



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TÍTULO DEL TEMA ESCRITO

**TESIS: APROXIMACIÓN TEÓRICA PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE
NANOALAMBRES DE SiC Y ZnO PARA BIOSENSADO**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

PRESENTA

Enrique Gándara Iglesias



CDMX ENERO 2024



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: Marín Becerra Armando
VOCAL: Profesor: Ramos Peña Angélica Estrella
SECRETARIO: Profesor: Dutt Ateet
1er. SUPLENTE: Profesor: Dimitrova Dinkova Tzvetanka
2° SUPLENTE: Profesor: Plata Ramos María del Consuelo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ASESOR DEL TEMA: DRA. ANGÉLICA ESTRELLA RAMOS PEÑA

SUSTENTANTE (S): ENRIQUE GÁNDARA IGLESIAS

Agradecimientos

A mi papá, Enrique Gándara Cabada, a mi mamá, Esther Iglesias Calderón por darme todo lo que son y regalarme todo lo que pudieron haber sido. A mi hermana, María José Gándara Iglesias, por siempre mostrarme el camino.

A la Dra. Angélica Estrella Ramos Peña y al Dr. Jorge Gutiérrez Flores, por darme todo su conocimiento y confiarme la oportunidad de aprender de ustedes. Esto no hubiera sido posible sin su apoyo.

A mis abuelos, Alicia C., Claudio I., Bertha C., Enrique G., soy por ustedes.

A mi familia: Daniel I., Claudio I., Ana G., Viridiana G., Fernando I., Mario G., Iliana B., Elizabeth R., Israel A., Juan M.M., Iliana I., Daniel I., Andrea A., Daniela A., Genevieve G., Alfonso G., José M.G., Diego G. Mariana N., Alberto N., Tania G., por siempre darme motivos para ser mejor.

A mis amigos: José A.V., Fernanda C., Daniel M., Jorge A., Sebastián C., Aarón A., Pedro A., Julieta V., Estefanía V., Jazmín R., Viridiana E., Diego V., Erick C., María F.G., Mariana O., Roxana R., Jimena A., Ana Ruiz., Aranza M., Viviana M., Roxana E., Leonardo R., por nunca dejar de apoyarme.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y a los Pumas de C.U. por formarme como un profesional, por mostrarme que la humildad es el camino y por enseñarme a no dejar de luchar por mis sueños.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por prestarme su espacio para cumplir mi meta.

A la beca del proyecto DGAPA, UNAM PAPIIT número IG100320. Al proyecto de supercómputo LANDCAD-UNAM-371 DGTIC-225. Y al proyecto DGAPA, UNAM PAPIME PE109424. A Alejandro Pompa por el apoyo técnico brindado.

Índice

I. Introducción	5
Nanotecnología	5
NW de SiC	6
NW de ZnO	9
Papel del oro en el crecimiento de NW's	11
II. Hipótesis	14
III. Objetivos	14
General	14
Particulares	14
IV. Marco Teórico	15
Teoría de los Funcionales de la Densidad	15
Ecuaciones de la DFT	17
Densidad de Estados	20
Análisis de población de Mulliken	25
Orbitales Moleculares	28
V. Metodología	31
Construcción de NW	32
Construcción de par de base TA y su interacción con AMP	33
Cálculo de energía de los NW's	15
VI. Resultados y análisis de resultados	36
SiC	36
DOS y OM	36
Análisis de población de Mulliken	42
ZnO	44
DOS y OM	44
Análisis de población de Mulliken	50
Tabla de energía	51
VII. Conclusiones	52
VIII. Bibliografía	54

Aproximación teórica a la funcionalización de nanoalambres de SiC y ZnO para biosensado

I. Introducción

En los últimos años, se han logrado avances significativos en el campo de los dispositivos basados en la física de semiconductores, que revolucionaron varias industrias, incluida la biología. Estos dispositivos aprovechan los principios de la física para manipular y controlar el comportamiento de los electrones y otros portadores de carga en los materiales semiconductores. Esto ha allanado el camino para aplicaciones notables y avances en el ámbito de la biología.

Los dispositivos semiconductores han abierto nuevas fronteras en biología al proporcionar herramientas sofisticadas para la detección, la imagen y la secuenciación del DNA. Estos avances han mejorado significativamente nuestra capacidad para estudiar, comprender y manipular sistemas biológicos, lo que en última instancia conduce a mejores resultados de atención médica, terapias dirigidas y avances en medicina personalizada.

Nanotecnología

En los años más recientes se ha desarrollado la nanotecnología como una de las áreas de las ciencias y de la ingeniería como una de las más prometedoras. En particular, se han destinado una gran cantidad de recursos en investigación para el desarrollo de biosensores en muchos campos del conocimiento, con la intención de disminuir el tiempo de respuesta y aumentar la selectividad^[1,2]. La nanotecnología es el estudio de materiales y estructuras cuando éstas existen en una escala menor a 100 nm; en esta escala, las fronteras entre la física, química, ciencia de materiales, biología, etc, son indistinguibles^[1-3]. De hecho, la investigación relacionada con los semiconductores ha sido muy importante para el desarrollo de la nanotecnología. Asimismo, las propiedades físicas y químicas dependen del área y volumen que el material pueda adquirir, así como de los efectos cuánticos que resultan en propiedades diferentes que las magnitudes a macroescala^[3,4]. Entre éstas diferentes

nanoestructuras, los nanoalambres (NW's por sus siglas en inglés) han sido los más estudiados, ya que se consideran como una de las soluciones más adecuadas para sensores biomédicos debido a que poseen una gran sensibilidad, uniformidad y reproducibilidad con un proceso de fabricación relativamente simple [4,5]. Los NW's tienen dos grandes ventajas: la primera es que las propiedades del material pueden ser controladas con precisión manipulando las condiciones durante las síntesis y usando las técnicas de dopaje y funcionamiento adecuadas [7, 8]. La segunda es que la capa de óxido nativo que forma la parte externa de los NW's permite el uso de una amplia clase de formas químicas de funcionalización y bloqueo^[9 10].

El transporte de electrones de los NW's es de suma importancia para las aplicaciones eléctricas y electrónicas, así como también para entender el mecanismo único de transporte de acarreadores unidimensionales. Se ha notado que el diámetro del alambre, las condiciones de la superficie, la estructura cristalina y su composición química son parámetros fundamentales que se deben tener en consideración a la hora de su construcción^[8-10].

- *NW de SiC*

En los últimos cuarenta años, el desarrollo de la industria microelectrónica basada en silicio tuvo un progreso exponencial, lográndose la miniaturización de los transistores. [20] Generalmente, los semiconductores en nanoescala, como los nanoalambres, las nanoagujas, los nanocinturones y los nanotubos de carbono, han atraído la atención en la última década debido a sus propiedades electrónicas, siendo prometedores en aplicaciones tales como: conversión de energía, sensores químicos, emisores de campo, fotodetectores, etc^[11-12].

El silicio es el segundo elemento más abundante en la naturaleza (27.7%), su forma más estable es como óxido. Es un semiconductor de brecha indirecta^[a], es decir, que el vector del electrón que se mueve entre la banda de conducción hacia la banda de valencia es diferente a cero. Este valor es de 1.12 eV, el tener una brecha indirecta puede constituir una desventaja, si se busca fabricar un diodo emisor de luz, por ejemplo, pero, dependiendo de la aplicación que se busque desarrollar, se puede aprovechar esta propiedad. En la búsqueda de nuevos

[a]: Un sistema es de brecha indirecta cuando la transición electrónica de la banda de valencia hacia la banda de conducción ocurre en diferentes valores del vector de onda k , se dice entonces que la transición es asistida por un fonón (par electrón-vibración de la red). Cuando un material es de brecha directa la transición ocurre en el mismo valor del vector de onda k . 6

materiales con buenas propiedades para sus aplicaciones en electrónica, en 1891 [13,14] se sintetizó un compuesto que tiene la misma estructura del diamante, pero en una red en la que un átomo de silicio se encuentra rodeado de 4 átomos de carbono, y un átomo de carbono, a su vez, se encuentra rodeado de 4 átomos de silicio. Se buscaba formar diamantes artificiales, pero lo que se encontró fue un compuesto nuevo, un mineral artificial, cuyo nombre es carborundo. Este material es muy duro, teniendo un valor de 9 a 9.5 en la escala de Mohs. Sus propiedades electrónicas han sido estudiadas desde inicios del siglo XX^[13-15]. El SiC puede adquirir diferentes conformaciones, a dicha variedad de conformaciones se les llama politipos, que se deben a empaquetamientos de dobles capas de átomos de carbono y silicio. El agrupamiento específico de estas bicapas de Si-C determina la estructura cristalina de una gran cantidad de politipos de SiC, existen más de doscientos politipos, donde los más populares son las fases cúbicas (3C-SiC beta-SiC) y hexagonales (4H-SiC, 6H-SiC)^[16,17].

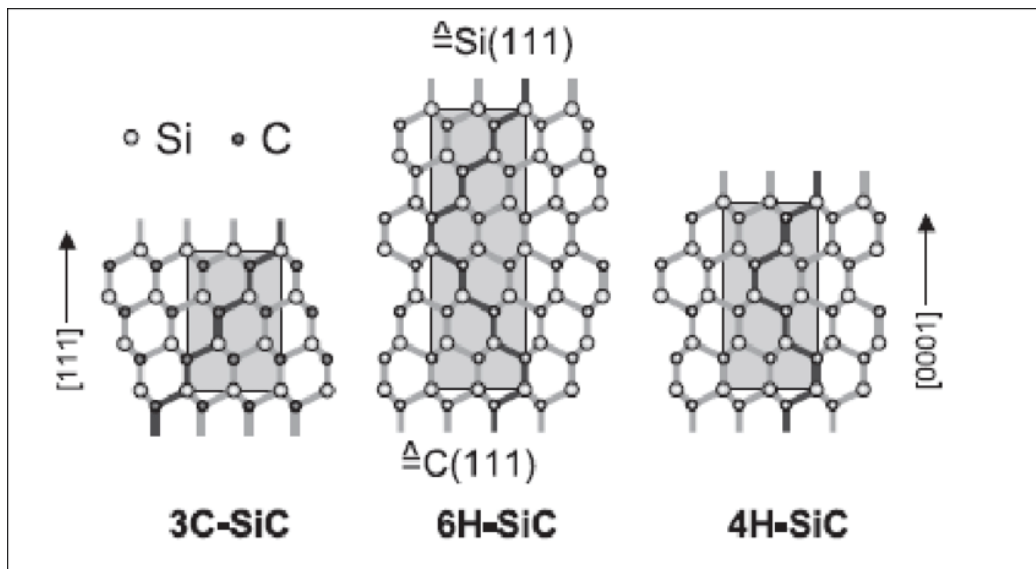


Figura 1. Descripción visual de los politipos del SiC. Imagen tomada el 05 de mayo de 2023 de Comparative Studies of 6H-SiC Surface Preparation - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-three-different-SiC-polytypes-4_fig3_267680691 [accessed 3 May, 2023] [18]

El SiC es muy resistente a daños mecánicos y químicos, tiene además un alto punto de fusión y conductividad térmica^[19]. La densidad del SiC está dentro del intervalo

de 3.166-3.249 g/cm³ de acuerdo con medidas experimentales basadas en el politipo cúbico, el más común. SiC es un excelente material abrasivo y cerámico que suele ser utilizado bajo condiciones extremas de operación ya que es muy resistente y químicamente inerte a todos los ácidos y bases y como se dijo antes, resiste altas temperaturas^[19,20].

Con el auge en el desarrollo de los nanomateriales, también se probó con SiC, y ha sido posible conseguir que el SiC forme nanoestructuras, y poseen una dureza extremadamente alta^[21].

Los más novedosos experimentos han demostrado que el SiC tiene un enorme potencial para ser utilizado como un material semiconductor con un amplio ancho de banda. Los NW's de SiC combinan las características previamente mencionadas que son comunes entre los materiales de una dimensión (1D) con las de tres dimensiones (3D), y los dispositivos basados en NW's de SiC presentan ventajas puntuales tales como: alta dureza, alta conductividad térmica, alta estabilidad química, estabilidad a alta temperatura: los nanoalambres de carburo de silicio pueden mantener su integridad estructural a altas temperaturas, lo que los hace adecuados para su uso en aplicaciones de alta temperatura y tienen propiedades eléctricas únicas^[14,22]. Se han publicado trabajos donde se relaciona la morfología de un NW de SiC con su correspondiente aplicación, pues es notable que en las implementaciones donde se utilizan SiC miniaturizado las estructuras muestran características mecánicas, eléctricas y ópticas interesantes, esto se debe a las estructuras que están espacialmente más confinadas que las de granel o "bulk"^[20-22]. De igual forma, se ha demostrado que las películas 3C-SiC de la línea de nanocristales sintetizadas por plasma de microondas (CVD) tiene un uso potencial para ser utilizados como un material de electrodo para aplicaciones electroquímicas^[21,22].

Las nanoestructuras basadas en SiC han experimentado un gran crecimiento en la última década en el campo biomédico, en el uso de energías limpias, aeroespaciales e investigación científica. Los NW's de SiC han encontrado aplicación como interruptores nanoelectromecánicos, emisores de campo, biosensores, fotocatalisis

y dispositivos hidrofóbicos. Se han reportado estudios de un biodispositivo óptico de SiC en el que, gracias a su transparencia a la luz visible y su absorción en el UV, ha sido utilizado como material de sustrato en la fabricación de biosensores^[22,23]. También se ha reportado en la literatura que el SiC se ha usado como biosensor de proteínas de alta sensibilidad, bajo límite de detección, tiempo de respuesta corto y amplio intervalo de concentración. ^[26-28] Con todos los antecedentes mostrados, queda claro que estudiar las potenciales propiedades de nanoalambres de SiC como biosensores puede ser una prometedora línea de investigación^[24].

Sin embargo, las nanoestructuras de SiC no son las únicas con las características para ser desarrolladas como biosensores. Para fines de este trabajo se describirá al ZnO por ser uno de los materiales más versátiles por sus formas tan variadas e interesantes propiedades electrónicas.

- *NW's de ZnO*

En los últimos años, los esfuerzos en los trabajos realizados se han enfocado en nanoalambres hechos de silicio y carbono, y solo un limitado número de estudios se han interesado por la detección de biomoléculas usando óxidos semiconductores^[24]. Entre los semiconductores que contienen oxígeno, se cree que los nanoalambres de óxido de zinc (ZnO) son uno de los mejores candidatos como futuros biosensores integrados debido a su biocompatibilidad, piezoelectricidad y propiedades optoelectrónicas^[24,25]. Las nanoestructuras de ZnO se pueden relacionar con diversas aplicaciones electrónicas, fotónicas, biológicas y en energía. Entre muchas nanoestructuras que pueden formarse, los nanoalambres y nanoagujas representan una importante y amplia forma de uso del ZnO. La facilidad para sintetizarlo en forma nanoestructurada, con técnicas de bajo costo y síntesis a bajas temperaturas, la facilidad con la que el ZnO forma numerosas nanoestructuras se debe a la gran disponibilidad de direcciones de crecimiento, lo que hace posible tener ZnO en forma de nanoflores, nanolunetas, nanocorales, entre muchas otras estructuras ^[25,26].

Los nanoalambres de este óxido tienen superficies activas que pueden ser modificadas con relativa facilidad al agregar diferentes tipos de moléculas de interés

biológico. Unas de las propiedades más atractivas del ZnO son el ancho de brecha de energía prohibida (3.37 eV) y su alto índice de refracción. La recombinación no radiativa donador-aceptor (cuando en un semiconductor los portadores de carga con cargas opuestas (electrones y huecos) se encuentran y se anulan mutuamente, liberando energía en forma de calor en lugar de radiación electromagnética) de nano y micro-estructuras puede aplicarse para aumentar el rendimiento de la biosensibilidad y biodetección [27,28].

