



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**NANOALAMBRES DE ORO Y PLATA ESTABILIZADOS EN  
NANOAGREGADOS DE CICLO[8]TIOFENOS. ESTUDIO TEÓRICO.**

***TESIS***

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUIMICO**

**PRESENTA**

**ULISES JIMÉNEZ CASTILLO**



**MÉXICO, D.F.**

**MARZO 2012**



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: Rafael Moreno Esparza.

**VOCAL:** Profesor: Vladimir Bassiouk Evdokimenko.

**SECRETARIO:** Profesor: Serguei Fomine.

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Anatoli Iatsimirski.

**2° SUPLENTE:** Profesor: Carlos Federico Bunge Molina.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**CUBICULO 005 DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS, EDIFICIO E, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**D. SERGUEI FOMINE**

**SUSTENTANTE:**

**ULISES JIMÉNEZ CASTILLO**

*A la memoria de mi padre y de mi abuelo.*

## *Agradecimientos*

*A la Facultad de Química, y a esta universidad "UNAM" por darme una formación de alto nivel, por darme todas las herramientas para ser un mejor ciudadano, un buen profesionalista y sobre todo una mejor persona, gracias por todo lo que ha aprendido en tus aulas y laboratorios. Por hacerme parte de la comunidad universitaria. Porque haber sido y ser universitario es un orgullo.*

*Al Doctor Serguei Fomine, gracias por su apoyo, por hacer que este proyecto haya concluido de manera satisfactoria, gracias por sus consejos, por alentarme a seguir adelante y especialmente por aceptarme y hacerme parte de su equipo de trabajo.*

*Mama gracias por creer en mí, por siempre estar a mi lado a pesar de todas las dificultades, gracias por apoyarme todos estos años, ser madre y padre, nunca rendirte y hacerme una persona con sueños y aspiraciones Gracias por el cariño y el amor que me has dado porque sin tí no estaría cerca de lo que soy. Gracias Mamí por todo. Te amo.*

*A mis hermanos; Jorge, Francisco, Erick y Nora, por todos sus consejos, por quererme tanto, por apoyarme en cada proyecto que he emprendido, por comprenderme, por hacer que mi vida este llena de alegría y gracias porque con ustedes nunca me sentí y no me sentiré solo.*

*A mi abuelita por dedicarme tantos rezos, consentirme cada día que paso contigo, tus muestras de cariño, tus palabras y por ser una madre mas, gracias Abue.*

*A mi mejor amigo Alberto, gracias por tu compañía, por preocuparte cuando has visto que no estoy dando mi mayor esfuerzo, por presionarme y hacer que cumpla mis metas, gracias por todo tu apoyo, porque al final eres un hermano más que me dado el destino.*

*Al Olímpic Team (Sandra, Memo, Felipe, Omar, Francisco, Paty, Franco, David), por ser los mejores amigos, por compartir tantos momentos buenos y otros no tan buenos, por ofrecerme su amistad, por echarme porras, gracias por ser parte de mi vida.*

*Al Ingeniero Abel por mostrarme la Química, por ser la persona que me inició en esta aventura, gracias por cada consejo y regaño, así como su sincera amistad, gracias por enseñarme disciplina, responsabilidad y sobre todo por demostrarme que con trabajo duro nada es imposible.*

*A la Maestra Edith por sus palabras, por enseñarme lo que es el trabajo en equipo, por hacerme parte de la familia de olímpicos, por hacerme una persona diferente desde el día que la conocí.*

# INDICE

Introducción.....*pág. 1*

## Capitulo 1

### Antecedentes

1.1 Nanotubos.....*pág. 2*

1.2 Clústeres.....*pág. 4*

1.3 Nanoalambres.....*pág. 5*

1.4 Estabilidad de nanoalambres.....*pág. 6*

1.5 Posible estabilización de nanoalambres.....*pág. 7*

1.6 Planteamiento del problema.....*pág. 8*

### 1.7 objetivos

1.7.1 Objetivos generales.....*pag. 9*

1.7.2 Objetivos específicos.....*pag. 9*

## Capitulo 2

### Marco Teórico

2.1 Aproximación de Born-oppenheimer.....*pág. 10*

2.2 Teoría de los funcionales de la densidad.....*pág. 12*

2.3 Funciones de base.....*pág. 20*

## Capitulo 3

Detalles computacionales.....*pág. 24*

## Capitulo 4

Resultados y discusiones.....	<i>pág. 25</i>
4.1 Formación de agregados tubulares de ciclo[8]tiofenos.....	<i>pág. 25</i>
4.2 Complejos de oro	
4.2.1 CT8-Au.....	<i>pág. 26</i>
4.2.2 2CT8-2Au.....	<i>pág. 27</i>
4.2.3 3CT8-3Au.....	<i>pág. 27</i>
4.2.4 4CT8-4Au.....	<i>pág. 28</i>
4.2.5 5CT8-5Au.....	<i>pág. 28</i>
4.2.6 6CT8-6Au.....	<i>pág. 29</i>
4.2.7 6CT8-8Au y 6CT8-12Au.....	<i>pág. 29</i>
4.3 Complejos de plata.....	<i>pág. 35</i>

## Capitulo 5

Conclusiones.....	<i>pág.39</i>
Referencias.....	<i>pág.40</i>



## **INTRODUCCIÓN.**

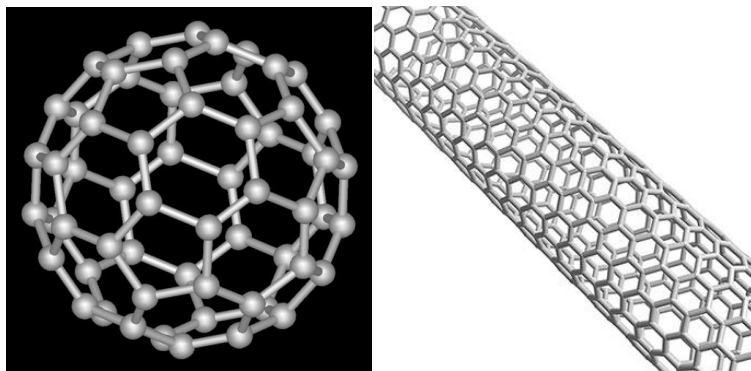
La electrónica molecular ha sido recientemente reconocida como una de las alternativas más viables para el futuro de los dispositivos electrónicos a nanoescala. Una gran variedad de dispositivos electrónicos moleculares potencialmente útiles como rectificadores moleculares, diodos túnel resonante, cables y dispositivos de almacenamiento han sido descritos y estudiados en un nivel tanto experimental como teórico. Los nanotubos (NTs) y nanoalambres (NWs) son dos grupos importantes entre las llamadas estructuras cuasi-unidimensionales. Ellos han sido considerados como potenciales materiales para la nanoeléctrica, fotocátalisis nanolitográfica, microscopios y otros campos de la nanotecnología moderna <sup>[1]</sup>.

El tamaño finito causa efectos drásticos comparados con la mayoría de los materiales en sus propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y ópticas. Una de las formas más prometedoras de preparar estos compuestos es llenando los tubos con átomos, moléculas, cúmulos, fullerenos, nanoalambres, etc. Esto ha sido estudiado experimentalmente y teóricamente.

## CAPITULO 1 ANTECEDENTES

### 1.1 Nanotubos.

En 1985, mientras se investigaba el mecanismo de la formación de moléculas de cadenas de carbono en el espacio exterior utilizando ablación de láser, de manera fortuita se obtuvieron esferas con dimensiones nanométricas de estructura muy estable. A estas pequeñas formas de carbono se les llamó buckiesferas en honor a Buckminster Fuller, el inventor del domo geodésico que posee la misma estructura. Posteriormente, a estas estructuras se les dio el nombre de fullerenos y recibieron una gran atención por parte de la comunidad científica debido a que estaban dotadas de propiedades físicas excepcionales <sup>[2]</sup>. Los fullerenos cilíndricos pueden formar estructuras más complejas, asociándose entre sí y formando nanotubos.



*Figura 1 Buckminsterfullereno (C60) (izquierda). Nanotubo de carbono NTC (derecha)*

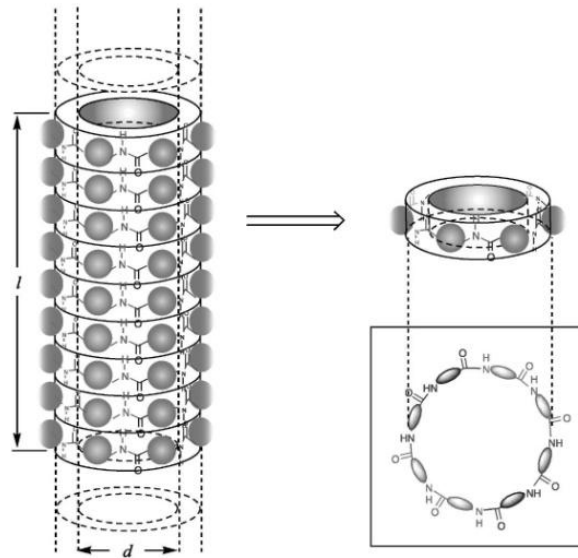
Se denominan nanotubos a estructuras tubulares cuyo diámetro es del tamaño de los nanómetros. Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro, pero generalmente el término se aplica a los nanotubos de carbono (NTC).

Las nuevas propiedades de nanoestructuras han dado lugar a un enorme interés actual en el desarrollo de dispositivos y materiales nanoestructurados para aplicaciones nuevas. Los nanotubos son de particular interés debido a sus aplicaciones, a veces inspirados en las funciones

biológicas de los tubos en los campos naturales, incluyendo la detección de iones, la inclusión y la separación molecular, catálisis, nanocompuestos, la óptica, la electrónica, la quimioterapia, el transporte transmembrana, y la entrega de drogas. En este contexto, los nanotubos se han construido de forma que consisten de o se basan en, zeolitas, lípidos grafito, inorgánicos, y ciclodextrinas <sup>[3]</sup>.

En la mayoría de casos, sin embargo, no es posible garantizar la uniformidad en la superficie interna de un tubo, es decir, su diámetro interno. Una propiedad que junto con su longitud será esencial para el éxito en muchas aplicaciones potenciales. Los nanotubos compuestos de los materiales mencionados anteriormente en su mayoría están unidos por fuerzas covalentes. A pesar de lo anterior, los nanotubos unidos no covalentemente ofrecen ventajas significativas como: la convergencia sintética, es decir, se puede formar en varios pasos, mejorando el diseño de la síntesis ya que permite la corrección de errores como los del llenado y el ensamblaje de las partes.

En los nanotubos unidos por interacciones no covalentes las moléculas de los componentes se mantienen unidos por interacciones tales como enlaces de hidrógeno, apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , fuerzas electrostáticas o de Van der Waals, o interacciones hidrofóbicas. Estas interacciones son más débiles que los enlaces covalentes, pero determinan muchas de las propiedades físicas de las moléculas; tales como la solubilidad. En la formación de agregados, la explotación de estas interacciones débiles es usada para la formación de estructuras con composición definida, que tengan propiedades químicas, físicas y biológicas específicas <sup>[4]</sup>.



