

INSTITUTO DE FÍSICA DE LA UASLP



Aplicaciones posibles de nanoestructuras de carbono como sensores moleculares a través del efecto Raman: predicciones de la teoría del funcional de la densidad

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

LIC. EN FÍSICA SALVADOR RIVERA MORENO

ASESOR: DR. RICARDO ALBERTO GUIRADO LÓPEZ

SAN LUIS POTOSÍ, SAN LUIS POTOSÍ 11 DE DICIEMBRE DE 2017

DEDICATORIA

Agradecimientos

Agradezco a mis padres y hermanas por todo el apoyo y sobre todo los regaños que me dieron en todo este proceso que fue mi maestría y elaboración de tesis, sin ellos jamás hubiera terminado, los quiero mucho.

A mi bonita, sin todo tu apoyo y comprensión tampoco hubiera terminado, sabes lo mucho que te quiero.

A mis amigos, que me han acompañado desde hace ya tanto tiempo y que de algún modo me apoyaron en este tiempo dentro de la maestría y licenciatura, Carlos, Fidel, Jorge y también a los que me dieron ánimos desde fuera Toño, Isra, Rodo y Pato.

Al Dr. Ricardo Guirado que me tuvo la paciencia y me supo guiar de un modo excelente en todo este trabajo, a los doctores Faustino Aguilera, Eduardo Gomez, Jaime Ruiz y Mariana Kirchbach que junto con el Dr. Ricardo Guirado me han servido como modelos a seguir y tuvieron mucho que ver en mi formación tanto académica como personal.

Prefacio

En este trabajo, en el marco de la teoría del funcional de la densidad, se buscó encontrar si diversas nanoestructuras de carbono, como lo son, grafeno, fullereno, azafullereno, y nanotubos de carbono, todas en su mayoría dopadas con nitrógeno, sirven como substratos para la detección de ácido siálico, que es una molécula biológica muy relevante por su presencia principalmente en pacientes con cáncer, mediante espectroscopía Raman.

Esto haciendo uso del llamado efecto GERS que se presenta en placas de grafeno, el cual realza la señal de moléculas, se quiso ver si existe un efecto similar en las diferentes nanoestructuras de carbono y de ser así valernos también de estas nanoestructuras para la detección del siálico e incluso otras moléculas biológicas relevantes.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Espectroscopía Raman.	1
1.2. Efecto SERS.	3
1.3. Efecto GERS.	4
1.4. Ácido siálico.	5
1.4.1. Propiedades del ácido siálico.	5
1.4.2. Relevancia científica.	7
1.5. Nanoestructuras de carbono.	8
2. Modelo Teórico	11
2.1. Hamiltoniano molecular.	12
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.	14
2.3. Aproximación de Hartree-Fock.	15
2.4. Aproximación LCAO.	16
2.5. Teoría del funcional de la densidad.	18
2.6. Modelo computacional.	23
2.6.1. Modelos teóricos.	24
2.6.2. Bases.	24
2.6.3. Tipos de bases y su notación	25
3. Estudio de placas de grafeno dopadas con nitrógeno con ácido siálico adsorbido	27
3.1. Adsorción del ácido siálico.	29
3.2. Análisis de la señal Raman en las distintas configuraciones de grafeno dopado.	32

4. Características del ácido siálico adsorbido sobre fullereno.	39
4.1. Adsorción de ácido siálico con fullereno.	40
4.2. Análisis de la señal Raman en fullereno y azafullereno. . . .	44
5. Estudio de nanotubos de carbono con ácido siálico adsorbido	51
5.1. Adsorción de ácido siálico a nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.	51
5.2. Análisis de la señal Raman en nanotubos dopados con nitrógeno (sustitucional y vacancia)	55
6. Conclusiones	61
Bibliografía	63

Capítulo 1

Introducción

1.1. Espectroscopía Raman.

La espectroscopía tiene su origen en el estudio de la interacción de luz con la materia en función de la longitud de onda[3]. En la actualidad la espectroscopia comprende el uso de los efectos de absorción,emisión o dispersión de radiación electromagnética por la materia.

La espectroscopía Raman es una técnica fotonica de alta resolución y esta se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al hacer incidir un haz de luz monocromática sobre ella. El fenómeno conocido como efecto Raman (1922) fue descrito por el físico indio Chandresekhara Venkata Raman.

En sí el análisis se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática con frecuencia ν_0 sobre una muestra, donde la mayor parte de la luz dispersada presentará la misma frecuencia del haz incidente salvo una pequeña parte.

A la luz que mantiene la misma frecuencia del haz incidente se le conoce como dispersión de Rayleigh y ésta no aporta nada de información sobre la muestra, mientras que la luz dispersada que tiene una frecuencia diferente a la incidente se le conoce como dispersión Raman y ésta es la que nos dará la información del material estudiado. Estas variaciones de frecuencia son equivalentes a variaciones en la energía.

Básicamente cuando los fotones del haz incidente con energía $h\nu_0$ mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales de la

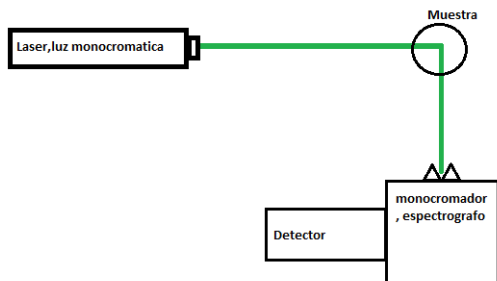


Figura 1.1: Esquema experimental de la espectroscopia Raman

molécula chocan con ella, una pequeña parte será dispersada (un fotón por cada 10^{11} incidentes).

De lo anterior se pueden encontrar dos casos:

1.- Si de la interacción fotón-molécula se dispersa un fotón con la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que es un choque elástico ya que no se sufren alteraciones en su estado energético. Da lugar a la «Dispersión de Rayleigh».

2.- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta a la del incidente, se dice que es un choque in elástico (existe transferencia de energía) y se pueden dar dos fenómenos:

a) Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia:

$$\nu_0 - \nu_r$$

donde el desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula (ν_r), y se produce la llamada dispersión Raman-Stokes.

b) Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a

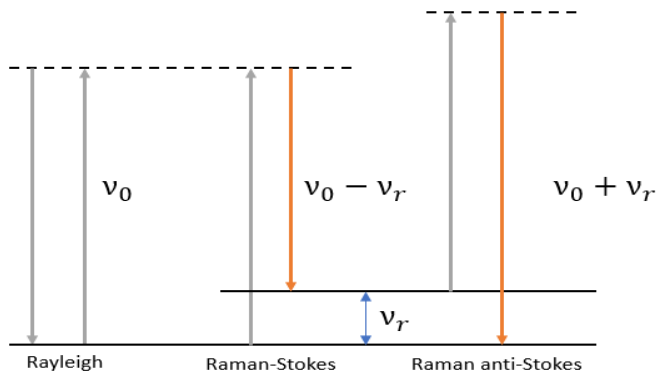


Figura 1.2: Representación de los distintos tipos de dispersión Raman.

este estado; el fotón es dispersado con frecuencia:

$$\nu_0 + \nu_r$$

y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

A temperatura ambiente según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzmann el 99 % de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía por lo cual es mas probable que se de la dispersión Raman-Stokes.

Dicho lo anterior encontramos que la espectroscopia Raman es una técnica muy buena para el análisis de materiales, pero con la desventaja que las señales que se detectan son muy pequeñas, por lo cual hay ocasiones en que el análisis de resultados puede ser complicado y es por eso que se han buscado formas de realzar esta señal.

1.2. Efecto SERS.

En tiempos recientes el efecto SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) a cobrado gran importancia, ya que es una técnica muy eficiente para la detección de trazas de moléculas[28]. SERS siendo una técnica espectroscópica tiene un gran potencial debido a la alta sensibilidad que ofrece

en la detección de señales Raman muy débiles, como las de analitos a baja concentración o que tengan una sección eficaz de dispersión Raman muy baja.

Proviene mayoritariamente de dos mecanismos[5], (1) un campo electromagnético muy intenso que es generado por la resonancia del plasmon en la estructura metálica del sustrato, (2) por un mecanismo químico que se debe a la transferencia de carga entre la molécula de prueba y el sustrato.

Los sustratos que se usan tradicionalmente suelen ser superficies de metales nobles ásperos como el oro o la plata, los cuales proveen del plasmon necesario para que el mecanismo del campo electromagnético entre en acción. La eficiencia del realce en la señal varía de metal en metal y depende enormemente del proceso de fabricación del sustrato. Los sustratos más comunes son suspensiones coloidales de nano-partículas de plata dado que son más fáciles de preparar, tienen un periodo de vida considerable y tienen un alto factor de realce de la señal Raman, este factor puede ser excitado desde el ultravioleta hasta el infrarrojo.

Esta técnica también tiene sus desventajas entre las cuales están que, el proceso de fabricación de los sustratos suele ser complicado y estos mismos requieren de muchos cuidados ya que son difíciles de manejar y de mantenerse limpios, otro detalle importante es que estos metales no suelen ser biológicamente amigables ya que se pueden oxidar rápidamente y esto limita en gran medida su aplicación en diversos campos.

1.3. Efecto GERS.

Debido a diversas desventajas de SERS y ya que el grafeno tiene una muy buena "biocompatibilidad" se ha convertido en un sustrato libre de metal muy atractivo para el análisis de moléculas biológicas. Recientemente se encontró que el grafeno prístino en efecto es un sustrato excelente para lograr el realce en la señal de moléculas, por lo que se acuñó la expresión GERS (Graphene Enhanced Raman Scattering) [5].

El grafeno ha mostrado bastantes aplicaciones tanto en la electrónica como en la "biodetección" debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, como lo son: su alta área superficial, excelente conductividad, fácil producción y funcionalización, lo cual lo ha hecho una base ideal para aparatos electrónicos y "biosensores" [20].

El realce en la señal depende mucho de la configuración de las moléculas sobre el sustrato de grafeno, debido al llamado efecto de primera capa, esto quiere decir que la dispersión Raman en la primera capa de las moléculas absorbidas por el sustrato de grafeno tendrá un realce mayor al de las siguientes capas[5].

También se ha probado que el realce de la señal Raman ocurre si los niveles HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécula de prueba están en un rango aceptable con respecto a la energía de Fermi del grafeno[5].

Se ha visto que el grafeno dopado con otros heteroátomos como el nitrógeno o la sílica, proveen un mucho mayor realce de la señal Raman, en el caso del nitrógeno se debe a que tienen un tamaño atómico muy similar y aparte tiene cinco electrones de valencia disponibles los cuales pueden formar fuertes enlaces de valencia con el carbono[5].

El dopaje químico es un método efectivo para modificar materiales intrínsecamente, en el caso del carbono el dopaje favorece para enriquecer las densidades portadoras de carga libre y aumentar su conductividad térmica y eléctrica[20].

La placas de grafeno dopadas con nitrógeno tienen distintas configuraciones estas pueden ser, el dopaje sustitucional en el cual se cambia un solo átomo de carbono por uno de nitrógeno, dopaje sustitucional con vacancia en el cual tendremos un carbono sustituido por un nitrógeno además de un hueco dejado por un carbono, y el dopaje piridinico en el cual sustituimos tres átomos de carbono con tres de nitrógeno y una vacancia. Donde cada uno tiene distintas ventajas como se verá más adelante.

1.4. **Ácido siálico.**

1.4.1. **Propiedades del ácido siálico.**

El ácido siálico ha ganado gran interés debido a que es un potencial marcador de diversos procesos fisiopatológicos[28]. El término ácido siálico corresponde a una familia de 43 derivados naturales del ácido neuramínico. Donde el ácido N-acetilneuramínico es la forma predominante del ácido siálico y es casi el único que se encuentra en el cuerpo humano.

