reactividad, los orbitales moleculares se emplean para representar tendencias de comportamiento molecular mediante propiedades simples. Por ejemplo, las moléculas que presentan grandes brechas entre los espacios HOMO-LUMO son, generalmente, estables y no reactivas; mientras que aquellas con pequeñas brechas serán reactivas.

Para el caso de los modelos propuestos como placas de grafeno se determinaron sus orbitales moleculares de frontera (HOMO-LUMO), las energías de cada uno ( $E_{\text{HOMO}}$  y  $E_{\text{LUMO}}$ ) y la brecha energética que existe entre ellos ( $\Delta E$ ) con el fin de determinar las zonas donde existe mayor probabilidad de una interacción con otras moléculas, en este caso de las nucleobases del ADN.

Los electrones presentes en los orbitales HOMO serán quienes intervengan en las reacciones, por lo que las zonas de la molécula donde existe una contribución reaccionarán con moléculas de interés. Se puede decir que los orbitales HOMO serán donadores, mientras que los orbitales LUMO, al estar desocupados, serán receptores de electrones.

5.4.1. Orbitales moleculares de frontera para placas prístinas.

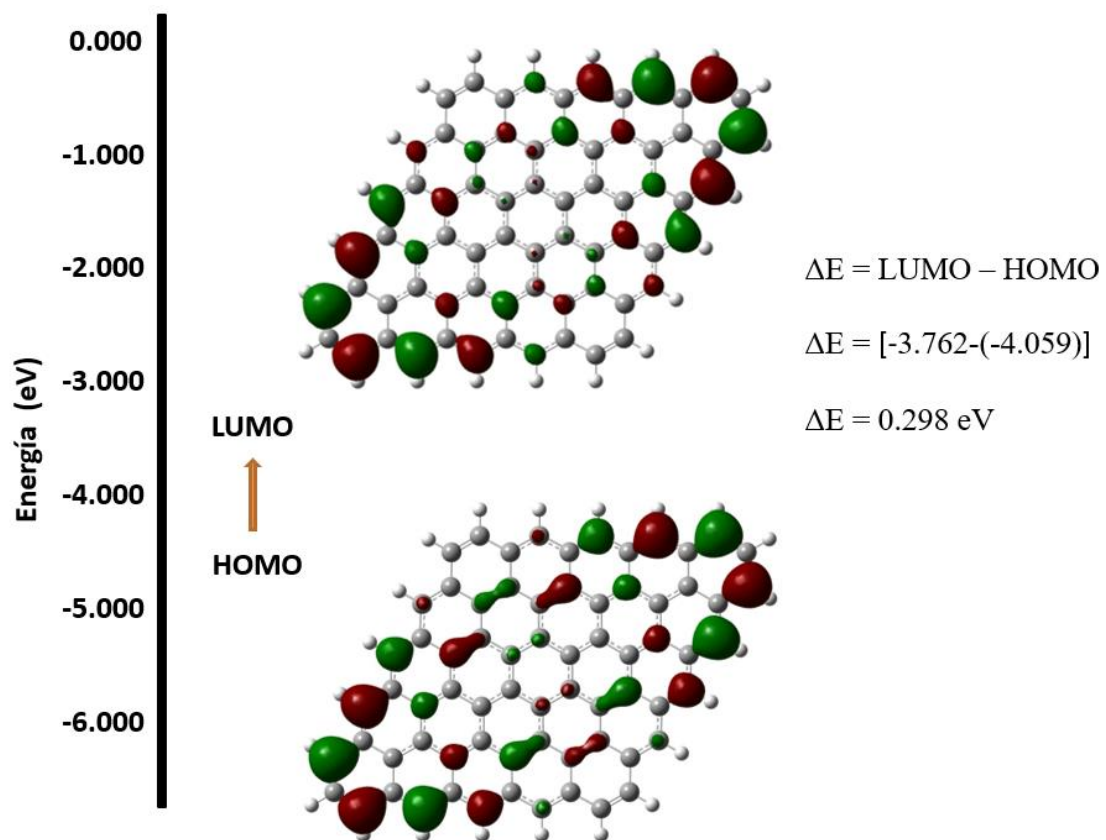


Figura 5.22. Representación gráfica de la brecha energética (HOMO – LUMO) para la placa 5x5.

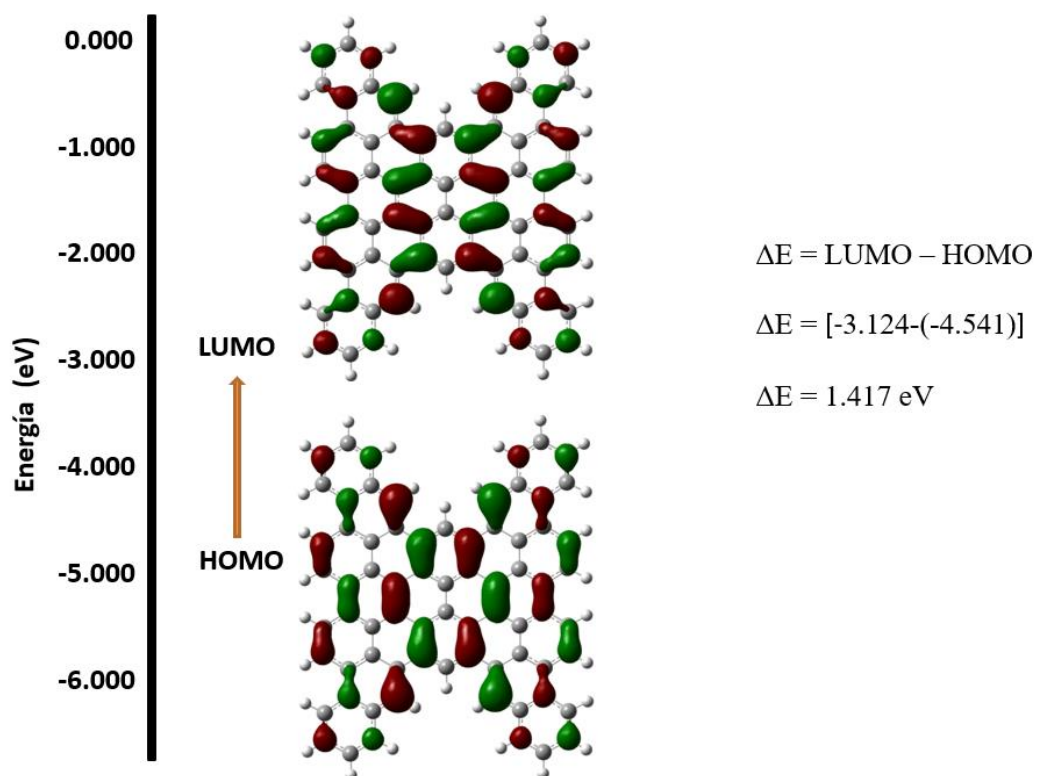


Figura 5.23. Representación gráfica de la brecha energética (HOMO – LUMO) para la placa M.

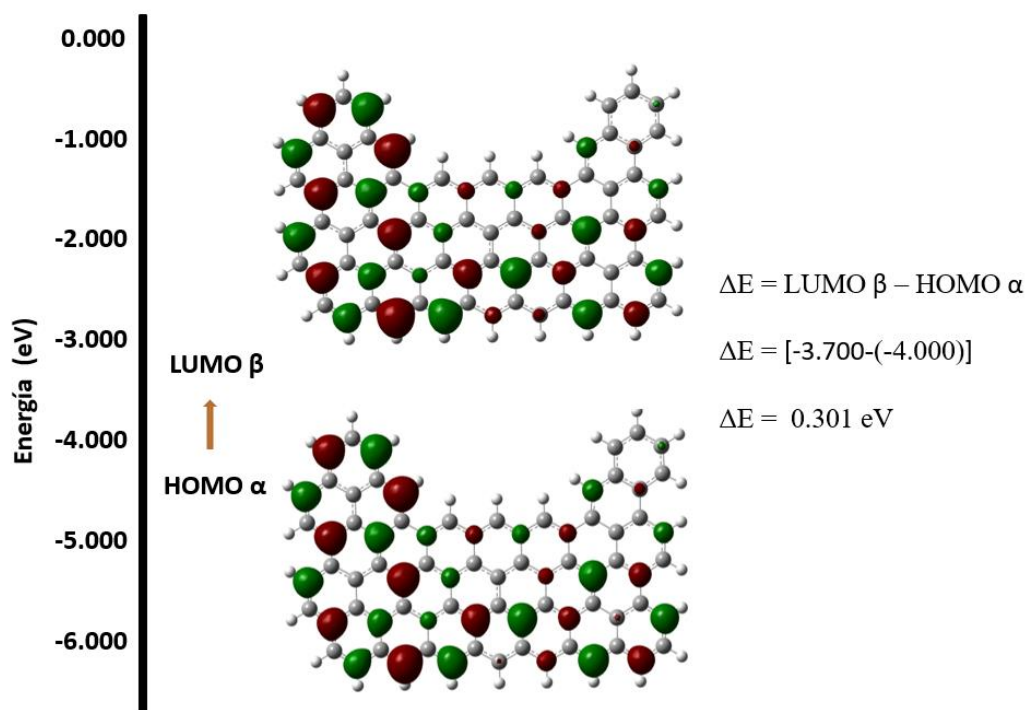


Figura 5.24. Representación gráfica de la brecha energética (HOMO – LUMO) para la placa RT.