**Figura 2** Representación esquemática de la estrategia general para la formación de los nanotubos de péptidos cíclicos apilados.

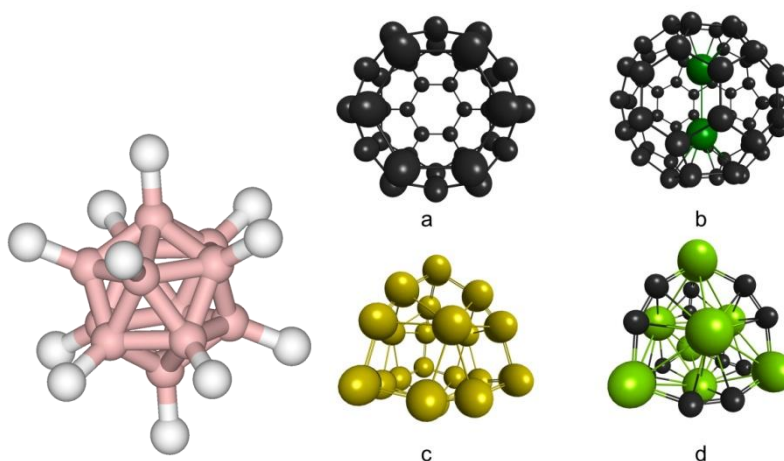
## 1.2 Clústeres

En química, un clúster es un conjunto de átomos unidos, de tamaño intermedio entre una molécula y un sólido en bulto. Existen agrupaciones de diversa estequiometría y nuclearidad. Por ejemplo, átomos de carbono y boro pueden formar clústeres de fullereno y borano respectivamente. Por otra parte, metales de transición y elementos de grupos principales forman clústeres sólidos [5].

Existen dos tipos principales de clústeres: aquellos que son estabilizados por un ligante y aquellos que no tienen ligante que lo estabilicen. Para los clústeres de metales de transición, se tienen ligantes típicos que incluyen el monóxido de carbono, haluros, isocianuros, alquenos e Hidruros.

Se puede observar clústeres inestables en la fase de gas por medio de espectrometría de masas, a pesar de que pueden ser termodinámicamente inestables y pueden condensarse fácilmente. Tales clústeres que no son estabilizados por ligantes y, son producidos por la evaporación inducida con

láser o la ablación del metal en bulto o de un metal que contenía el compuesto. Normalmente este enfoque produce una amplia gama de distribuciones de diferente tamaño. Sus estructuras electrónicas pueden ser descifradas por técnicas como la espectroscopia de fotoelectrones, mientras que para la geometría de los clústeres la espectroscopia infrarroja de disociación multifotónica es la más efectiva. Sus propiedades (reactividad, potencial de ionización, barrera HOMO-LUMO) a menudo muestran una marcada dependencia del tamaño. Ejemplos de tales clústeres son los llamados súper átomos de aluminio y clústeres de oro. Ciertas agrupaciones de átomos metálicos pueden exhibir aromaticidad [6].



**Figura 3** (izquierda)  $B_{12}H_{12}^{2-}$  es un famoso clúster de borano (derecha) Clústeres: fullereno  $C_{36}$  (a); complejo endohedral  $Li_2@C_{60}$  (b); Clúster de  $Au_{20}$  (c); Met-Car  $Ti_8C_{12}$  (d)

### 1.3 Nanoalambres (NW)

Los nanoalambres se puede definir como estructuras que tienen un espesor o diámetro de decenas de nanómetros o menos y una longitud no restringida. En esta escala, los efectos de la mecánica cuántica son importantes por lo cual se acuñó el término "alambres cuánticos".

Existen muchos diferentes tipos de nanoalambres, incluyendo los metálicos (Ni, Pt, Au), semiconductores (Si, InP, GaN, etc) y aislantes ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ). Los

nanoalambres moleculares se componen de unidades repetidas ya sean orgánicas (por ejemplo ADN) o inorgánicas (por ejemplo  $\text{Mo}_6\text{S}_9^-$ ). Los nanoalambres conductores podrían ser utilizados, en un futuro cercano, para conectar componentes minúsculos dentro de circuitos extremadamente pequeños [7].

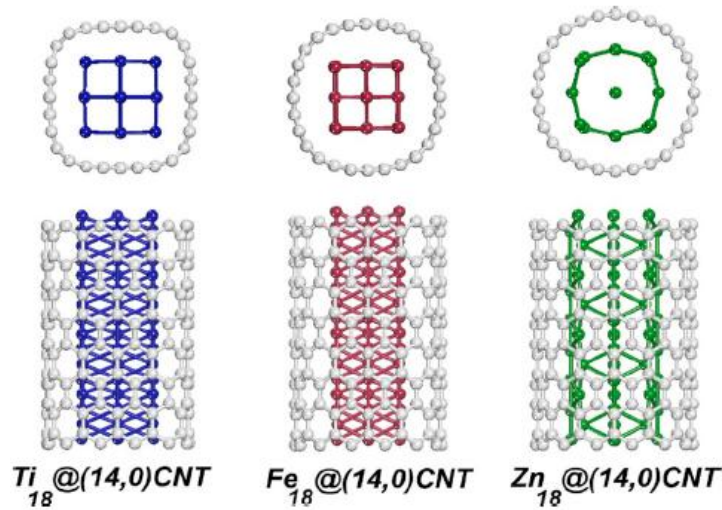
Utilizando la nanotecnología, estos componentes pueden ser creados a partir de compuestos químicos. Los típicos nanoalambres exhiben una relación de longitud/anchura de 1000 o más. Y por eso, son a menudo referidos como materiales unidimensionales (1-D). Los nanoalambres tienen muchas propiedades interesantes que no se ven en los materiales en bulto 3-D [8]. Esto se debe a que los electrones en los nanoalambres están en un confinamiento cuántico lateral y por lo tanto ocupan niveles de energía que son diferentes a la continuidad tradicional de los niveles de energía o bandas que se encuentran en los materiales en bulto [9].

#### **1.4 Estabilidad de nanoalambres**

Los nanoalambres (NWs) son menos estables conforme adelgazan esto es, conforme aumente la relación longitud/anchura. Por lo tanto, el mejoramiento de la estabilidad estructural de los NW es extremadamente importante para su aplicación. Así, durante los pasados cinco años, se han fabricado nanocompuestos basados en NTs y NWs con un conjunto de propiedades interesantes. Por ejemplo: han sido preparados NTs de carbono llenados con Cromo, Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre y Germanio; con una variedad de métodos incluyendo el arco eléctrico, depositación química de vapor y vaporización laser.

En el caso de los metales como el Plomo y el Bismuto que tienen bajo punto de fusión, el encapsulamiento se logra generalmente por el contacto de un NT abierto en fase líquida y la posterior entrada de los átomos dentro de la cavidad del NT. Como se nota estos métodos involucran un laborioso

proceso de llenar los NTs por átomos metálicos <sup>[10]</sup>, lo cual produce muchos defectos. Por ejemplo se ha estudiado el llenado de NTC con átomos de W, Re y Os, encontrándose que los clústeres de estos metales reaccionan directamente dentro del nanotubo, resultando una deformación de los tubos. La reactividad del metal no depende ni del tamaño, ni la orientación ni de la forma del clúster, sino, de la fuerza del enlace formado entre el metal de transición con carbono del NTC <sup>[11]</sup>.

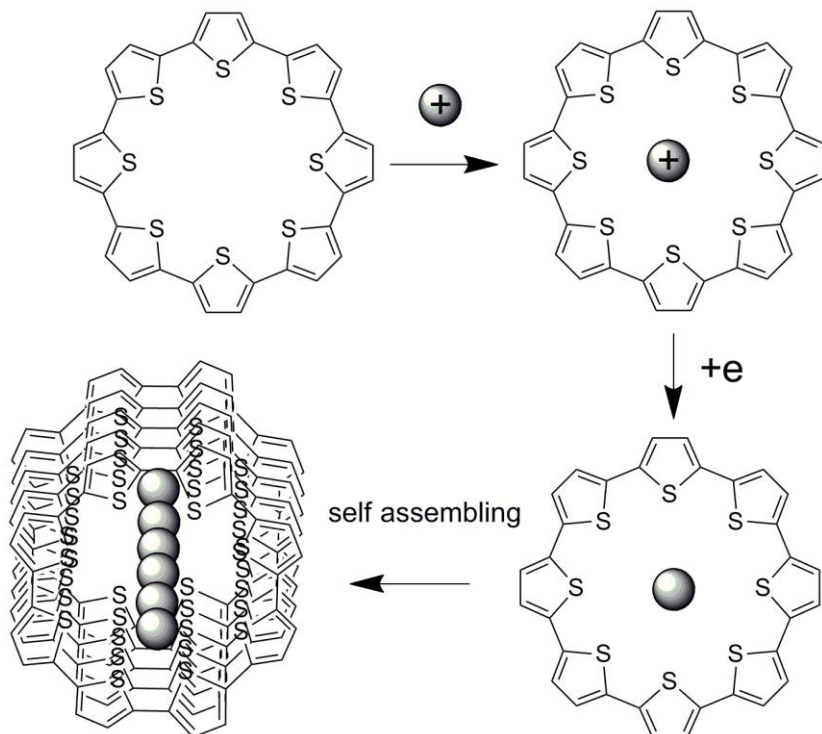


**Figura 4 Estructuras optimizadas para nanoalambres metálicos (Ti, Fe, Zn) encapsulados dentro CNT. Vista a lo largo del eje transversal del nanotubo.**

### **1.5 Posible estabilización de nanoalambres.**

Estas deficiencias pueden ser evitadas si la formación de NT y NW son procesos simultáneos. Recientemente ha sido demostrado que los ciclooligotiofenos (CTs) son capaces de formar nanoagregados columnares estables debido a interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre macrociclos de CTs apilados, con una energía de unión que puede llegar a mas de 40 Kcal/mol. Estos macrociclos deben ser capaces de formar complejos de inclusión con iones metálicos cuando la cavidad del macrociclo se acerca al radio de Van Der Waals del metal <sup>[12]</sup>.

Los metales de transición más pesados son los ideales para formar complejos de inclusión con los macrociclos de CTs debido a su excelente afinidad al sulfuro. La reducción de los iones metálicos es tan suave para los metales de transición más pesados que puede conducir a la formación de complejos de inclusión neutros capaces de ensamblarse a partir de NW dentro de un NT.



*Figura 5 Formación de CT asistida de NW de metal dentro de Nanoagregados de CT*

### **1.6 Planteamiento del problema.**

La síntesis de nanoalambres es complicada, Como se ha mencionado antes debido a la desestabilización de los nanoalambres a medida que adelgazan, colapsan y forman clústeres metálicos, por lo cual, se han diseñado diferentes formas de estabilizarlos la forma más recurrida es introduciéndolos dentro de nanotubos, obteniéndose resultados no siempre favorables debido a que el llenado no es completo o a que el nanoalambre reacciona con los átomos de las paredes del nanotubo. Por esta razón es



importante proponer un método que sea lo suficientemente eficiente en la formación de nanoalambres

## **1.7 OBJETIVOS**

### **1.7.1 Objetivos Generales**

Proponer el modo de estabilizar nanoalambres a través de un método en el cual la síntesis del NT y el NW del metal de transición se haga simultáneamente, esto se optimizara y calculara empleando métodos computacionales, con las aproximaciones teóricas requeridas.