La aplicación de los NW's de ZnO como sensores muestra múltiples ventajas: hay un interés especial en la magnitud de la relación área/volumen del material, que hace que los efectos de superficie sean muy grandes. Otra ventaja de estos NW's es que son cristales con un parámetro de red bien definido, aportando estabilidad al material. Haciendo una comparación de las estructuras policristalinas existentes, la respuesta al estímulo causado por las interacciones de los NW's de ZnO con alguna molécula es generalmente más rápida, en comparación con otros materiales, debido a la buena interacción con la superficie del nanoalambre, en la que las moléculas adsorbidas no necesitan difundirse para que el ZnO muestre cambios [26,29,30].

Existe una gran cantidad de estudios donde se propone que los sensores de los NW's de ZnO usados para detectar radiación uv, gases y biodetección tienen el mismo principio de funcionamiento: la respuesta del sensor está relacionada a la carga acumulada o transferida al NW [31-33,37]. Este fenómeno puede ser explicado por la adsorción o desorción de la superficie en los sensores de gas. También es importante mencionar que el ZnO nanoestructurado presenta una eficiente manera de generación y recombinación de portadores de carga, así como una alta calidad cristalina, por lo cual, el ZnO nanoestructurado es ideal para aplicaciones optoelectrónicas y magnéticas. Recientes investigaciones en los NW de ZnO han revelado características ferromagnéticas mediante la introducción de dopantes de metales de transición (Cr, Fe, Co, Mn, Au, entre otros) [26], lo que resulta prometedor para aplicaciones espintrónicas. [34-36]. Además, su baja toxicidad, los coloca como buenos candidatos para aplicaciones biológicas, tales como: biosensores para urea, glucosa o ADN y para la detección de biomarcadores eléctricos cardíacos. También

se ha reportado que las nanoestructuras de ZnO tienen actividad antibacteriana y antimicrobiana [37-39].

- *Papel del oro en el crecimiento de NW's*

Es bien sabido que el oro es utilizado en la industria de semiconductores para hacer contactos eléctricos. Una aplicación menos conocida es como partículas *semilla* para el crecimiento de nanoestructuras 1D, donde el oro es el material más utilizado. Antes de explicar por qué oro, es importante mencionar algunas de las técnicas mediante las cuales se sintetizan nanoestructuras [40,41].

Las nanoestructuras se caracterizan por tener una buena relación largo-ancho y puede tratarse de varillas, tubos, alambres y cinturones, flores, corales, entre muchas otras, dependiendo de la forma específica que se consiga. Es importante mencionar que las diferencias entre unas y otras nanoestructuras no están bien caracterizadas ni delimitadas. [40-42] Para formar nanoestructuras, se usan diferentes técnicas, las más comunes son las conocidas como: de arriba hacia abajo (top-down) y la contraria (bottom-up). Una variedad de los métodos de abajo hacia arriba se ha usado para producir nanoalambres, usualmente clasificados en métodos de solución y métodos en fase de vapor. “Por otro lado, el crecimiento epitaxial de nanoalambres hace referencia a que se utiliza un sustrato con una estructura cristalina específica para orientar el crecimiento del cristal del nanoalambre de una manera ordenada. La mayoría de los nanoalambres semiconductores crecidos por epitaxia utiliza un metal como partícula semilla para iniciar dicho crecimiento, sin embargo, también se ha reportado crecimiento por partícula libre [41,42]. En la mayoría de los casos el método de crecimiento por partícula semilla utiliza oro. Muchos tipos diferentes de partículas de oro han sido utilizadas, tales como: partículas coloidales, partículas en aerosoles, partículas hechas a partir del método de películas delgadas y partículas hechas con métodos litográficos” [41,43].

Si bien el oro es el material más utilizado para nanoalambres de partículas semilla, no hay una explicación contundente de la razón que hace al oro superior a otros materiales. Algunas teorías han propuesto que esto se debe a que el oro es inerte, a su estabilidad térmica o a que tiene la habilidad de formar líquidos a bajas

temperaturas. En estudios donde se usan diferentes metales como partículas semilla para el crecimiento de nanoalambres de diferentes compuestos semiconductores se ha encontrado que se generaron nanoestructuras con apariencia torcida, corta o rizada y hasta amorfa. Al usar oro, la mayor ventaja encontrada es la facilidad con la que se alcanza una alta calidad de crecimiento y usualmente una ventana más amplia en el intervalo de los valores de especificaciones paramétricas. Otra de las explicaciones comunes es que muchos precursores utilizados para el mismo crecimiento son solubles en oro^[44].

- *Descripción de Biosensores*

Los sensores son instrumentos que están compuestos por un material sensible a una señal traducible. El principio fundamental de la detección de un sensor es obtener una respuesta medible (principalmente eléctrica) de la sustancia añadida. ^[1,2] Los parámetros más importantes para evaluar la eficiencia de un sensor son: una alta sensibilidad (respuesta a cantidades extremadamente pequeñas), selectividad (capacidad de diferenciar entre varias sustancias) y linealidad (una respuesta que puede describirse mediante una relación simple)^[45,46]. Los biosensores tienen la capacidad de convertir estímulo bioquímico en una señal medible y son utilizados para la determinación de múltiples parámetros cualitativos y cuantitativos para diferentes aplicaciones^[46], las cuales van desde ser utilizados para el monitoreo del medio ambiente, en la detección de proteínas (en este caso, se usan nanopartículas) hasta la detección de células cancerígenas. ^[45,47,48] Es de suma importancia mencionar que en diferentes áreas de la salud se ha observado un gran potencial para los biosensores debido a su gran sensibilidad, estabilidad y, en general, una buena relación entre el costo-beneficio en el desarrollo de equipos^[48,49]. Entre más selectivos y sensibles sean los biosensores, serán de mayor beneficio a la sociedad, ya que ayudarán al diagnóstico de enfermedades de una manera mucho más eficaz y, de esta forma, impacta a un mayor número de personas^[49]. Para llevar a cabo la tarea fundamental de un biosensor, que es el reconocimiento de especies (ya sea que se trate de sustancias químicas o de

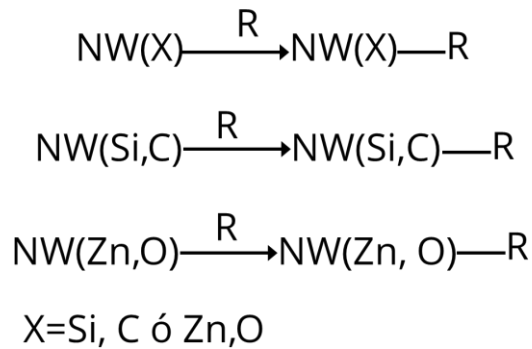
sistemas biológicos), los nanomateriales han mostrado ser una muy buena opción, dado que se ha encontrado que la gran variedad de propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas que poseen, ayuda a realizar dicha caracterización. Los nanomateriales han traído consigo ventajas importantes en el desarrollo de sistemas de biodetección de vanguardia, así como mejoras en los que ya existen^[50,51]. Es así como, creando una nanoestructura, es posible controlar las propiedades fundamentales de los materiales aún sin cambiar la composición química^[52,53]. Dos de los fenómenos más importantes que presentan los materiales para el funcionamiento e integración de dispositivos a nanoescala son el transporte electrónico y su respuesta óptica^[8-10], el desarrollo de la nanotecnología ha hecho posible tomar ventaja del mundo a esta escala en aplicaciones cada vez más complejas, por ejemplo, la distribución selectiva de fármacos hacia diferentes sistemas fisiológicos en el organismo ^[53-55].

En este trabajo se busca explorar las habilidades de nanoestructuras semiconductoras como sensores de sistemas de interés biológico. El estudio se realizará mediante el modelado computacional de dos tipos de semiconductores distintos: SiC y ZnO, como prototipo de molécula biológica se usa el par Timina-Adenina (TA) y la metodología de trabajo se realizará en el contexto de la teoría de los funcionales de la densidad.

El trabajo está organizado de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se plantean la hipótesis y los objetivos del trabajo, en el capítulo 2 se presenta el marco teórico que da sustento a la metodología planteada. En el capítulo 3 se presenta la metodología empleada y en el capítulo 4 se presentan los resultados y el análisis de estos. En el capítulo 6 se presentan las conclusiones y, finalmente, en el capítulo 7 se presenta la bibliografía usada en el proyecto.

A partir de ahora se propondrá una nueva nomenclatura para los sistemas de NW's considerados para este trabajo que interaccionan con los sistemas biológicos, de tal manera que el esquema de trabajo para estudiar el efecto del fragmento orgánico sobre las propiedades de los nanoalambres es el siguiente:



NW(X)—R: nanoalambre unido a X y X unido a R

R=Au—S—C₃H₆—TA, donde TA representa el par Timina-Adenina con el grupo fosfato y la ribosa incluidos.

A partir de este momento, a la unión entre el NW y el fragmento orgánico (incluyendo al átomo de oro) se le llamará **R**.

II. Hipótesis

- La interacción de un nanoalambre (SiC o ZnO) con una molécula específica (TA) provocará cambios en las propiedades electrónicas del nanoalambre. Se sugiere que aquel nanoalambre que presente cambios más significativos podría ser una opción prometedora para el desarrollo de un sensor específico para la molécula de interés.

III. Objetivo general

- Estudiar las propiedades electrónicas de nanoalambres de SiC y ZnO y los cambios en dichas propiedades al interactuar con un par de base Timina-Adenina

Objetivos particulares

- Describir las propiedades electrónicas (densidad de estados, orbitales moleculares y cargas de Mulliken) de los NW's de SiC y ZnO.
- Comparar propiedades electrónicas de los nanoalambres prístinos con las correspondientes a los sistemas NW-(Zn, O)-R y NW-(Si, C)-R

- Analizar la contribución que tienen el Au y el S del mercaptopronionato a la fuerza del enlace entre el NW y el par de base Timina-Adenina.

IV. Marco teórico

Durante las últimas décadas, la Química Cuántica Computacional ha experimentado un importante avance gracias al desarrollo de tecnologías más rápidas, eficientes y económicas. Esta disciplina ha contribuido significativamente al avance de la ciencia, basándose en la ecuación de Schrödinger como la forma más moderna para describir a los átomos y moléculas. Sin embargo, solo se cuenta con una solución analítica para el átomo de hidrógeno, lo que ha llevado a la necesidad de utilizar diferentes aproximaciones para resolver sistemas más complejos. Aunque existen diversos métodos, como el modelo Hartree-Fock y todos los post-HF, así como los métodos perturbativos, su complejidad aumenta y requieren mayor tiempo de cómputo a medida que el tamaño del sistema aumenta, lo que hace impráctica su aplicación en sistemas moleculares de gran tamaño, como los nanoalambres o biomoléculas, por citar algunos ejemplos.

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), surge como un método alternativo a la resolución de la ecuación de Schrödinger que ha permitido el cálculo de la estructura electrónica y de propiedades físicas y químicas de moléculas formadas por un número considerable de átomos. Esto se debe a que, en principio, se evita el cálculo de la función de onda de N-electrones y se calcula solo la densidad electrónica del sistema. En el siguiente apartado se explicará a grandes rasgos en qué consiste la DFT.

Teoría de los funcionales de la densidad

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) es un concepto utilizado en física y química para describir la estructura electrónica de moléculas, sólidos y materiales mediante aproximaciones. En DFT, la energía total de un sistema se expresa como un funcional (función que toma como variable a otra función) de la densidad electrónica (probabilidad de encontrar un electrón en una

región del espacio). Esta idea se utiliza para describir el comportamiento de la energía cinética de los electrones y la energía de interacción electrónica en términos de la densidad electrónica. Esto significa que, en lugar de calcular la función de onda de todo el sistema, la teoría se enfoca en determinar la densidad electrónica y usarla para calcular las propiedades del sistema.

El origen de la DFT tiene como antecedente el trabajo de Thomas y Fermi, quienes, en 1927, basándose en un modelo clásico de un gas homogéneo de electrones, propusieron que la energía de un sistema de núcleos y electrones podía ser descrito únicamente en términos de la densidad electrónica. En ese momento la idea no obtuvo mucha atención y fue hasta 1964, 40 años después de la propuesta de Thomas y Fermi, que Hohenberg y Kohn retomaron la idea de usar la densidad electrónica como la variable fundamental para resolver el problema de la descripción de la energía de átomos y moléculas, postulando dos teoremas fundamentales que dieron origen a lo que hoy conocemos como la DFT. A grandes rasgos establece que la energía total de un sistema de electrones en un estado fundamental está completamente determinada por su densidad electrónica.

En otras palabras, el primer teorema, establece que hay una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica de un sistema y su energía total. Esto significa que, si dos sistemas diferentes tienen la misma densidad electrónica, entonces tendrán la misma energía total. El teorema implica que todas las propiedades electrónicas y observables del sistema se pueden derivar de la densidad electrónica. En la práctica, esto permite simplificar enormemente los cálculos de la materia condensada, ya que, en lugar de resolver la ecuación de Schrödinger para todos los electrones en el sistema, solo es necesario encontrar la densidad electrónica.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que existe una densidad única que minimiza la energía total del sistema, esta corresponde a la del estado fundamental.

El problema de estos teoremas es que no ofrecen una estrategia para encontrar el funcional “universal” de intercambio y correlación que resuelva el problema, por este motivo, se han diseñado muchos funcionales que describen con menor o mayor

precisión las propiedades de un sistema, pero hasta la fecha, no hay una receta para poder construir un funcional único que sea posible aplicar a cualquier caso.

Estos dos teoremas proporcionan un marco teórico para calcular la estructura electrónica de los materiales que hasta la fecha constituye uno de los métodos más accesibles para la determinación de propiedades químicas y físicas de diferentes tipos de sistemas. La teoría tiene muchas aplicaciones prácticas, como predecir las propiedades de los materiales, diseñar nuevos catalizadores y simular reacciones químicas. Se ha convertido en una de las herramientas más utilizadas en química computacional y ciencia de materiales debido a su capacidad para describir con precisión sistemas complejos a un costo computacional razonable.

Las ecuaciones que definen DFT incluyen:

- A. Las ecuaciones de Kohn-Sham: conjunto de ecuaciones que describen el comportamiento de electrones no interactuantes en un sistema. Se utilizan para calcular la densidad electrónica y la energía total del sistema.

La ecuación central de DFT es la ecuación de Kohn-Sham, que es un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales acopladas que describen la estructura electrónica de un sistema en términos de su densidad electrónica.

La ecuación de Kohn-Sham viene dada por:

$$\text{Ec.(1)} \quad \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[\rho] \right) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r)$$

donde ρ es la densidad electrónica, $\Psi_i(r)$ son los orbitales de Kohn-Sham, ε_i son los valores propios (es decir, energías) y $V_{eff}[\rho]$ es el potencial efectivo al que están sometidas las partículas del sistema.

El potencial efectivo está dado por:

$$\text{Ec.(2)} \quad V_{eff}[\rho] = V_{ext}(r) + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho]$$

B. donde $V_{ext}(r)$ es el potencial externo debido a los núcleos, $V_H[\rho]$ es el potencial de Hartree debido a la repulsión de Coulomb electrón-electrón y $V_{XC}[\rho]$ es el potencial de intercambio (repulsión entre electrones debido a su naturaleza ondulatoria mecánica cuántica) y correlación (tendencia de los electrones a evitarse entre sí debido a su repulsión mutua).

La densidad electrónica ρ se calcula como:

$$\text{Ec.(3)} \quad \rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r)|^2$$

donde la suma es sobre todos los orbitales de Kohn-Sham. El potencial de intercambio y correlación $V_{xc}[\rho]$ se aproxima usando un funcional de la densidad electrónica.

Las ecuaciones clave de DFT son la ecuación de Kohn-Sham, el potencial efectivo y la expresión de la densidad electrónica. Estas ecuaciones se utilizan para calcular la estructura electrónica y otras propiedades de átomos, moléculas y materiales.