Como se puede observar en las Figuras 5.22, 5.23 y 5.24, el orbital molecular HOMO presenta contribuciones en varias regiones de la placa de grafeno. Dichas regiones, al poseer electrones, podrán interactuar con diferentes moléculas donando electrones. El orbital LUMO también se encuentra localizado en varias zonas de la placa, por lo que estos sitios serán receptores de electrones. Tanto el orbital HOMO como el LUMO se localizan alrededor de toda la placa, tanto en el centro como en el borde de la misma, debido a esto la interacción placa-base podría ocurrir en cualquier parte de su superficie. Este comportamiento se repite para todos los modelos de grafeno prístino.

#### 5.4.2. Orbitales moleculares de frontera para placas con defectos sustitucionales (boro).

Las regiones donde se localizan los orbitales moleculares de frontera cambia significativamente cuando se determinan para las placas con defectos sustitucionales (boro y nitrógeno).

Cuando el defecto sustitucional es el intercambio de un átomo de carbono por uno de boro, el orbital molecular HOMO presenta una contribución significativa sobre este átomo. Gracias a esto, se genera una región rica en densidad electrónica que permitirá a la placa actuar como donador de electrones, convirtiéndose en un nucleófilo como se muestra en las Figuras 5.25 y 5.26.

El orbital molecular LUMO, no posee contribución sobre el átomo sustituido, sino que se localiza sobre varias regiones de la placa. Estas zonas son aquellas que podrían interactuar aceptando electrones de diferentes moléculas.



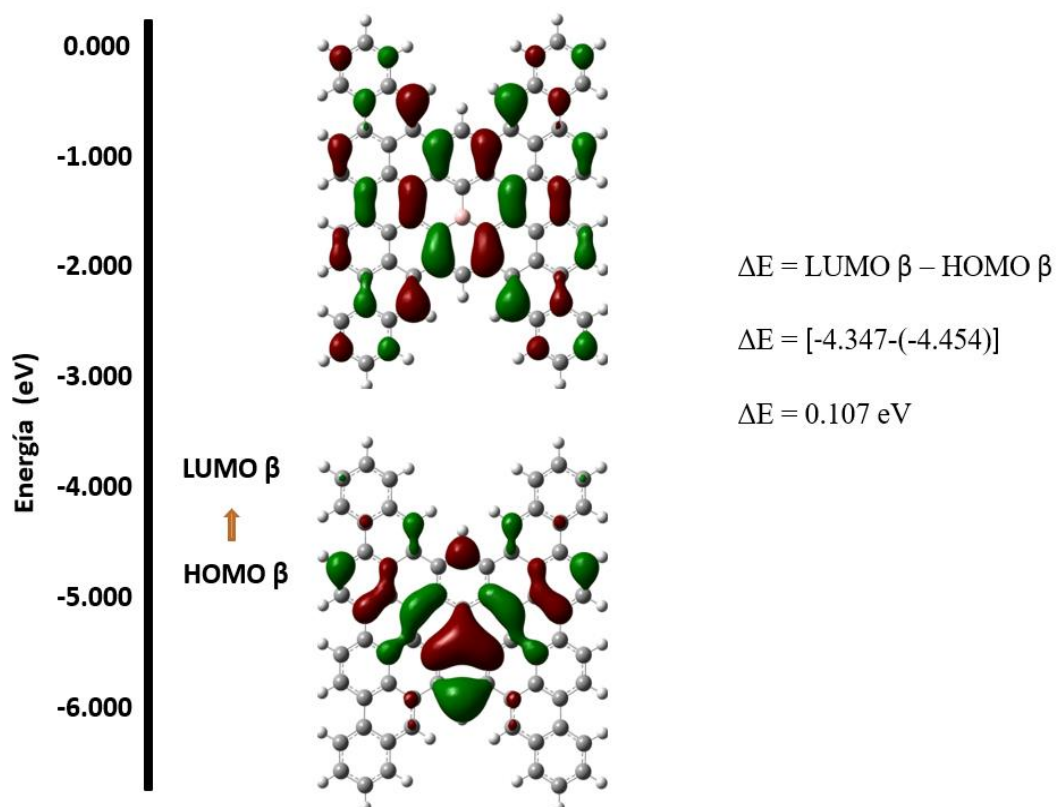


Figura 5.25. Representación gráfica de la brecha energética (HOMO $\beta$  – LUMO $\beta$ ) para la placa MB.

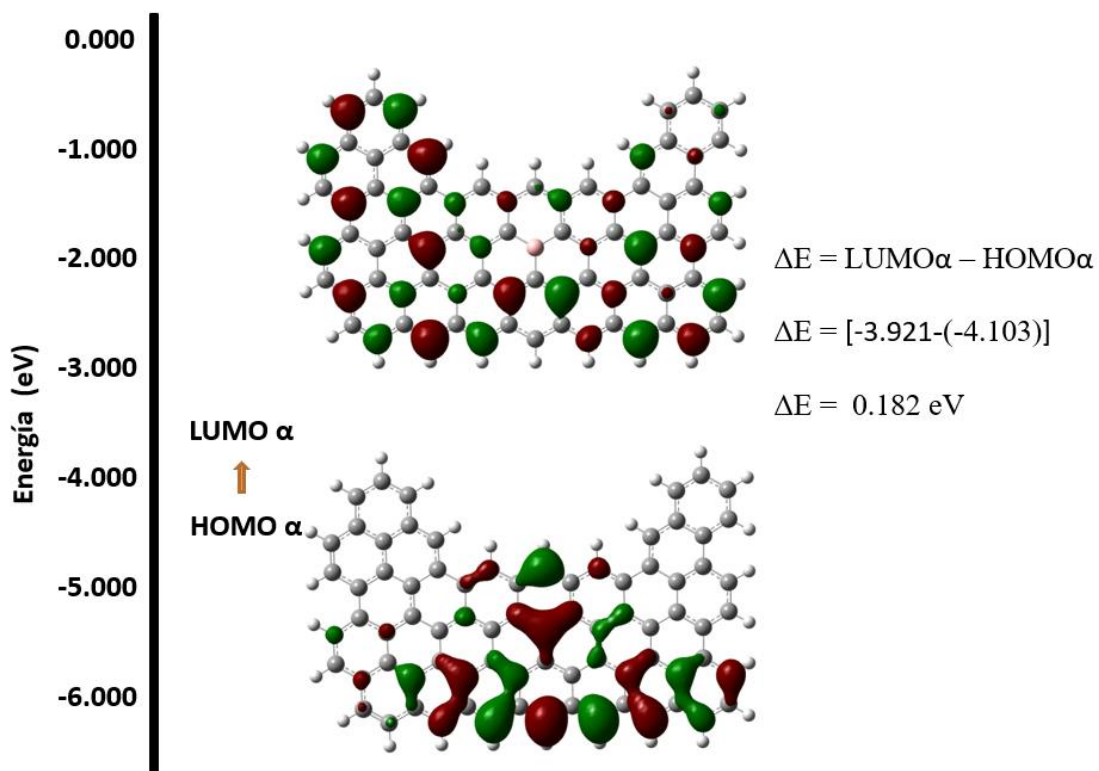


Figura 5.26. Representación gráfica de la brecha energética (HOMO $\alpha$  – LUMO $\alpha$ ) para la placa RB.

### 5.4.1. Orbitales moleculares de frontera para placas con defectos sustitucionales (nitrógeno).

El defecto sustitucional del átomo de nitrógeno genera un comportamiento contrario al del boro, como se observa en la Figura 5.27.

El orbital HOMO presenta un comportamiento similar al de las placas prístinas, en donde la distribución del orbitales es sobre varias regiones la placa generando zonas donadoras de electrones que se encuentran distribuidas a lo largo de la superficie del grafeno. Sin embargo, el LUMO presenta una contribución significativa que se localiza sobre el átomo de nitrógeno. Esta región es capaz de actuar como receptora de electrones, por lo que adquiere carácter electrófilo en la interacción con otras moléculas.

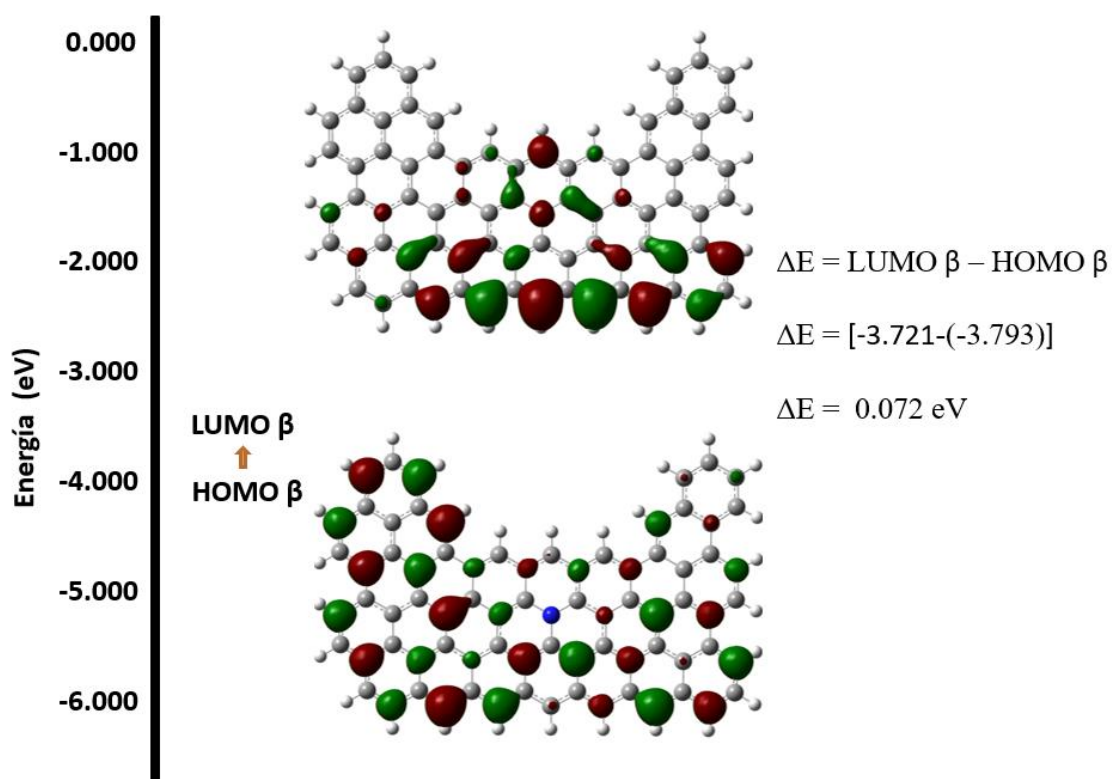


Figura 5.27. Representación gráfica de la brecha energética (HOMO $\beta$  – LUMO $\beta$ ) para la placa RN.