### **1.7.2 Objetivos específicos.**

- Estudio de la formación de los complejos de ciclo[8]oligotiofeno con átomos de metal de Au y Ag insertados en el centro del ciclo.
- Calcular la energía y las distancias del acoplamiento de complejos de metal-ciclo[8]tiofeno (nCT8-mM), de Ag y Au, para la formación del dímero, trímero, tetrámero, pentámero y hexámero así como de otras estructuras.
- Calcular la energía para la primera transición permitida para los diferentes nanoagregados de Ag y Au. (nCT8-mM).

## CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO.

### 2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer.

Una molécula puede ser considerada como la interacción de un número de electrones la carga positiva de los núcleos. La atracción columbica entre este tipo de partículas forma la base para la descripción átomos y moléculas. El potencial entre dos partículas con carga  $q_i$  y  $q_j$  separadas por una distancia  $r_{ij}$  es:

$$V_{ij} = V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

Además del potencial de interacción, también necesitamos una ecuación para describir la dinámica del sistema, es decir, como el sistema evoluciona en el tiempo. En la mecánica clásica esto es la segunda ley de Newton.

$$F = ma \quad (2)$$

$$-\frac{dV}{dr} = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (3)$$

Los electrones son partículas que no pueden ser descritos con la mecánica clásica. Presentan características de onda y partícula, y son mejor descritas en términos de una función de onda  $\Psi$ . La ecuación de la mecánica cuántica que corresponde a la segunda ley de Newton es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (4)$$

Si el operador Hamiltoniano,  $H$ , es independiente del tiempo, la función de onda dependiente del tiempo puede ser separada como un factor simple.

$$H(r, t) = H(r) \quad (5)$$

$$\Psi(r, t) = \Psi(r) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (6)$$

$$\mathbf{H}(r)\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (7)$$

La ecuación de Schrodinger independiente del tiempo describe la dualidad partícula-onda. El cuadrado de la función de onda da la probabilidad de encontrar la partícula en una posición dada.

Para un sistema de N-partículas el operador Hamiltoniano contiene la energía cinética (T) y potencial (V) de todas las partículas.

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (8)$$

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^N T_i = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (9)$$

$$\nabla_i^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (10)$$

$$\mathbf{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N V_{ij} \quad (11)$$

Donde el operador de energía potencial es el potencial Coulómbico. Como los núcleos son mucho más pesados que los electrones, sus velocidades son mucho menores. La ecuación de Schrodinger, por lo tanto, puede ser una buena aproximación separando en una parte que describe la función de onda electrónica para una geometría nuclear fija, y otra parte que describe la función de onda nuclear, donde la energía de la función de onda electrónica juega el papel de la energía potencial. Esta separación es llamada *aproximación de Born-Oppenheimer (BO)*. La función de onda electrónica depende paraméricamente de las coordenadas nucleares, estas a su vez solo dependen de la posición del núcleo y no de su momento. En las ecuaciones 12-17 se describe el movimiento del núcleo en una *superficie de energía potencial (PES)*, estas son soluciones a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Denotando coordenadas nucleares con  $\mathbf{R}$  y subíndice n, y coordenadas electrónicas con  $\mathbf{r}$  y e, esto puede ser expresado como sigue.

$$\mathbf{H}_{tot} \Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{tot} \Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (12)$$

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H}_e + \mathbf{T}_n \quad (13)$$

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad (14)$$

$$\Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (15)$$

$$\mathbf{H}_e \Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (16)$$

$$(\mathbf{T}_n + E_e(\mathbf{R})) \Psi_n(\mathbf{R}) = E_{tot} \Psi_n(\mathbf{R}) \quad (17)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer es usualmente muy buena. Para la molécula de hidrogeno el error es del orden de  $10^{-14}$ , y para sistemas con núcleos más pesados, la aproximación es mejor <sup>[13]</sup>.

## **2.2 Teoría de los funcionales de la densidad.**

En 1964, Hohenberg y Khon probaron un teorema que establecía que para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas están determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado  $\rho_0(x, y, z)$ , por lo que se puede decir que la energía del estado basal  $E_0$  es funcional (función de una función) de la densidad electrónica.

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (18)$$

Si se considera el Hamiltoniano de una molécula de N electrones y usando unidades atómicas se tiene:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (19)$$

$$V(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (20)$$

Donde  $V(r_i)$  es la energía potencial entre el electrón  $i$  y los núcleos, que depende de las coordenadas  $(r)$  del electron  $i$  de las coordenadas nucleares.

Al utilizar un sistema con núcleos fijos (aproximación de Born-Oppenheimer), las coordenadas nucleares dejan de ser variables y la energía potencial  $V(r_i)$  solo depende de las coordenadas electrónicas, lo que se conoce como el potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ , ya que tiene un origen externo al sistema de electrones.

Para un sistema de  $N$  electrones, el potencial externo  $V(r_i)$  determina completamente el Hamiltoniano, de esta forma,  $N$  y  $V(r_i)$  determinan la función del estado basal (y por lo tanto, la densidad electrónica) y todas las propiedades del estado basal. Existen dos potenciales externos  $V$  y  $V'$  diferentes a través de los cuales se llega a la misma densidad  $\rho_0(x, y, z)$ .

Si esto es posible, entonces la densidad electrónica no garantiza que se describa de manera única el estado basal del sistema. Dos potenciales diferentes implican que hay dos Hamiltonianos diferentes,  $H$  y  $H'$  y dos funciones de onda para el estado basal  $\Psi$  y  $\Psi'$ . Tomando a  $\Psi'$  como una función de onda aproximada de  $H$  y usando el principio variacional:

$$\langle \Psi' | H | \Psi \rangle > E_0 \quad (21)$$

$$\langle \Psi' | H | \Psi \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi \rangle > E_0 \quad (22)$$

$$E_0' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi \rangle > E_0 \quad (23)$$

$$E_0' + \int \rho(r)(V - V')dr > E_0 \quad (24)$$

De forma similar, tomando ahora a  $\Psi$  como una función de onda aproximada para  $H'$  se tiene:

$$E_0 + \int \rho(r)(V - V')dr > E_0' \quad (25)$$

Sumando 23 y 24 se obtiene  $E_0' + E_0 > E_0 + E_0'$ , lo cual es una contradicción. En otras palabras, para el estado basal, hay una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo y entre el Hamiltoniano y

la energía. En el lenguaje de la teoría de los funcionales de densidad, la energía es un funcional de la densidad electrónica,  $E[\rho]$ .

La energía total puede escribirse de la siguiente manera:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (26)$$

$T[\rho]$ =Es la energía cinética.

$V_{ne}[\rho]$ =Es la energía potencial debida a la interacción entre núcleos y electrones.

$V_{ee}[\rho]$ =Es la energía potencial repulsiva debida a la interacción entre electrones y  $F_{HK}[\rho]$  es el funcional de Hohenberg y Kohn,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (27)$$

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + NC \quad (28)$$

$J[\rho]$  Es el operador de Coulomb para las interacciones electrostáticas entre electrones y  $NC$  es una contribución a la energía que no corresponde a una interacción clásica, se le denomina energía de intercambio y correlación. <sup>[14]</sup>

Desafortunadamente, el teorema de Hohenberg y Kohn no indica como calcular  $E_0$  a partir de  $\rho(r)$  o cómo encontrar  $\rho(r)$  sin encontrar antes la función de onda electrónica molecular. En esta búsqueda Kohn y Sham en 1965 obtuvieron una ecuación que expresa  $E_0$  en función de las tres cantidades siguientes: la densidad electrónica en el estado fundamental  $\rho(x, y, z)$ , un conjunto de orbitales Kohn-Sham  $\{\varphi_{K,S,i}\}$  y un funcional  $E_{ic}[\rho]$  denominada energía de intercambio y correlación <sup>[15]</sup>.

El teorema de Hohenberg y Kohn establece que es posible obtener un funcional universal para la energía en términos de la densidad electrónica.

Para una función de prueba  $\rho(r)$  tal que  $\rho(r) \geq 0$  y que

$$\int \rho(r)dr = N \quad (29)$$

Se tiene  $E_0 \leq E[\rho]$  donde  $E[\rho]$  es el funcional de energía. El teorema de Kohn y Sham es el principio variacional aplicado a la teoría de los funcionales de la densidad. Este principio establece que una función de onda aproximada siempre tendrá una energía mayor que la energía del estado basal, y solo la función de onda exacta producirá la energía del estado basal.

Del primer teorema se sabe que  $\rho'(r)$  determina el potencial  $V'(r)$ , Hamiltoniano  $H'$  y función de onda  $\Psi'$ , que puede ser tomada como función de prueba sujeta al potencial externo  $V'(r)$ . De esta forma, calculando el valor esperado de  $H$ , tenemos:

$$\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle = \int \rho'(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho'] = E[\rho'] \geq E[\rho] \quad (30)$$

Que es lo que se quería demostrar.

$F_{HK}[\rho]$  se define independientemente del potencial externo  $V(r)$ ; esto significa que  $F_{HK}[\rho]$  es una función universal de  $[\rho]$ . Una vez que se tiene la forma explícita (aproximada o exacta) para  $F_{HK}[\rho]$ , este método puede aplicarse a cualquier sistema.

Kohn y Sham desarrollaron un procedimiento para encontrar  $\rho_0$  y  $E_0$  a partir de una densidad de prueba. Debido a que el término  $F_{HK}$  de la ecuación 26 no está determinado, el método de Kohn y Sham debe de ser aproximado.

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado por el subíndice s) de  $N$  electrones no interactuantes que experimentan el mismo potencial externo  $V_s(r_i)$ , donde  $V_s(r_i)$  es tal, que hace que la densidad electrónica del estado base  $\rho_s(r)$  del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica exacta del estado basal  $\rho_0(r_i)$ , es decir,  $\rho_s(r) = \rho_0(r_i)$ . Para tal fin, Kohn y Sham reescribieron la ecuación 26 de la siguiente manera:

$$E_0 = E[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ic}[\rho] \quad (31)$$

$E_{ic}$  es el funcional de energía de intercambio y correlación dado por la siguiente expresión:

$$E_{ic} \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (32)$$

Donde  $\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho]$ , es la diferencia de energía cinética promedio del estado basal entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes. Los funcionales  $\Delta T[\rho]$  y  $\Delta V_{ee}[\rho]$  no están determinados.

Se define también el funcional  $\Delta V_{ee}$  como:

$$\Delta V_{ee}[\rho] \equiv \Delta V_{ee} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (33)$$

Donde  $r_{12}$  es la distancia entre dos puntos determinados. La integral es la expresión clásica para la repulsión electrostática suponiendo que los electrones están sumergidos en una distribución continua de densidad de carga ( $\rho$ ).