C. El funcional de intercambio y correlación: Un funcional es una función que tiene como variable a otra función, en este caso, la variable del funcional es la densidad electrónica y este es un funcional que explica los efectos de las interacciones electrón-electrón en la densidad electrónica.

D. En la DFT, el funcional de energía de intercambio y correlación (XC) explica los efectos del intercambio y la correlación de electrones. Los términos de intercambio surgen del principio de exclusión de Pauli, que establece que dos

electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico y establece la condición de antisimetría para la función de onda. El término de correlación explica el hecho de que la repulsión de Coulomb entre los electrones conduce a una disminución de la energía del sistema cuando los electrones están más separados.

El funcional de energía de intercambio y correlación exacto es desconocido y debe ser aproximado. La aproximación más simple es la aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés), que asume que la densidad de energía XC depende solo de la densidad de electrones local. La densidad de energía de intercambio y correlación LDA viene dada por:

$$\text{Ec.(5)} \quad v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}, E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)]$$

Donde $\delta E_{XC}[\rho(r)]$ es la densidad derivada de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad electrónica.

Dado que la densidad electrónica en átomos y moléculas no es homogénea, los efectos no locales del intercambio y correlación pueden explicarse utilizando aproximaciones más avanzadas, como la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). En la aproximación GGA, la densidad de energía XC depende no solo de la densidad electrónica local sino también de su gradiente ($\nabla \rho(r)$), con la finalidad de tomar en cuenta las variaciones en la densidad electrónica. La densidad de energía de correlación de intercambio GGA viene dada por:

$$\begin{aligned} \text{Ec.(6)} \quad E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] &= \int d^3r f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla \rho^\alpha(r), \nabla \rho^\beta(r)) \\ &= E_X^{GGA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] + E_C^{GGA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] \end{aligned}$$

El enfoque GGA se puede mejorar aún más mediante el uso de meta-GGA, que incluyen derivadas de orden superior de la densidad electrónica. Sin embargo, estos métodos se vuelven cada vez computacionalmente más costosos a medida que aumenta la complejidad del funcional.

El funcional de intercambio y correlación es un componente clave de DFT, y su aproximación precisa es esencial para predecir las propiedades electrónicas de los materiales.

A continuación, se describen algunos conceptos físicos usados en el desarrollo de este proyecto.

Densidad de estados

Uno de los parámetros que más se utilizan en la descripción de los NW es la Densidad de Estados. La densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés) puede ser descrita como los diferentes estados que los electrones dentro de un sistema pueden ocupar en un nivel de energía particular. Los cálculos de la DOS permiten determinar la distribución general de los estados electrónicos permitidos como una función de la energía y también pueden determinar la diferencia de energía entre el extremo de la banda de valencia y el extremo de la banda de conducción, lo que permite calificar a los sistemas como aislantes o conductores^[63].

Los cálculos para algunos procesos electrónicos como la captura, emisión y la distribución de electrones en un material requieren que sepamos el número de

estados disponibles por unidad de volumen por cada unidad de energía. La DOS es representada por una función $g(E)$ que corresponde a una función de la energía y tiene la relación $g(E)dE$ que es igual al número de estados por unidad de volumen en el intervalo de energía $\rightarrow (E, E+dE)$ ^[63,64].

“Se empieza observando nuestro sistema como un gas confinado de electrones libres a puntos k contenidos en una superficie. Esto se hace para que los electrones en nuestro sistema sean libres para desplazarse en toda la superficie de los cristales sin ser perturbados por el potencial de núcleos atómicos. Usando la ecuación de onda de Schrodinger se puede determinar que la solución de los electrones confinados en una caja da lugar a ondas estacionaria para los valores permitidos de k se pueden expresar en términos de tres enteros distintos de cero, n_x, n_y, n_z ”^[63-65].

Haciendo un recuento, observando al electrón libre, el cual tiene un momento, p y una velocidad, v , y que se relaciona por la ecuación $p=mv$. Ya que la energía de un electrón libre es enteramente cinética podemos ignorar el término de la energía potencial y establecer:

$$\text{Ec(7)} \quad E = \frac{1}{2}mv^2$$

Usando la teoría de la dualidad onda-partícula de De Broglie se puede asumir que el electrón tiene propiedades de onda y se asigna al electrón el número de onda k :

$$\text{Ec. (8)} \quad k = \frac{p}{\hbar}$$

donde \hbar es la constante reducida de Planck: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Ahora se sustituye los términos:

$$\text{Ec.(9)} \quad k = \frac{p}{\hbar} \Rightarrow k = \frac{mv}{\hbar} \Rightarrow v = \frac{\hbar k}{m}$$

Se sustituye el término v en la ecuación de la energía:

$$\text{Ec.(10)} \quad E = \frac{1}{2}m\left(\frac{\hbar k}{m}\right)^2$$

Ahora se deja con la relación de la dispersión para la energía del electrón:

$$\text{Ec.(11)} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

donde m^* es la masa efectiva de un electrón en el potencial del sólido.

Para el caso del fonón^[a], la ecuación de valores permitidos para k se encuentra resolviendo la ecuación de Schrödinger. Esta información es fundamental para comprender y predecir una amplia gama de propiedades físicas de los materiales, lo que es esencial en la ciencia y la ingeniería de materiales. Y se calcula con las condiciones de frontera representadas por la ecuación ^[63-64]:

$$\text{Ec.(12)} \quad e^{i[q_x x + q_y y + q_z z]} = 1 \Rightarrow (q_x, q_y, q_z) = \left(n \frac{2\pi}{L}, m \frac{2\pi}{L}, l \frac{2\pi}{L} \right)$$

Y nos queda la solución:

$$\text{Ec.(13)} \quad u = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

Y después de aplicar las ecuaciones de frontera

$$\text{Ec.(14)} \quad e^{i[k_x x + k_y y + k_z z]} = 1 \Rightarrow (k_x, k_y, k_z) = \left(n_x \frac{2\pi}{L}, n_y \frac{2\pi}{L}, n_z \frac{2\pi}{L} \right)$$

Se puede considerar que cada posición en el espacio k puede ser llenada con un volumen de celda de unidad cúbica de:

$$\text{Ec.(15)} \quad V = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3$$

obteniéndose un número de valores permitidos para k por unidad de volumen en el espacio:

$$\text{Ec.(16)} \quad k: \frac{1}{(2\pi)^3}$$

Podemos percibir que los valores permitidos para los diferentes niveles de energía están dados por:

$$\text{Ec.(17)} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

[b]: Unidad de energía discreta o cuanto de energía mecánica vibratoria que surge de la oscilación de los átomos dentro de un cristal.

Y pueden verse como una esfera cerca del origen con un radio k y con un grosor dk . Los estados permitidos ahora se encuentran dentro del volumen contenido entre k y $k+dk$ como se ve en la fig. 2.

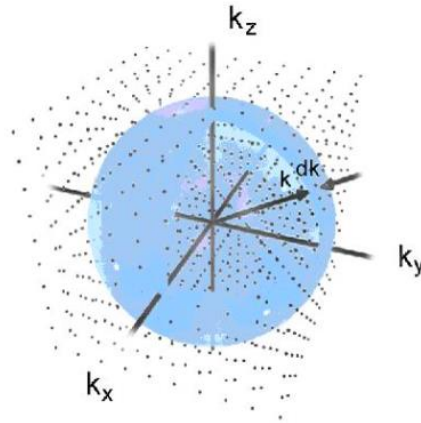


Figura 2. Capa esférica mostrando valores de k como puntos. Los puntos contenidos dentro de la capa k y $k+dk$ son los valores permitidos^[63].

El volumen de la capa con el radio k y el grosor dk puede ser calculado multiplicando el área de la esfera, $4\pi k^2 dk$, por el grosor, dk :

$$\text{Ec.(18)} \quad V_{shell} = 4\pi k^2 dk$$

Ahora podemos formar una expresión para el número de estados en la capa combinando el número de estados permitidos k por unidad de volumen en el espacio k con el volumen de la capa esférica.

$$\text{Número de estados: Eq.(19)} \quad \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$$

Se sustituye en la relación de dispersión para la energía del electrón:

$$\text{Ec.(20)} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \Rightarrow k = \sqrt{\frac{2m^* E}{\hbar^2}}$$

que lleva a $\frac{dk}{dE} = \left(\frac{2m^* E}{\hbar^2}\right)^{-1/2} \frac{m^*}{\hbar^2}$ y ahora se sustituyen las expresiones obtenidas para dk y k^2 en términos de E en la expresión para el número de estados:

$$\begin{aligned} \text{Ec.(21)} \quad & \Rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{-1/2} E(E^{-1/2}) dE \\ & \Rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi \left(\frac{2m^* E}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE \end{aligned}$$

Ahora se representan los electrones en el espacio k de 3 dimensiones, similar a la representación de las ondas elásticas en un espacio q , excepto que esta vez la capa en el espacio k tiene su superficie definida por contornos energéticos $E(k) = E$ y $E(k) = E + dE$, de este modo, el número de valores permitidos de k (dentro de la capa que proporciona el número de estados disponibles) y cuando se divide entre el grosor de la capa dE , se obtiene la función $g(E)$ ^[64]:

$$\text{Ec.(22)} \quad g(E) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m^* E}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$$

Ahora debemos tomar en cuenta el hecho de que cualquier estado k puede contener dos electrones, con espín alfa y beta, así que se multiplica por un factor de dos para obtener:

$$\text{Ec.(23)} \quad g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^* E}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$$

La expresión anterior para la DOS es válida únicamente para la región en el espacio k donde la relación de la dispersión $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ es aplicable. En la medida en la que la energía se incrementa los contornos descritos por la $E(k)$ se convierte en una distribución no esférica y cuando las energías son lo suficientemente grandes la capa intersectará los contornos de la primera zona de Brillouin. La primera zona de Brillouin se define como el conjunto de puntos alcanzados desde el origen sin cruzar ningún plano de Bragg. Por tanto, es el conjunto de puntos en

el espacio recíproco que están más cerca de $k = 0$ que de cualquier otro punto de la red recíproca^[76], causando que el volumen de la capa decrezca lo que lleva a un decaimiento en el número de estados. Si el volumen continúa disminuyendo, $g(E)$ tiende a cero y la capa ya no está dentro de la zona. La energía en la que $g(E)$ se convierte en cero es el lugar en el punto más alto de la banda de valencia y el intervalo donde $g(E)$ permanece en cero es la brecha de banda.

En metales simples la DOS puede ser calculada para la mayor parte de la banda de energía, usando:

$$\text{Ec.(24)} \quad g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

sin embargo se puede alcanzar las energías cercanas a la parte más alta de la banda se debe usar una ecuación diferente. Para derivar esta ecuación se puede considerar que la siguiente banda está E_g ev debajo del mínimo de la primera banda. La energía de esta segunda banda es: $E_2(k) = E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$. Ahora se puede derivar la DOS en esta región en la misma forma en la que se hace para el resto de la banda y se obtiene un resultado de:

$$\text{Ec.(25)} \quad g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2|m^*|}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_g - E)^{1/2}$$

Análisis de población de Mulliken

El análisis de población de Mulliken es un método utilizado para calcular la distribución de carga eléctrica en una molécula. Fue desarrollado por Robert S. Mulliken en 1955 y se basa en la idea de dividir los orbitales moleculares en contribuciones atómicas. El método de análisis de población de Mulliken calcula la carga electrónica de cada átomo de la molécula mediante la asignación de una carga fraccionaria a cada átomo en función de las contribuciones de los orbitales atómicos a los orbitales moleculares^[67].

Para desarrollar la idea de estas poblaciones, considere un orbital molecular normalizado compuesto por dos orbitales atómicos normalizados.

$$\text{Ec.(26).} \quad \Psi_i = c_{ij}\Phi_j + c_{ik}\Phi_k$$

La distribución de carga se describe como una densidad de probabilidad por el cuadrado de esta función de onda:

$$\text{Ec.(27).} \quad \Psi_i^2 = c_{ij}^2\Phi_j^2 + c_{ik}^2\Phi_k^2 + 2c_{ik}\Phi_i\Phi_j$$

Al integrar sobre todas las coordenadas electrónicas y normalizar los orbitales moleculares y los orbitales atómicos da lugar a:

$$\text{Ec.(28)} \quad 1 = c_{ij}^2 + c_{ik}^2 + 2c_{ij}c_{ik}S_{jk}$$

Donde S_{jk} está en la integral de superposición que involucra a los dos orbitales atómicos.

La interpretación de Mulliken de este resultado es que un electrón en orbital molecular contribuye a la carga electrónica en el orbital atómico y a la carga electrónica en la región de superposición entre los dos orbitales atómicos. Por lo tanto, llamó a las poblaciones atómicas-orbitales y a la población de superposición. La población de superposición es >0 para un orbital de enlace, <0 para un orbital molecular de antienlace y 0 para un orbital molecular de no enlace^[67].

Es conveniente tabular estas poblaciones en forma de matriz para cada orbital molecular. Dicha matriz es llamada matriz de población de Mulliken. Si hay dos electrones en un orbital molecular, entonces estas poblaciones se duplican. Cada columna y cada fila en la matriz de población corresponde a un orbital atómico y los elementos que están de manera diagonal dan los elementos de las poblaciones atómico-orbitales, y los elementos fuera de la diagonal dan las poblaciones de superposición. Para ilustrar esta descripción la ecuación que representa este

ejemplo es:
$$Pi = \begin{pmatrix} c_{ij}^2 & 2c_{ij}c_{ik}S_{jk} \\ 2c_{ij}c_{ik}S_{jk} & c_{ik}^2 \end{pmatrix}$$

Se busca llegar a formar la matriz poblacional neta, ya que es la manera de sintetizar la cantidad de datos ya que de otra forma sería difícil analizar cada matriz que existe correspondiente a cada orbital molecular. La matriz poblacional neta es la suma de todas las matrices poblacionales para los orbitales ocupados y se expresa de la siguiente forma:

$$\text{Ec.(29)} \quad NP = \sum_{i=\text{ocupado}} P_i$$

Tanto las poblaciones atómicas orbitales como las poblaciones de solapamiento son resultado de todos los electrones en todos los orbitales moleculares de la matriz poblacional neta. Los elementos que se encuentran de manera diagonal dan la carga orbital atómico, y los que están fuera de esta sección dan la población total de superposición. Estos dos tipos de elementos describen la contribución total de los dos orbitales atómicos al enlace entre los dos átomos.

Por otro lado, la matriz de población bruta agrupa los datos de otra manera, ya que combina las poblaciones superpuestas con las poblaciones atómicas para cada orbital molecular. Las columnas correspondientes a esta matriz corresponden a los orbitales moleculares, en tanto que las filas corresponden a los orbitales atómicos. Cada elemento de matriz especifica la cantidad de carga, tomando en cuenta la contribución de superposición, que un orbital atómico particular contribuye a un orbital molecular en específico. Los valores para los elementos de la matriz se obtienen dividiendo cada población superpuesta por la mitad y sumando cada mitad a las poblaciones atómicas-orbitales de los orbitales atómicos participantes. Los elementos de la matriz proporcionan la carga bruta que un orbital molecular aporta al orbital atómicos. El término “bruto” en esta matriz hace referencia a la inclusión de las contribuciones superpuestas. Es decir, que la matriz de población bruta también se denomina matriz de carga para los orbitales moleculares. Un elemento de la matriz de población bruta (en la fila j y la columna i) está dado por^[67] :

$$\text{Ec.(30)} \quad GP_{ji} = P_{ijj} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} P_{ijk}$$

donde P_i es la matriz poblacional para el i -ésimo orbital molecular, P_{ijj} es la población atómica-orbital y la P_{ijk} es la población de superposición para los orbitales atómicos j y k en el i -ésimo orbital molecular.