## 5.5. Interacción Placa-Base

### 5.5.1. Transferencia de carga

A las moléculas propuestas como modelos de grafeno se les adicionaron las bases nitrogenadas del ADN y ARN (Adenina, Guanina, Citosina, Timina y Uracilo) para determinar el tipo de interacción que surgía entre ellas.

Mediante el método de Mulliken se determinó la carga total de las nucleobases con el fin de observar la transferencia de carga que ocurría hacia las nucleobases. Los valores obtenidos para la carga se muestran en la tabla 5.3.

Transferencia de Carga					
	Adenina	Citosina	Guanina	Timina	Uracilo
<b>Placa</b>					
<b>5x5</b>	0.013	0.007	0.015	--	0.000
<b>M</b>	0.009	0.008	0.015	0.001	-0.003
<b>MB</b>	0.039	0.045	--	0.027	--
<b>RN</b>	0.017	0.016	--	0.015	0.012
<b>RT</b>	0.011	0.01	0.025	0.006	-0.007
<b>RB</b>	0.026	0.038	--	0.035	0.022

*Tabla 5.3. Transferencia de carga entre las placas propuestas de grafeno (prístinas y con defectos sustitucionales) y las bases nitrogenadas del AND y ARN (adenina, citosina, guanina, timina, uracilo)*

El valor obtenido de transferencia de carga es pequeño, lo que nos indica que la interacción que se da entre ambas moléculas es débil, tratándose de valores correspondientes a una interacción por fuerzas de dispersión de van Der Waals, en donde los orbitales “p” son los que interactúan. La mayor parte de los valores obtenidos en cuanto a la carga total de las nucleobases son positivos, es decir, los orbitales p de nucleobases ceden densidad electrónica a los orbitales p vacíos de la placa de grafeno, a excepción de algunos sistemas de uracilo en donde los valores de carga son negativos para la nucleobase. En estos casos ocurre el

proceso contrario, los orbitales p de la placa ceden densidad electrónica a los orbitales p vacíos del uracilo.

### 5.5.2. Energía de adsorción.

Para cada interacción placa-base se determinó la energía de adsorción con la cual la nucleobase interactuaba con la placa de grafeno mediante la ecuación 5.1.

$$\text{Energía de adsorción} = E_{P+B} - (E_P + E_B) \quad (5.1)$$

Donde  $E_{P+B}$  es la energía total de interacción entre ambas moléculas,  $E_P$  es la energía de la placa de grafeno y  $E_B$  es la energía de la nucleobase (adenina, guanina, citosina, timina o uracilo). Hablamos de energía de absorción y no de energía de enlace, ya que la interacción no provoca cambios químicos en ninguna de las moléculas, es decir, no existe la ruptura ni formación de enlaces. Los valores obtenidos para la energía de absorción de los sistemas placa-base se presentan en la tabla 5.4.

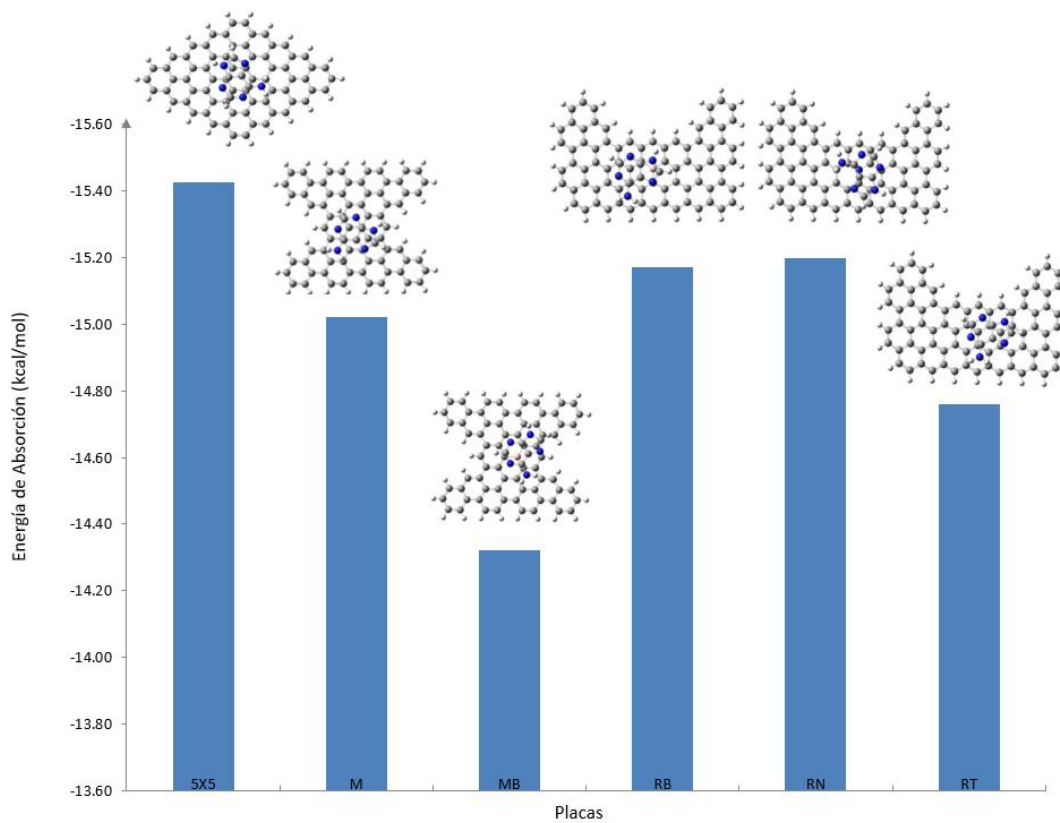
Placa	(A) energía de Absorción (kcal/mol)	(C) energía de Absorción (kcal/mol)	(G) energía de Absorción (kcal/mol)	(T) energía de Absorción (kcal/mol)	(U) energía de Absorción (kcal/mol)
5X5	-15.43	-14.76	-18.73	--	-12.96
M	-15.02	-14.28	-18.17	-13.91	-12.78
MB	-14.32	-15.82	--	-14.98	
RB	-15.17	-13.97	--	-15.89	-13.95
RN	-15.20	-14.69	--	-12.83	-13.43
RT	-14.76	-13.98	-17.33	-13.89	-12.54

Tabla 5.4. Energía de adsorción de las nucleobases del ADN y ARN (adenina, guanina, citosina, timina y uracilo) con las placas de grafeno (prístinas y con defectos sustitucionales).

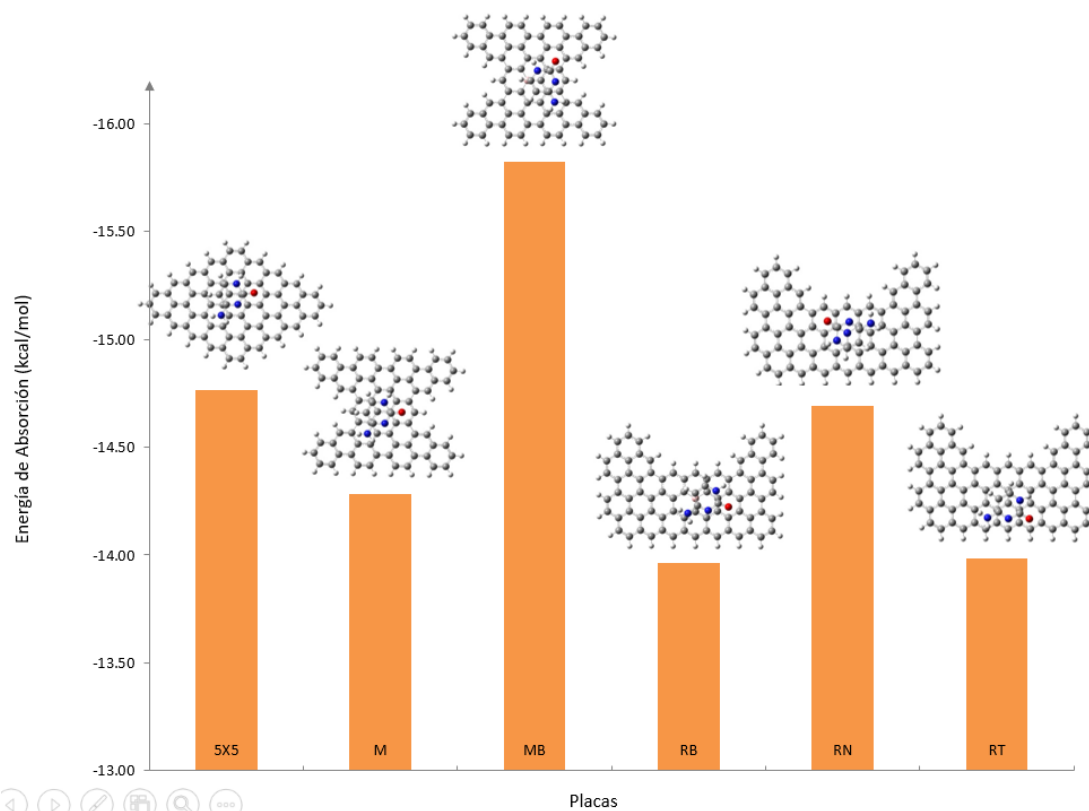
Los valores obtenidos para cada uno de los sistemas son negativos, por lo que al adsorberse la base sobre la placa ocurre la liberación de energía produciendo un proceso exotérmico, es decir, la absorción de las bases nitrogenadas sobre la placa es favorable ya que no requiere energía para llevarse a cabo. Las energías de la