El ácido siálico está presente en todos los vertebrados como componen-

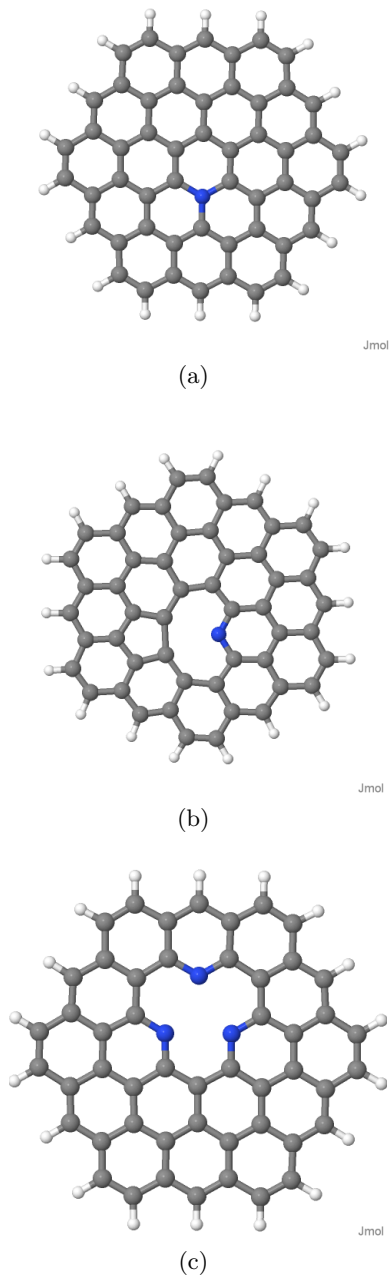


Figura 1.3: Los tres diferentes tipos de dopaje de grafeno, (a) sustitucional, (b) vacancia, (c) piridínico.

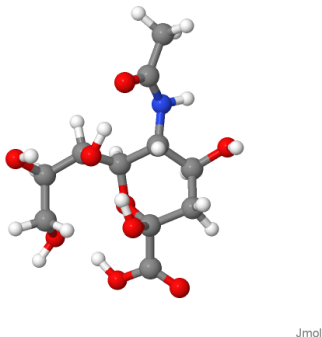


Figura 1.4: Estructura 3D del ácido siálico.

te terminal de diversos compuestos como glicolípidos y glicoproteínas, y se ha reconocido que esta envuelto en diversos procesos de regulación en una gran variedad de fenómenos biológicos. En el cuerpo humano puede estar presente en fluidos corporales como lo son el plasma sanguíneo, leche materna, líquido sinovial, sudor, jugos gástricos y orina así como en leucocitos, eritrocitos, glándulas salivales, también en tejidos del estómago, garganta, colon, etcétera.

1.4.2. Relevancia científica.

Es importante en su detección ya que la concentración de ácido siálico en el plasma sanguíneo está fuertemente relacionado con la presencia de complicaciones micro vasculares en la diabetes tipo 1 y presenta un riesgo muy grande de enfermedad de las arterias coronarias. También altas concentraciones de ácido siálico en la saliva se ha mostrado como una característica distintiva de pacientes con cáncer de mama, por lo cual lo hace un marcador predictivo importante para pacientes con este tipo de cáncer[28].

De aquí radica su importancia y es por eso que se han desarrollado diversos métodos para su detección, algunos de ellos con el detalle que suelen consumir mucho tiempo a la vez que son muy costosos y complicados como lo serían algunas técnicas de cromatografía. También se suelen hacer ensayos calorimétricos pero sufren por la no-especificidad e interferencia.

Es por eso que el desarrollo de métodos mas simples para su detección han tomado mucha relevancia debido al impacto científico que pudieran tener.

1.5. Nanoestructuras de carbono.

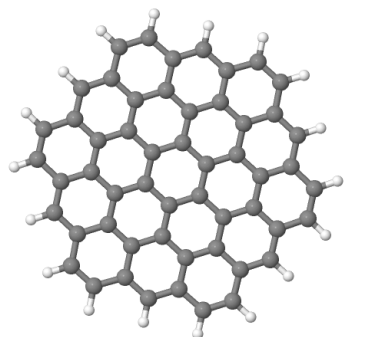
En esta tesis se presenta un análisis teórico del ácido siálico mediante DFT (Density Functional Theory) ó teoría funcional de la densidad, en el cual lo adsorberemos a diversas nanoestructuras de carbono como lo son: placas de grafeno, C60 y nanotubos de carbono, con lo cual analizando el espectro Raman veremos si hay un efecto similar a GERS o hay cambios en su señal Raman que hagan más sencilla su detección experimental.

En primer lugar el grafeno, el cual consiste en redes hexagonales de carbono SP^2 , en donde encontramos que se forman fuertes enlaces covalentes entre los átomos adyacentes de carbono. La celda unitaria para una mono capa de grafeno (1-LG) contiene dos átomos de carbono A y B cada uno formando una red triangular 2D, pero desplazados uno del otro por la distancia carbono-carbono $a_{c-c} = 0,142\text{nm}$ [12].

El fullereno, C60 o "*buckyball*" es una molécula que consiste en 60 átomos de carbono que se mantienen juntos debido a enlaces covalentes en la superficie de un icosaedro truncado y donde también estas moléculas suelen interactuar unas con otras por fuerzas de Van der Waals. Además, estas moléculas suelen rotar bastante libremente y por lo tanto pueden ser aproximadas como esferas para diferentes propósitos[9].

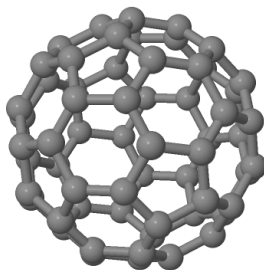
En los nanotubos de carbono de una sola pared (SWNT) se ha observado que poseen propiedades ópticas y espectroscópicas únicas, esto debido enormemente al confinamiento unidimensional de estados electrónicos y de fonones, lo cual resulta en las llamadas singularidades de Van Hove (VHSs) en la densidad de estados del nanotubo de carbono. Estas singularidades en la densidad de estados son de gran relevancia en una amplia variedad de fenómenos ópticos[4].

Los nanotubos de carbono de una sola pared SWNTs pueden ser descritos por una capa sencilla de grafito enrollada como un cilindro, tienen un solo átomo de grosor, usualmente con un número pequeño de átomos de carbono a lo largo de la circunferencia (entre 10 y 40) y una longitud considerable sobre el eje del cilindro.



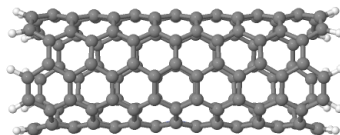
Jmol

(a)



Jmol

(b)



Jmol

(c)

Figura 1.5: Las tres diferentes nanoestructuras de carbono usadas en este trabajo, (a) grafeno,(b) fulereno,(c) nanotubo.

Capítulo 2

Modelo Teórico

En este capítulo se expondrán algunos elementos básicos de la mecánica cuántica usados en la actualidad y que se usaron en este trabajo de tesis para el modelado teórico de las nanoestructuras de carbono, así como para el ácido siálico. Se debe mencionar que existen una gran variedad de textos introductorios en los cuales se explican mas claramente algunos conceptos que se verán a continuación.

Como sabemos la mecánica cuántica tiene su origen mucho antes que las computadoras y, es gracias al esfuerzo de numerosos expertos en este campo, que ahora podemos aplicar los conceptos de la mecánica cuántica para el estudio y modelado de materiales nanoestructurados. Las primeras aplicaciones se veían restringidas a sistemas muy simples como lo son átomos en solitario, sistemas diatómicos o bien, sistemas altamente simétricos los cuales eran resueltos a mano.

Sin embargo, en la actualidad el desarrollo de métodos numéricos que por lo general son aplicables al modelo molecular y que se pueden implementar en una computadora, nos han permitido hacer uso de la mecánica cuántica y así efectuar cálculos de sistemas moleculares mas complejos y que pueden ser de interés real.

Con la mecánica cuántica nos es posible estudiar el comportamiento de electrones en un sistema atómico o molecular y, por lo tanto, podemos obtener propiedades que dependen enteramente de las distribución electrónica así como investigar reacciones químicas en las cuales se pueden formar o romper enlaces.

En tiempos modernos se han desarrollado varias aproximaciones en la teoría cuántica para tratar los sistemas moleculares. Para el análisis de las propiedades estructurales y electrónicas de nuestros sistemas, en este trabajo se utilizará la teoría del funcional de la densidad (DFT)[19], la cual a ganado un gran soporte de la comunidad científica.

2.1. Hamiltoniano molecular.

Una molécula se conoce como un arreglo estable entre un grupo de núcleos y electrones. Al formarse, los electrones de las capas internas de cada átomo permanecen fuertemente ligados al núcleo original y casi no son perturbados. Sin embargo, los electrones mas externos están ligados débilmente al átomo y son perturbados fuertemente por todas las partículas del sistema (iones + electrones). Al acercarse los átomos entre sí, sus funciones de onda se modifican significativamente. Este concepto de integración es lo que nos lleva al llamado enlace, es decir, a una energía total menor cuando los núcleos o iones se encuentran muy próximos entre si, esto lleva a configuraciones de energía muy precisas y determinan la mayoría de las propiedades que se observan a nivel microscópico.

Vemos entonces que, las funciones de onda nos darán información crucial acerca de los materiales que estudiaremos, es por eso que en este capítulo tenemos que revisar los fundamentos básicos de la mecánica cuántica con el cual se hace el modelado y diseño teórico de materiales.

El punto de partida para cualquier problema de mecánica cuántica es plantear la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Esta se escribe de forma completa como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \Psi_{rt}(r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_{rt}(r, t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

La ecuación (2.1) describe a una partícula (e.g. un electrón) de masa m la cual se mueve a través del espacio bajo la influencia de un campo V . Cuando se tiene el caso particular de que el potencial no depende del tiempo, la función de onda de la partícula puede ser escrita como el producto de una función espacial y una parte temporal

$$\Psi_{rt}(r, t) = \Psi_r(r)T_t(t). \quad (2.2)$$

Por lo tanto, la ecuación (2.1) es separable en una parte espacial y otra temporal, con lo que podemos obtener la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. que se define como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \Psi_r(r) = E \Psi_r(r), \quad (2.3)$$

donde E es el eigenvalor de energía de la partícula.

Es muy común que del lado izquierdo de la ecuación se escriba como $H\Psi$ donde H es el operador Hamiltoniano

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V, \quad (2.4)$$

donde finalmente tendrá la siguiente forma

$$H\Psi = E\Psi. \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) es la ecuación de eigenvalores y solo puede ser resuelta de manera exacta para casos muy particulares del potencial V como lo son: una partícula en una caja, una partícula sujeta al potencial de oscilador armónico, una partícula en una esfera, etc. Todos estos sistemas presentan condiciones especiales que favorecen la solución de la ecuación de Schrödinger pero, en situaciones practicas, la solución para esta ecuación se obtiene de modo aproximado.

Ademas del átomo de hidrógeno, la ecuación también puede ser resuelta para átomos con núcleos de la forma Ze que solo tienen un electrón, en los cuales la energía potencial dependerá únicamente de la distancia que existe entre el electrón y su núcleo por medio de la ecuación de Coulomb. Con ello, el Hamiltoniano del sistema definido en la ecuación (2.4) toma la forma,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.6)$$

el cual se puede escribir en unidades atómicas como

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}, \quad (2.7)$$

en donde ∇^2 se define como

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right). \quad (2.8)$$

El problema se complica enormemente cuando la ecuación intenta describir un sistema que contiene dos o más electrones como lo son los sistemas moleculares. En estos casos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de n electrones y N núcleos adopta en unidades atómicas la siguiente forma general

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \Psi(R, r) = E \Psi(R, r). \quad (2.9)$$

En la ecuación anterior, el Hamiltoniano molecular H contiene a los términos de energía cinética de los núcleos (primer término) y los electrones (segundo término), la energía de atracción electrón-núcleo (tercer término), la interacción repulsiva electrón-electrón (cuarto término), y la interacción de repulsión entre los diferentes núcleos (ultimo termino). Además, $\Psi(R, r)$ es la función de onda molecular total, E es la energía molecular total, A y B designan un par de núcleos cualesquiera, i y j a un par de electrones arbitrarios, y Z son los números atómicos de los núcleos.