Al considerar las poblaciones atómicas y superponerlas por átomos en lugar de por orbitales atómicos, es posible obtener una mayor compresión de los datos. La matriz resultante se conoce como matriz de población reducida. La población reducida se obtiene sumando las poblaciones orbitales atómicas y las poblaciones solapadas de todos los orbitales atómicos del mismo átomo en la matriz poblacional neta. Las filas y columnas de la matriz de población reducida representan los átomos.

Las cargas atómicas-orbitales se calculan sumando los elementos en las filas de la matriz de población bruta correspondientes a los orbitales moleculares ocupados. Las cargas atómicas se obtienen sumando las cargas atómicas-orbitales en el mismo átomo. Por último, la carga neta en un átomo se calcula restando la carga atómica de la carga nuclear ajustada por el blindaje completo de los electrones $1s$ ^[67].

Orbitales moleculares (ecuaciones de Kohn y Sham)

Si bien, Hohenber y Kohn proponen la energía fundamental como un funcional de la densidad electrónica estos teoremas no indican como obtener E_0 ni ρ_0 sin antes encontrar la función de onda del sistema. En 1953 Kohn y Sham proponen un acercamiento a este problema que considera el uso de un sistema de referencia de electrones no interactuantes cuyo Hamiltoniano (con potencial efectivo igual a $V_s(\vec{r}_i)$) esta representado por la siguiente ecuación^[73]:

$$\text{Ec.(31)} \quad \hat{H}_s = -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i)$$

Al ser un sistema no interactuante, la función de onda puede ser representada como un solo determinante de Slater, de la siguiente forma:

$$\text{Ec.(32)} \quad \psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1(\vec{x}_1)\varphi_2(\vec{x}_2)\dots\varphi_N(\vec{x}_N)|$$

el cual está compuesto por funciones monoeléctricas φ_i conocidas como los orbitales de Kohn y Sham (orbitales KS) y se obtienen al resolver:

$$\text{Ec.(33)} \quad \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}_i)\right)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$$

Para establecer una conexión entre el sistema de referencia y el sistema real, $V_s(\vec{r}_i)$ debe ser tal que la densidad electrónica del sistema de referencia sea igual a la del sistema real con los electrones interactuantes.

$$\text{Ec.(34)} \quad \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r})$$

Del sistema de referencia se conoce la energía cinética exacta,

$$\text{Ec.(35)} \quad T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle$$

la cual corresponde a la energía cinética de electrones no interactuantes. Al conocer la forma de T_s , Kohn y Sham definieron el funcional universal como:

$$\text{Ec.(36)} \quad F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

donde $E_{XC}[\rho]$ que es conocida como la energía de intercambio y correlación.

De la expresión conocida como el funcional de Hohenberg y Kohn o funcional universal descrita por la ecuación:

$$\text{Ec.(37)} \quad F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

se puede reescribir el último término conociendo la parte clásica correspondiente a la interacción Coulómbica $J[\rho]$, por lo que puede ser escrito como:

$$\text{Ec.(38)} \quad F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + V_{ncl}[\rho]$$

Donde $V_{ncl}[\rho]$ corresponde a la parte no clásica de la interacción entre electrones. El primer y tercer término sigue siendo desconocidos y juegan un papel importante en el desarrollo de la DFT.

Igualando la ecuación 38 y la ecuación 37, y despejando a $E_{xc}[\rho]$, obtenemos que esta se encuentra definida como:

$$\text{Ec.(39)} \quad E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

Donde $T_c[\rho]$ es la parte residual de la energía cinética no descrita por $T_s[\rho]$. Por lo tanto, se puede entender a la energía de intercambio y correlación no sólo como la contribución no clásica de la energía potencial (como lo es la corrección de autointeracción y correlación de intercambio Coulombica), sino también como la parte faltante de la energía cinética no descrita por el sistema de referencia.

La energía total de un sistema es un funcional de la densidad electrónica también lo son sus componentes, por lo que la energía total puede ser descrita como:

$$\text{Ec.(40)} \quad E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho]$$

Donde V_{Ne} es el potencial de atracción núcleo-electrón. Sustituyendo la ecuación 38 en la 40 y considerando que:

$$\text{Ec.(41)} \quad V_{Ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r}$$

se puede reescribir a la energía como funcional la densidad como:

$$\text{Ec.(42).} \quad E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r}$$

Ahora sustituyendo la ecuación 42 en la 36 y tomando en cuenta los orbitales de KS, se puede reescribir a la energía total del sistema interactuante como:

$$\begin{aligned} \text{Ec.(43)} \quad E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned}$$

Aplicando el principio Variacional, es decir, minimizando la ecuación anterior con respecto a la densidad electrónica se tiene:

$$\text{Ec.(44)} \quad \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

Comparando la ecuación anterior con la ecuación (33), podemos definir a $V_S(\vec{r})$ como:

$$\text{Ec.(45)} \quad V_S(\vec{r}) = \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right]$$

Así, una vez que se conocen todos los términos de esta ecuación (35), se podrá determinar el potencial efectivo $V_S(\vec{r})$, que al ser introducido e la ecuación monoeléctronica (34) permitirá conocer los orbitales KS y, por lo tanto, la densidad electrónica del estado basal. Una vez definida ρ_0 se podrá conocer la energía del sistema vía la ecuación (33).

A simple vista, el método de Kohn y Sham resuelve el problema inicial. No obstante, dentro de la ecuación 35 queda un término del cual no se conoce su forma, debido a su dependencia con la energía de intercambio y correlación $E_{XC}[\rho]$:

$$\text{Ec.(46)} \quad V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$$

Por consiguiente, el problema del método propuesto por Kohn y Sham es que no se conoce la forma explícita de $E_{XC}[\rho]$, por lo que se introducen diferentes aproximaciones para su solución como lo son: la aproximación local de la densidad (LDA) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

V. Metodología

Para el estudio, se utilizaron nanoalambres de SiC y de ZnO, y un par de base adenina-timina (junto con el grupo fosfato y la ribosa que corresponderían a nucleótido de DNA), además del ácido mercaptopropanóico (AMP), responsable en los experimentos^[77] de lograr la interacción entre las nanoestructuras y las cadenas R.

Construcción de los nanoalambres

La construcción está basada en el método de superceldas^[68]. En ambos casos se partió de una celda unitaria en las direcciones de crecimiento (100) y (0001) para SiC y ZnO, respectivamente. El método de cálculo utilizado considera condiciones a la frontera periódicas, sin embargo, con el método de superceldas, a pesar de la periodicidad en las tres direcciones en el espacio, los nanoalambres (en el plano xy) están confinados en una pequeña región de la celda unitaria y la distancia entre los átomos de celdas contiguas es mayor a 10 Å, con esto, se garantiza que, a pesar de la periodicidad en el plano, los átomos de la celda unitaria no interactúan con los de sus réplicas. Las dimensiones (a, b, c) de la celda unitaria son (45, 45, 26) y (64.99, 64.99, 41.64) para SiC y ZnO, respectivamente.

En el caso del NW de ZnO se utilizó una geometría hexagonal y para el de SiC se eligió una geometría cúbica, en ambos casos, estas configuraciones corresponden a las formas que se presentan experimentalmente con más frecuencia ^[18-24].

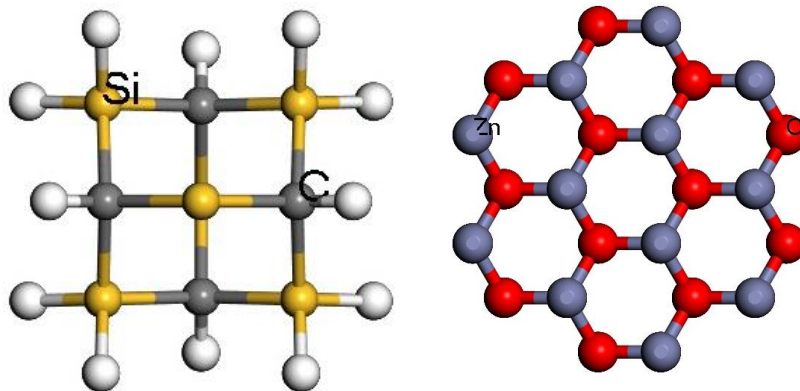


Figura 3. NW de a)SiC y b)ZnO en las direcciones (100) y (0001), respectivamente.

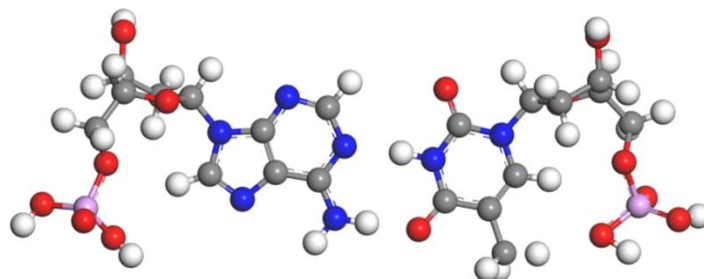
Una vez construidos los nanoalambres con la configuración deseada, se realizó la optimización de geometría correspondiente. Esta optimización fue hecha con la suite de programas MaterialsStudio2019^[69], desarrollado por Biovia utilizando el código DMol3 ^[69, 70] basado en la DFT. Este código tiene la enorme ventaja de ser muy rápido y esto hace posible que se pueda trabajar con sistemas de gran

tamaño en tiempos de cómputo relativamente bajos. Obteniéndose, además, buenos resultados. El código utiliza bases numéricas de tres diferentes tamaños (coarse, medium y fine) la base etiquetada como ***fine*** es equivalente a una base de tipo dnp, se eligió usar un funcional meta-GGA (M06-L) ^[71] por el tipo de átomos con los que se trabajó y debido a que este funcional considera de cierta forma, efectos de dispersión electrónica. Los criterios de convergencia usados para las optimizaciones de geometría fueron: 1.5×10^{-5} , 0.002 Ha/Å, 0.005 Å para la energía, las distancias y la fuerza, respectivamente.

Construcción del par TA y su interacción con AMP

Por otro lado, para construir el sistema de interés biológico, se eligió un par de base Timina-Adenina con sus respectivos grupos fosfato y la ribosa unida.

Como se muestra en la figura 4:



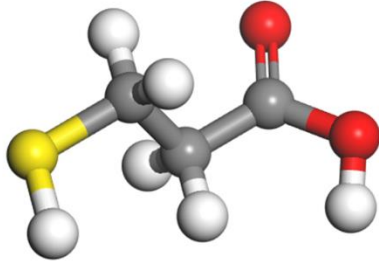


Figura 4. Estructuras de Timina-Adenina con sus respectivos grupos fosfato y ribosa y estructura del AMP

El ácido mercaptopropiónico (AMP) como ya se mencionó, hace posible la interacción entre TA y NW. El fosfato de la adenina se enlaza de manera covalente vía el ácido carboxílico del AMP, y el azufre del AMP estará enlazado a un átomo de oro unido al NW^[c]. Hay que mencionar que el átomo de oro puede estar unido al NW de dos maneras: 1) en donde se una la parte orgánica a carbono o a silicio (SiCNW) 2) en donde se una la parte orgánica a zinc o a oxígeno (ZnONW). Es importante hacer énfasis en que el átomo de oro no sustituye a un átomo del NW, sino que está unido al mismo. Quedando de tal manera dos sistemas para el NW de SiC y dos para el de ZnO, además de los dos nanoalambres prístinos de cada compuesto. El par TA y AMP fueron optimizados en un sistema periódico poniendo una molécula en el centro de una celda unitaria de gran tamaño, de tal forma que la periodicidad no diera origen a interacciones espúreas entre las moléculas de las réplicas.

Una vez obtenidas las geometrías optimizadas tanto de los NW's como para TA-AMP, se enlazó la parte orgánica con la inorgánica y se hizo la respectiva optimización de geometría con los mismos criterios de convergencia descritos al principio de esta sección.

[c]: Que si bien funge como la representación de algún residuo debido a que en los experimentos, se requiere la presencia de un metal para la síntesis de los mismos y se sabe que son los átomos metálicos presentes en los NW los que interactúan con el S del AMP[72]

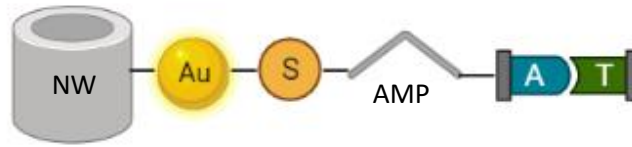


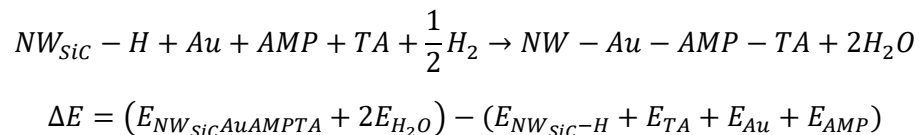
Figura 5. Esquema de NWTimina-Adenina y AMP

Con las estructuras optimizadas se calcularon tres propiedades electrónicas para cada uno de los seis casos estudiados: DOS, orbitales moleculares y carga de Mulliken. Con estos resultados se analizó el efecto electrónico causado sobre los NW's como consecuencia de la interacción con el TA-AMP. Se contrastaron los datos de DOS, OM y cargas para los NW's prístinos con los correspondientes a $NW(x) \rightarrow NW(x)-R$.

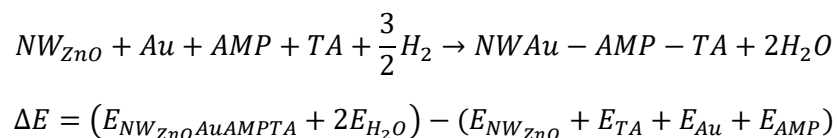
Cálculo de energía de los NW

Para discriminar si existe preferencia por la funcionalización del nanoalambre a través de un átomo de silicio o de carbono (para los nanoalambres de carburo de silicio) y en el caso de los nanoalambres de óxido de zinc si existe preferencia entre la funcionalización a través de átomos de zinc o de oxígeno, suponemos la formación del nanoalambre por el ensamble de un entorno de oro, una molécula de AMP, una unidad de TA y una molécula de hidrógeno, como se muestran a continuación en las reacciones a y b:

Reacción (a) SiC



Reacción (b) ZnO



Donde:

E: es la energía en unidades de Ha

ΔE : la energía de formación del nanoalambre

H₂: son las moléculas de hidrógeno involucradas en el intercambio por el átomo de oro

H₂O: son las moléculas de hidrógeno que son liberadas por el AMP cuando interacciona con la parte de los fosfato del par de base.

VI. Resultados y análisis de resultados

a) SiC

- **Densidad de estados (DOS) y orbitales moleculares**

En la figura 6 se presentan la DOS total del nanoalambre de SiC prístino; la DOS total del par TA pegado al C del nanoalambre (NW(C)—R) y la DOS total del par TA pegado al Si del nanoalambre (NW(Si)—R), las tres gráficas se presentan en negro, rojo y azul, respectivamente.

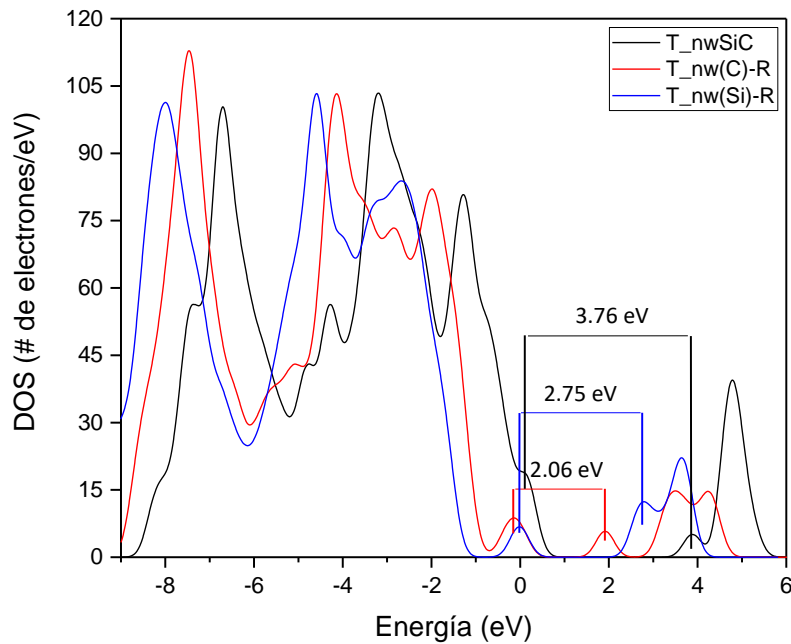


Figura 6. DOS de los NW de SiC prístinos (negro) y NW(C)—R (rojo) y NW(Si)—R (azul).