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

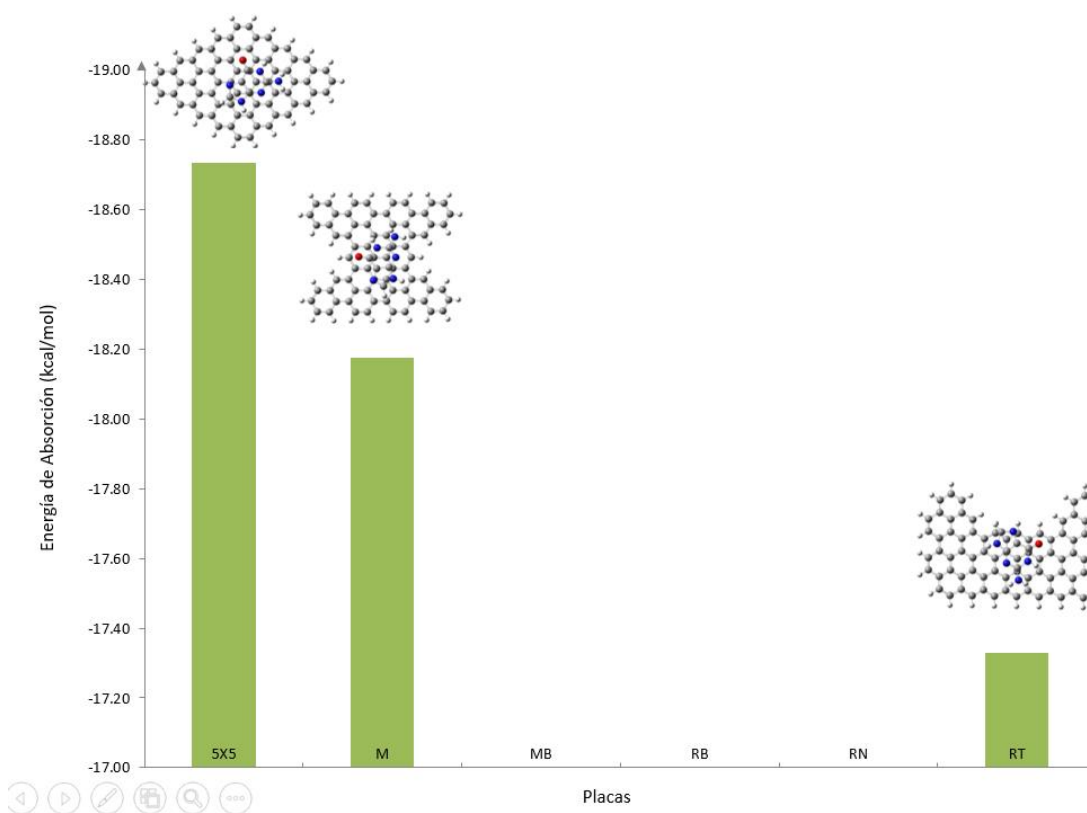
interacción se graficaron para determinar cuál es la combinación placa-base más favorable como se muestra en las Figuras 5.28, 5.29, 5.30, 5.31 y 5.32.



*Figura 5.28. Energía de adsorción de cada placa de grafeno propuesta (prístina y con defectos sustitucionales) con la molécula de adenina.*



*Figura 5.29. Energía de adsorción de cada placa de cada placa de grafeno propuesta (prístina y con defectos sustitucionales) con la molécula de citosina.*



*Figura 5.30. Energía de adsorción de cada placa de cada placa de grafeno propuesta (prístina y con defectos sustitucionales) con la molécula de guanina.*

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

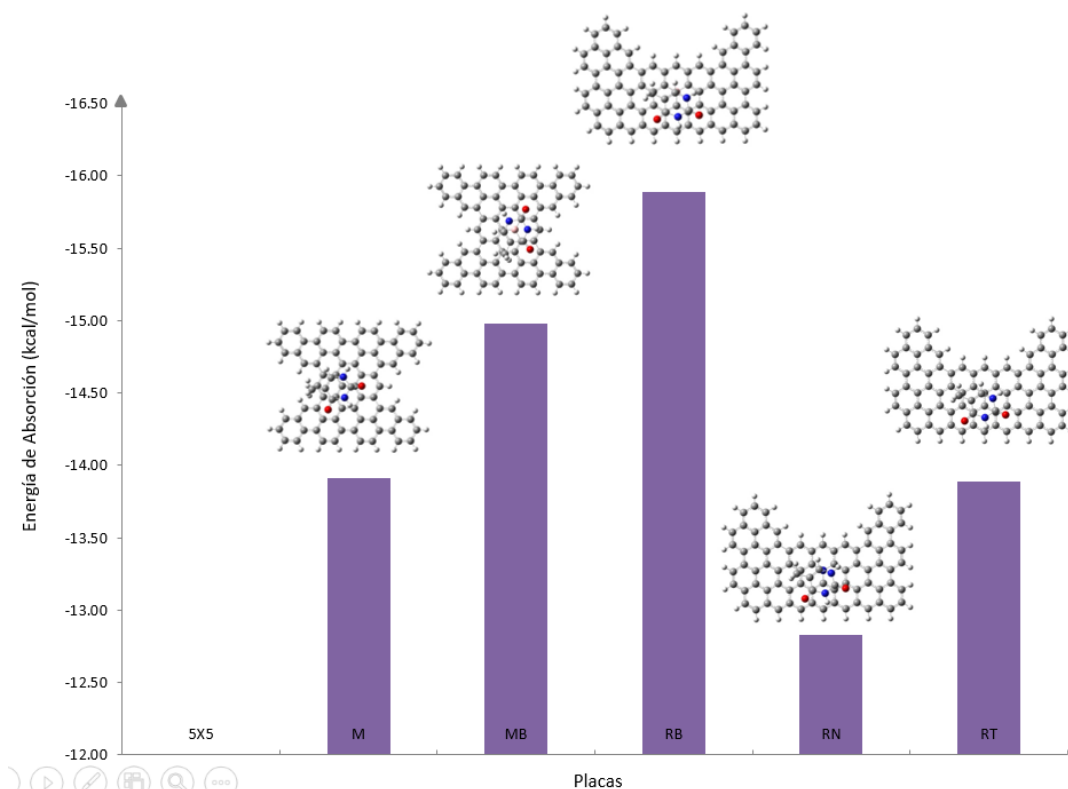


Figura 5.31. Energía de adsorción de cada placa de cada placa de grafeno propuesta (prístina y con defectos sustitucionales) con la molécula de timina.

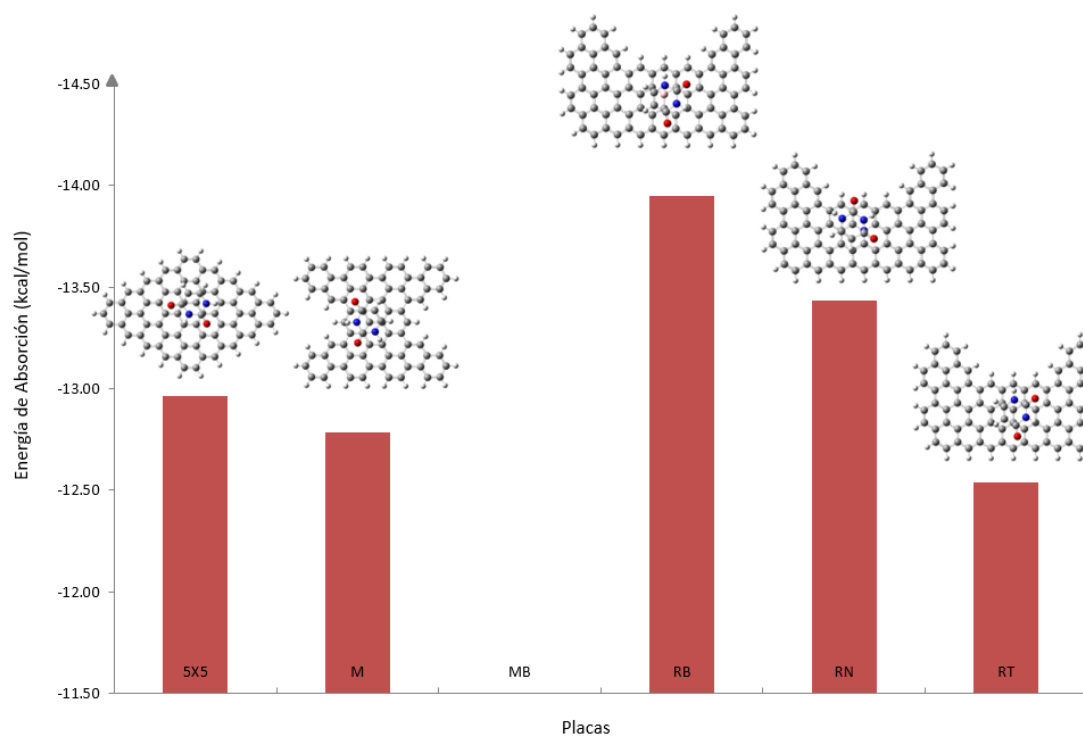


Figura 5.32. Energía de adsorción de cada placa de cada placa de grafeno propuesta (prístina y con defectos sustitucionales) con la molécula de uracilo.