Es importante señalar que es computacionalmente imposible resolver la ecuación (2.9) para sistemas realistas. Por esta razón, para poder describir sistemas moleculares como los considerados para este trabajo, se introducen varias aproximaciones para simplificar los cálculos.

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.

Una de estas aproximaciones es la de Born-Oppenheimer[17] y se basa en el hecho de que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos. Se asume entonces que los electrones viajan en un potencial generado por núcleos estacionarios. Matemáticamente esto se consigue separando la función de onda $\Psi(R, r)$ en un producto de la forma,

$$\Psi(R, r) = \Psi(R)\varphi(r), \quad (2.10)$$

en donde $\Psi(R)$ es la función de onda nuclear y $\varphi(r)$ es la función de onda electrónica.

Esta aproximación permite que el Hamiltoniano electrónico sea considerado por un conjunto de coordenadas nucleares fijo y entonces podemos plantear un Hamiltoniano solo para los electrones H_{elec} como,

$$H_{\text{elec}} = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \right), \quad (2.11)$$

en el cual los núcleos no contribuyen a la energía cinética del sistema y la interacción núcleo-núcleo se convierte en una constante del sistema para una posición fija de los iones.

2.3. Aproximación de Hartree-Fock.

Por otra parte, la función de onda molecular total para un sistema de n electrones es muy difícil de obtener, sin embargo, una forma aproximada se puede construir a partir de un producto de funciones anti-simétricas normalizadas arregladas en forma de un determinante de Slater[22] como sigue

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1)\alpha(1) & \varphi_1(r_1)\beta(1) & \varphi_2(r_1)\alpha(1) & \dots & \varphi_{n/2}(r_1)\alpha(1) \\ \varphi_1(r_2)\alpha(2) & \varphi_1(r_2)\beta(2) & \varphi_2(r_2)\alpha(2) & \dots & \varphi_{n/2}(r_2)\alpha(2) \\ \varphi_1(r_3)\alpha(3) & \varphi_1(r_3)\beta(3) & \varphi_2(r_3)\alpha(3) & \dots & \varphi_{n/2}(r_3)\alpha(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_n)\alpha(1) & \varphi_1(r_n)\beta(n) & \varphi_2(r_n)\alpha(n) & \dots & \varphi_{n/2}(r_n)\alpha(n) \end{bmatrix}, \quad (2.12)$$

en donde las funciones de onda φ son orbitales moleculares de un solo electrón mientras que las funciones α y β representan los dos estados de espín accesibles del electrón.

A esta simplificación, a través de la cual se cambia el problema de n electrones interactuantes por el de n ecuaciones de un solo electrón se le denomina aproximación de Hartree-Fock[17] y modifica la forma para H_{elec} en la ecuación (2.11).

De hecho, el sistema es ahora descrito por n ecuaciones tipo Schrödinger de la forma

$$f_1\varphi_i(1) = \epsilon_1\varphi_1(1), \quad (2.13)$$

las cuales son llamadas ecuaciones de Hartree-Fock. El operador f es el operador Fockiano del sistema el cual es muy similar a H_{elec} con lo cual lo definimos ahora como

$$f_i(1) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_a}{R_{A1}} + \sum \left(2 \int d\tau_2 \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) - \int d\tau_2 \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \right), \quad (2.14)$$

y en donde el término de interacción electrón-electrón de la ecuación (2.11) se ha transformado en los dos términos definidos dentro de los nuevos paréntesis.

2.4. Aproximación LCAO.

En 1951, Roothan[22] y Hall[10] de manera independiente plantearon un método que permite resolver, de manera computacional, la ecuación de Hartree-Fock y así poder conocer los eigenvalores de energía ϵ_i y las eigenfunciones de onda molecular φ_i . Para llevar a cabo esto, los orbitales moleculares φ_i desconocidos se expanden en términos de una combinación lineal de orbitales atómicos χ_ν o LCAO (siglas en ingles que van de Linear Combination of Atomic Orbitals) esto es

$$\varphi_i = \sum_\nu c_{\nu i} \chi_\nu = X C_i, \quad (2.15)$$

en donde los coeficientes $c_{\nu i}$ son los coeficientes de expansión. Sustituyendo la ecuación (2.15) en la ecuación (2.13) tenemos

$$f \sum_\nu c_{\nu i} \chi_\nu = \epsilon_i \sum_\nu c_{\nu i} \chi_\nu. \quad (2.16)$$

Multiplicando la ecuación (2.16) por la función χ_μ de la base por la izquierda e integrando sobre todo el espacio resulta la ecuación secular

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} \left(\int \chi_{\mu} f \chi_{\nu} d\tau \right) = \epsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} \left(\int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau \right), \quad (2.17)$$

o bien en términos de las matrices $F_{\mu\nu}$ y $S_{\mu\nu}$

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0, \quad (2.18)$$

la representación matricial de la ecuación de Hartree-Fock se escribe entonces como

$$FC = SC\epsilon, \quad (2.19)$$

en donde F es la matriz de Fock, S la matriz de traslape entre los orbitales atómicos de la base, C es el vector que contiene los coeficientes de expansión, y ϵ una matriz diagonal que contiene los eigenvalores del sistema.

La matriz de Fock esta definida por los siguientes elementos

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right], \quad (2.20)$$

o bien como

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + J_{\mu\nu} - I_{\mu\nu}, \quad (2.21)$$

en donde $I_{\mu\nu}$ y $J_{\mu\nu}$ son las notaciones abreviadas de las interacciones de coulomb e intercambio, respectivamente, definidas en los últimos dos términos de la ec. (2.20) mientras que

$$H_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} - \sum_A (U_A)_{\mu\nu}, \quad (2.22)$$

contiene el operador de energía cinética del electrón y a la energía potencial de atracción del electrón con el núcleo A . Además

$$P_{\mu\nu} = \sum_{oc} n_i c_{i\mu}^* c_{i\nu}, \quad (2.23)$$

es una característica importante de la distribución de carga llamada matriz de densidad. Los elementos de matriz de un electrón están dados por,

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \nu \right\rangle - \sum_B Z_B \left\langle \mu \left| \frac{1}{R_B} \right| \nu \right\rangle, \quad (2.24)$$

y las integrales a dos centros que definen a las interacciones electrón-electrón por

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int d\tau(1)d\tau(2) \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_\lambda(2) \chi_\sigma(2), \quad (2.25)$$

Debemos mencionar que las integrales a 3 y 4 centros se desprecian ya que son mucho mas pequeñas que las integrales correspondientes a 1 y 2 centros.

Finalmente, la diagonalización de la ecuación (2.19) permitirá obtener entonces los eigenvalores y eigenvectores del sistema, con los cuales se pueden determinar, entre otras cantidades importantes, la energía del sistema, la distribución de los niveles energéticos y las ocupaciones electrónicas de cada sitio.

Los cálculos *ab-initio* pueden ser extremadamente costosos en términos del requerimiento computacional necesario para resolver un gran numero de integrales como las definidas en las ecuaciones (2.24) y (2.25). Sin embargo, con el gran avance en la ciencia computacional y la disponibilidad de programas de fácil manejo han ayudado a que los métodos *ab-initio* sean una herramienta usada ampliamente.

2.5. Teoría del funcional de la densidad.

La teoría del funcional de la densidad es una aproximación fantástica para encontrar las soluciones a la ecuación fundamental que describe el comportamiento cuántico de átomos y moléculas, la ecuación de Schrödinger. Como se a dicho anteriormente el modelado molecular y la física de la materia condensada buscan entender el comportamiento y propiedades de los electrones interactuantes y los núcleos atómicos, pero dado que los electrones y núcleos que componen a los materiales suelen ser sistemas

con muchas partículas interactuantes hace que la ecuación de Schrödinger definida en (2.9) sea algo impráctica.

Es por eso que la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) se vuelve una piedra angular importante en la física de la materia condensada[19], como en el modelado teórico de moléculas.

La teoría del funcional de la densidad es una aproximación de la estructura electrónica de los átomos y moléculas. Como se dijo en la sección anterior, en la teoría de Hartree-Fock la función de onda multi-electrónica es expresada por medio del determinante de Slater (2.12) el cual es construido a partir de un conjunto de N funciones de onda de un solo electrón donde n es el número de electrones de la molécula. La DFT también considera funciones de un solo electrón, sin embargo mientras que la teoría de Hartree-Fock calcula la función de onda completa de n electrones, la teoría del funcional de la densidad únicamente intenta calcular la energía total y además la distribución de la densidad electrónica. La idea central de la DFT es que existe una relación entre la energía electrónica total E y la densidad electrónica $\rho(r)$. Estos elementos fueron tomados por el modelo desarrollado por Thomas[26] y Fermi[6] en los años 20's. Pero el impulso real lo dieron Hohenberg y Kohn[11] en 1964 en un artículo en el cual mostraron que la energía del estado base y otras propiedades de un sistema podían ser definidas por la densidad electrónica. Esto se expresa de acuerdo a su primer teorema:

Teorema 1. *El estado base de energía de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad de electrones.*

Este teorema establece que existe un mapeo uno a uno entre el estado base de la función de onda y el estado base de la densidad de electrones. Por lo que se propone

$$Q[f(r)] = \int f(r)dr. \quad (2.26)$$

La función $f(r)$ usualmente depende de otras funciones bien definidas. En el caso de DFT la función depende de la densidad electrónica, lo cual hace que Q sea un funcional de $\rho(r)$; en el caso más simple $f(r)$ sería equivalente a la densidad [$f(r) = \rho(r)$]. Si la función $f(r)$ dependiera de alguna manera de los gradientes (o de sus derivadas de orden superior) de $\rho(r)$

entonces el funcional se le conoce como "nonlocal" o con corrección de gradiente. En contraste, un funcional "local" solamente tiene una dependencia simple sobre $\rho(r)$. En DFT el funcional de energía se escribe como la suma de dos términos

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)]. \quad (2.27)$$

El primer término de la ecuación anterior surge de la interacción de los electrones con un potencial externo V_{ext} que se debe típicamente a la interacción de Coulomb con el núcleo. $F[\rho(r)]$ es la suma de la energía cinética de los electrones y la contribución de las interacciones electrónicas. El valor mínimo en la energía corresponde a la densidad del estado base exacto, entonces se podría hacer uso de una aproximación variacional (i.e, la mejor solución corresponde al mínimo de energía y una densidad incorrecta dará una energía superior a la verdadera). Existe una restricción sobre la densidad electrónica, esta tiene que ver con el numero fijo de electrones n

$$n = \int \rho(r)dr. \quad (2.28)$$

Con el fin de minimizar la energía introducimos esta restricción como un multiplicador de Lagrange ($-\mu$) obteniendo

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} \left[E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r)dr \right] = 0, \quad (2.29)$$

de lo cual obtenemos la expresión,

$$\left(\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \right)_{V_{\text{ext}}} = \mu. \quad (2.30)$$

La ecuación anterior es el equivalente en DFT a la ecuación de Schrödinger, el subíndice V_{ext} indica que esto es ante las condiciones de potencial externo constante (i.e., posiciones nucleares fijas). Es interesante notar que el multiplicador de Lagrange μ , se puede identificar con el potencial químico de una nube electrónica en su núcleo, el cual también esta relacionado con la electronegatividad, χ .

$$-\chi = -\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{\text{ext}}}. \quad (2.31)$$

El segundo artículo de suma importancia para el desarrollo de la DFT fue escrito por Khon y Sham[14] en quienes sugirieron una manera práctica para resolver el teorema de Hohenberg-Kohn para un conjunto de electrones interactuando. La dificultad de la ecuación (2.27) es que no conocemos la función $F[\rho(r)]$. Khon y Sham sugirieron que $F[\rho(r)]$ debería ser aproximada como la suma de tres términos

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)], \quad (2.32)$$

en donde E_{KE} es la energía cinética, E_H es la energía Coulombiana de la interacción electrón-electrón y E_{XC} contiene las contribuciones de intercambio y correlación. Es importante notar que el primer término de la ecuación esta definido como la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad del sistema real

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr. \quad (2.33)$$

El segundo termino $E_H[\rho(r)]$ es también conocido como la energía electrostática de Hartree. La aproximación de Hartree para resolver la ecuación de Schrödinger falla, ya que no reconoce que los movimientos electrónicos están correlacionados. En la aproximación de Hartree esta energía electrostática surge de la interacción clásica entre dos densidades de carga, cuando se suma sobre todas las posibles interacciones a pares, se obtiene

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2. \quad (2.34)$$

Combinando estas dos ecuaciones y añadiendo la interacción electrón-núcleo lleva la expansión completa para la energía de un sistema de N electrones dentro del esquema de Kohn-Sham

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \quad (2.35)$$

Esta ecuación define el funcional de la energía de intercambio y correlación $E_{XC}[\rho(r)]$, la cual contiene no solamente contribuciones debidas al intercambio y la correlación sino también una contribución debida a la diferencia entre la energía cinética real del sistema y $E_{KE}[\rho(r)]$.