Como puede observarse en la gráfica de la figura 6, los valores para la brecha de energía prohibida ^[d] son: NW_{SiC} (3.76 eV), $NW(Si)-R$ (2.75 eV) y $NW(C)-R$ (2.06 eV). Este es, probablemente, el efecto electrónico más importante causado por la interacción con TA para el nanoalambre. La magnitud del cambio en este parámetro del nanoalambre puede ser algo que se detecte experimentalmente, dado que estamos hablando de cambios de más de 1 eV de energía (1.5 eV para NW_Si y 1.9 eV para C).

Tratando de hacer una descripción meticulosa de lo observado de esta propiedad, podemos decir también lo siguiente: tomando como referencia al nanoalambre prístino, se puede observar que el efecto de agregar el par TA se manifiesta en un corrimiento hacia valores negativos de energía de las curvas de DOS tanto para $NW(C)-R$ como para $NW(Si)-R$ (los electrones del $NW(C)-R$ y $NW(Si)-R$ están en niveles más internos que los correspondientes al nanoalambre prístino).

Otro detalle importante de este resultado es el cambio en la población electrónica en el extremo de la banda de valencia, es muy notorio que para el NW prístino la población es mucho mayor que para los otros dos casos, esta característica también tendría un efecto en las propiedades físicas del nanoalambre. Este análisis es un primer acercamiento a los cambios en las propiedades electrónicas que este nanoalambre presenta cuando interactúa con el par de base TA.

Para explorar con más detalle los efectos causados por la unión TA, es conveniente hacer una gráfica de la DOS para el $NWSiC$ prístino y las contribuciones a las DOS sólo de átomos de carbono (C_pDOS) y sólo de átomos de silicio (Si_pDOS). Esta gráfica se muestra en la figura 7.

[d]: En todo este análisis, los resultados están acotados de manera que el nivel de Fermi se encuentra en el cero de energía 37

El análisis HOMO-LUMO estrictamente, es válido únicamente para moléculas, sin embargo, en este trabajo se grafican los orbitales asociados a este valor de energía con la intención de tener más información sobre las transiciones electrónicas que ocurren en el nanoalambre cuando es excitado

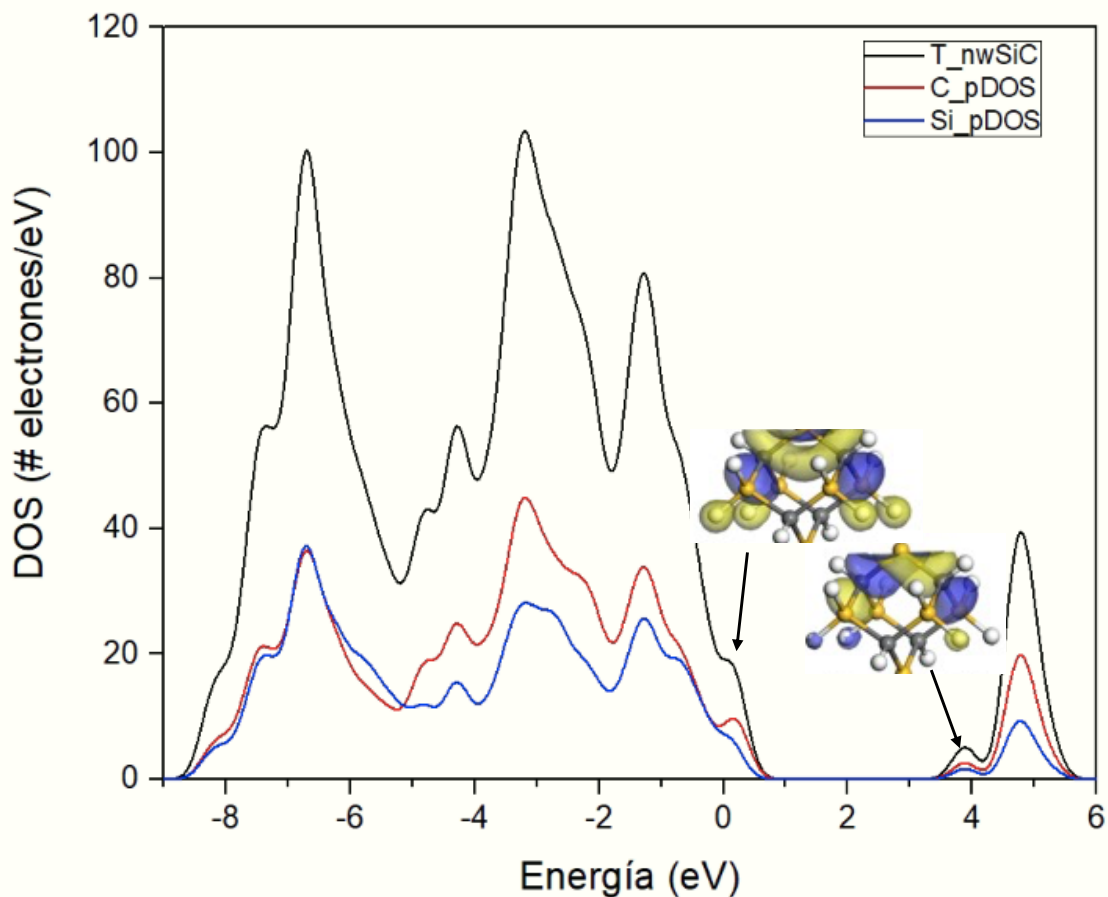


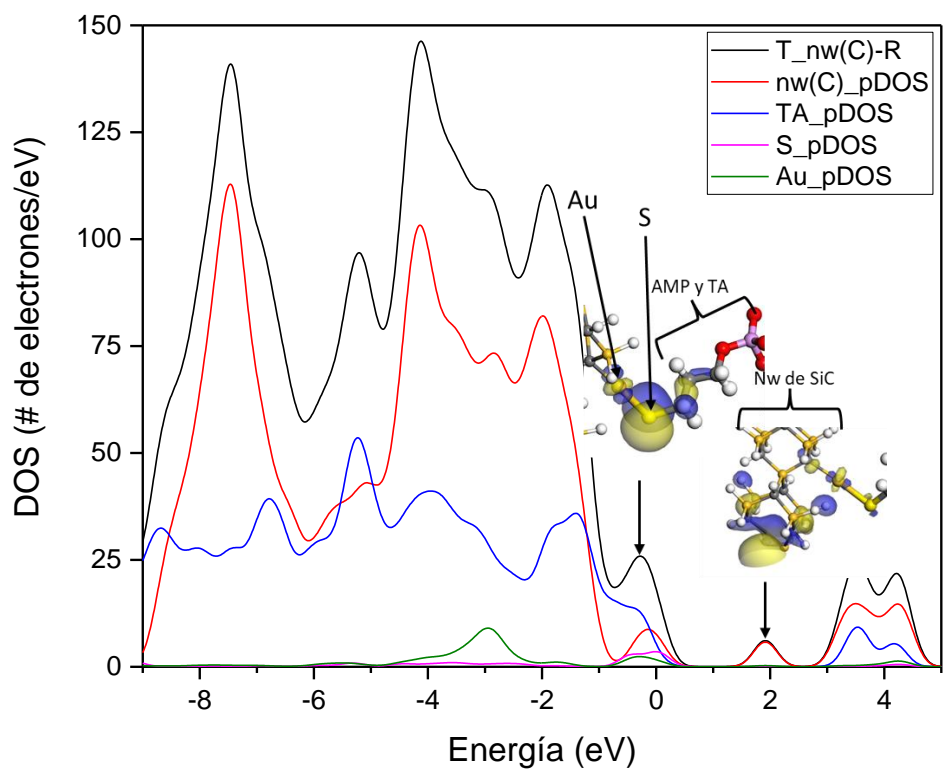
Figura 7. DOS del NW de SiC prístino (negro), contribuci3n de carbono a la DOS total C_pDOS(rojo) y contribuci3n de silicio Si_pDOS (negro).Se muestran tambi3n los orbitales HOMO y LUMO del nanoalambre *prístino*.

Podemos observar que los extremos ocupado y desocupado de la DOS en el nanoalambre corresponden a los extremos de la banda de valencia y de la banda de conducci3n, respectivamente. Estos extremos indican la transici3n electr3nica de menor energía que podría ocurrir en el nanoalambre. Al combinar esta informaci3n con un an3lisis de orbitales moleculares, específicamente seleccionando el HOMO (orbitales moleculares de mayor energía ocupados) y el LUMO (orbitales moleculares de menor energía desocupados), podemos identificar los átomos que participan en dicha transici3n. En este caso, la transici3n ocurre entre átomos de silicio.

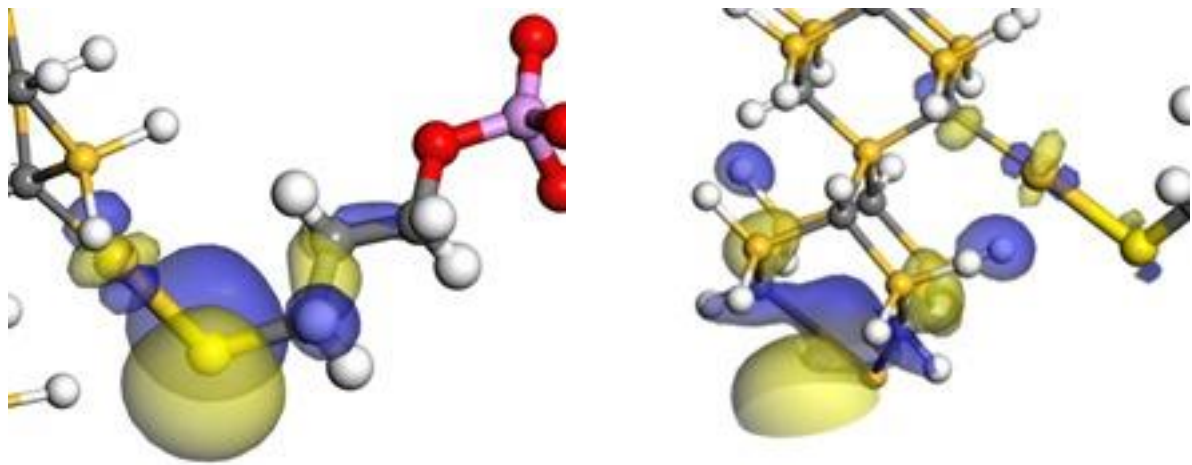
En figura 8, se muestra la gráfica de la DOS total del NW(C)—R (negro) y las contribuciones parciales para segmentos representativos del sistema en su conjunto, se eligieron las siguientes regiones: NW(C) (rojo), oro (verde), azufre (rosa) y Timina-Adenina (azul). También se muestran los orbitales moleculares asociados a la región energética ocupada de mayor energía (HOMO) y la región energética desocupada de menor energía (LUMO)

Se puede notar en la DOS que en el extremo ocupado hay contribuciones de todos los fragmentos analizados, los átomos del nanoalambre tienen una importante contribución, pero están presentes también los demás fragmentos. Vale la pena hacer notar que no es posible comparar directamente la altura de los picos, dado que integran a un número de electrones distinto, y es engañoso leer directamente esa información, sería necesario normalizar cada curva, esto permitiría saber qué tan importante es la contribución del azufre, por ejemplo, en el extremo ocupado, que en la gráfica se ve como el pico de menor altura. Para la región asociada con el extremo desocupado (entre 1.5 y 2.5 eV), hay una notable (casi absoluta) contribución de parte del nanoalambre, lo que puede leerse como una transición electrónica que va desde la parte orgánica hacia el nanoalambre, esta información puede corroborarse al graficar los orbitales moleculares asociados al HOMO y al LUMO, es decir, la transición HOMO-LUMO va desde el fragmento pegado al nanoalambre (R) hacia el nanoalambre (silicio, específicamente).

Es importante destacar que el extremo desocupado (1.5-2.5 eV) está asociado con electrones de R. Estos electrones corresponden a los cuatro electrones presentes en el nivel 3p del azufre, en el caso del oro, en el enlace participa un único electrón ubicado en el nivel 6s. Además, en niveles más internos, se observa que el pico de la DOS para oro entre -4 y -2 eV, está asociado a la presencia de los diez electrones del nivel 5d. El análisis para la DOS concuerda con lo presentado en las imágenes de orbitales moleculares, en los que se puede observar cómo los lóbulos están en los fragmentos señalados (NW y R) por la Fig. 8 para el HOMO y en la parte del NW para el LUMO.



(a)



(b)

Figura 8. (a) DOS del NW(C)—R (negro), contribución del nanoalambre a la DOS total C_pDOS(rojo) y contribución del fragmento timina-adenina TA_pDOS (azul). Contribución de

azufre (rosa) y de oro (verde). Se muestran también los orbitales HOMO y LUMO del C_NW_SiC.(b) Ampliación de la imagen presentando el HOMO (izquierdo) y el lumo (derecho),

En la figura 9 se muestra la gráfica de la DOS total del NW(Si)—R (negro) y las contribuciones parciales para segmentos representativos del sistema en su conjunto, se eligieron las siguientes regiones: NW(Si) aislado (rojo), oro (verde), azufre (rosa) y Timina-Adenina (azul).

Al hacer un análisis análogo para el nanoalambre con el fragmento orgánico pegado al silicio NW(Si)—R, sucede algo similar al caso anterior, la región en el intervalo del extremo ocupado (-0.9-0.5 eV) tiene las misma contribuciones que en el caso anterior, contribuyen todos los fragmentos estudiados (R y NW), pero es posible diferenciarlo en las regiones de menor energía, en la que la distribución de la DOS sí muestra grandes diferencias, por ejemplo, los electrones asociados al nivel 5d de oro están centrados alrededor de -5 eV, es decir, dos unidades de energía más abajo en el caso del fragmento pegado al carbono del nanoalambre. Esto puede sugerir un enlace más fuerte entre el fragmento y silicio y por tanto, mayor estabilidad.

Una diferencia significativa entre el NW(Si)—R con respecto a lo que se encontró para NW(C)--R la podemos encontrar en el primer pico de la DOS de estados desocupados. Para el NW(Si)—R es evidente que aparece un pico asociado al nivel LUMO centrado en 2 eV, es un pico que integra a una baja cantidad de electrones, y se puede observar que sólo se debe a electrones asociados con el nanoalambre, y de la figura 1, sabemos que son electrones asociados al C del nanoalambre. Con esta información, podemos afirmar que la transición electrónica va desde la parte de TA hacia átomos de carbono del nanoalambre. Los orbitales HOMO LUMO muestran lo mismo: están ubicados en el fragmento R para el HOMO y sobre C para el nanoalambre para el LUMO.