El procedimiento de solución para la ecuación 31 usa un conjunto de orbitales con el único propósito de representar la densidad electrónica de un sistema de electrones no interactuantes que tiene la misma densidad que el sistema real. En la práctica, estos orbitales son muy parecidos a los obtenidos mediante el método de Hartree-Fock, pero han sido modificados para incluir efectos de correlación electrónica.

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^N |\varphi_{K,S,i}|^2 \quad (34)$$

Los orbitales  $\varphi_{K,S,i}$  de Khon y Sham se encuentran resolviendo las ecuaciones monoeléctricas  $F_{H,K}\varphi_{K,S,i} = \varepsilon_{K,S,i}\varphi_{K,S,i}$ . El operador de Kohn  $F_{H,K}$  es un operador monoeléctrico compuesto de varios términos uno de los cuales, el potencial de intercambio-correlación, se puede encontrar a partir de  $E_{ic}[\rho]$ .



El problema en el método de Kohn y Sham es que no se conoce la forma de  $E_{ic}[\rho]$ , por lo que se deben de introducir aproximaciones para su determinación.

Los métodos para describir  $E_{ic}[\rho]$  son:

- Aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en ingles), que se aplica a un sistema de capa cerrada.
- Aproximación de la densidad local de espín (LSD, por sus siglas en ingles), que se aplica a sistemas de capa abierta y,
- Aproximación de gradiente corregido (CGA, por sus siglas en ingles).

Las aproximaciones LDA y LSD se basan en el modelo de gas de electrones uniforme, el cual es adecuado para sistemas donde  $\rho$  varía lentamente con la posición.

Para la aproximación LDA, el funcional de intercambio correlación está dado por:

$$E_{ic}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{ic}(\rho) dr \quad (35)$$

Donde la integral corre a través de todo el espacio, y,  $\varepsilon_{ic}(\rho)$  es la energía de intercambio y de correlación por electrón para el gas de electrones homogéneo y con densidad  $\rho$ . Este gas, denominado "jellium", es un sistema hipotético, eléctricamente neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio. A través del gas, la carga positiva es continua y está distribuida de manera uniforme. Dentro de esta aproximación se puede separar  $E_{ic}$  como la suma de la parte de intercambio y la de correlación:

$$\varepsilon_{ic}(\rho) = \varepsilon_i(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (36)$$

$\varepsilon_i(\rho)$  Está definida por la relación siguiente:

$$\varepsilon_i(\rho) = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad (37)$$

La parte de correlación ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados por Vosko, Wilk y Nussar en la función  $\varepsilon_c^{VWN}$ , con  $\varepsilon_i(\rho)$  y  $\varepsilon_c^{VWN}$  definidos, se puede encontrar  $\varepsilon_{ic}(\rho)$  por la ecuación 36.

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación LSD ofrece mejores resultados que la LDA. El término "densidad de espín" se refiere a que el modelo considera explícitamente la existencia del espín. Mientras que el LDA los electrones con espines apareados ocupan el mismo orbital espacial, la aproximación LSD permite que los dos electrones que ocupan un orbital estén descritos por funciones diferentes.

El funcional LDA sólo es función de  $\rho$ , mientras que el funcional para la aproximación de LSD es función de  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$ , es decir, la densidad de electrones son espín  $\alpha$  y espín  $\beta$ , respectivamente. Con esta idea,  $E_{ic}$  se convierte en un funcional que depende de las dos densidades

$E_{ic} = E_{ic}[\rho^\alpha - \rho^\beta]$ , y con éste se logra obtener el potencial buscado. Aunque la aproximación LSD da momentos dipolares y frecuencias vibracionales precisas, da energías de disociación bastante imprecisas.

Los funcionales que corrigen los funcionales LSD son los GGA que incluyen los gradientes de  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$ , y están dados por la siguiente ecuación:

$$E_{ic}^{GGA}[\rho^\alpha - \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (38)$$

Donde  $f$  es una función de la densidad de espín y sus gradientes <sup>[16]</sup>.

Se han desarrollado varias aproximaciones para estos funcionales de intercambio y correlación corregidos por gradientes, haciendo algunas consideraciones teóricas y en algunos casos incorporando algunos

parámetros empíricos. Algunos de los funcionales de intercambio corregidos por gradientes son el de Perdew-Wang de 1986, que no tiene parámetros empíricos (PW86), el de Becke de 1988 (B88) y el de Perdew-Wan de 1991 (PW91).

Los funcionales  $E_c^{CGA}$  mas utilizados son los de Lee-Yang- Parr (LYP), Perdew 1986 (P86), Perdew-Wang 1991 (PW91) y Becke (B96).

Los funcionales híbridos de intercambio y correlación son ampliamente usados. En éstos se mezclan los funcionales de intercambio y correlación corregidos por gradientes con otro tipo de expresiones. El funcional B3LYP se define como:

$$E_{ic}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_i^{LSDA} + a_0E_1^{HF} + a_xE_i^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (39)$$

Donde  $E_1^{HF}$  es la energía de intercambio Hartree-Fock y los parámetros  $a_0$ ,  $a_x$  y  $a_c$  fueron elegidos de manera que los cálculos concordaran con los datos experimentales. Este funcional es híbrido porque se mezclan funcionales que dependen de la densidad con una expresión Hartree-Fock. Debido a que están parametrizados, los funcionales híbridos proporcionan buenos resultados en las geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, así como la energía de atomización.

Con el uso del funcional B3LYP se predicen energías de correlación aceptables para átomos, iones y en algunos casos para superficies metálicas. Este funcional es adecuado para predecir propiedades como la densidad y las energías de enlace de moléculas y sólidos <sup>[17]</sup>.

La principal ventaja de la Teoría del Funcional de la Densidad es que las ecuaciones de ésta son mucho más simples de resolver que las ecuaciones de muchos cuerpos de mecánica cuántica u otras aproximaciones, por lo que permiten tratar sistemas más grandes y calcular mas propiedades. Por lo general es posible llegar a hacer simulaciones con varios miles de átomos.

El principal problema es que si bien es en principio una teoría exacta, solo se puede aplicar de forma aproximada, lo que hace que sus resultados sean menos precisos que otros métodos. Además, diferentes aproximaciones a la energía de intercambio y correlación pueden dar resultados diferentes. Aun así, para muchos métodos más sofisticados se utiliza como punto de partida los resultados de DFT.

Por este motivo, hay cierta división en la comunidad científica. Los defensores de la DFT indican que sus resultados son muy satisfactorios, y que por su bajo coste computacional, es la única forma de abordar sistemas más allá de cierta complejidad. Sus detractores apuntan a que es un método semiempírico más, y que no es tan fiable como los métodos *ab initio* «clásicos».

En este sentido, existe una controversia sobre si la Teoría del Funcional de la Densidad puede ser considerada o no un método *ab initio*. En general en física se le considera así, debido a que no se requiere ningún tipo de parámetro adicional ni ajuste obtenido de resultados experimentales. En química por el contrario, suele guardarse el término *ab initio* para métodos derivados de la teoría cuántica de muchos cuerpos que por lo general son más precisos, más costosos computacionalmente y cuyo nivel de aproximación puede ser ajustado <sup>[18]</sup>.

### **2.3 Funciones de base.**

Un conjunto base es una descripción matemática de los orbitales en un sistema molecular, los conjuntos bases más grandes constituyen una aproximación más exacta de los orbitales por imponer pocas restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio. En realidad, la mecánica cuántica dice que un electrón tiene una probabilidad finita de existir en alguna parte del espacio, este límite corresponde a una expansión infinita del conjunto base. Los conjunto base estándar para cálculos de estructura

electrónica son combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar cada orbital, de allí el nombre de este paquete computacional Gaussian.

Gaussian ofrece un amplio espectro predefinido de conjuntos base, los cuales pueden clasificarse por el número y tipo de funciones base que contienen. Los conjuntos base asignan un grupo de funciones base a cada átomo en una molécula para aproximar sus orbitales, estas funciones base son una combinación lineal de funciones gaussianas, a cuyas funciones bases se les refiere como funciones contraídas, y las funciones gaussianas componentes son referidas como primitivas. Un conjunto base que consiste en una simple función gaussiana es llamada no-contraída.

Los tipos de funciones base son:

- Base mínima. Comprende un número mínimo de funciones base necesaria para cada átomo, este conjunto sólo incluye los orbitales internos y de valencia, por ejemplo para el átomo de carbono, sólo se toman en cuenta los conjunto base de los orbitales: 1s, 2s y 2p (x, y, z). El conjunto base llamado STO-nG corresponde a una base mínima que tiene orbitales tipo Slater representado cada uno por n-gaussianas, donde n es usualmente 3 ó 6.
- Base de valencia. Este conjunto sólo describe cada átomo utilizando bases para los orbitales de valencia, por ejemplo, para el átomo de carbono, tendríamos que describir los orbitales 2s y 2p (x, y, z).
- Base extendida. toma en cuenta los orbitales internos, los orbitales de valencia y además un conjunto de orbitales no ocupados llamados orbitales virtuales, por ejemplo, para el átomo de carbono tendríamos los orbitales 1s, 2s, 2p (x, y, z), 3s, 3p (x, y, z).

Entre los conjuntos base de tipo extendido, tenemos:

- Conjunto base *split valence*. Aumenta el tamaño de la base creando orbitales similares a los que se utilizan normalmente pero con tamaño diferente, por ejemplo, para el átomo de carbono tenemos 1s, 2s, 2p (x, y, z) y orbitales de igual simetría pero tamaño diferente: 2s, 2p(x, y, z)
- Conjunto base polarizada. Añade orbitales con un momento angular mayor que el requerido para la descripción de cada átomo, por ejemplo una base polarizada añade una función d a un carbono o una función f a un metal de transición, y en algunos casos, añade una función p al átomo de hidrógeno.
- Funciones difusas. Hace que la función orbital decaiga mucho más suave, para esto se agregan contribuciones espaciales al orbital. Las funciones difusas son muy importantes para sistemas donde los electrones están relativamente lejos del núcleo como moléculas cargadas, sistemas en estado excitado, sistemas con bajos potenciales de ionización, descripción de acidez absoluta, etc <sup>[19]</sup>.

**Tabla 1 Resumen de los conjuntos base más utilizados:**

CONJUNTO BASE	DESCRIPCIÓN
<b>STO-3G</b>	Base mínima, se utiliza principalmente para obtener resultados cualitativos.
<b>3-21G</b>	<i>Split valence</i> , dos conjuntos de funciones en la región de valencia provee una representación más exacta de los orbitales
<b>6-31G*</b>	Añade funciones de polarización para átomos pesados; se utiliza normalmente para sistemas medianos.
<b>6-31G**</b>	Añade la función de polarización Añade la función de polarización. Incluyendo al hidrogeno.