Kohn y Sham escribieron la densidad $\rho(r)$ de un sistema como la suma del modulo cuadrado de un conjunto de orbitales orto normales de un electrón,

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2. \quad (2.36)$$

Introduciendo esta expresión para la densidad electrónica y aplicando el principio variacional se obtienen las siguientes ecuaciones de Kohn-Sham de un electrón

$$\left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}[r_1] \right] \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1). \quad (2.37)$$

En la ecuación (2.37) hemos escrito el potencial externo en la forma apropiada para la interacción con M núcleos. ϵ_i son las energías orbitales y V_{XC} es conocido como el funcional de intercambio-correlación, relacionado a la energia de intercambio-correlación por

$$V_{XC}[r] = \left(\frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right) \quad (2.38)$$

La energía total es entonces calculada de la ecuación (2.35).

Antes de discutir el esquema de calculo definimos un potencial efectivo V_{EF} de la siguiente manera:

$$V_{EF} = - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} + V_{XC}[r_1] \quad (2.39)$$

y reescribimos la ecuación (2.37) como:

$$\left[-\frac{\nabla_1^2}{2} + V_{EF} \right] \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1). \quad (2.40)$$

La ecuación de Schrödinger (2.37) y la forma para la densidad electrónica (2.36) que se conocen como las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas de modo auto consistente. En la practica se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Se propone una densidad electrónica inicial $\rho(r)$.
2. Se construye el potencial efectivo V_{EF} .
3. A partir de las ecuaciones (2.40) y (2.36) se obtiene una nueva densidad $\rho(r)$.
4. Utilizando la ecuación (2.35) se calcula la energía total.

Si la densidad de carga final es igual a la inicial la auto-consistencia ha sido llevada a cabo.

2.6. Modelo computacional.

Para los cálculos teóricos se uso el software Gaussian 09W[7] el cual es un programa de química computacional.

Los modelos matemáticos usados para hacer los cálculos son llamados FEM por sus siglas en ingles (Final Element Method) y algoritmo simplex[27]. Usando matrices, este método trunca el espacio N -dimensional en subsistemas mas pequeños que pueden ser descritos por N sistemas de ecuaciones lineales. Estas ecuaciones se pueden resolver tan pronto una de ellas es resuelta. Por lo tanto debemos proponer la primer solución y luego, recursivamente resolver todas las demás.

Una vez que se obtienen todas las soluciones, el primer valor que propusimos puede ser modificado y los cálculos repetirse como se menciona en la sección anterior. Este proceso corre hasta que la nueva solución sea igual que el resultado de la iteración anterior. Esto es a lo que llamamos convergencia.

Dado que la propuesta inicial puede estar muy alejada del valor real, usualmente se requieren de miles de iteraciones para llegar a la convergencia. La base elegida para el calculo influye en la calidad de las aproximaciones, mientras que el modelo teórico influye en el tipo de operaciones a las que serán sujetas las matrices.

El calculo se detiene tan pronto como el resultado converja, sin embargo que se alcanzara la convergencia no implica que llegamos al mínimo del sistema. Es muy probable que el valor alcanzado en la convergencia sea un punto silla en la superficie, pero el programa no se da cuenta de esto. Por

lo que debemos ser precavidos y tratar de siempre hacer un chequeo en la estabilidad del sistema. Esto se logra perturbando el sistema que creemos "estable" y re calculamos el mínimo. Si el resultado es el mismo, podemos asumir que la energía obtenida es el mínimo total.

2.6.1. Modelos teóricos.

En concreto, un modelo o método teórico es un manera de modelar un sistema usando un conjunto específico de aproximaciones. Estas aproximaciones son combinadas con el algoritmo de cálculo y se aplican a los orbitales atómicos mediante una "base" de la cual hablaremos mas adelante, con tal de calcular los orbitales moleculares y la energía. En general estos métodos se pueden separar en cuatro categorías: semiempíricos, ab-initio, DFT y dinámica molecular.

En el caso de ab-initio tenemos de ejemplo claro el modelo de Hartree-Fock del cual ya se hablo anteriormente, en los semiempíricos tenemos el modelo ZINDO es cual reproduce el espectro electrónico este método se aplica usualmente para calculas transiciones UV.

En el caso de DFT, que es el objeto de nuestro trabajo, se usan algunos modelos, el mas popular siendo en general el modelo B3LYP[1], este se le llama también como un funcional híbrido dado que usa correcciones tanto para el gradiente como para la correlación y el intercambio.

2.6.2. Bases.

La elección de una base toma un rol muy importante en el modelo computacional de Gaussian, pero ¿ que es una base?.

Una base será entonces un conjunto de funciones de onda que describe la forma de los orbitales atómicos. Los orbitales moleculares son calculados usando un modelo teórico como los mencionados anteriormente y combinando linealmente los orbitales atómicos (método LCAO). No todos los modelos teóricos necesitan que se les asigne una base para trabajar, pero en el caso de DFT es absolutamente necesario definir una base.

El nivel de la aproximación del cálculo depende enteramente de la base elegida. En general se hace una elección, tomando en cuenta dos factores o quiero que el computo sea rápido o que sea muy preciso.

En general para describir orbitales moleculares se suelen usar orbitales tipo Slater por sus siglas en ingles (STO) u orbitales tipo Gaussiano (GTO). Las STO describen mejor la forma de los orbitales atómicos comparadas con las GTO, pero las GTO tienen una ventaja insuperable: son mucho más fáciles de usar computacionalmente. De hecho es más mucho más rápido calcular varias GTO y combinarlas para describir un orbital que calcular una sola STO. Es por esto que combinaciones de GTO se usan comúnmente para describir a las STO que a su vez describen los orbitales atómicos.

Las ecuaciones que nos muestran la forma de las funciones STO y las GTO son

$$S_{\nu}(r) = e^{-\zeta_{\nu}|r|} = e^{-\zeta_{\nu} \sqrt{x^2+y^2+z^2}} \quad (2.41)$$

y

$$G_{\nu}(r) = e^{-\zeta_{\nu}r^2} = e^{-\zeta_{\nu}(x^2+y^2+z^2)} \quad (2.42)$$

2.6.3. Tipos de bases y su notación

Existen diferentes tipos de bases para trabajar, el primer tipo que vamos a considerar son las "minimas" las cuales usan solo una función por cada orbital atómico.

En notación para las bases "minimas" veremos algo como STO-nG (n=2,...,6) esto quiere decir que un número "n" de GTO son usados para describir una sola STO, y una sola STO es usada para describir un orbital molecular. Usualmente si $n < 3$ se obtienen resultados muy pobres, por lo que STO-3G es llamada base mínima. Este conjunto de bases se usa por lo general en resultados cualitativos, moléculas muy grandes, o resultados cuantitativos de moléculas muy pequeñas.

Otro tipo importante de bases son las de valencia dividida, estas permiten especificar el número de GTO, que usaremos para el núcleo y los electrones de valencia por separado. Estas son doble zeta (2 funciones por orbital atómico) o triple zeta. La notación va como sigue:

K-LMG, donde:

- K = número de GTO para la capa interna de tipo SP.
- L = número de GTO para la valencia interna de tipo s y p .

- M = número de GTO para la valencia externa de tipo s y p .
- G = solo indica que se usaron funciones GTO.

Este tipo de bases es usado comúnmente para moléculas biológicas, ejemplos de como se verían en el esquema de calculo son tal que:

- 3-21G: 3 GTO para la capa interna, 2 GTO para la valencia interna, 1 GTO para la valencia externa.
- 6-311G: 6 GTO para el núcleo orbital, 3 GTO para la valencia interna y 2 diferentes GTO para la valencia externa (triple zeta).

A las bases de valencia dividida también se les puede modificar para obtener una mejor aproximación. Esto se logra por ejemplo, dejando que los orbitales atómicos se distorsionen de su forma original esto es que dejaremos que se polaricen bajo la influencia de los alrededores. La notación para la polarización es un * o (d).

- (d) ó *: funciones de tipo D se añaden a los átomos diferentes al hidrógeno y se añaden funciones de tipo F a los metales de transición
- (d,p) ó **: se añaden funciones de tipo P a los hidrógenos, funciones de tipo D a todos los demás átomos y funciones de tipo F a los metales de transición.

Capítulo 3

Estudio de placas de grafeno dopadas con nitrógeno con ácido siálico adsorbido

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos al ligar ácido siálico en placas de grafeno, para el modelado teórico todo se hizo en el marco de la teoría del funcional de la densidad mediante el programa computacional Gaussian 09[7]. Se usó el funcional B3LYP y la base 6-21G(*). El grafeno fue modelado como una placa de 72 átomos de los cuales 54 son de carbono y el resto son hidrógenos que se usaron para saturar el borde de la placa. Mediante el programa Gaussian 09 obtuvimos la estructura optimizada de las placas, el ácido siálico y el espectro Raman de cada uno.

Para el ácido siálico de acuerdo al trabajo de Yacaman M. et al. (2014), Surface-Enhanced Raman scattering on N-acetylneuraminic acid on silver nanoparticle surface[28]. Recuperado de Journal of Raman spectroscopy en el cual se calculó el espectro Raman del ácido siálico.

Ellos encontraron experimentalmente que la huella digital del espectro del ácido siálico sólido está contenida en la región de los 500 cm^{-1} a los 1800 cm^{-1} , donde a su vez puede dividirse en tres rangos principales: las vibraciones debido a los grupos CO(CH) desde $500 - 950\text{ cm}^{-1}$, las vibraciones debido al modo de alargamiento (stretching) del C – O con algo de contribución del alargamiento del C – C que van desde $950-1200\text{ cm}^{-1}$ y de

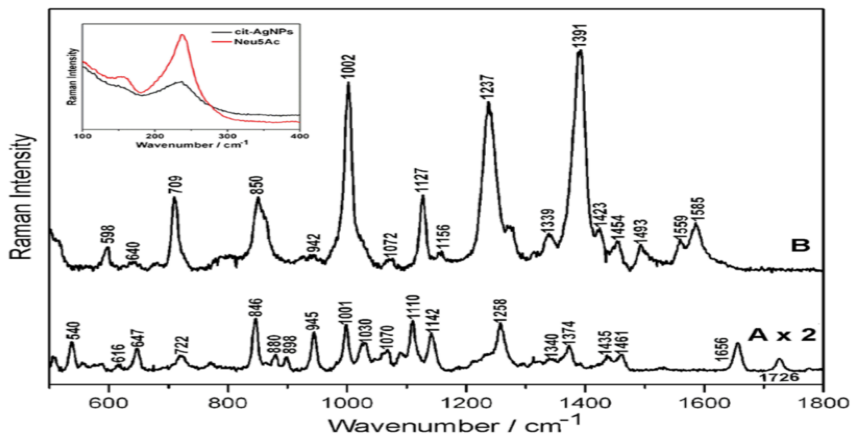


Figura 3.1: Se muestra el espectro Raman del ácido siálico sólido (A) y el espectro SERS del mismo en una placa de nanopartículas de plata (B). Yacaman M. et al. (2014), Surface-Enhanced Raman scattering on N-acetylneuraminic acid on silver nanoparticle surface.