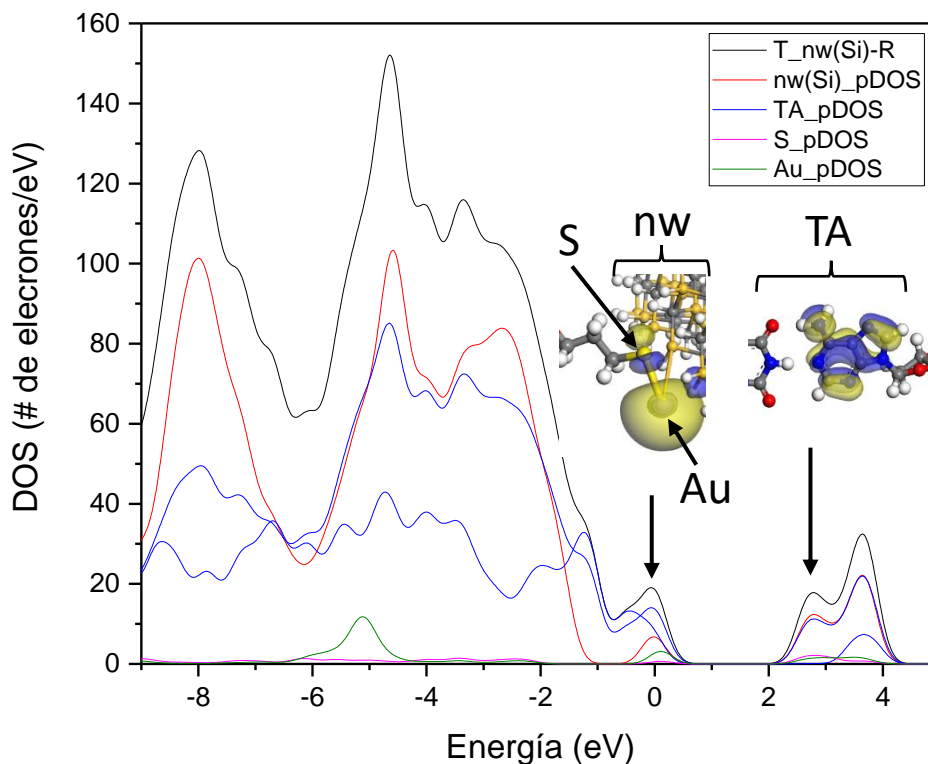


Figura 9. DOS del NW(Si)—R (negro), contribución del NW(Si) aislado (rojo) y contribución del fragmento TA_pDOS (azul). Contribución de azufre (rosa) y de oro (verde). Se muestran también los orbitales HOMO y LUMO del NW(Si)--R.

- **Análisis de población de Mulliken**

El análisis de población que se realizó en este proyecto tiene como objetivo analizar los cambios en la distribución de la densidad electrónica causados por efecto de la interacción del nanoalambre con el fragmento orgánico. Se espera que, como consecuencia de este enlace, se presenten cambios significativos en el ambiente químico de los alrededores del sitio de la NW(X)—R. Dado que la carga no es un observable en la física, este análisis es controversial y es discutible su validez, se

sabe que al usar un análisis de población diferente, podría encontrarse un resultado diferente, sin embargo, como ya ha sido mencionado, se busca detectar diferencias cualitativas entre las cargas asociadas a los átomos del nanoalambre antes y después de la unión con el fragmento orgánico. Estas diferencias permitirán dar más información sobre el enlace químico entre el nanoalambre y el fragmento orgánico.

Se seleccionaron los átomos del NW más afectados por el enlace con el fragmento orgánico, el átomo de oro, el azufre y el átomo de carbono o silicio (la región denominada como X) que forma parte del enlace que está unido al oro. En la tabla 1 se muestran los valores de las cargas para dichos átomos, así como la diferencia después de la interacción con R.

	SiC	NW(C)--R	$\Delta q_{NW(C)--R}$	NW(Si)--R	$\Delta q_{NW(Si)--R}$
Si*	1.082	1.096	0.014	1.353	0.271
C*	-1.353	-1.618	-0.265	-1.383	-0.03
Au	NA	0.535	NA	0.583	NA
S	NA	-0.463	NA	-0.636	NA

*Átomo del NW al que está unido Au.

Tabla 1. Cargas de Mulliken para los átomos involucrados en el enlace tanto para el NW de SiC prístino, NW(Si)—R y NW(C)—Si. Se muestra Δq entre los átomos de Si y C que hay antes y después de la interacción con R.

De esta tabla podemos notar que para el sistema NW(C)—R hay un aumento en la carga positiva del átomo de silicio que tomamos como referencia en el NW prístino y su homólogo en este sistema. En contraste, se observa que hay una disminución en la misma carga para el átomo de C que hace el enlace con R. El valor de Δq para este átomo es de -0.265, lo que indica que hay un movimiento de electrones que viene desde átomos de Si vecinos o del segmento R hacia este átomo de C.

Para el sistema NW(Si)—R sucede algo similar. Se observa que la disminución de carga para el carbono de referencia (Δq_C entre el NW prístino y el enlazado al fragmento orgánico) no es significativa. Sin embargo, hay un aumento significativo en la carga del átomo de silicio que hace el enlace con R ($\Delta q_{Si}=0.271$), este hecho

se puede interpretar como el movimiento de electrones que va desde el silicio hacia el enlace con R.

Por último, para comparar el efecto que tiene la electronegatividad del átomo X(Si o C) del nanoalambre sobre el enlace NW(X)—R, se analizará cuál es la carga sobre el oro cuando éste está enlazado ya sea a silicio o a carbono. Los átomos de oro y de azufre solo pueden ser analizados haciendo una comparación entre los sistemas que interactúan con R, ya que el sistema del NW prístino no los contiene. El átomo de oro tiene valores de carga similares para ambos sistemas, de $q_{Au}=0.535$ para el NW(C)—R y $q_{Au}=0.583$ para el NW(Si)—R. En el átomo de azufre sí se aprecia un cambio significativo entre los dos sistemas. Para el NW(Si) es donde hay una carga menor ($q_S=-0.636$) en contraste con el sistema NW(C) ($q_S=-0.463$). Esto concuerda con lo analizado en los dos párrafos anteriores, ya que en el sistema NW(Si)—R hay una mayor aportación de electrones al enlace provenientes del nanoalambre y que disminuye la carga del átomo de azufre. Sucede lo contrario para el sistema NW(C)—R.

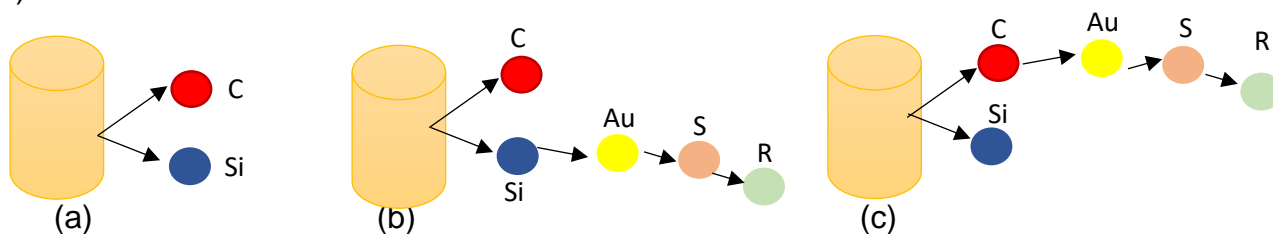


Figura 10. Esquema de la región analizada de las cargas de Mulliken para (a) NW de SiC prístino, (b) NW(Si)—R y (c) NW(C)—R.

ZnO

- **Densidad de estados (DOS) y orbitales moleculares**

En la figura 6 se presenta la DOS de los nanoalambres de ZnO prístino (negro), NW(Zn)—R en rojo, NW(O)—R en azul. De estas curvas, se observa que hay un corrimiento a valores de energía más negativos (más profundos) por efecto del enlace con R, con respecto al NW prístino. El valor predicho por el cálculo teórico

para el gap para ZnO prístino es 2.42 eV, para NW(O)—R es 2.45 eV y con NW(Zn)—R es 2.45 eV, valores que son casi iguales entre ellos.

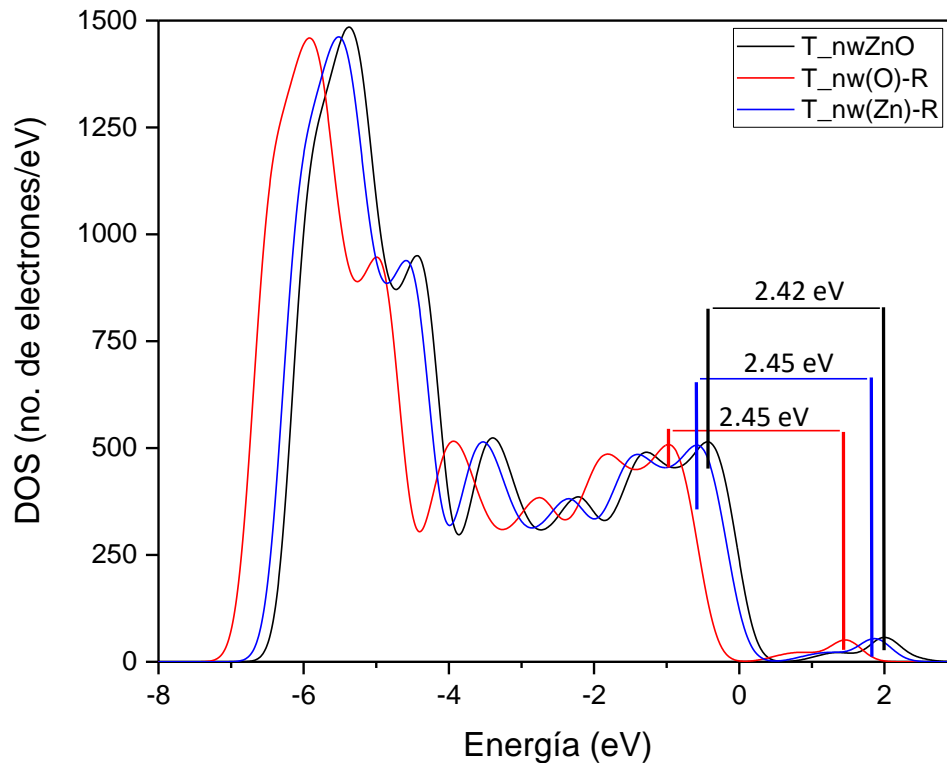
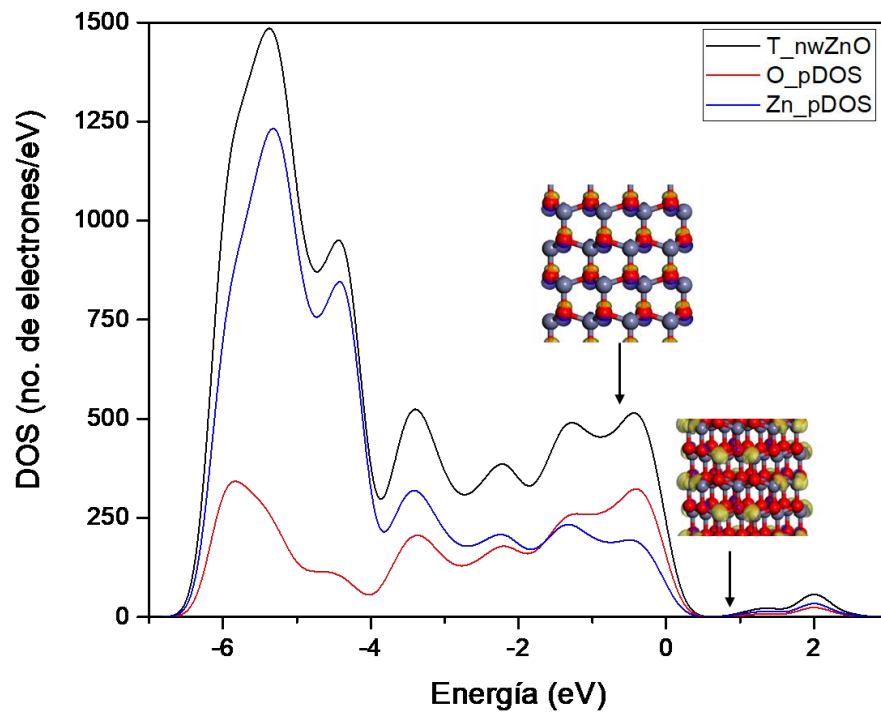


Figura 11. DOS (# electrones/eV) vs Energía (eV) de los NW de ZnO prístino (negro) y unidos a R (Zn azul y O en rojo).

Llama la atención que la forma de las curvas es la misma para los tres casos analizados. Esto es un indicador de que para los nanoalambres de ZnO la interacción con R no es significativa y tal vez no sean la mejor opción (por lo menos de los casos estudiados en este trabajo) para el diseño de sensores para moléculas de interés biológico.

Antes de analizar el efecto de R sobre la DOS del nanoalambre prístino, es necesario comprender la estructura electrónica del nanoalambre prístino, en la

figura 12 se muestra la DOS total para el NW prístino (negro) en conjunto con las contribuciones parciales debidas a oxígeno (rojo) y a zinc (azul).



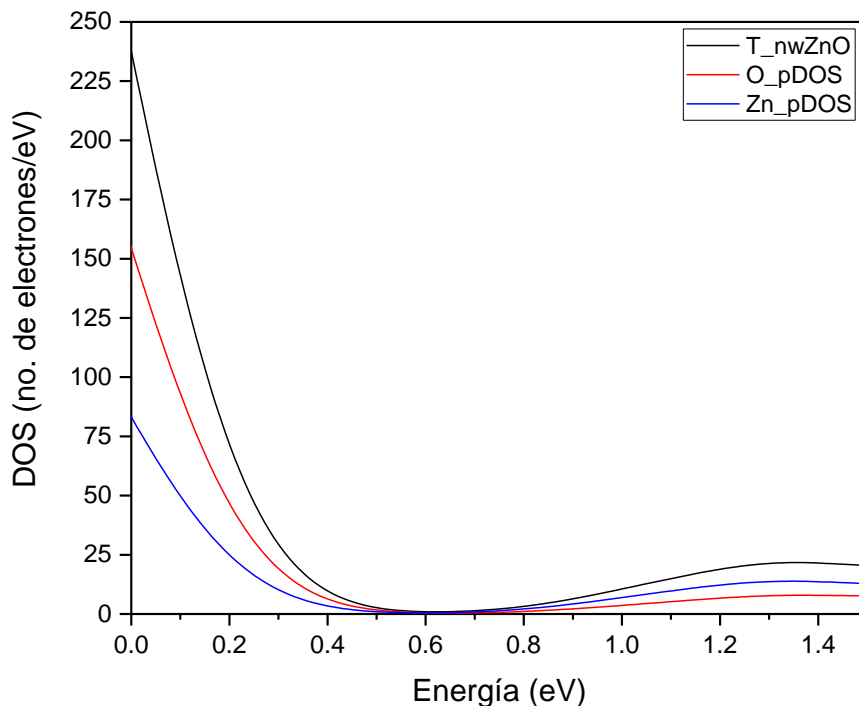


Figura 12. (a) DOS (# electrones/eV) vs Energía (eV) del NW ZnO prístino y pDOS de oxígeno (rojo) y zinc (azul). Se muestran los orbitales orbitales HOMO y LUMO. (b) Escala ajustada para observar la transición electrónica.

La contribución de los oxígenos en el extremo ocupado es mayor que la correspondiente al, por el contrario, la del zinc es mayor en el extremo desocupado, con esta observación, podemos afirmar que la transición electrónica ocupado-desocupado es de átomos de oxígeno hacia átomos de zinc. Esta observación es apoyada en la forma de los orbitales moleculares frontera, que también se muestran en la figura 6. Es importante resaltar que en la región desocupada también está presente una curva que corresponde al oxígeno, sin embargo, la altura de ese primer pico es menor que la correspondiente a zinc. Este resultado concuerda con lo que se espera de los átomos de acuerdo con su naturaleza, dado que el oxígeno es un átomo muy electronegativo y el zinc están enlazados, se espera que la densidad electrónica sobre el zinc sea menor que sobre el oxígeno. Este resultado será contrastado con el análisis de población de Mulliken en el siguiente apartado.