<b>6-31+G(d)</b>	Añade las funciones difusas, importantes para sistemas pares de electrones no compartidos, aniones y estados excitados.
<b>6-311+G(p,d)</b>	Añade funciones de valencia extra (3 tamaños de funciones s y p, si ponemos un + extra podemos añadir funciones difusas al átomo de hidrogeno).
<b>6-311+G(2d,p)</b>	Coloca 2 funciones d en átomos pesados mas funciones difusas, y una función p en átomo de hidrogeno.
<b>6-311+G(2df,2p)</b>	Pone dos funciones d y una f sobre átomos pesados, mas funciones difusas, y pone 2 funciones p sobre el átomo de hidrogeno.
<b>6-311++G(3df,2pd)</b>	Añade 3 funciones d y una f sobre átomos pesados, y 2 funciones p y una d sobre el hidrogeno, también como funciones difusas. <sup>1</sup>
<b>Lanl2DZ</b>	Usa pseudopotencial relativistico para electrones internos de elementos más pesados que neón y una base de calidad de doble zeta para electrones de valencia.

---

La base definida como LACVP\* usa base de Pople 6-31G\* para elementos más ligeros que Ru y la base LANL2DZ para elementos más pesados.

### **CAPITULO 3 DETALLES COMPUTACIONALES.**

Todos los cálculos fueron hechos utilizando el conjunto de programas de Gaussian 09 con el funcional M06 y el conjunto de bases 3-21G(d) para todos los átomos excepto el del metal. Los formalismos restringidos y no restringidos fueron usados para los sistemas de capa de electrones abierta y cerrada respectivamente. No hay restricciones simétricas durante las optimizaciones. La base pseudopotencial LANL2DZ fue usada para los modelos de los nanoalambres de oro y plata. El funcional M06 fue usado y produjo excelentes resultados en los nanoagregados, mientras que para los complejos de metal de transición su uso es ligeramente limitado, mientras que la base 3-21G(d) reproduce bastante bien la geometría de oligotiofenos y las interacciones débiles entre ciclooligotiofenos. La energía de excitación de los agregados de los complejos de NW-CT8 fue estimado usando el funcional dependiente del tiempo B3LYP. Bases 6-31G(d) y LANL2DZ se utilizaron para átomos no metálicos y metálicos respectivamente. Estos conjuntos de base son denominados funcionales de LACVP(d).

Los agregados tubulares de CT8 y sus complejos de inclusión con NW son denotados como **nCT8** y **nCT8-mM**, respectivamente, donde **n** es el número de unidades de ciclo[8]tiofenos en un agregado y **m** es el numero de átomos de metal **M** en el NW, respectivamente. Las geometrías de las estructuras de menor energía para Au y Ag, para los cálculos de energía de enlace fueron tomados de **Wang et al. 2002** <sup>[20]</sup>; **Fournier 2001** <sup>[21]</sup>.



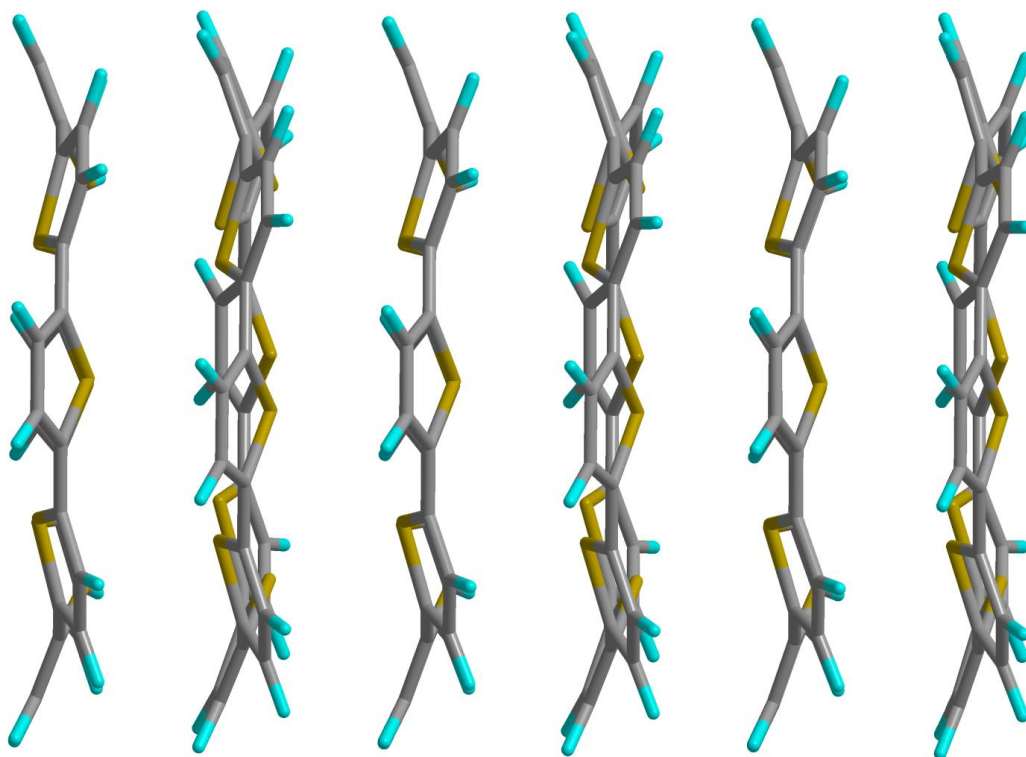
## **CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSION.**

### ***4.1 Formación de agregados tubulares de ciclo[8]tiofenos.***

La formación de agregados tubulares de ciclo[8]tiofenos han sido fácilmente detallada con MPWB1K/3-21G\*<sup>[12]</sup>, para este trabajo se utilizo M06/3-21G\*, los resultados de ambos métodos han sido coherentes uno con el otro. La energía de enlace entre macrociclos calculados para el dímero, trímero, tetramero, pentámero y hexámero son muy cercanos para todos los agregados tubulares, oscilando entre 51.2 y 51.4 Kcal/mol. Como vemos la energía de enlace entre macrociclos es suficientemente fuerte para formar agregados tubulares estables.

Para **3CT8**, **4CT8**, **5CT8** y **6CT8** la energía de enlace representa un valor promedio. En otros trabajos se han demostrado <sup>[12]</sup> que la energía de enlace depende poco de la posición, para el anillo central en el nanoagregado este valor es ligeramente menor, por lo tanto el promedio de energía de enlace describe adecuadamente el fenómeno de unión en los nanoagregados.

La distancia mínima interplanar entre macrociclos en los nanoagregados **3CT8**, **4CT8**, **5CT8** y **6CT8** encontrada fue de 3.3 Å para el método M06/3-21G\*, la cual es ligeramente larga comparada al método MPWB1K/3-21G\*(3.1 Å) y no es una variación significativa respecto al tamaño del nanoagregado. La estructura optimizada del nanoagregado largo **6CT8** se muestra en la figura 6.



*Figura 6 Geometría optimizada del 6CT8 con M06/3-21G\**

## **4.2 Complejos de oro.**

### **4.2.1 CT8-Au**

En caso del modelo simple CT8-Au la interacción del átomo de oro con el macrociclo CT8, alcanza 19.2 Kcal/mol. La distancia entre los átomos de S y Au en el complejo son de 3.70 y 4.04 Å, dependiendo de la posición del fragmento de tiofeno. Esta distancia es un tanto mayor que la suma de radios de Van der Waals de átomos de S y Au, sugiriendo que la interacción es principalmente no enlazante. Cálculos de TDDFT demuestran que la primera transición permitida para **CT8-Au** es de 2.73 eV ( $S_2 \rightarrow S_1$ ). Los orbitales naturales de transición (NTO's) <sup>[22]</sup>, para esta transición son mostrados en la figura 8. Como vemos esta transición involucra solo electrones  $\pi$  del macrociclo **CT8** sin efecto del átomo de Au.

### 4.2.2 2CT8-2Au

En el caso del dímero de 2CT8-2Au la energía de interacción entre el dímero de Au y el nanoagregado de 2CT8 es aproximadamente el doble que para CT8-Au (tabla 2). Ni a distancia interplanar entre fragmentos de tiofeno en el 2CT8-2Au, ni la distancia Au-Au cambia significativamente comparada con los nanoagregados y clúster de Au<sub>2</sub> en estado libre, siendo 3.3 y 2.6 Å, respectivamente las distancias de separación. La energía de enlace entre fragmentos de **CT8-Au** en el **2CT8-2Au** incrementa a 104.5 Kcal/mol, comparado a 51.4 Kcal/mol para el macrociclo libre debido al enlace adicional ente átomos de Au. El primer estado excitado permitido para **2CT8-2Au** es S<sub>1</sub> y tiene una energía de 2.67 eV debido a su baja simetría a diferencia del **CT8-Au**, durante la excitación hay transferencia de electrones desde el macrociclo al átomo de oro (fig. 8).

### 4.2.3 3CT8-3Au

Diferente al monómero y dímero donde los átomos de Au están en el plano del macrociclo, en **3CT8-3Au** los átomos de Au están en el plano formando un triangulo de simetría aproximada C<sub>2v</sub>. La energía enlazante entre el clúster Au<sub>3</sub> y el nanoagregado **3CT8** incrementa a 93 Kcal/mol, 3 veces más que la energía que hay entre Au y CT8 en el **CT8-Au**. El incremento de la energía de enlace es consecuencia de la menor distancia S-Au, para los dos átomos de Au en la base del triangulo la distancia alcanza 2.80 Å. Mientras que la distancia interplanar entre fragmentos de tiofeno no es afectada por la incorporación de 3 átomos de oro, la complejacion afecta la distancia entre átomos de Au: ellos incrementan por 0.04-0.05 Å comparado con el clúster de Au<sub>3</sub> libre. Similar al **2CT8-2Au** la energía de enlace entre fragmentos **CT8-Au** es dos veces más alta que para el nanoagregado **3CT8** estando libre, debido al enlace adicional del clúster Au<sub>3</sub>. Similar al dímero

**2CT8-2Au** la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  involucra átomos del macrociclo y de oro presentando transferencia de carga del clúster  $Au_3$  al macrociclo. (fig. 8).

#### **4.2.4 4CT8-4Au**

La configuración de menor energía de  $Au_4$  que forma el complejo de inclusión con el nanoagregado 4CT8 tiene estructura rómbica. La distancia Au-Au del tetrámero de oro dentro del nanoagregado **4CT8** es de 0.04-0.05 Å mas grande que en el tetrámero solo, esto resultado para ajustarse a la distancia entre átomos de S y Au, similar al **3CT8-3Au**. Por otro lado se observo un acortamiento a 3.25-3.27 Å, de las distancias interplanares entre fragmentos de tiofeno. La energía de enlace entre el tetrámero de oro y **4CT8** incrementa a 112 Kcal/mol, mientras que el promedio de energía entre fragmentos **CT8-Au** se mantiene casi constante (104.9 Kcal/mol, Tabla 2). Similar al **3CT8-3Au** los átomos de oro están localizados entre los macrociclos interactuando con 2 fragmentos cíclicos adyacentes. La menor transición electrónica permitida para **4CT8-4Au** es  $S_0 \rightarrow S_1$  encontrada a 1.91 eV. Como puede ser visto en la figura 8 solo hay una transferencia débil del átomo de oro al macrociclo.