Al graficar las energías de adsorción se observó que existen interacciones más favorables que otras para cada una de las bases nitrogenadas, es decir, existe una mejor afinidad entre la base y una de las placas. Esto se ve asociado a un valor mayor en la energía de adsorción. Las interacciones más favorecidas se muestran en la tabla 5.5.

Interacción				
A-5X5	C-MB	G-5X5	T-RB	U-RB

Tabla 5.5. Interacciones placa-base más favorables.

## 5.6. Interacciones favorecidas

En esta sección se discuten las interacciones que obtuvieron la energía de adsorción más grande, mediante la distancia de enlace a la cual se daba la interacción placa-base, los mapas de potencial electrostático, los orbitales de frontera HOMO-LUMO y la energía de dispersión de van der Waals que existe entre las moléculas.

### 5.6.1. Distancias de enlace.

Para determinar la distancia de enlace que existe en la interacción placa-base se tomó en consideración los átomos que conformaban cada molécula de la nucleobase. Por ejemplo, la adenina está compuesta por átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno. Se determinó la distancia de enlace más cercana, entre estos átomos y la placa. En la tabla 5.6 se muestran los átomos que componen cada nucleobase y la distancia de enlace más cercana a la placa de grafeno.

Interacción	Distancia de enlace (Å).			
	C	N	O	H
<b>A-5X5</b>	3.342	3.378	--	3.139
<b>C-MB</b>	3.207	3.389	3.371	2.264
<b>G-5X5</b>	3.272	3.324	3.464	2.760
<b>T-RB</b>	3.213	3.391	3.457	2.884
<b>U-RB</b>	3.204	3.387	3.423	2.928

Tabla 5.6. Distancias de enlace entre los átomos que conforman las nucleobases y las placas de grafeno.

Las nucleobases se adsorben sobre las placas de grafeno a una distancia cercana a los 3.0 Å en cada uno de los casos.

### 5.6.2. Mapas de potencial electrostático de la interacción placa-base.

En las interacciones más favorecidas, donde la nucleobase interactúa con una placa prístina, la base nitrogenada se adsorberá sobre alguna región de la superficie de grafeno. La adsorción no necesariamente se llevará a cabo en el centro de la placa ya que, como se muestra en el mapa de potencial electrostático, la carga está distribuida a lo largo de toda la superficie, por lo que no existe un sitio selectivo para que ocurra la interacción.

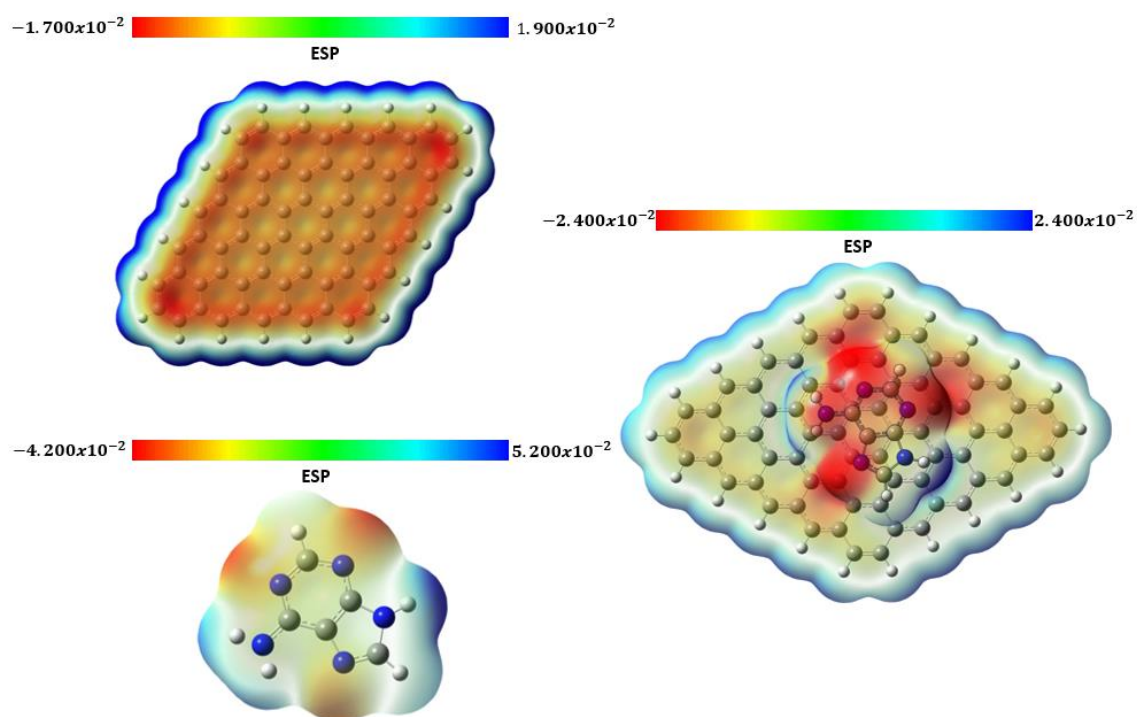
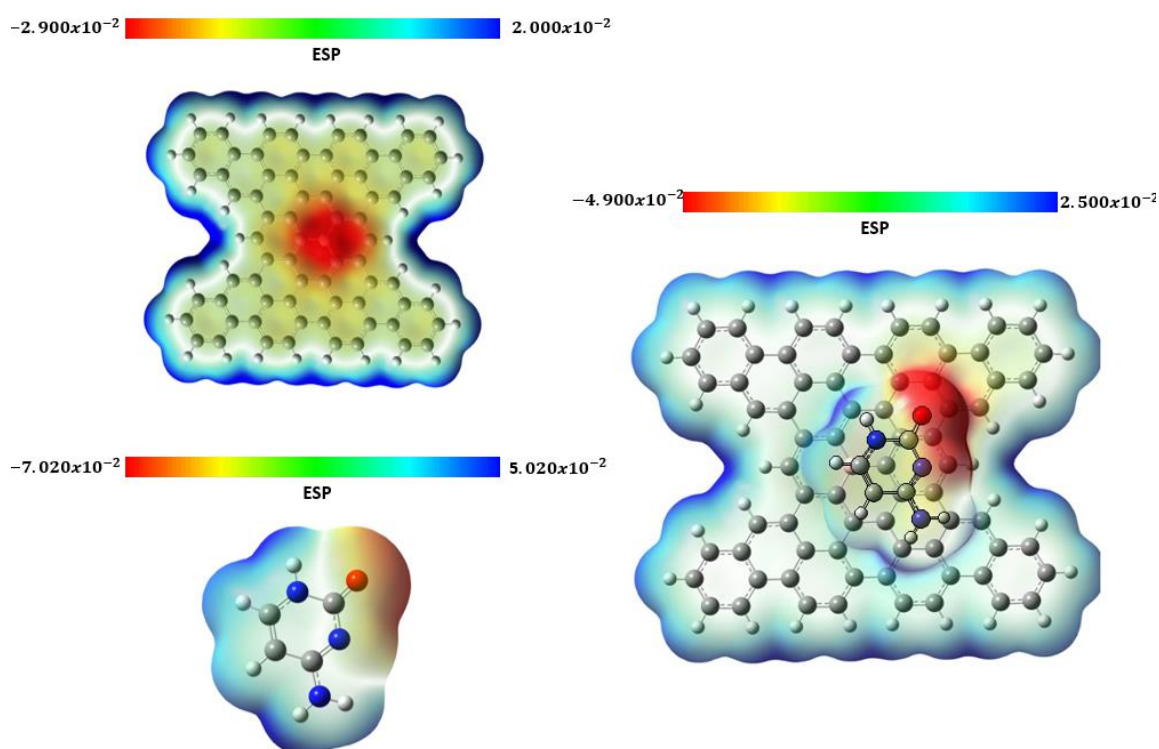


Figura 5.33. Comparación de los mapas de potencial electrostático de la placa 5X5, adenina y la interacción A-5X5, para determinar cómo ocurre la interacción entre las moléculas.

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando la nucleobase interactúa con una placa con defecto sustitucional de boro, el defecto le confiere a la placa un sitio rico en electrones, donde es más probable que ocurra la adsorción de la base.

Como se puede observar en la Imagen 5.34, existe una acumulación de carga negativa en el centro de la placa MB, representado con color rojo, gracias al defecto sustitucional. El potencial negativo en esta zona va a interactuar con la parte de la nucleobase que posee el potencial más positivo, representado por color azul. Analizando el mapa de potencial electrostático de la citosina, la zona con potencial positivo está posicionada sobre los átomos de carbono, nitrógeno e hidrogeno, exceptuando al átomo de oxígeno, que presenta la región de potencial más negativo de la nucleobase. La interacción entre ambas moléculas se dará con el defecto sustitucional y la zona de potencial positivo de la citosina.



*Figura 5.34. Comparación de los mapas de potencial electrostático de la placa MB, citosina y la interacción C-MB, para determinar cómo ocurre la interacción entre las moléculas.*



## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez que la citosina se ha adsorbido sobre el defecto sustitucional se obtiene un color verde en el mapa de potencial electrostático, lo que nos indica que esa región posee un potencial neutro, producto de la unión de ambas moléculas.