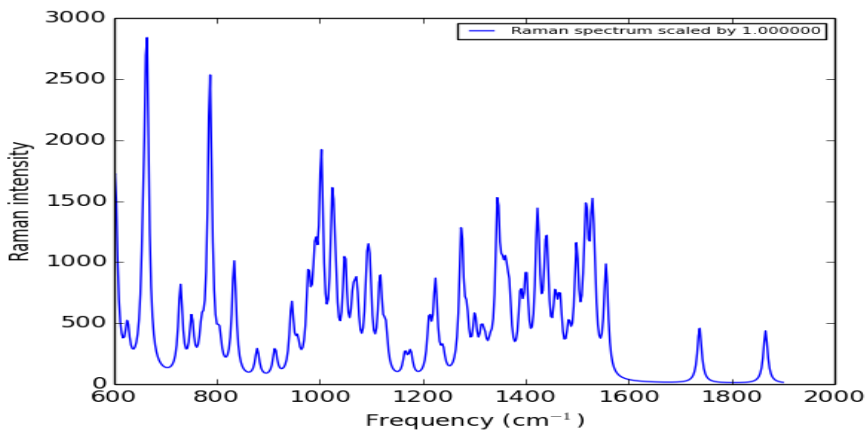


Figura 3.2: Espectro Raman del ácido siálico calculado en la base 6-21G* con el funcional B3LYP.

1200-1500 cm^{-1} que son las vibraciones debidas a la deformación causada por funcionalidades HCH y CH_2OH .

En nuestro esquema de cálculo encontramos que el espectro Raman de el ácido sialico se ve como en la figura (3.2). Comparando con el espectro experimental vemos que tenemos una buena aproximación y en base a ella podremos ver si existe realce en su señal al acoplarlo con las placas de grafeno.

Debemos notar también, que el calculo se realizó para una sola molécula de ácido siálico, por lo cual es razonable que nuestro espectro Raman sea diferente hasta cierto punto al encontrado experimentalmente. También que, si nosotros usáramos una mejor base como la 6-31G(**) podríamos afinar nuestros resultados, pero debido al tiempo computacional que requería el calculo no se pudo implementar en este trabajo.

3.1. Adsorción del ácido siálico.

Lo primero que se analizó fue si el ácido sialico en efecto se enlaza con las placas de grafeno, y sus distintas configuraciones dopadas con nitrógeno, primero propusimos en la configuración inicial de nuestro esquema de calculo que el oxigeno del grupo carboxilo ($COOH$) del ácido sialico se enlaza con el nitrógeno que pertenece a la placa dopada, y posteriormente se optimizo, con lo que para las tres estructuras se obtuvieron los siguientes resultados.

Notamos primero que en la configuración sustitucional, el ácido sialico no se enlaza (fig. 3.3) con la placa de grafeno, observamos que el sialico se encuentra a una distancia de 0,27 nm del nitrógeno.

Para las placas en configuración piridinica (fig. 3.4 (a)) y de vacancia (fig. 3.4 (b)) se ve claramente que ambas moléculas se enlazan satisfactoriamente, donde el enlace entre C – N mide una longitud de 0,143 nm y 0,144 nm respectivamente.

Es importante señalar que en todos los casos el ácido siálico se encuentra desprotonado, ya que de lo contrario este no se enlazaba en ninguna configuración de grafeno.

Dicho esto ahora podemos pasar al análisis de nuestro interés, queremos ver si en efecto el hecho de ligar el sialico al grafeno propicia un realce en la señal Raman.

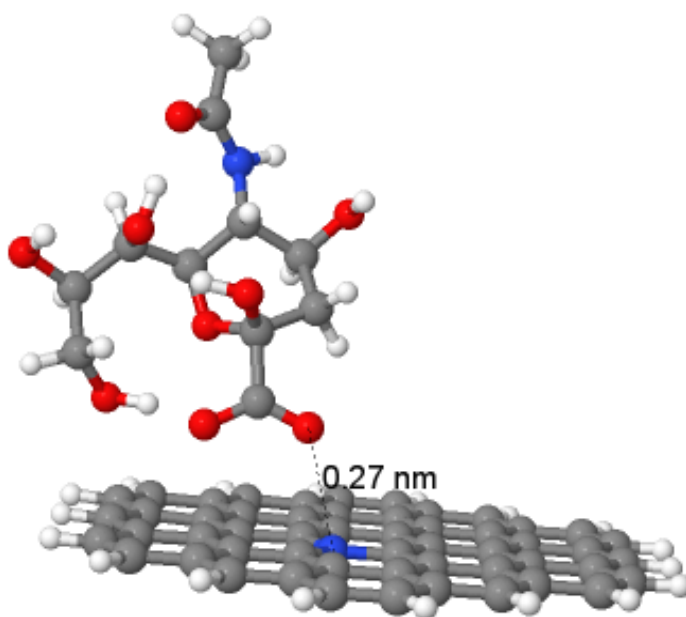
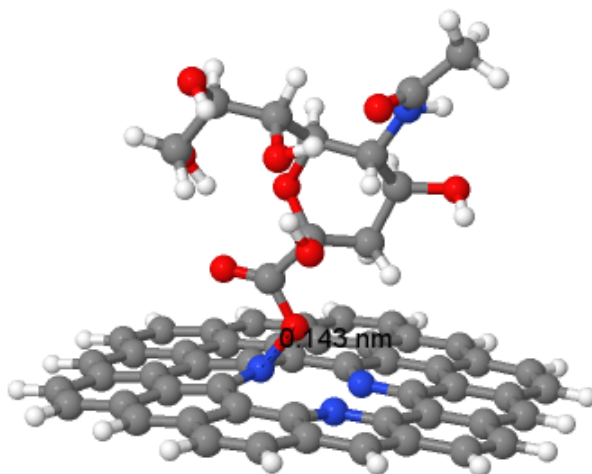
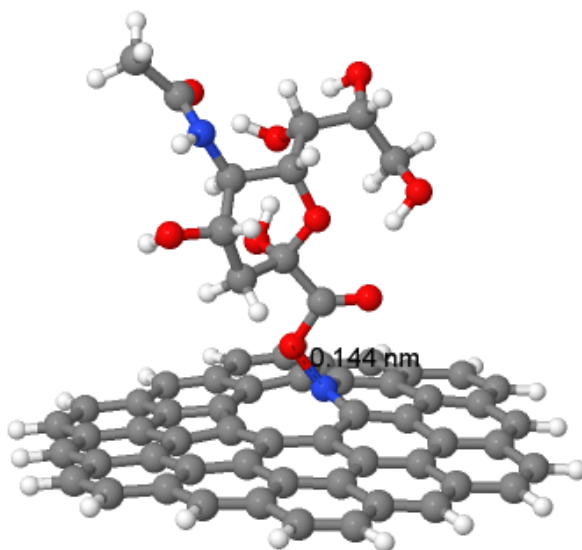


Figura 3.3: Ácido siálico anclado a una placa de grafeno dopada con nitrógeno en configuración sustitucional.

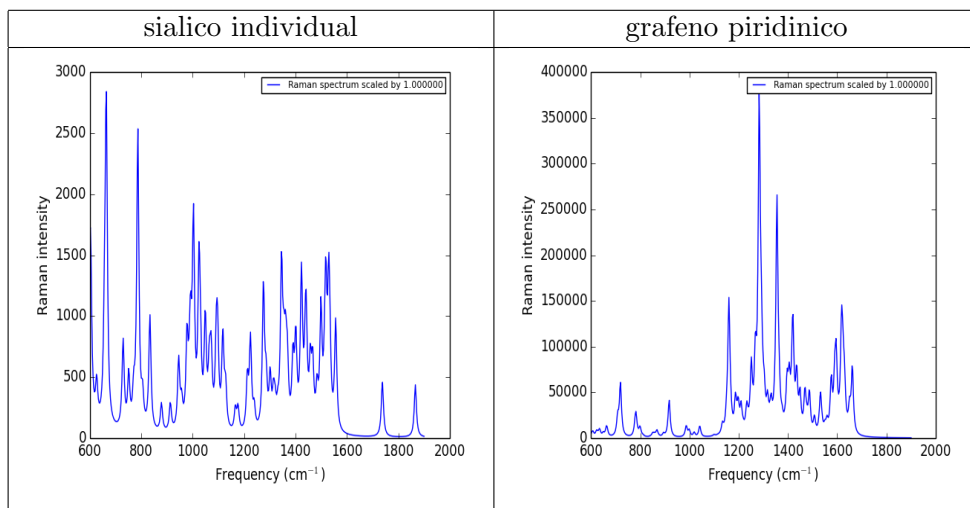


(a)



(b)

Figura 3.4: Se muestran las dos placas de grafeno donde sí se adsorbió el ácido siálico, (a) siálico + piridínico, (b) siálico + vacancia



Cuadro 3.1: Comparación entre el Raman individual del ácido siálico con la placa de grafeno piridinico individual.

3.2. Análisis de la señal Raman en las distintas configuraciones de grafeno dopado.

Para el análisis de los espectros Raman se hizo uso de la interfaz gráfica de Gaussian 09, Gaussview 5.0, la cual permite al usuario en general, correr los cálculos en una interfaz sin necesidad de usar líneas de instrucción, ayuda también al análisis de los archivos de salida, podemos graficar, animar las vibraciones del sistema, visualizar el espectro, entre otras.

Todos los espectros Raman se calcularon para un láser de 532 nm en el intervalo de frecuencias que corresponde a la huella digital del ácido siálico $600\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$.

Para la configuración del ácido siálico con el dopaje sustitucional y el dopaje con vacancia que son donde sí se formó el enlace. Primero se presenta una comparación entre los espectros individuales de las moléculas cuadro (3.1).

Teniendo lo anterior en cuenta ahora vemos la gráfica del espectro Raman del sistema compuesto por el ácido siálico + grafeno piridinico fig.