#### **4.2.5 5CT8-4Au**

A diferencia de complejos anteriores, donde la configuración de menor energía del clúster  $Au_n$  libre y la del clúster presente en el interior del nanoagregado ha sido la misma. Empezando desde el **5CT8-8Au** estas estructuras son diferentes debido a la restricción geométrica impuesta por la cavidad del NT. Como vemos en la figura 7, el clúster  $Au_5$  en el interior del NT, es un rombo que contiene cuatro átomos de Au con un quinto localizado casi en el eje del nanoagregado. Por otro lado, el clúster  $Au_5$  de menor energía tiene estructura plana trapezoidal  $C_{2v}$ . La geometría del clúster  $Au_5$  cambia en el interior del nanoagregado para maximizar la energía de interacción, que es de 126.8 Kcal/mol. Esto es aproximadamente seis veces

mayor que la energía de interacción de un solo átomo de Au con un macrociclo **CT8**. Para los complejos de clústeres de Au con nanoagregados **CT8**, se comparo la energía de enlace del isómero más estable en estado libre con el nanoagregado, y la energía para el clúster de Au diferente al isómero de menor energía dentro del nanoagregado, en cada caso el resultado de la energía de enlace es muy alto, reflejando la estabilidad de los complejos. Como puede verse del análisis de NTO para la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  del **5CT8-5Au** (tabla 2, figura 7), ésta involucra casi exclusivamente los orbitales del clúster  $Au_5$ , dejando intacto los macrociclos.

#### **4.2.6 6CT8-6Au**

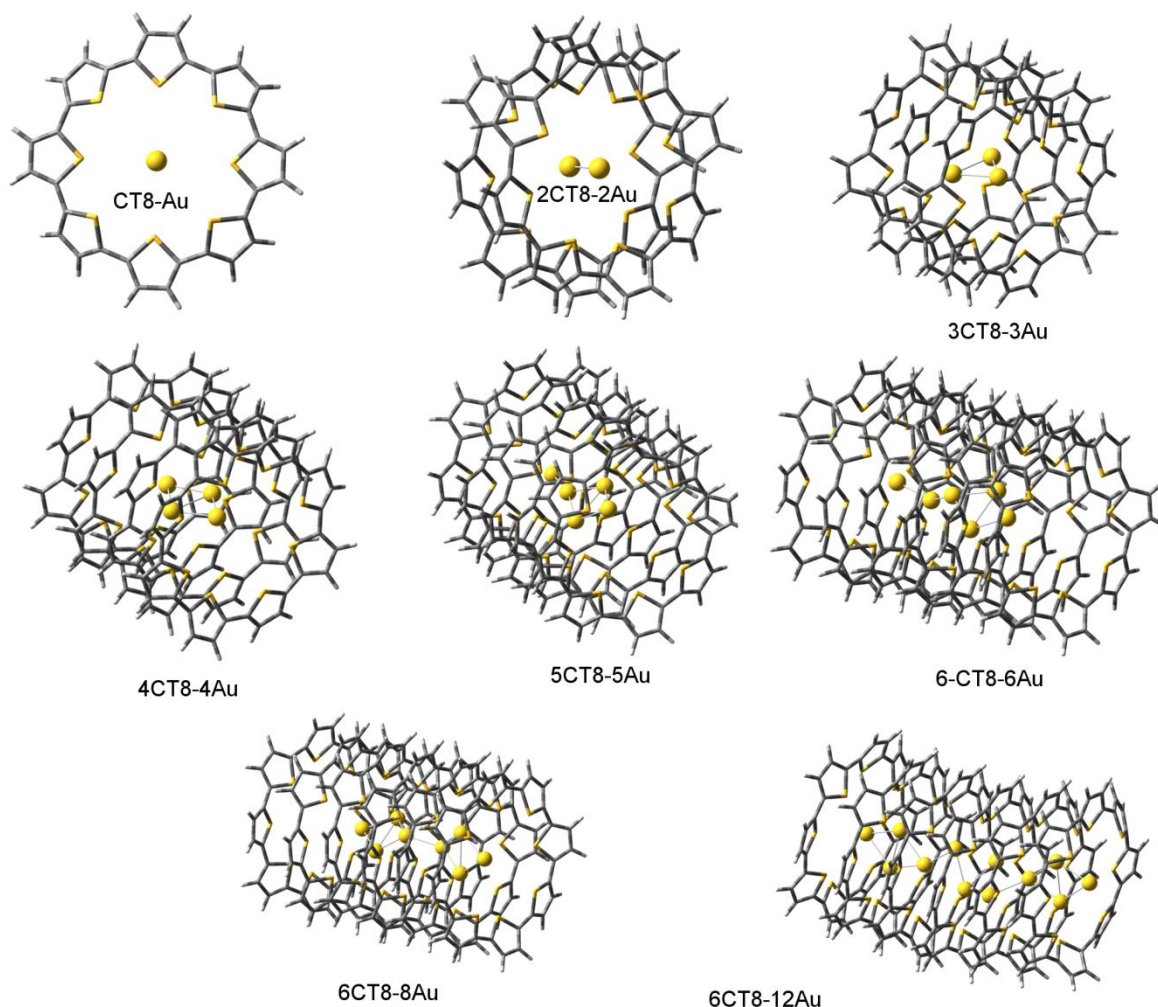
La geometría del clúster  $Au_6$  en el interior del nanoagregado **6CT8** es un rombo con dos átomos extras localizados casi en el eje central, a diferencia del isómero de menor energía del  $Au_6$  con geometría  $D_{3h}$ . La energía de interacción entre NT y el clúster incrementa a 131.4 Kcal/mol. Como vemos en la figura 7, el clúster  $Au_6$  dentro del nanoagregado **6CT8** tiene una distancia menor que la del **6CT8-6Au** de modo que la interacción se produce principalmente con cuatro macrociclos internos y, por lo tanto, el **6CT8** es capaz de acomodar mas átomos de oro similar al **5CT8-5Au**, la excitación  $S_0 \rightarrow S_1$  involucra solo  $Au_6$  sin involucrar orbitales del nanoagregado. (fig. 8).

#### **4.2.7 6CT8-8Au y 6CT8-12Au**

Como se ha visto anteriormente, **6CT8** tiene suficiente espacio para acomodar más de 6 átomos de oro. Así, **6CT8-8Au** tiene un NW de  $Au_8$  en forma de dos rombos interconectados mientras que el clúster  $Au_8$  libre de menor energía posee una simetría  $T_d$ . La energía de enlace entre **6CT8** y el clúster  $Au_8$  se encontró de 174.6 Kcal/mol y la energía de excitación  $S_0 \rightarrow S_1$  ligeramente decrece comparado a la del **6CT8-6Au** (1.93 eV vs 1.98 eV).

Como se ve en la Fig. 8 Solo los orbitales del Au<sub>8</sub> están involucrados en la excitación.

El complejo más largo **6CT8-12Au** tiene energía de enlace más alta que todos los complejos (217.8 Kcal/mol) y la energía más pequeña de excitación  $S_0 \rightarrow S_1$  entre todos los complejos (1.36 eV). El clúster Au<sub>12</sub> libre tiene una estructura C<sub>5</sub>. Como se muestra en el análisis de NTO los orbitales involucrados en la excitación principalmente son del NW **Au<sub>12</sub>**. La geometría del clúster Au<sub>12</sub> en el interior del nanoagregado **6CT8** es una estructura en zigzag de 1.77 nm de longitud, casi exactamente del largo del nanoagregado **6CT8**. La distancia interplanar entre macrociclos **6CT8** se mantiene alrededor de 3.3 Å, similar al **6CT8** libre.



**Figura 7** Geometría optimizada de NW de oro en el interior de agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno.

La formación de complejos **nCT8-mAu** empezando desde el **nCT8** y **mAu** o del complejo **CT8-Au** es un proceso termodinámicamente favorable como se puede ver en la tabla 2. Por lo tanto los complejos probablemente podrían formarse por auto-ensamblaje. La geometría de los isómeros **Au<sub>n</sub>** libre de menor energía dentro de nanoagregados **nCT8** son similares hasta  $n=4$ , para clústeres mas grandes la geometría es diferente debido a las restricciones impuestas por la cavidad del nanoagregado. Aunque la energía de enlace absoluta entre **nCT8** y **mAu** incrementa con **m** la energía de

enlace por átomo de Au incrementa desde  $m=1$  a  $m=3$  y después decrece constantemente (hasta  $m=12$ ), con una posible tendencia a estabilizarse para sistemas grandes. Las cargas de Mulliken del NW de Au dentro del nanoagregado **nCT8** incrementan con el tamaño de NW (tabla 2). Esto causa del rápido incremento de energía del HOMO del  $Au_n$  en comparación con la del **nCT8**. Por lo tanto, los orbitales más altos involucrados de Au son HOMO-6 en el **2CT8-2Au** y Homo en el **6CT8-12Au**. Las energías más bajas de excitación permitida son  $S_0 \rightarrow S_1$  para todos excepto el complejo **CT8-Au**, las cuales muestran una tendencia a decrecer con **m** y a partir del complejo **4CT8-4Au** la excitación consiste exclusivamente de los electrones del NW del metal.



**Tabla 2** Energías calculadas (eV) de  $S_0 \rightarrow S_1$ , energías de unión ( $E_{b1}$  y  $E_{b2}$ , Kcal/mol) y carga (e) en NW metal para complejos tubulares NW-nanoagregados.