Los sistemas en los cuales interactúa una placa dopada con boro siguen mismo comportamiento, Figuras 5.35 y 5.36. La timina, que interactúa con la placa RB, posee el potencial más positivo sobre los átomos de nitrógeno y carbono.

Esta parte de la molécula es la que va a interactuar con el defecto sustitucional colocándose sobre él. Una vez adsorbida la base sobre la superficie de grafeno, el potencial de esa zona se muestra en color verde, lo que denota un potencial casi neutro.

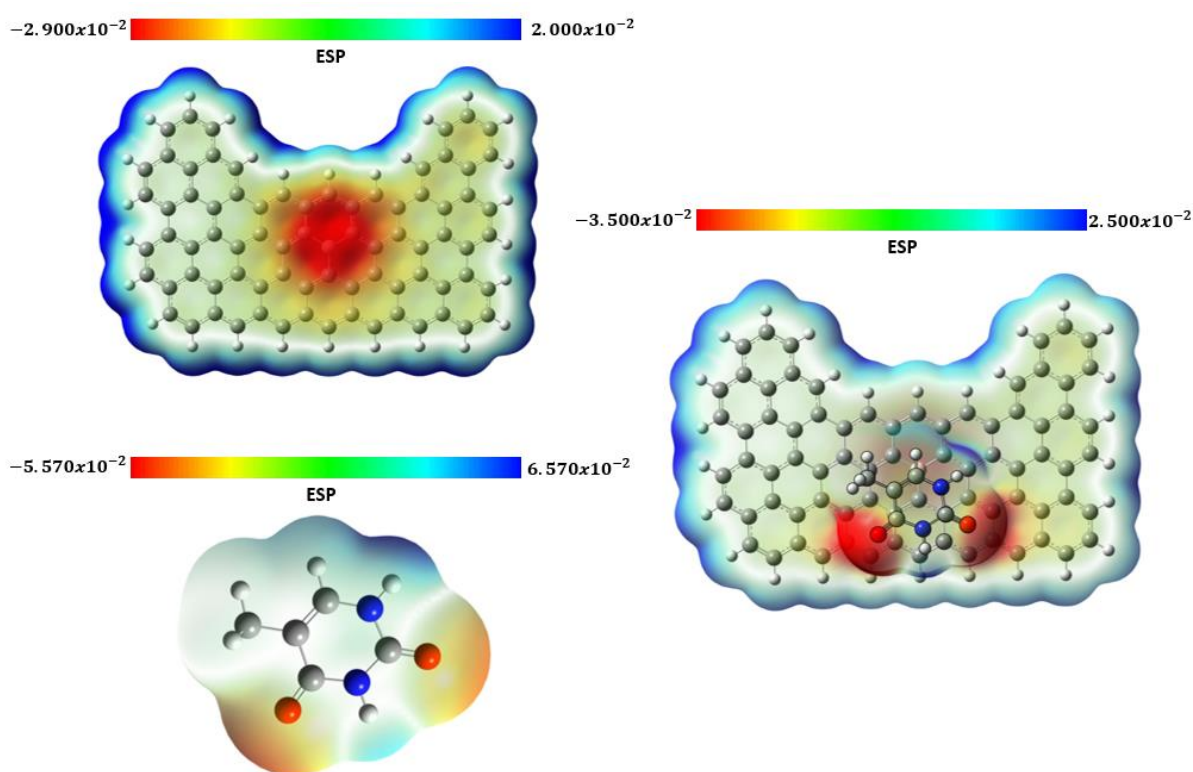


Figura 5.35. Comparación de los mapas de potencial electrostático de la placa RB, timina y la interacción T-RB, para determinar cómo ocurre la interacción entre las moléculas.

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el uracilo la región de potencial más positivo, al igual que en los otros casos, se encuentra distribuida sobre los átomos de nitrógeno y carbono. Esta parte de la molécula es la que se posicionará sobre el defecto sustitucional como se muestra en la Figura 5.36.

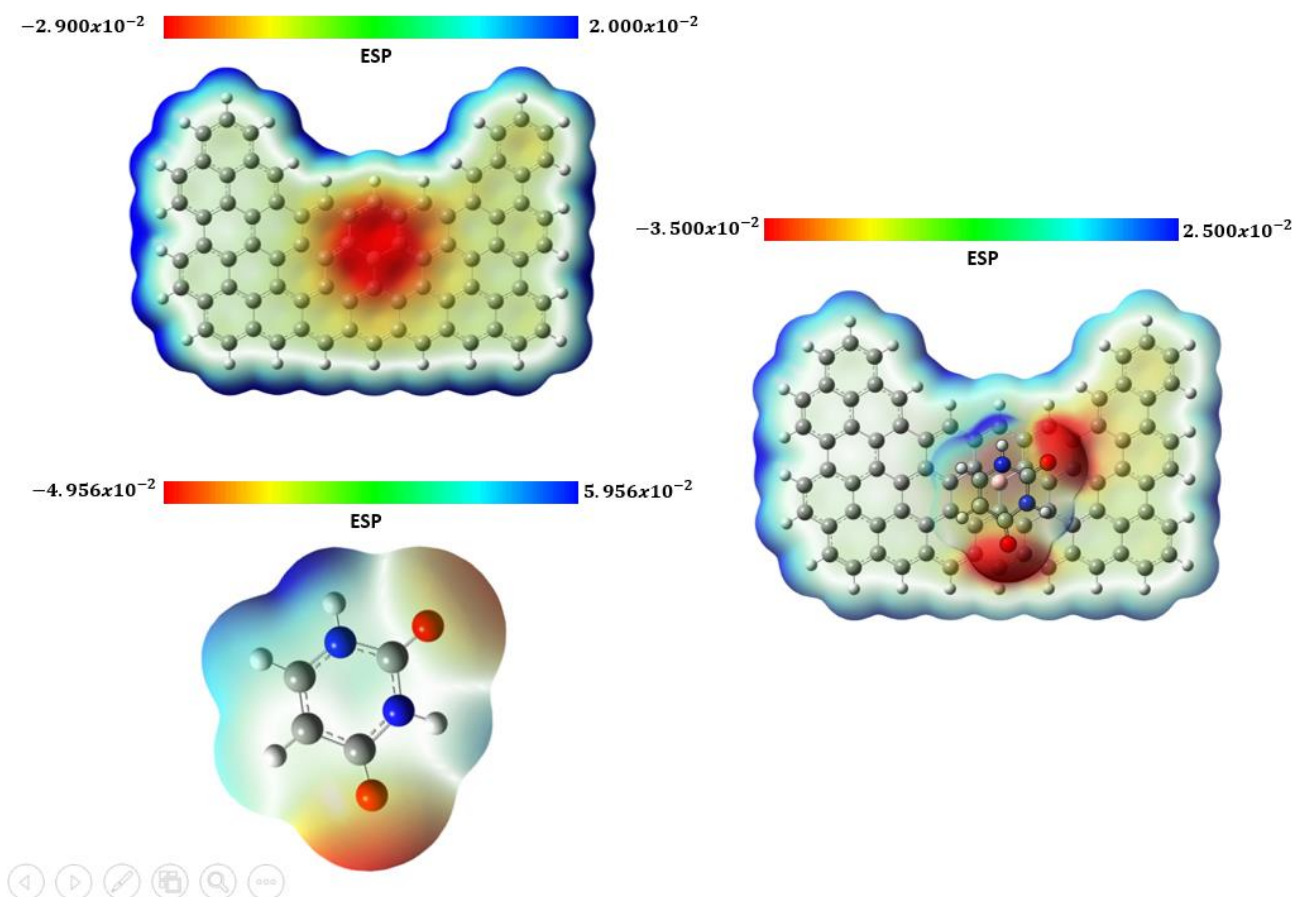


Figura 5.36. Comparación de los mapas de potencial electrostático de la placa RB, uracilo y la interacción U-RB, para determinar cómo ocurre la interacción entre las moléculas.

### 5.6.3. Energía de van der Waals

En su mayoría, la energía de la interacción placa-base, proviene del movimiento correlacionado de electrones. Esta energía de correlación, que resulta ser de largo alcance, es lo que se conoce como interacción de dispersión de van der Waals. Estas atracciones son menos energéticas que los enlaces químicos. [31]

Para cada uno de los sistemas placa-base se calculó la contribución de las fuerzas de dispersión de van der Waals, para conocer qué cantidad de energía correspondía a esta interacción, obteniendo como resultado los valores reportados en la tabla 5.7.

Placas	(A) VDW (kcal/mol)	(C) VDW (kcal/mol)	(G) VDW (kcal/mol)	(T) VDW (kcal/mol)	(U) VDW (kcal/mol)
5x5	-16,32	-14,48	-18,15	--	-13,35
M	-15,87	-13,99	-17,53	-14,68	-13,15
MB	-15,79	-14,49	--	-15,07	--
RB	-15,86	-13,94	--	-14,79	-12,97
RN	-15,34	-13,54	--	-14,2	-12,4
RT	-15,66	-13,66	-16,35	-14,4	-12,71

*Tabla 5.7. Energía de dispersión de van der Waals para la interacción placa-base*

Como se puede observar la energía que proviene de las fuerzas de dispersión es similar a la energía de adsorción que se reporta en la Tabla 5.4. Estos valores difieren entre un rango de (-1.33 a 1.47) kcal/mol, con respecto a la energía de adsorción.

Para establecer una relación entre la energía de adsorción y la dispersión de van der Waals se realizó la comparación de ambas energías mediante una gráfica.