3.2. ANÁLISIS DE LA SEÑAL RAMAN EN LAS DISTINTAS CONFIGURACIONES DE

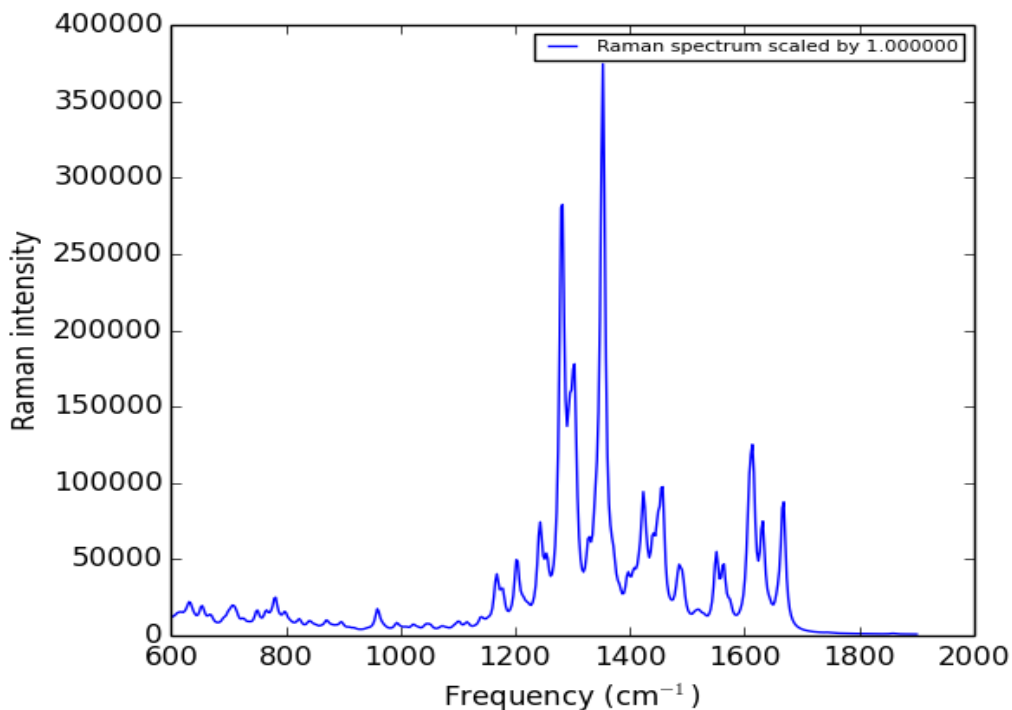


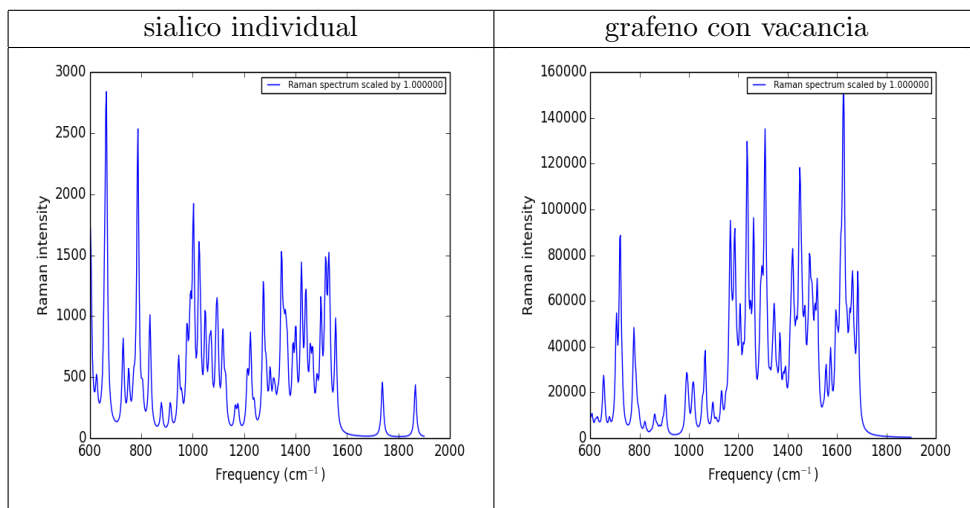
Figura 3.5: Espectro del sistema compuesto por ácido siálico y grafeno piridínico.

(3.5).

Si observamos la fig. (3.5) nos damos cuenta que se presenta un mezclado entre los modos vibracionales de ambas moléculas, por lo que sólo con la gráfica no podemos concluir al cien por ciento si existe un realce en la señal del siálico.

Ahora para el caso del ácido sialico con la placa de grafeno con vacancia, primero vemos la comparación entre los espectros individuales en el cuadro (3.2), observamos que como en el caso anterior la placa de grafeno con vacancia tiene una cantidad considerable de modos de vibración propios en el rango de la huella digital del ácido siálico.

Entonces para el espectro del sistema compuesto tenemos lo siguiente



Cuadro 3.2: Comparación entre el Raman individual del ácido siálico con la placa de grafeno con vacancia individual.

fig. (3.6).

Se observa que existe un mezclado en los modos vibracionales de ambas moléculas en la fig. (3.6), por lo que no podemos identificar si en efecto existe un realce en la señal.

Dada la problemática anterior Gaussview 5.0 resultó de especial utilidad ya que con él se pudo barrer el espectro completo obtenido, y así caracterizar eficazmente y de modo individual las frecuencias y su respectiva intensidad donde se encontraban los modos vibracionales exclusivos del ácido siálico en el sistema.

Pudimos entonces identificar aquellas frecuencias e intensidades en el sistema compuesto donde estas eran exclusivas del ácido siálico, dicho de otro modo, donde no hubieran modos compartidos de vibración entre el siálico y la placa o solo fueran frecuencias debidas a la placa, al tener identificados estos datos, comparamos con las del ácido siálico individual en el mismo rango, para así poder calcular si existe de verdad un realce en la señal o no.

Lo anterior se pudo lograr debido a que por cada frecuencia, nosotros

3.2. ANÁLISIS DE LA SEÑAL RAMAN EN LAS DISTINTAS CONFIGURACIONES DE

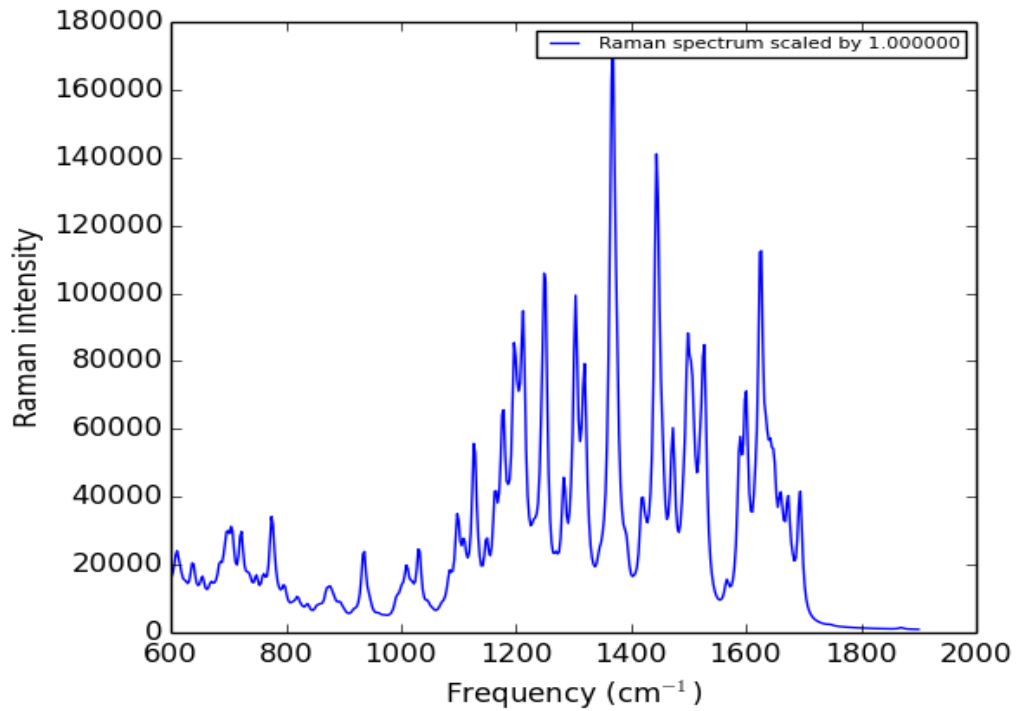


Figura 3.6: Espectro del sistema compuesto por ácido siálico y grafeno con vacancia.

Estructura	Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad de la señal
ácido sialico	1239	330.86
siálico + grafeno piridínico	1250	52294.21
realce		158.05
ácido siálico	1345	1527.94
siálico + grafeno piridínico	1350	312476.87
realce		204.508
ácido siálico	1422	1184.022
siálico + grafeno piridínico	1422.87	79021.72
realce		66.74

Cuadro 3.3: Comparación entre tres frecuencias características para el sistema siálico + grafeno piridínico y su respectivo realce.

podíamos ver su respectiva animación, esto en ambos sistemas y así pudimos hacer una comparación muy fiable, asegurándonos que en efecto la frecuencia del sistema compuesto fuera igual a la frecuencia del sistema del siálico individual. Las animaciones para las frecuencias se anexaron en el material suplementario de esta tesis.

En ambos casos se tomo un muestreo de tres frecuencias individuales características del sialico en el sistema compuesto, las cuales, tenían un realce grande en su señal y por lo tanto mas notorio en general, de todas las que se encontraron, tenemos que tomar en cuenta que se podría hacer para las demás, pero se opto en reducir esto solo a señales con gran intensidad.

El factor de realce en la señal Raman se calculo mediante el cociente de la intensidad del sistema compuesto (I_c) entre la intensidad de la molécula individual(I_i) en la frecuencia correspondiente tal que:

$$F_{\text{realce}} = \frac{I_c}{I_i}. \quad (3.1)$$

Como podemos ver en ambos casos y para cada frecuencia característica (tablas 3.3 y 3.4) se da en efecto un realce en su señal, y uno muy conside-

3.2. ANÁLISIS DE LA SEÑAL RAMAN EN LAS DISTINTAS CONFIGURACIONES DE

Estructura	Frecuencia (cm^{-1})	Intensidad de la señal
ácido siálico	1239	330.86
siálico + grafeno vacancia	1271	23977.94
realce		72.47
ácido siálico	1354	1072.05
siálico + grafeno vacancia	1366	170614.01
realce		124.900
ácido siálico	1441	1187.47
siálico + grafeno vacancia	1451	87234.75
realce		73.46

Cuadro 3.4: Comparación entre tres frecuencias características para el sistema siálico + grafeno vacancia y su respectivo realce.

rable, que tal vez gráficamente no es del todo apreciable, pero, si se hace el estudio individual de las frecuencias es posible demostrar que existe.

En esta sección se encontró que se da el efecto GERS en la molécula de ácido siálico, pero tenemos el detalle que en el intervalo de frecuencias donde esta su huella digital, el grafeno también tiene frecuencias características, con lo que al enlazarse ambas moléculas el espectro de ambas se mezcla haciendo difícil ver si existe el realce.

Por lo anterior se decidió analizar también las otras nanoestructuras comunes de carbono, fullereno y nanotubos. De los cuales se hablará en los siguientes capítulos.

Capítulo 4

Características del ácido siálico adsorbido sobre fullereno.

En este capítulo se presentan los resultados que obtuvimos cuando se ligo el ácido siálico a una molécula de C_{60} . Esto se realizo, debido a que contrario al grafeno, el fullereno tiene un espectro Raman mas limpio en la zona de la huella digital del ácido sialico como lo muestra Kappes M. et al (1991), en Infrared and Raman spectra of C_{60} solid films at room temperature fig. (4.1). Recuperado de Journal of Applied Physics. Por lo que al ligar el ácido siálico podríamos ver si el fullereno presenta un efecto similar a GERS y sirva como un mejor substrato para la detección del ácido siálico.

Para fullereno se decidió usar dos estructuras básicas, cuando es prístino sin ninguna imperfección, y también cuando esta dopado con nitrógeno, el cual recibe el nombre de azafullereno ($C_{58}N_2$), el cual de las estructuras dopadas con heteroatomos es la mas común, la motivación para usar la estructura del azafullereno fue para ver si, como en el caso del grafeno, el nitrógeno ayuda de algún modo a tener un mayor factor de realce en la señal Raman.

Como lo dicen Gao Feng, Ling Zhao Guang , y Spavey James (2012)[5], los azafulerenos en donde uno o mas átomos de carbono se substituyeron

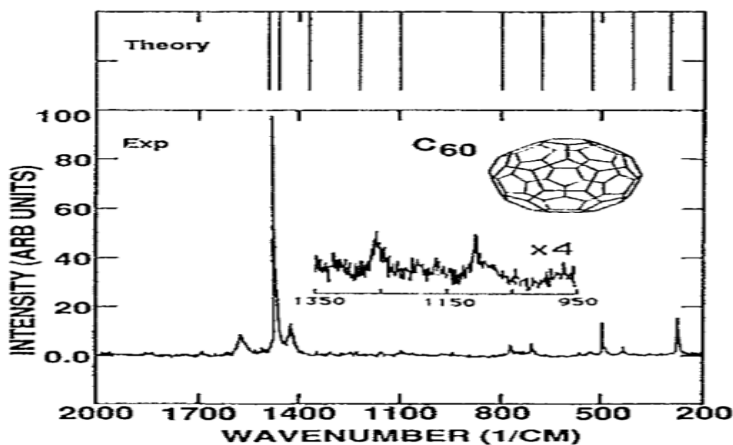


Figura 4.1: Se muestra el espectro Raman de películas purificadas de C_{60} sin polarizar sobre un substrato de silicio. Kappes M. et al (1991), en Infrared and Raman spectra of C_{60} solid films at room temperature.

con nitrógeno muestran propiedades sintonizables físicas y químicas, con sintonizable nos referimos a que tiene una respuesta variable a ondas electromagnéticas incidentes, esto implica que se puede controlar como la onda electromagnética interactúa con el material.