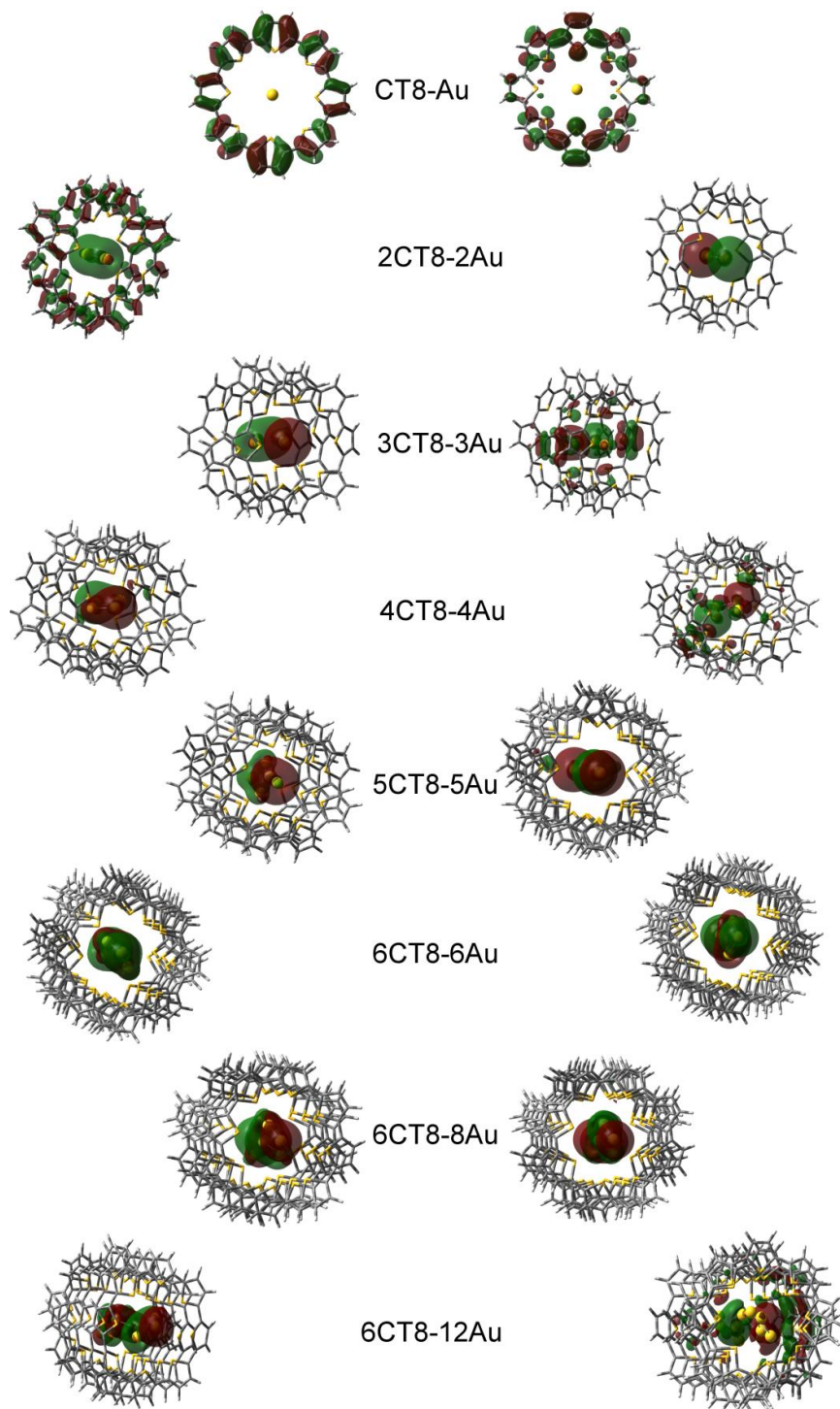
Complejo	$S_0 \rightarrow S_1$	$E_{b1}$ <sup>b)</sup>	$E_{b2}$ <sup>c)</sup>	Q <sup>d)</sup>
<b>CT8-Au</b>	2.73 <sup>a)</sup>	-	19.2	-0.08
<b>2CT8-2Au</b>	2.67	102.0	41.4 (20.7)	-0.08(-0.04)
<b>3CT8-3Au</b>	1.52 <sup>)</sup>	104.5	93.0 (31.0)	0.32(0.11)
<b>4CT8-4Au</b>	1.91	104.9	112.0 (28.0)	0.79(0.20)
<b>5CT8-5Au</b>	1.51	101.9	126.8 (25.2)	0.90(0.18)
<b>6CT8-6Au</b>	1.98	102.0	131.4 (26.3)	1.15(0.19)
<b>6CT8-8Au</b>	1.93	-	174.6 (21.8)	1.64(0.21)
<b>6CT8-12Au</b>	1.36	-	217.8 (18.5)	2.93(0.24)
<b>CT8-Ag</b>	2.28 <sup>a)</sup>	-	17.0	-0.04
<b>2CT8-2Ag</b>	2.70	96.3	36.7 (18.4)	-0.01(-0.05)
<b>3CT8-3Ag</b>	1.17	100.8	87.1 (29.0)	0.53(0.18)
<b>4CT8-4Ag</b>	1.57	101.5	106.7 (26.7)	0.82(0.21)
<b>5CT8-5Ag</b>	1.30	98.7	123.2 (24.6)	1.48(0.30)
<b>6CT8-6Ag</b>	1.65	98.1	129.1 (21.5)	1.72(0.29)
<b>6CT8-8Ag</b>	1.22	-	159.0 (19.9)	2.40(0.30)
<b>6CT8-12Ag</b>	0.53	-	203.2 (16.9)	5.52 (0.46)

a) Energías  $S_1 \rightarrow S_{12}$  y  $S_1 \rightarrow S_4$  para complejos **CT8-Au** y **CT8-Ag**, respectivamente.

b) La diferencia total de energía electrónica de los complejos **nCT8-mM** y la suma de energías electrónicas total de **n** complejos de **CT8 M**

c) La diferencia total de energía electrónica de los complejos **nCT8-mM** y la suma de energías electrónicas total de **nCT8** y la configuración de menor energía del clúster del metal. Los valores entre paréntesis son por átomo de metal

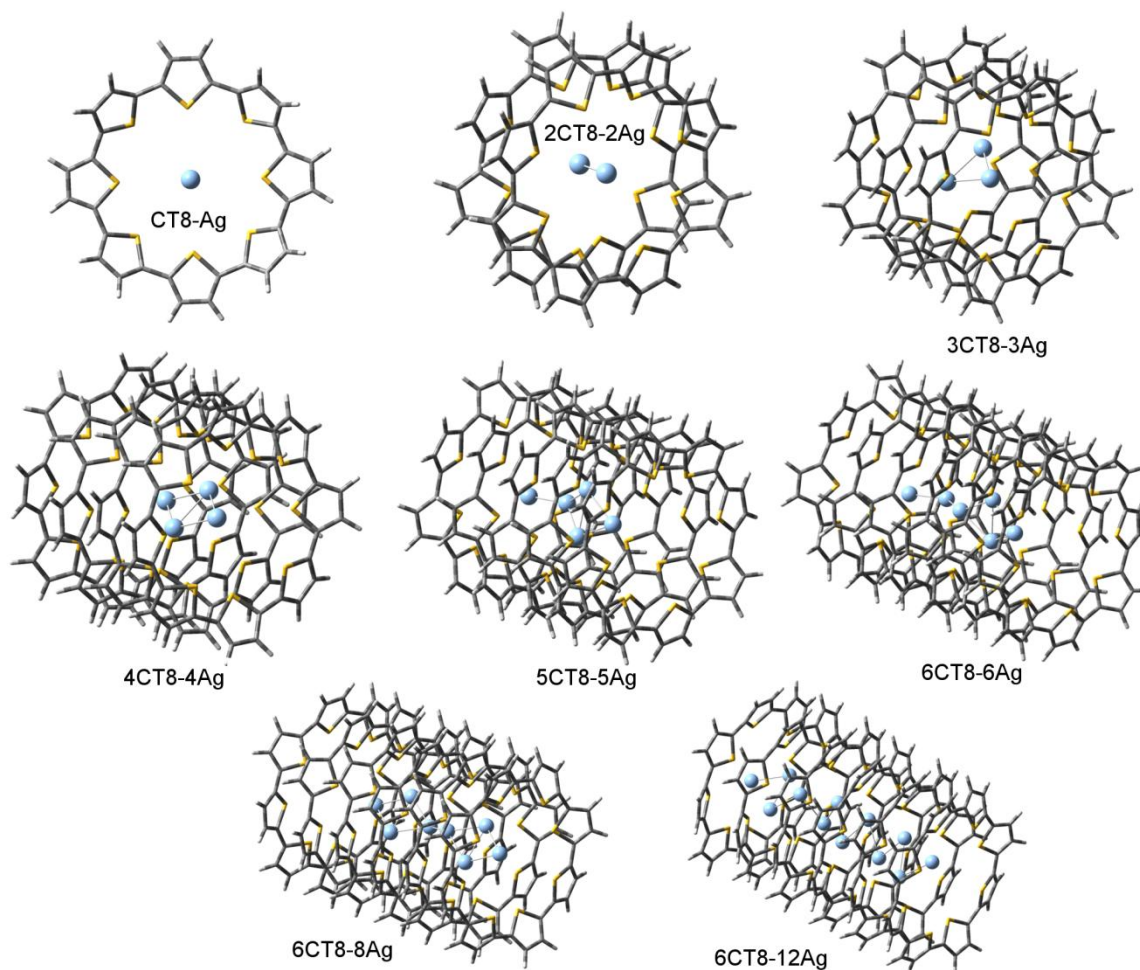
d) Los valores entre paréntesis son por átomo de metal.



**Figura 8** Orbitales naturales de transición (NTO) involucrados en la primera transición permitida en complejos tubulares de  $n\text{CT8-mAg}$ . Los orbitales que se muestran son los únicos que participan en la excitación se da de izquierda a derecha. Calculado a nivel de CAM-B3LYP/LACVP.

### 4.3 Complejos de Plata

Debido a la estructura electrónica de los radios de Van der Waals son similares para átomos de oro y plata, las características estructurales, energéticas y electrónicas de los complejos de oro y plata con nanoagregados **nCT8** son también muy parecidos. Por lo tanto, en esta parte nos centraremos sobre todo en las diferencias entre los complejos de oro y plata. Como vemos en la figura 9 la geometría de los clústeres  $Ag_n$  en el interior de nanoagregados **nCT8** es muy parecida a los clústeres de Au. La distancia metal-metal son 0.02-0.03 Å más cortas en el caso de los NW de Ag. Como se aprecia en la tabla 2, ambas energías de enlace  $E_{B1}$  y  $E_{B2}$  son ligeramente menores para clústeres de plata. La diferencia en  $E_{B1}$  está relacionada con la fuerza de enlace Au-Au<sup>[23]</sup> comparada con la de un enlace Ag-Ag, mientras que la más alta  $E_{B2}$  para complejos de Au está relacionada con la alta electronegatividad de los átomos de Au, comparada con la electronegatividad de los átomos de Ag. Para todos los clústeres de plata y oro con igual número de átomos, la menor energía del LUMO para clústeres de Au resulta en mejores interacciones con orbitales ocupados de nanoagregados **nCT8**. Este efecto puede ser notado examinando las cargas de Mulliken de los átomos del metal para los complejos. Como vemos las cargas para sistemas que contienen Au son siempre menos positivas en comparación a los sistemas con Ag (tabla 2), sugiriendo que hay más interacciones en los orbitales de átomos de Au. Por otro lado, semejante al **nCT8-mAu** la carga en clústeres de plata se incrementa con el tamaño. Este fenómeno refleja el incremento de energía HOMO con el tamaño del clúster, esto facilita la retro donación del metal al nanoagregado **nCT8**.