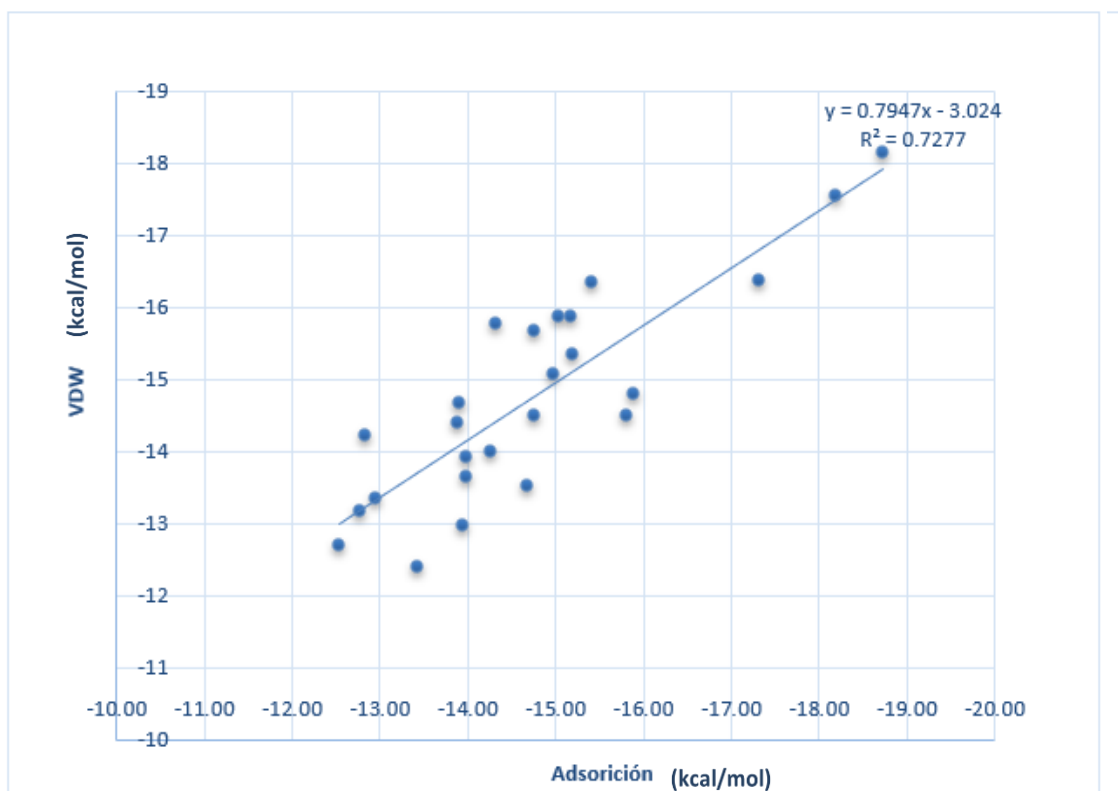


Figura 5.37. Comparación de la energía de dispersión de Van der Waals y la energía de adsorción de los sistemas placa-base (prístinos y con defectos sustitucionales).

En la Figura 5.37, el eje de las "y" se encuentra la energía de dispersión y en el eje de las "x" la energía de adsorción de los sistemas placa-base. El valor del coeficiente de correlación que se muestra en la gráfica es positivo ( $R^2=0.727$ ), lo que nos indica que existe una relación directa entre las dos variables (fuerzas de dispersión y energía de adsorción), es decir, a medida que aumenta una la otra también.

Sin embargo, existen valores que se alejan considerablemente de la línea de tendencia, estos corresponden a las energías de los sistemas placa-base en los cuales el modelo de grafeno cuenta con un defecto sustitucional. Los valores que más se aproximan a la línea de tendencia son aquellos en los cuales la placa prístina.

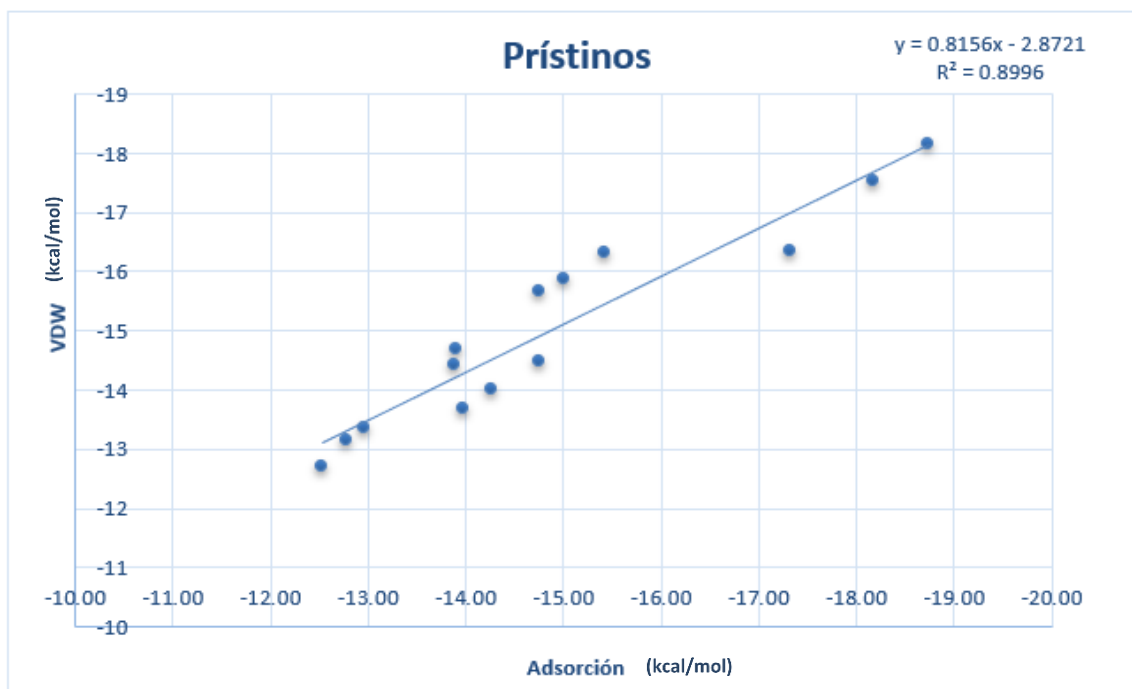


Figura 5.38. Comparación de la energía de dispersión de Van der Waals y la energía de adsorción de los sistemas placa-base (prístinos).

Para demostrar esto se graficaron únicamente las energías de los modelos prístinos. De tal forma que los valores se ajustan a una línea recta que posee un coeficiente de correlación mayor ( $R^2=0.899$ ) al reportado en la Figura 5.37, lo que nos indica que existe una mejor relación entre la energía de adsorción y las fuerzas de dispersión en los sistemas prístinos.

Los sistemas que interactúan con placas con defectos sustitucionales poseen una interacción adicional a las fuerzas de dispersión. En la Tabla 5.8 se reporta la diferencia entre la energía de adsorción y la energía de dispersión, calculada a partir de la ecuación 5.2.

$$\Delta E = E_{ads} - E_{VDW} \quad (5.2)$$

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En donde  $E_{ads}$  corresponde a la energía de adsorción de los sistemas placa-base y  $E_{VDW}$  a la energía proveniente de la interacción de dispersión de van der Waals.

Placa	Diferencia (kcal/mol)				
	Adenina	Citosina	Guanina	Timina	Uracilo
<b>5x5</b>	0,89	-0,28	-0,58	--	0,39
<b>M</b>	0,85	-0,29	-0,64	0,77	0,37
<b>MB</b>	1,47	-1,33	--	0,09	--
<b>RB</b>	0,69	-0,03	--	-1,10	-0,98
<b>RN</b>	0,14	-1,15	--	1,37	-1,03
<b>RT</b>	0,90	--	-0,98	0,51	0,17

Tabla 5.8. Diferencia de entre la energía de adsorción y la energía de dispersión de Van der Waals para los sistemas placa-base.

Entre más cercanos al cero se encuentren los valores la relación entre la energía de adsorción y las fuerzas de dispersión es mayor, lo que nos indica que la interacción entre la placa y la base se lleva a cabo únicamente gracias a las fuerzas de van der Waals, es decir, el sistema actúa mediante interacciones no covalentes, no hay formación de enlaces químicos.

Los sistemas que poseen una diferencia de energía negativa experimentan una energía adicional de enlace de manera favorable, existe una razón por la cual la base nitrogenada se une con mayor energía a la placa de grafeno. En cuanto a los valores positivos, existe una desestabilización del enlace derivada de una repulsión entre las moléculas involucradas.

Los sistemas en los cuales la placa posee un defecto sustitucional muestran valores de diferencia de energía alejados del cero. Esto representa interacciones que son atractivas o repulsivas, dependiendo del signo que reporte la diferencia energética. Para estos sistemas se analizaron los orbitales moleculares que presentan la mayor diferencia de energía (**A-MB** y **C-MB**), tanto positiva como negativa, para observar si existe alguna contribución energética en los sistemas por parte de estos.

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La molécula de adenina con la placa MB, Figura 5.39, presenta la diferencia de energía más positiva de todos los sistemas placa-base (1,47 kcal/mol), es decir, la interacción entre las moléculas muestra una repulsión.