Con el dopaje de nitrógeno en la estructura del fullereno se da una transferencia de carga entre los átomos de carbono y nitrógeno, lo cual resulta en una distribución de carga desbalanceada en el azafullereno. Esto hace que el sitio C – N en el azafullereno sea preferencial para ataques electrofílicos y nucleofílicos.

4.1. Adsorción de ácido siálico con fullereno.

Como en el capítulo anterior lo primero que queremos ver es si el ácido siálico se enlaza o no con el fullereno, nuevamente para la configuración inicial de nuestro esquema de cálculo se propuso que el oxígeno del grupo carboxilo (COOH) del siálico se enlaza con, un nitrógeno en el azafullereno y cualquier carbono del fullereno en su forma prístina.

En el caso del azafullereno ($C_{58}N_2$), en donde están ubicados los nitroge-

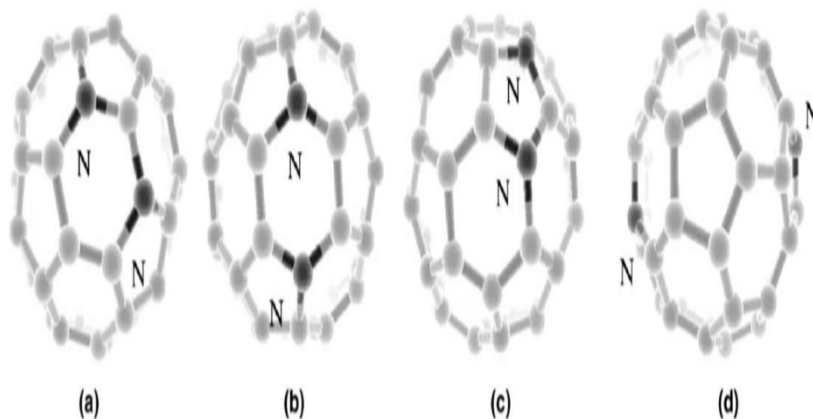


Figura 4.2: Diferentes isomeros de $C_{58}N_2$, Donde (b) es la que posee menor energía. Csillag Stefan et al. (2014), en Characterization of aza-fullerene ($C_{58}N_2$) isomers by X-ray spectroscopy.

nos en la estructura del fullereno es importante, de acuerdo a Csillag Stefan et al. (2014), en Characterization of aza-fullerene ($C_{58}N_2$) isomers by X-ray spectroscopy, recuperado de Chemical Physics Letters [13], la estructura mas estable de azafullereno es donde los nitrogenos están en lados opuestos del anillo hexagonal la cual posee una energía de $-2319,42$ kcal/mol esto se muestra en la fig. (4.2). Dado lo anterior es que nos enfocaremos con la estructura de menor energía y no las otras.

Para el caso del fullereno prístino y el azafullereno tomamos en cuenta lo que sucedió con las placas de grafeno y se decidió que se anclaría con el ácido siálico desprotonado en ambos casos.

Para el caso de grafeno prístino podemos ver en la fig. (4.3) que en efecto existe un enlace entre ambas moléculas, el cual tiene una longitud de $0,147$ nm.

En el azafullereno se dió un caso llamativo, como se mencionó anteriormente se ancló el oxígeno del ácido siálico con uno de los nitrogenos del azafullereno como se muestra en la fig. (4.4 (a)).

Pero al obtener la figura optimizada se obtuvo que el ácido sialico en efecto se ancla a el fullereno, pero no lo hace en el nitrógeno, la molécula

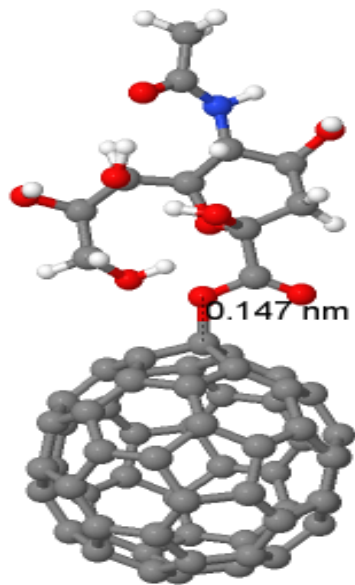
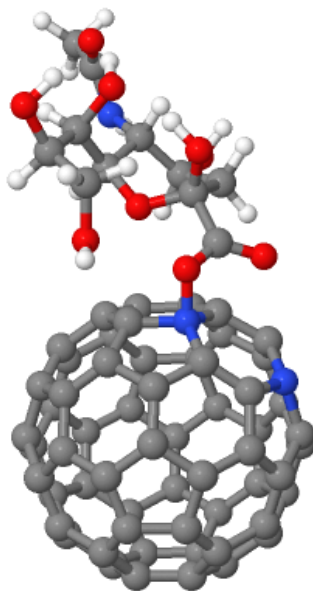
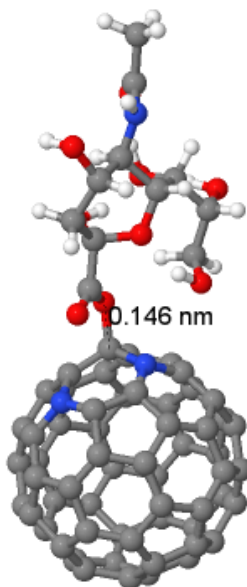


Figura 4.3: Ácido siálico anclado a una molécula de grafeno prístino.

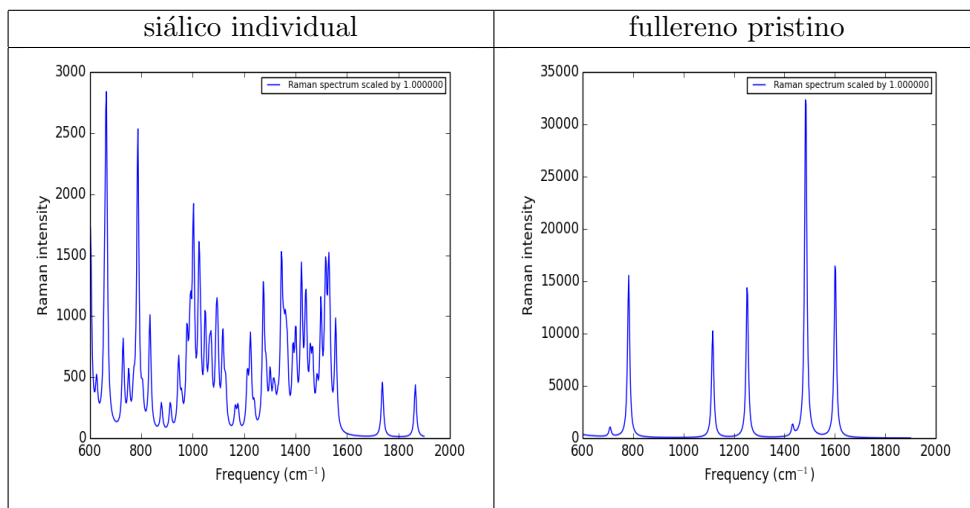


(a)



(b)

Figura 4.4: Se presentan la configuración inicial del azafullereno (a) y la estructura final optimizada (b) del mismo.



Cuadro 4.1: Comparación entre el Raman individual del ácido siálico con la molécula de fullereno prístino.

se desplaza y termina anclada finalmente a un carbono como se ve en la fig.(4.4(b)), el tamaño del enlace resultante C – O fue de 0,146 nm.

El fullereno en efecto se enlaza con el ácido siálico, lo cual lo hace un posible sustrato para encontrar la señal Raman del sistema.

4.2. Análisis de la señal Raman en fullereno y azafullereno.

Nuevamente para el análisis del espectro Raman se usó la interfaz gráfica Gaussview 5.0, los espectros Raman se calcularon para un láser de 532 nm en el intervalo de los 600 -1900 cm^{-1} , que es donde se encuentra la huella digital de la molécula de ácido siálico.

Primero presentamos en el cuadro (4.1) la comparación entre el espectro Raman del ácido siálico y fullereno respectivamente. Para el sistema compuesto tenemos el siguiente espectro fig. (4.5).

Si comparamos con la señal Raman del grafeno prístino con el del siste-

4.2. ANÁLISIS DE LA SEÑAL RAMAN EN FULLERENO Y AZAFULLERENO.45

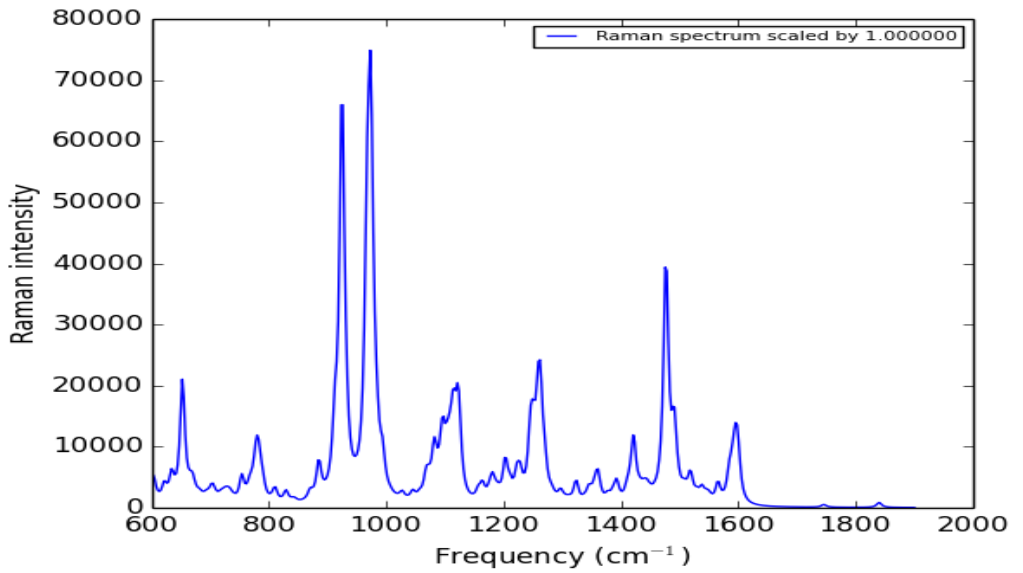


Figura 4.5: Raman del sistema compuesto por ácido siálico y fullereno prístino.

Estructura	Frecuencia (cm^{-1})	Intensidad de la señal
ácido siálico	945	599.51
siálico + fullereno prístino	925	65,930.09
realce		109.97
ácido siálico	992	1171.42
siálico + fullereno prístino	974	74,863.45
realce		63.90

Cuadro 4.2: Comparación entre los dos picos mas característicos del sistema siálico + fullereno prístino y su respectivo realce.