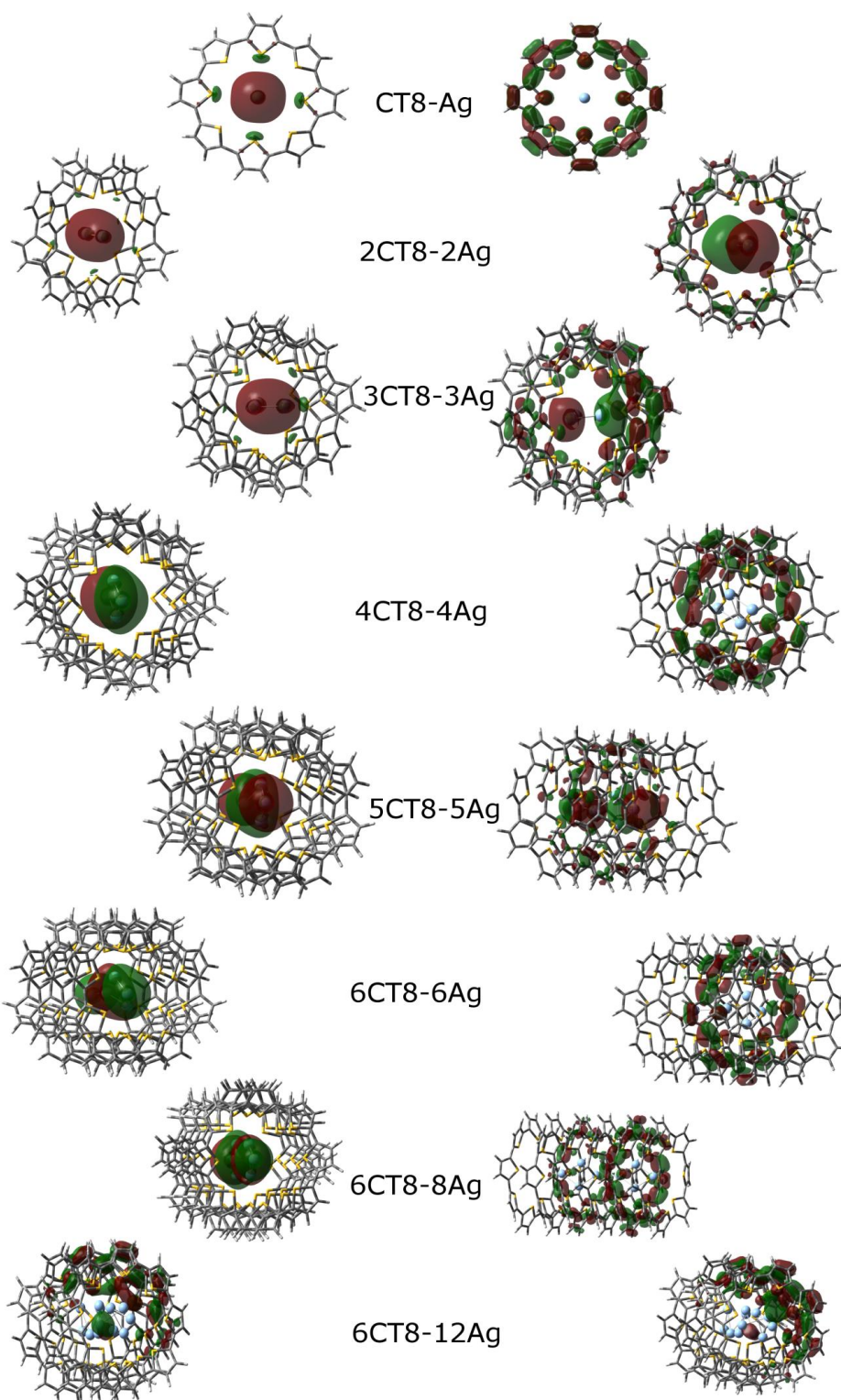


**Figura 9** Geometrías optimizadas de NW de plata en el interior de agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno.

Como vemos en la tabla 2 las energías de excitación permitida son menores para sistemas que contienen Ag a excepción del **2CT8-2M**, donde la energía de excitación es ligeramente mayor para el **2CT8-2Ag** en comparación del **2CT8-2Au** (2.67 vs 2.70 eV). Similar al **CT8-Au** la primera transición permitida en el **CT8-Ag** no es una  $S_0$  a  $S_1$  debido a razones simétricas. A diferencia de sistemas que contienen Au empezando del complejo **4CT8-Au** la excitación involucra la transferencia de electrones del NW al nanoagregado **nCT8** fig. (10). Esta transferencia casi es completa en el caso

de los complejos que tienen un número par de átomos de Ag a partir de **4CT8-4Ag**.

La diferencia entre los dos metales está también relacionada con la alta electronegatividad del Au comparada a la de Ag. En el caso de los sistemas que contienen Ag, los orbitales bajos desocupados de **nCT8** están cerca de la energía de aquellos del NW de plata, resultando en una mezcla de orbitales pertenecientes al NW de Ag y del nanoagregado de **nCT8** para el primer estado excitado. Por otro lado, en el caso de los sistemas que contienen Au la diferencia de energía entre estos orbitales es también grande, aunque, los orbitales desocupados del nanoagregado de **nCT8** no participan significativamente en el primer estado excitado. Así, en el caso del complejo **2CT8-2Au** los orbitales más altos ocupados y bajos desocupados involucrados de los átomos del metal son: HOMO (-6.07 eV) y LUMO (-2.67 eV), respectivamente, mientras que para el complejo **2CT8-2Ag** estos orbitales son HOMO (-4.03 eV) y LUMO+1 (-1.77 eV). En el caso del **2CT8-2Au** la más importante contribución a la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  es la excitación HOMO-LUMO. Por lo tanto, el clúster de  $Au_2$  recibe electrones en la excitación (fig. 8). Por otra parte, la misma transición HOMO-LUMO, que también tiene una importante contribución a la excitación  $S_0 \rightarrow S_1$  conduce a la transferencia de electrones desde el clúster  $Ag_2$  al nanoagregado **2CT8** siendo la contribución más importante al LUMO del **2CT8-2Ag** proveniente de los orbitales  $\pi$  del nanoagregado **2CT8**.



**Figura 10** Orbitales naturales de transición (NTO) involucrados en la primera transición permitida en complejos tubulares de  $n\text{CT8-mAg}$ . Los orbitales que se muestran son los únicos que participan en la excitación se da de izquierda a derecha. Calculado a nivel de CAM-B3LYP/LACVP.

## CAPITULO 5 CONCLUSIONES

La formación de NW de oro y plata en el interior de nanoagregados de **nCT8** es un proceso termodinámicamente favorable y puede ser en principio usado como un método de estabilización de NW.

La formación del complejo de inclusión incrementa significativamente la energía de enlace entre macrociclos y, cambia la geometría del NW frente a los clústeres libres debido a las restricciones impuestas por la cavidad del nanoagregado, a partir de clústeres de 5 átomos de metal. Las energías de enlace entre el NW metálico y el nanoagregado **nCT8** incrementa continuamente con el número de átomos del metal, esto se da para ambos metales, aunque las energías de enlace por átomo de metal llega a tener un máximo para **m=3** y entonces comienza a decrecer con la posible estabilización para NW grandes.

Hay dos consecuencias de la alta electronegatividad de los átomos de oro frente a los de plata.

- La primera es que la energía de enlace entre el NW de plata y los nanoagregados **nCT8** son ligeramente menores que para el NW del oro.
- La segunda es que en el caso de los sistemas que contienen oro a partir del complejo **4CT8-4Au** la excitación involucra casi exclusivamente la transferencia de electrones dentro el NW mientras que en el caso de los complejos **nCT8-mAg** la excitación involucra la transferencia de electrones desde el NW al nanoagregado **nCT8** (fig. 10). Esta transferencia es casi completa en el caso de complejos con número par de átomos de Ag, empezando del **4CT8-4Ag**.

La excitación de menor energía permitida fue estimada para **6CT8-12Ag** y **6CT8-12Au**, de 0.53 y 1.36 eV, respectivamente.

## REFERENCIAS

- [1] V. Ivanovska, C. Köhler, and G. Seifert<sup>1</sup>. *3d metal nanowires and clusters inside carbon nanotubes; Structural, electronic and magnetic properties*, Phys. Rev. B 75, 075410 (**2007**).
- [2] H. Kroto, A. Allaf, S. Balm. *C60: Buckminsterfullerene*. Chem Rev. 91: 1213-1235 (**1991**).
- [3] <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/self-assembly-of-cyclicpeptides-in-hydrogen-bonded-nanotubes-part-1nanotechnology/> 11 de febrero de **2012**
- [4] G. Ali Mansoori. *Principles of Nanotechnology. Molecular-based study of condensed matter in small systems*, Word scientific publishing Co. Pte. Ltd, Singapore **2005**.
- [5] Huheey, *Inorganic Chemistry*, Pag. 807,808. JE, 3rd ed. Harper and Row, New York.
- [6] A Fielicke, A Kirilyuk, A Ratsch, J Behler, M Scheffler, G von Helden, G Meijer. "Structure determination of isolated metal clusters via far-infrared spectroscopy". *Phys. Rev. Lett.* 93(2): 023401 (**2004**).
- [7] J. Chen, B. Wiley, Y. Xia. One-Dimensional Nanostructures of Metals: Large-Scale Synthesis and Some Potential Applications. *Langmuir* **2007**, 23, 4120
- [8] M. Trif, V. N. Golovach, D. Loss, *Spin dynamics in InAs nanowire quantum dots coupled to a transmission line*, *Physical Review B*, 77, 045434, **2008**.



[9] R Balandran-Quintana, G Romero-villegas, A Mendoza-Wilson *et al.* *Nanotubos de carbono y bionanotecnología. INCI*, vol.33, no.5, p.331-336. ISSN 0378-1844. mayo **2008**

[10] PM Ajayan, S Iijima. *Capillarity-induced filling of carbon nanotubes.* Nature 361:333-334. doi: 10.1038/361333a0 (**1993**).

[11] T Zoberbier†, T W. Chamberlain‡, J Biskupek†, et al. *Interactions and Reactions of Transition Metal Clusters with the Interior of Single-Walled Carbon Nanotubes Imaged at the Atomic Scale.* *J. Am. Chem. Soc.*, (**2012**), 134 (6), pp 3073–3079. DOI: 10.1021/ja208746z

[12] P Flores, P Guadarrama, E Ramos, and S Fomine. *Tubular aggregates of cyclic oligothiophenes. A theoretical study* *J. Phys. Chem. A* 112:3996-4003. Doi: 10.1021/jp710654k (**2008**)

[13] F Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, pag 2-4, John Wiley & Sons. **1999**.

[14] G Cuevas., F Cortes., *Introducción a la química computacional*, Fondo de Cultura Económica, pág. 103.

[15]. W.Kohn y L. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.

[16] E Ramos, *Estudio y descripción de mecanismos de policondensación de superelectrófilos*, Tesis doctoral, (**2007**).

[17] A. D. Becke. *Phys. Rev. A* 38, 3098 (**1988**); *J. Chem. Phys.* 98, 1372, 5648 (**1993**).

[18] Parr, G Robert.; Yang, Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.* (**1994**).

[19] M Diez y R Vera Wed Aug 5 **1998**. 19 de febrero de **2012**  
<http://www.cecalc.ula.ve/documentacion/tutoriales/gaussian/g94/node1.html>,

[20] J Wang, G Wang J and Zhao. *Density-functional study of  $Au_n(n=2-20)$  clusters: Lowest-energy structures and electronic properties*. Phys. Rev. B 66:035418. doi:10.1103/PhysRevB.66.035418. (**2002**).

[21] R Fournier. *Theoretical study of the structure of silver clusters*. J. Chem. Phys. 115:2165-2177. doi:10.1063/1.1383288. (**2001**).

[22] R.L Martin. *Natural transition orbitals*. J. Chem. Phys. 118:4775-4777. doi: 10.1063/1.1558471. (**2003**).

[23] G Verhaegen, FE Stafford, P Goldfinger, and M Ackerman *Correlation of dissociation energies of gaseous molecules and of heats of vaporization of solids. Part 1. Homonuclear diatomic molecules*. Trans. Faraday Soc. 58, 1926-1938. doi: 10.1039/TF9625801926. (**1962**).