Para saber cuál es el efecto de la unión con **R** sobre las propiedades electrónicas del nanoalambre, en la figura 13 se muestra la DOS total de NW(O)—R (negro), y las contribuciones parciales de los átomos del nanoalambre NW(O) aislado (rojo), el par de base TA (incluidos ribosa y fosfato) (azul), el átomo de azufre (rosa) y el átomo de oro (verde). Se incluyen los correspondientes orbitales moleculares HOMO y LUMO para el NW(O)—R.

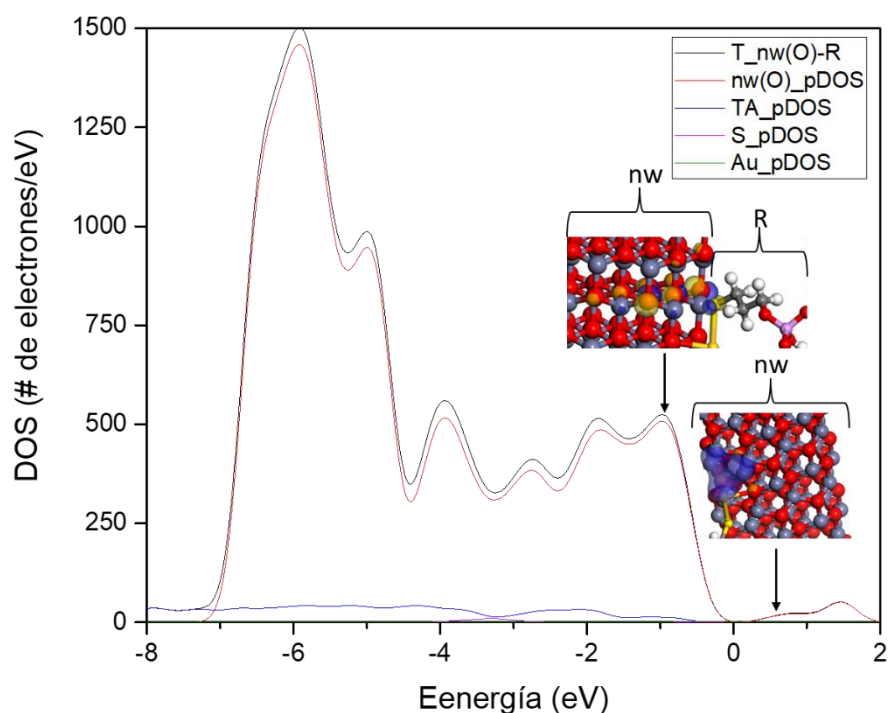


Figura 13. DOS (# electrones/eV) vs Energía (eV) del NW ZnO-R(O) (negro), y pDOS del fragmento del nanoalambre (rojo), fragmento TA (azul), azufre (rosa) y oro (verde). Se muestran los orbitales HOMO y LUMO para NW ZnO-R(O).

Se puede observar una contribución casi total por parte de los átomos del nanoalambre, ya sea en el extremo ocupado o desocupado, por lo que la transición electrónica en este caso va del nanoalambre al nanoalambre. Esto se ve reflejado en los orbitales HOMO y LUMO, que constatan la información anteriormente descrita. Esto tendrá que verse reflejado en el análisis de población de Mulliken, se

espera un cambio prácticamente nulo en la distribución de carga del nanoalambre antes y después del enlace con **R**.

La descripción de la segunda interacción del nanoalambre con **R** (ahora enlazados a través de zinc) es muy similar a la primera, en la figura 8 se muestra la DOS total de NW(Zn)—**R** (negro), y las contribuciones parciales de los átomos del nanoalambre NW(Zn) aislado (rojo), el par de base TA (incluidos ribosa y fosfato) (azul), el átomo de azufre (rosa) y el átomo de oro (verde). Se incluyen los correspondientes orbitales moleculares HOMO y LUMO para el NW(Zn)—**R**.

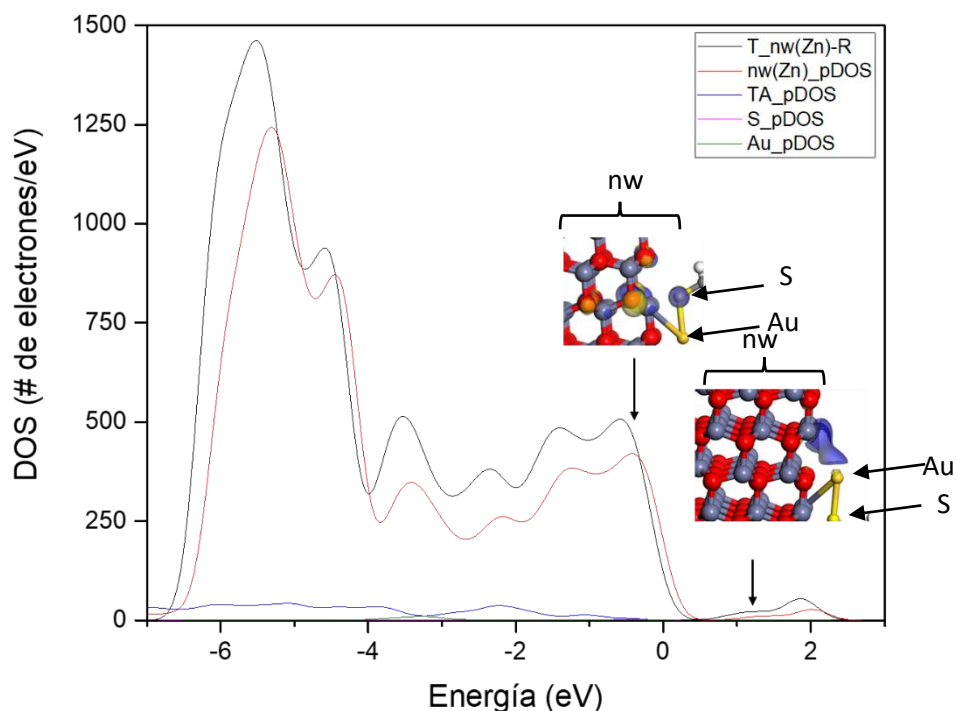


Figura 14. DOS (# electrones/eV) vs Energía (eV) del NW(Zn)—**R** (negro) y pDOS del fragmento del nanoalambre (rojo), fragmento TA (azul), azufre (rosa) y oro (verde). Se muestran los orbitales HOMO y LUMO para NW(Zn)—**R**.

Como puede observarse en la curva de la contribución parcial del fragmento correspondiente al NW(Zn) aislado (rojo), el fragmento del nanoalambre domina

toda la curva, por lo que la parte orgánica y los átomos haciendo el enlace entre estos dos sistemas (oro y azufre) no contribuyen en los extremos ocupado y desocupado. Este resultado concuerda con el análisis del NW(O)—R, confirmando que no hay un cambio significativo en las propiedades electrónicas del nanoalambre por efecto de la interacción con R.

- Análisis de población de Mulliken

Se seleccionaron los átomos zinc, oxígeno, oro y azufre para ser analizados: en el NW prístino se eligieron los átomos de Zn y O que estarán involucrados en la interacción con R; en el caso de los sistemas NW(Zn)--R y NW(O)--R se eligieron los átomos de Zn y O que están en este mismo enlace para ambos casos. Por último se estudió el análisis de población para los átomos de S y Au que están en el fragmento R para los sistemas enlazados a dicho fragmento. Estos datos se presentan en la tabla 2:

	ZnO	NW(Zn)--R	Δq NW(Zn)--R	NW(O)--R	Δq NW(O)--R
Zn*	1.022	1.001	-0.021	1.028	0.006
O*	-1.015	-1.028	-0.013	-1.04	-0.025
Au	NA	0.57	NA	0.573	NA
S	NA	-0.484	NA	-0.486	NA

Tabla 2. Cargas para los átomos más involucrados en el enlace tanto para el NW ZnO prístino, NW(Zn)—R y NW(O)—Si. Se muestran las deltas que existen entre los átomos de Zn y O que hay antes y después de la interacción con R.

Haciendo la comparación de la tabla 2 se puede observar que los valores de q_{Zn} y q_O son muy similares entre el NW y los sistemas enlazados a R. En el sistema NW(Zn)—R se obtiene una disminución de carga en el átomo de Zn y de O con un valor de Δq de -0.021 y de -0.013, respectivamente. Estos valores de Δq son, para el NW(O)—R, de $\Delta q_{Zn}=0.006$ y de $\Delta q_O=0.025$. Es posible identificar que estos cambios no son significativos y puede deberse a que la geometría tanto para el átomo de zinc como para el de oxígeno son similares y al unir R a cualquiera de

estos dos átomos (en los sistemas NW(Zn, O)) no perturba a la estructura del NW en sí misma, sino que crea una capa exterior donde se distribuye la carga.

Esto mismo se puede observar en los átomos de Au y S que ayudan a crear el enlace entre el NW y R. Estos valores de carga en los sistemas NW(Zn, O) tienen valores tan similares que se puede decir que no aportan electrones al enlace y que coincide con todas las gráficas de las DOS que ya hemos revisado donde la curva para estos átomos es de mínima incidencia.

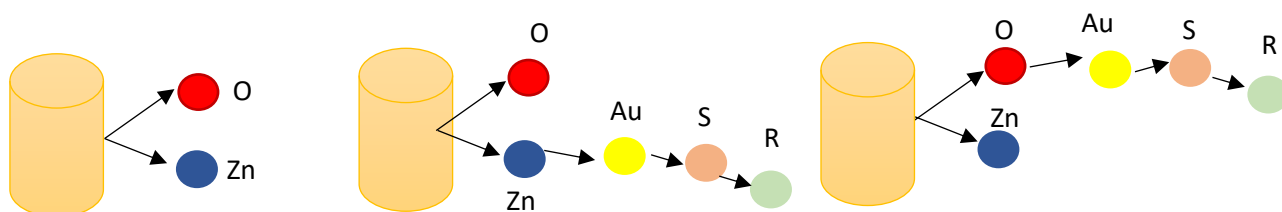


Figura 15. Resultado del cálculo de las cargas de Mulliken de las secciones de mayor relevancia observando los cambios que hay desde el NW de ZnO prístino (a) hacia los NW dopados, (b) ZnO-Zn y (c) ZnO-O

La tabla 3 proporciona la predicción DFT de este trabajo para la energía para los diferentes fragmentos elegidos. En la primera columna se especifica el fragmento que se está analizando. La segunda columna muestra el valor de la energía calculada de dicho fragmento. Basándose en las ecuaciones (a) y (b) de la página 31 es como se calcula la columna 3, esta columna ($\Delta\text{energía}$) es resultado de la diferencia de la energía total del producto de la reacción (por ejemplo: NW(Si)-R) menos la suma de las energías de los reactivos, en unidades de kcal/mol. Por último, la cuarta columna describe la diferencia que hay entre los productos de las reacciones para los sistemas de SiC y ZnO, respectivamente ($\Delta\Delta E$). Es decir, que se hará la diferencia del producto de mayor energía menos el de menor para cada NW.

	Energía (Ha)	Δ energía (kcal/mol)	$\Delta\Delta E$ (kcal/mol) Diferencia de energía entre la reacción de menor energía con respecto a la de mayor energía
AMP	668.054271		
TA	-2904.0736		
Au	-18398.369		
SiC	-9222.4012		56.78
Nw(Si)-R	-31217.205	-949559.91	
Nw(C)-R	-31217.114	-949503.13	
ZnO	-356102.42		204.91
Nw(Zn)-R	-377386.55	-502504.66	
Nw(O)-R	-377386.88	-502709.58	
h2o	-76.410083		
h2	-1.171851		

La tabla 3 muestra las energías de cada una de las especies involucradas, así como la energía de las reacciones consideradas

$\Delta\Delta E$: es el resultado de la diferencia de la energía de la reacción de menor magnitud a la de mayor energía.

VII. Conclusiones

Se estudiaron algunas propiedades electrónicas de los nanoalambres de SiC y ZnO. Para el caso del NW de SiC se observa que dichas propiedades sufren una alteración al interactuar con R. Antes de dicha interacción, el cálculo teórico para nanoalambres de SiC exhiben un ancho de brecha prohibida de aproximadamente 2.2 eV, que es típica de los materiales de SiC. Sin embargo, después de ser enlazados a R, las propiedades electrónicas de los NW de SiC cambian debido a la introducción de moléculas de interés biológico que alteran la estructura de la densidad electrónica del material. Dichas alteraciones son observadas desde la figura 6 en donde se puede apreciar un corrimiento de las curvas observadas desde el NW prístino, el NW(C)—R y NW(Si)—R, con una brecha de energía prohibida de 2.06 eV y 2.75 eV, respectivamente. Otro cambio significativo debido a la interacción con R puede observarse en la DOS, donde la transición electrónica de menor energía en el NW prístino ocurre entre átomos de silicio, es decir que se queda en el NW en sí mismo. Como efecto de la interacción con el fragmento orgánico, se infiere que el átomo de azufre (que

hace el enlace entre el par de base y el NW) está involucrado en la transición de menor energía, y ahora dicha transición ocurre entre azufre y silicio del NW. Por otro lado, para el NW(Si) se puede concluir que, tal como el NW(C), la transición electrónica va del par de base TA hacia el NW. De igual forma, se puede observar el cambio de las propiedades con ayuda del análisis de población de Mulliken, ya que en los valores obtenidos de carga sí es evidente cierta transferencia de carga del NW hacia R.

En conclusión, la interacción de R con nanoalambres de SiC tiene un impacto significativo en sus propiedades electrónicas y ópticas^[78]. Comprender estos cambios es crucial para el desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos avanzados basados en nanoalambres de SiC.

En contraste con el NW de ZnO, se puede concluir que la interacción con el fragmento orgánico no presenta cambios significativos en las propiedades estudiadas. En primera instancia se puede observar en la DOS (ver la figura 11) un corrimiento entre las curvas estudiadas de los tres NW`s estudiados, sin embargo, la estructura de las tres curvas permanece similar, y no se observan cambios para los sistemas del ZnO. De igual forma, ni las transiciones electrónicas ni las cargas de Mulliken se ven afectadas. Esto puede deberse a varios factores: uno de ellos podría ser que los átomos del fragmento R no introdujeron nuevos portadores de carga ni modificaron los existentes. Sin embargo, con base en la bibliografía revisada y tomando en consideración las múltiples aplicaciones de ZnO en el campo de la electrónica, podemos afirmar que este resultado puede deberse al nanoalambre de ZnO estudiado, en otras direcciones de crecimiento, con otras dimensiones, probablemente se encontrarían resultados distintos.

Futuros trabajos deberán realizarse para ambos nanoalambres en donde el fragmento R sustituya a uno de los átomos X y no haciendo un enlace con ellos con la finalidad de observar cambios mayores y así obtener mejores biosensores.

De la tabla 3 se puede observar que para el carburo de silicio la adición se da a través de una unión con silicio, y la unión no se presentará a través de carbono

(debido a la diferencia de energías entre la unión a través de carbono con respecto al silicio, ver $\Delta\Delta E$). Este resultado habla de la fuerza del enlace que se establece con el silicio.

Con respecto al sistema de óxido de zinc, los resultados indican que la unión se lleva a cabo a través del átomo de oxígeno (ver $\Delta\Delta E$). Esto puede explicarse debido a que la naturaleza de la interacción O-Au es de transferencia de electrones, el oro cede carga al oxígeno. En el caso del enlace a través del zinc, la interacción sería metal-metal (Zn-Au) y su naturaleza es totalmente distinta a la que se presenta entre oxígeno y oro (no metal-metal).