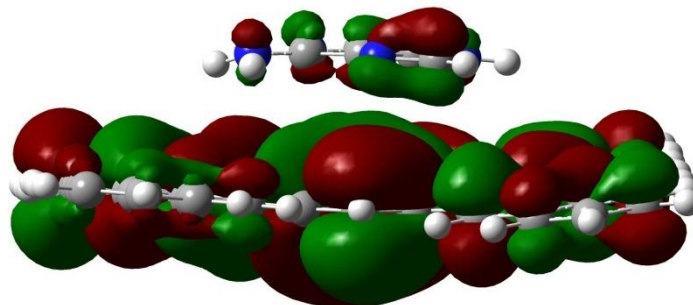


Figura 5.39. Mapa de orbitales moleculares de la interacción A-MB

Los orbitales que se forman al generarse la interacción de la placa con la base resultan ser antienlazantes, lo que desfavorece la formación de un enlace entre las moléculas. En la Figura 5.39 se observa que los orbitales dibujados en color rojo están interactuando con los de color verde. Una interacción favorecida resultaría de la interacción de orbitales moleculares del mismo color.

Debido a esto, los sistemas que presenten un valor positivo en la diferencia energética se verán desfavorecidos por la formación de orbitales de antienlace en la interacción placa-base.

La citosina con la placa MB, Figura 5.40, presenta la diferencia de energía más negativa de los sistemas (-1,33 kcal/mol) por lo que la interacción entre las moléculas se ve favorecida.

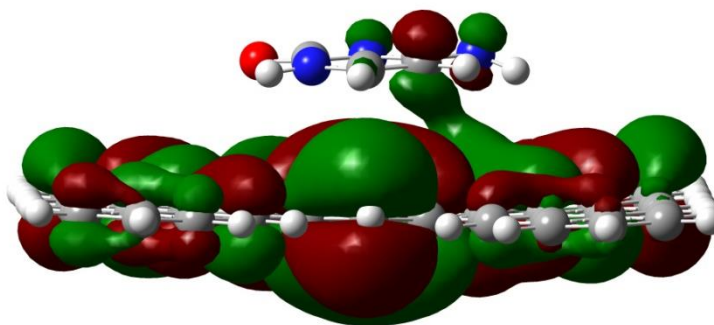


Figura 5.40. Mapa de orbitales moleculares de la interacción C-MB

## CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar en la Figura 5.40, los orbitales que se forman entre la interacción de la citosina y la placa son enlazantes, presentan una menor energía que la de sus orbitales atómicos de procedencia, por lo que favorecen la formación de un enlace entre las moléculas. Esto se produce ya que la interacción se da entre orbitales que poseen la misma fase (verde-verde y rojo-rojo).

Los sistemas que presenten una diferencia de energía negativa poseen una contribución energética en el enlace placa-base gracias a la formación de orbitales moleculares de enlace.



## 6. Conclusiones

El funcional PBE en combinación con la base DEF2TZVP y las correcciones por dispersión GD3BJ resultó ser un método apropiado para describir las características de los grafenos propuestos para su uso como sensores de las bases nitrogenadas de ADN y ARN.

Los sistemas de grafeno que fueron activados químicamente mediante defectos puntuales extrínsecos (átomos sustitucionales de boro y nitrógeno) presentaron regiones específicas de adsorción sobre los heteroátomos intercambiados, lo que generó una mejor adsorción de las bases en comparación de sus análogos prístinos.

La distancia de enlace promedio a la que se da la interacción entre los grafenos, ya sea dopados o prístinos, y las bases nucleicas es de 3.0 Å.

Los modelos de grafeno con un átomo sustitucional de boro generan un aumento en la densidad electrónica de la placa, sobre el defecto, gracias a la donación de carga negativa de los átomos vecinos para compensar la carga faltante, provocada por el intercambio de átomos. El análisis de los orbitales moleculares de estos sistemas bidimensionales poseen carácter nucleofílico.

Los modelos de grafeno con un átomo sustitucional de nitrógeno generan una deficiencia en la densidad electrónica de la placa, sobre el defecto, gracias a la donación de carga negativa de átomo sustituido hacia la lámina. El análisis de los orbitales moleculares de estos sistemas demuestra que poseen carácter electrofílico.

Las interacciones entre los modelos de grafeno prístino y las nucleobases ocurren únicamente gracias a las fuerzas de dispersión de van der Waals. A diferencia de los modelos con defectos puntuales extrínsecos (átomos sustitucionales de boro y nitrógeno) donde existe una contribución en la energía, gracias a la formación de orbitales enlazantes o antienlazantes entre las moléculas participantes.

## CAPITULO 6. CONCLUSIONES

Los valores obtenidos para la energía de adsorción entre la placa y la base están comprendidos dentro del rango de la fisisorción, por lo que no existe alteración en la estructura química de ninguna de las moléculas interactuantes, debido a esto los modelos de grafeno propuestos demuestran ser útiles como sensores específicos.

## 7. Referencias

[1] Philips S. Bailey. Química orgánica: Conceptos y aplicaciones (2001). Pearson Educación. Pp: 6-11

[2] Alsina Daniel, Gagnola Edgardo, Güemes René, L' Argentiére Pablo, Noseda Juan Carlos y Odetti Héctor. Química para el ingreso. Argentina (2005). Universidad Nacional del Litoral. Pp: 30-34

[3] McMurry. Química Orgánica. México (2004) Sexta Edición. Editorial Thomson. Pp: 1-29

[4] Bottani Eduardo, Odetti Héctor S, Pliego Oscar H y Villarreal Eduardo R. Química General. Argentina (2006). Universidad Nacional de Litoral. Pp: 199

[5] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109–162. doi:10.1103/revmodphys.81.109

[6] Claramaría Rodríguez González, Oxana Vasilievna Kharissova. (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías*, Vol. XI, No. 38 17

[7] González Carmona José, Guinea Francisco y Hernández Vozmediano M. Ángeles (2010). Electrónica del grafeno. *Investigación y ciencia*.

[8] Syväjärvi Mikael y Tiwari Ashutosh. (2015). *Graphene Materials Fundamentals and Emerging Applications*. Wiley.

[9] McQuarrie, D. A. (2008). *Quantum Chemistry*. 2nd Edition. University Science Books. USA.

## REFERENCIAS

- [10] Levine, I. N. (1999). Quantum Chemistry. 5th Edition. PRENTICE HALL.
- [11] Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications. USA.
- [12] Liehr, A. D. On the use of the Born-Oppenheimer approximation in molecular problems. Annals of Physics 1, 221-232. issn: 0003-4916. (1957).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000349165790009X>
- [13] Truhlar, D. G. en Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition) (ed. Meyers, R. A.) Third Edition, 9-17 (Academic Press, New York, 2003). isbn: 978-0-12-227410-7.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122274105006062>.
- [14] Burke, K. (2012). Perspective on density functional theory. The Journal of chemical physics, 136(15), 150901. <https://doi.org/10.1063/1.4704546>
- [15] Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., & Yang, W. (2012). Challenges for density functional theory. Chemical reviews, 112(1), 289-320.  
<https://doi.org/10.1021/cr200107z>
- [16] Parr, R. G., Yang, W. (1989). Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press. USA.
- [17] Wolfram, K., Holthausen, M. C., (2001). A Chemist's Guide to Density Functional Theory. 2nd Edition. Wiley-VCH. Germany.
- [18] Ernzerhof, M., & Scuseria, G. E. (1999). Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. The Journal of chemical physics, 110(11), 5029-5036. <https://doi.org/10.1063/1.478401>

## REFERENCIAS

- [19] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [20] Perdew, J.P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [21] Paula, J. D. (2006). *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*. 8th Edition. W.H. Freeman and Company New York.
- [22] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg , .A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu", *J. Chem. Phys.* 132, 154104 (2010) <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- [23] Goerigk, L., Kruse, H. and Grimme, S. (2011), Benchmarking Density Functional Methods against the S66 and S66x8 Datasets for Non-Covalent Interactions. *ChemPhysChem*, 12: 3421-3433. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100826>
- [24] Goerigk, L. (2017). A Comprehensive Overview of the DFT-D3 London-Dispersion Correction. *Non-Covalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics*, 195–219. <https://doi:10.1016/b978-0-12-809835-6.00007-4>
- [25] Yamazaki, M.Nabeshima, T.Saito, T.Yamaji, K.Hayamizu, M.Yanagisawa O.Yamamoto, C.Ono, N.Wasada, K.Someno, S.Matsuyama, Y.Takizawa, S.Kinugasa, K.Tanabe, T.Tamura & J.Hiraishi. (31 de marzo de 2022). *Spectral Database for Organic Compounds, SDBS*. Recuperado de: [https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi)

## REFERENCIAS

- [26] Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15), 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
- [27] Tian, W., Li, W., Yu, W., & Liu, X. (2017). A Review on Lattice Defects in Graphene: Types, Generation, Effects and Regulation. *Micromachines*, 8(5), 163. doi:10.3390/mi8050163
- [28] Chen, D.-M., Shenai, P. M., & Zhao, Y. (2011). Tight binding description on the band gap opening of pyrene-dispersed graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(4), 1515–1520. <https://doi:10.1039/c0cp00909a>
- [29] Blanco-Acuña EF, Pérez-Hincapié L, Pérez-Gamboa A, Castellar-Ortega G, Cely-Bautista M. Estudio computacional conformacional, espectroscópico, ONL, HOMO–LUMO y reactividad de 1,3,5-trifenilpirazol. *rev.ion.* 2018;31(2):51-66. <http://doi:10.18273/revion.v31n2-2018004>
- [30] Tasi, G., Pálinkó, I. (1995). Using molecular electrostatic potential maps for similarity studies. In: Sen, K.D. (eds) *Molecular Similarity II. Topics in Current Chemistry*, vol 174. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/3-540-58672-5\\_23](https://doi.org/10.1007/3-540-58672-5_23)
- [31] Darensbourg. Marcerra Y., Darensbourg Donald J., Dickerson Richard E. & Gray Harry B. (1992). *Principios de química*. Tercera Edición. Editorial Reverté.