VIII. Bibliografía

- [1] Razavi, H., & Janfaza, S. (2015). Medical nanobiosensors: A tutorial review. *Nanomedicine journal*, 2(2), 74-87.
- [2] Sahu, T., Ratre, Y. K., Chauhan, S., Bhaskar, L. V. K. S., Nair, M. P., & Verma, H. K. (2021). Nanotechnology based drug delivery system: Current strategies and emerging therapeutic potential for medical science. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 63, 102487.
- [3] Ponraj, J. S., Dhanabalan, S. C., Attolini, G., & Salviati, G. (2016). SiC nanostructures toward biomedical applications and its future challenges. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 41(5), 430-446.
- [4] Nair, P. R., & Alam, M. A. (2006). Performance limits of nanobiosensors. *Applied physics letters*, 88(23), 233120.
- [5] Chamorro-Garcia, A., & Merkoçi, A. (2016). Nanobiosensors in diagnostics. *Nanobiomedicine*, 3, 1849543516663574.
- [6] Nair, P. R., & Alam, M. A. (2008). Screening-limited response of nanobiosensors. *Nano letters*, 8(5), 1281-1285.
- [7] Rai, M., Gade, A., Gaikwad, S., Marcato, P. D., & Durán, N. (2012). Biomedical applications of nanobiosensors: the state-of-the-art. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 14-24.

- [8] Yüce, M., & Kurt, H. (2017). How to make nanobiosensors: surface modification and characterisation of nanomaterials for biosensing applications. *RSC advances*, 7(78), 49386-49403.
- [9] Malik, P., Katyal, V., Malik, V., Asatkar, A., Inwati, G., & Mukherjee, T. K. (2013). *Nanobiosensors: concepts and variations*. International Scholarly Research Notices, 2013.
- [10] González, J. E., Cruz-Irisson, M., Sánchez, V., & Wang, C. (2020). Thermoelectric transport in poly (G)-poly (C) double chains. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 136, 109136.
- [11] Zekentes, K., Choi, J., Stambouli, V., Bano, E., Karker, O., & Rogdakis, K. (2022). Progress in SiC nanowire field-effect-transistors for integrated circuits and sensing applications. *Microelectronic Engineering*, 111704.
- [12] Mousa, H., Awais, M., & Teker, K. (2022). Investigation of pH Effect on the Performance of Undoped Silicon Carbide Nanowire Field-Effect Transistors for the Development of Chemical Sensors and Biosensors. *Journal of Electronic Materials*, 51(5), 2062-2069.
- [13] Fitzgerald, F.A.J. (1902). *The Carborundum Furnace*, in *Chemical Engineering*, Volume 4, McGraw-Hill, New York.
- [14] Miranda, A., & Pérez, L. A. (2016). Electronic properties of fluorinated silicon carbide nanowires. *Computational Materials Science*, 111, 294-300.
- [15] Katoh, Y., & Snead, L. L. (2019). Silicon carbide and its composites for nuclear applications—Historical overview. *Journal of Nuclear Materials*, 526, 151849
- [16] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "silicon carbide". *Encyclopedia Britannica*, 21 Dec. 2022, <https://www.britannica.com/science/silicon-carbide>. Accessed 3 May 2023.
- [17] Jia, Y. H., Gong, P., Li, S. L., Ma, W. D., Fang, X. Y., Yang, Y. Y., & Cao, M. S. (2020). Effects of hydroxyl groups and hydrogen passivation on the structure, electrical and optical properties of silicon carbide nanowires. *Physics Letters A*, 384(4), 126106.

- [18] Lienhard, M. A., & Larkin, D. J. (2003). Silicon Carbide Nanotube Synthesized. Research and Technology 2002.
- [19] Comparative Studies of 6H-SiC Surface Preparation - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-three-different-SiC-polytypes-4_fig3_267680691 [accessed 3 May, 2023]
- [20] Chen, J., Zhang, J., Wang, M., Gao, L., & Li, Y. (2014). SiC nanowire film grown on the surface of graphite paper and its electrochemical performance. *Journal of alloys and compounds*, 605, 168-172.
- [21] Yang, N., Zhuang, H., Hoffmann, R., Smirnov, W., Hees, J., Jiang, X., & Nebel, C. E. (2012). Electrochemistry of nanocrystalline 3C silicon carbide films. *Chemistry—A European Journal*, 18(21), 6514-6519.
- [22] Zhang, G. J., & Ning, Y. (2012). Silicon nanowire biosensor and its applications in disease diagnostics: a review. *Analytica chimica acta*, 749, 1-15.
- [23] Boukezzata, A., Bouanik, S., Manseri, A., Kaci, S., Menari, H., & Mahmoudi, B. (2020). Amorphous silicon carbide nanowires for optical sensor device. *Acta Physica Polonica A*, 137(4), 447-450
- [24] Bano, E., Fradet, L., Ollivier, M., Choi, J. H., & Stambouli, V. (2016). SiC nanowire-based transistors for electrical DNA detection. In *Silicon Carbide Biotechnology* (pp. 261-310). Elsevier.
- [25] Coleman, V. A., & Jagadish, C. (2006). Basic properties and applications of ZnO. In *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures* (pp. 1-20)
- [26] Galdámez-Martínez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R., & Dutt, A. (2020). Photoluminescence of ZnO nanowires: a review. *Nanomaterials*, 10(5), 857.
- [27] Serrano, J. (2021). Obtención de nanoalambres de ZnO: Estudios de sus propiedades en la degradación de contaminantes en el agua. [Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México] UNAM- Dirección General de Bibliotecas

- [28] Chu, S., Wang, G., Zhou, W., Lin, Y., Chernyak, L., Zhao, J., ... & Liu, J. (2011). Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *Nature nanotechnology*, 6(8), 506-510.
- [29] Rafiee, Z., Mosahebfard, A., & Sheikhi, M. H. (2020). High-performance ZnO nanowires-based glucose biosensor modified by graphene nanoplates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 115, 105116.
- [30] Singh, D. P. (2010). Synthesis and growth of ZnO nanowires. *Science of advanced materials*, 2(3), 245-272.
- [31] Rackauskas, S., Barbero, N., Barolo, C., & Viscardi, G. (2017). ZnO nanowire application in chemoresistive sensing: A review. *Nanomaterials*, 7(11), 381.
- [32] Li, Y., Zhao, X., & Fan, W. (2011). Structural, electronic, and optical properties of Ag-doped ZnO nanowires: first principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(9), 3552-3557.
- [33] Choi, A., Kim, K., Jung, H. I., & Lee, S. Y. (2010). ZnO nanowire biosensors for detection of biomolecular interactions in enhancement mode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 148(2), 577-582.
- [34] Rackauskas, S., Barbero, N., Barolo, C., & Viscardi, G. (2017). ZnO nanowire application in chemoresistive sensing: A review. *Nanomaterials*, 7(11), 381.
- [35] Li, Q. H., Wan, Q., Liang, Y. X., & Wang, T. H. (2004). Electronic transport through individual ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 84(22), 4556-4558.
- [36] Yu, C., & Irudayaraj, J. (2007). Multiplex biosensor using gold nanorods. *Analytical chemistry*, 79(2), 572-579.
- [37] Khosravi-Nejad, F., Teimouri, M., Jafari Marandi, S., & Shariati, M. (2019). The highly sensitive impedimetric biosensor in label free approach for hepatitis B virus DNA detection based on tellurium doped ZnO nanowires. *Applied Physics A*, 125, 1-8.

- [38] Thomas, M. A., Sun, W. W., & Cui, J. B. (2012). Mechanism of Ag doping in ZnO nanowires by electrodeposition: experimental and theoretical insights. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 6383-6391.
- [39] Pauporté, T., Lupan, O., Zhang, J., Tugsuz, T., Ciofini, I., Labat, F., & Viana, B. (2015). Low-temperature preparation of Ag-doped ZnO nanowire arrays, DFT study, and application to light-emitting diode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(22), 11871-11880.
- [40] Shetti, N. P., Bukkitgar, S. D., Reddy, K. R., Reddy, C. V., & Aminabhavi, T. M. (2019). ZnO-based nanostructured electrodes for electrochemical sensors and biosensors in biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 141, 111417.
- [41] A comparative study of the effect of gold seed particle preparation method on nanowire growth. *Nano Research*, 3, 506-519.
- [42] Messing, M. E., Hillerich, K., Johansson, J., Deppert, K., & Dick, K. A. (2009). The use of gold for fabrication of nanowire structures. *Gold bulletin*, 42, 172-181.
- [43] Dick, K. A., & Caroff, P. (2014). Metal-seeded growth of III-V semiconductor nanowires: towards gold-free synthesis. *Nanoscale*, 6(6), 3006-3021.
- [44] Plissard, S., Dick, K. A., Larrieu, G., Godey, S., Addad, A., Wallart, X., & Caroff, P. (2010). Gold-free growth of GaAs nanowires on silicon: arrays and polytypism. *Nanotechnology*, 21(38), 385602.
- [45] Bayrak, T., Helmi, S., Ye, J., Kauert, D., Kelling, J., Schönherr, T., ... & Seidel, R. (2018). DNA-mold templated assembly of conductive gold nanowires. *Nano letters*, 18(3), 2116-2123.
- [46] Parolo, C., & Merkoçi, A. (2013). based nanobiosensors for diagnostics. *Chemical Society Reviews*, 42(2), 450-457.
- [47] Calvino M. Trejo A., Ramos E., Cruz-Irisson M. *Nanoescale Research Letters* 2012, 7:471.

- [48] Ambhorkar, P., Wang, Z., Ko, H., Lee, S., Koo, K. I., Kim, K., & Cho, D. I. (2018). Nanowire-based biosensors: from growth to applications. *Micromachines*, 9(12), 679.
- [49] Pumera, M., Sanchez, S., Ichinose, I., & Tang, J. (2007). Electrochemical nanobiosensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(2), 1195-1205.
- [50] Gholizadeh, E. M., Prasad, S. K., Teh, Z. L., Ishwara, T., Norman, S., Petty, A. J., ... & Schmidt, T. W. (2020). Photochemical upconversion of near-infrared light from below the silicon bandgap. *Nature Photonics*, 14(9), 585-590.
- [51] Nair, P. R., & Alam, M. A. (2007). Design considerations of silicon nanowire biosensors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 54(12), 3400-3408.
- [52] Guy, O., Burwell, G., Tehrani, Z., Castaing, A., Walker, K. A., & Doak, S. H. (2012). Graphene nano-biosensors for detection of cancer risk. In *Materials Science Forum* (Vol. 711, pp. 246-252). Trans Tech Publications Ltd.
- [53] Breev, I. Y. D., Likhachev, K. V. E., Yakovleva, V. V., Veishtort, I. P., Skomorokhov, A. M., Nagalyuk, S. S., ... & Anisimov, A. N. (2021). Effect of Mechanical Stress on the Splitting of Spin Sublevels in 4H-SiC. *JETP Letters*, 114, 274-278.
- [54] Ambhorkar, P., Wang, Z., Ko, H., Lee, S., Koo, K. I., Kim, K., & Cho, D. I. (2018). Nanowire-based biosensors: from growth to applications. *Micromachines*, 9(12), 679.
- [55] Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, 68, 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>
- [56] Mun'delanji, C. V., Kerman, K., Hsing, I. M., & Tamiya, E. (Eds.). (2015). *Nanobiosensors and nanobioanalyses*.

- [57] Cuevas G., Cortés F. Introducción a la Química Computacional. Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [58] Levine I. Quantum Chemistry. 5th edition, Prentice Hall.
- [59] Chermette, H. (1999). Chemical reactivity indexes in density functional theory. *Journal of computational chemistry*, 20(1), 129-154.
- [60] Orio, M., Pantazis, D. A., & Neese, F. (2009). Density functional theory. *Photosynthesis research*, 102, 443-453.
- [61] Koch, Wolfram, and Max C. Holthausen. "A chemist's guide to density functional theory". John Wiley & Sons, 2015
- [62] Tsutsumi, Y. (1987). Schrodinger equation. *Funkcialaj Ekvacioj*, 30, 115-125.
- [63] Perkowitz, Sidney. "phonon". *Encyclopedia Britannica*, 29 Sep. 2023, <https://www.britannica.com/science/phonon>. Accessed 23 October 2023.
- [64] T. van der Wijst, C. Fonseca, M. Swart, y M. Bickelhaupt. Performance of various density functionals for the hydrogen bonds in DNA base pairs. *Chemical Physics Letters*, 426:415, 2006.
- [65] Sachs, M., *Solid State Theory*, (New York, McGraw-Hill Book Company, 1963), pp159-160;238-242.
- [66] Omar, Ali M., *Elementary Solid State Physics*, (Pearson Education, 1999), pp68- 75;213-215.
- [67] Semiconductor Physics (online) <http://britneyspears.ac/physics/dos/dos.htm>
- [68] Density of States (online) www.ecse.rpi.edu/~schubert/Course-ECSE-6968%20Quantum%20mechanics/Ch12%20Density%20of%20states.pdf
- [69] Libretexts. (2022). 10.7: Poblaciones de Mulliken. LibreTexts Español. [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_F%C3%ADsica_y_Te%C3%B3rica/Libro%3A_Estados_cu%C3%A1nticos_de_%C3%A1tomos_y_mol%C3%A9culas_\(Zielinski_et_al.\)/10%3A_Teor%C3%ADas_de_la_Estructura_Molecular_Electr%C3%B3nica/10.07%3A_Poblaciones_de_Mulliken](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_F%C3%ADsica_y_Te%C3%B3rica/Libro%3A_Estados_cu%C3%A1nticos_de_%C3%A1tomos_y_mol%C3%A9culas_(Zielinski_et_al.)/10%3A_Teor%C3%ADas_de_la_Estructura_Molecular_Electr%C3%B3nica/10.07%3A_Poblaciones_de_Mulliken)

- [70] Xi-Meng, G., & Zhi-Ping, Y. (2005). Supercell approach in tight-binding calculation of Si and Ge nanowire bandstructures. *Chinese Physics Letters*, 22(10), 2651.
- [71] BIOVIA. (2019). DMol3. Version 2019. Retrieved from <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/accelrys-dmol3/>
- [72] B. Delley (2000). "From molecules to solids with the DMol3 approach". *J. Chem. Phys.* 113 (18): 7756–7764. Bibcode:2000JChPh.113.7756D. doi:10.1063/1.1316015.
- [73] Hernández-Haro, N., Ortega-Castro, J., Martynov, Y. B., Nazmitdinov, R. G., & Frontera, A. (2019). DFT prediction of band gap in organic-inorganic metal halide perovskites: An exchange-correlation functional benchmark study. *Chemical Physics*, 516, 225-231.
- [74] Braiek, M., Rokbani, K. B., Chrouda, A., Mrabet, B., Bakhrouf, A., Maaref, A., & Jaffrezic-Renault, N. (2012). An electrochemical immunosensor for detection of *Staphylococcus aureus* bacteria based on immobilization of antibodies on self-assembled monolayers-functionalized gold electrode. *Biosensors*, 2(4), 417-426.
- [75] Gutiérrez Flores, J. (2016). Estudio teórico de propiedades electrónicas de AND: estimación de la energía de puentes de hidrógeno y de algunas propiedades reactivas usando un modelo de caja TATA. [Tesis de Maestría] Universidad Nacional Autónoma de México. TESIUNAM: <http://132.248.9.195/ptd2016/mayo/0745165/Index.html>
- [76] Fradkin, E. (2013). *Field theories of condensed matter physics*. Cambridge University Press.
- [77] Hou, D., Dev, A., Frank, K., Rosenauer, A., & Voss, T. (2012). Oxygen-controlled photoconductivity in ZnO nanowires functionalized with colloidal CdSe quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(36), 19604-19610.
- [78] Salinas, R. A., Galdámez-Martínez, A., Tolibia, S. E. M., Garduño, C., Ramos, C., Santana, G., ... & Dutt, A. (2023). Interaction Study of Anti-E. coli

Immobilization on 1DZnO at Nanoscale for Optical Biosensing Application.
Advanced Materials Interfaces, 2300167

- [79] Sukkar, M. H., Johnson, K. H., & Tuller, H. L. (1990). Defects and electronic structure of interfaces in ZnO: Cluster molecular orbital calculations. *Materials Science and Engineering: B*, 6(1), 49-59