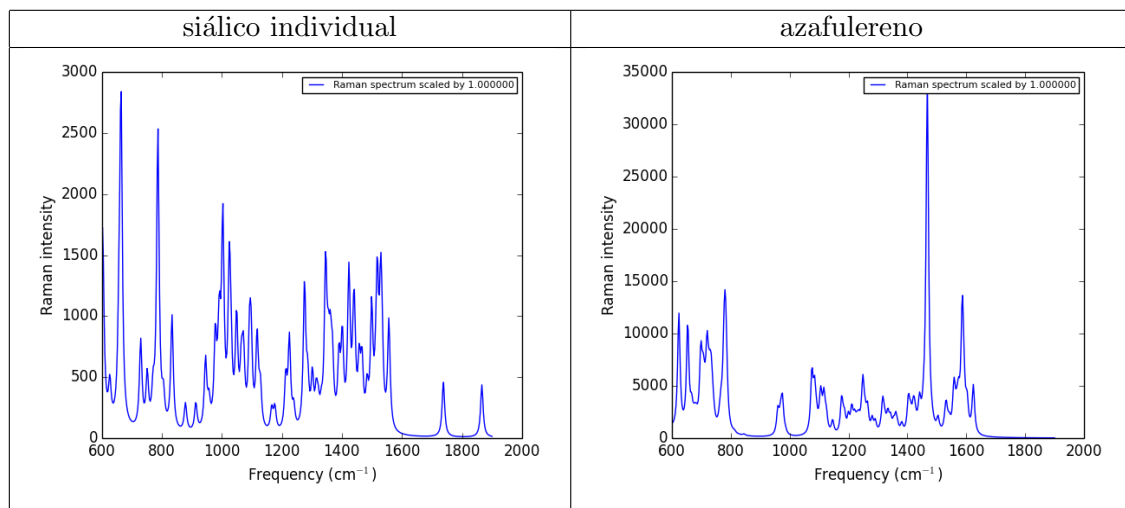
ma ligado, observamos que algunos picos en el rango de los $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ se realzan, en el rango de los $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ aparecen dos nuevos picos muy pronunciados y los picos en el rango de $1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ también presentan un pequeño realce en su señal.

Con esto podemos decir que el hecho de acoplar las dos moléculas produce un espectro totalmente nuevo, el cual podría ser fácilmente identificado experimentalmente, pero de igual modo que en el caso de grafeno, haciendo uso de Gaussview 5.0 nosotros tenemos la posibilidad de ver si las nuevas frecuencias obtenidas son debidas solo al ácido siálico o vibraciones causadas por ambas moléculas (modos vibracionales compartidos).

Al analizar las animaciones de las vibraciones correspondientes a los dos picos nuevos en el rango de $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, los cuales son los mas característicos del sistema, se ve que ambas son causadas por el acoplamiento de ambas moléculas (en ambas se aprecia el "stretching" del enlace entre ellas), también identificamos a que vibración específica del ácido siálico individual pertenecen esas vibraciones como se hizo con las placas de grafeno, como dato peculiar las vibraciones correspondientes al siálico de movieron aproximadamente 20 cm^{-1} a la izquierda en el sistema compuesto. Estos datos los apreciamos en la cuadro (4.2).

En todos los casos se compara con el espectro del fullereno individual ya que la intensidad de su espectro Raman es mucho mayor por lo que es mas dominante a la intensidad del siálico .

4.2. ANÁLISIS DE LA SEÑAL RAMAN EN FULLERENO Y AZAFULLERENO.47



Cuadro 4.3: Comparación entre el Raman individual del ácido siálico con la molécula de azafullereno.

Donde el realce se calculo de acuerdo a la ecuación (3.1).

Para el caso del azafullereno tenemos entonces lo siguiente, vemos primero la comparación entre las moléculas individuales en el cuadro (4.3).

En este caso el espectro del azafullereno es mas complicado que el del fullereno prístino, pero tiene zonas muy características por lo que no fue difícil su análisis, al enlazarlos tenemos el espectro que se ve en la fig.(4.6).

Vemos nuevamente en el Raman del sistema compuesto que en el rango de los $600 - 800\text{cm}^{-1}$ se presenta un realce considerable en la señal, y de nueva cuenta en el rango de $800 - 1000\text{cm}^{-1}$ aparecen dos picos muy pronunciados que serán los que se analizaran a fondo como en el caso anterior. Al hacer el análisis de las animaciones para las frecuencias características seleccionadas, encontramos que estas son causadas por el acoplamiento de ambas moléculas (se aprecia el "stretching" del enlace entre ellas nuevamente) en el sistema compuesto.

Existe el detalle que en este caso el mezclado de los modos vibracionales fue mas difícil de analizar, ya que en el sistema mezclado se alteraron las posiciones de diversos átomos, por lo que identificar la vibración idéntica

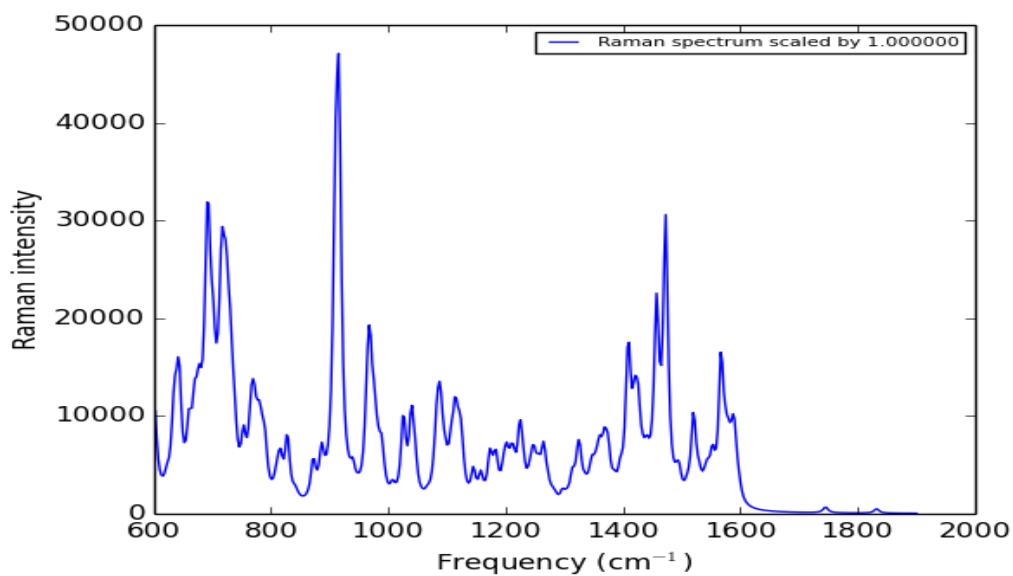


Figura 4.6: Raman del sistema compuesto por ácido siálico y azafullereno.

4.2. ANÁLISIS DE LA SEÑAL RAMAN EN FULLERENO Y AZAFULLERENO.49

Estructura	Frecuencia (cm^{-1})	Intensidad de la señal
ácido siálico	945	599.51
siálico + azafullereno	914	44,804.94
realce		74.73
ácido siálico	978	702.67
siálico + azafullereno	969	19,296.77
realce		27.46

Cuadro 4.4: Comparación entre los dos picos mas característicos del sistema siálico + azafullereno y su realce teórico.

del ácido sialico individual en el sistema compuesto fue muy complicado y no se puede garantizar que en efecto correspondan la una con la otra, de igual modo se presenta en el cuadro (4.4) la comparación de las vibraciones en ambos sistemas y sus realces teóricos, haciendo énfasis en que la frecuencia del sialico individual podría no corresponder a la del sistema compuesto pero se compara con la que mas se le parece, en el material complementario se añaden las animaciones en ese intervalo de frecuencias que podrían corresponder una con la otra.

De cualquier forma en este caso particular del azafulereno con ácido siálico, encontramos un espectro Raman que se podría identificar experimentalmente y que tiene modos vibracionales característicos debidos al acoplamiento de ambas moléculas, por lo que el azafullereno actuando como substrato para la espectroscopia Raman suena muy prometedor.

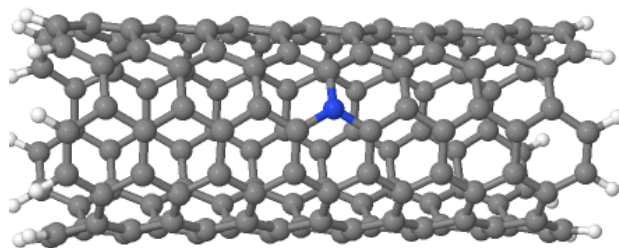
Capítulo 5

Estudio de nanotubos de carbono con ácido siálico adsorbido

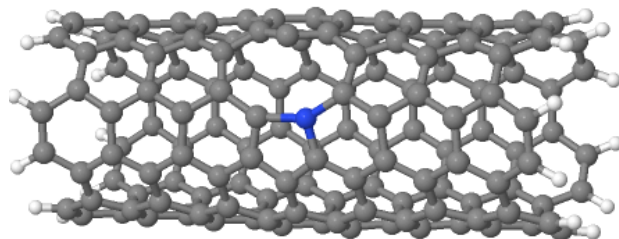
En este capítulo se discute lo que sucede cuando se usan nanotubos de carbono dopados con nitrógeno como substrato para adsorber al ácido siálico, para su estudio con espectroscopia Raman, se eligen así debido a lo observado en los casos del grafeno y fullereno, donde el dopaje apoyaba al realce de la señal, por lo que aquí usaremos dos configuraciones para los nanotubos, la primera es un dopaje sustitucional, se sustituye un carbono del tubo con un nitrógeno y la segunda será similar, se sustituye un nitrógeno por un carbono, con la característica extra que tendrá un defecto en la superficie el nanotubo. Las estructuras se presentan en el cuadro (5.1).

5.1. Adsorción de ácido siálico a nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Como en los casos anteriores del fullereno y el grafeno, aquí queremos ver si el sistema siálico + nanotubo está enlazado, de nueva cuenta para la configuración inicial de nuestro esquema de calculo proponemos que el oxígeno del grupo carboxilo (COOH) del ácido siálico se enlaza con el nitrógeno de los nanotubos.



(a)



(b)

Figura 5.1: Los dos tipos de nanotubos dopados con nitrógeno, nanotubo sustitucional(a), nanotubo vacancia(b)

5.1. ADSORCION DE ÁCIDO SIÁLICO A NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS C

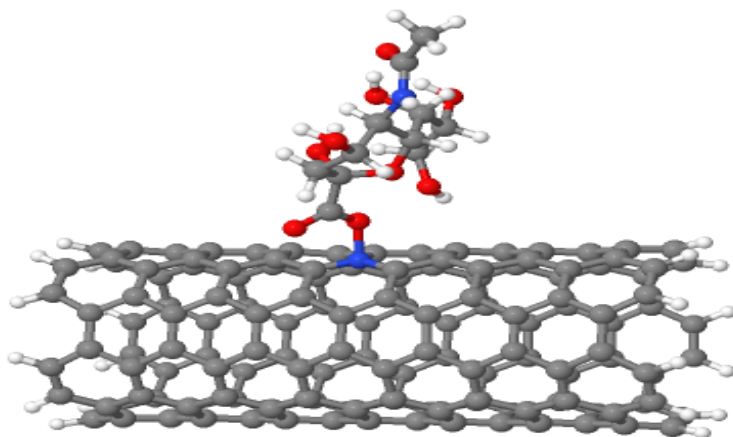


Figura 5.2: Configuración inicial de ácido siálico anclado a un nanotubo dopado sustitucionalmente.

Tomando en cuenta lo sucedido en los casos anteriores el ácido siálico también se acoplo en su forma desprotonada a las dos nanoestructuras.

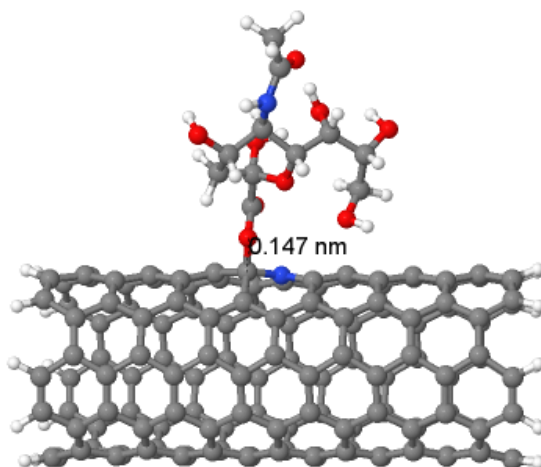
Para el caso del sistema siálico + nanotubo sustitucional observamos que los dos se acoplan perfectamente como se muestra en la figura (5.3 (a)).

Pero se da un caso similar al del azafullereno, en el que inicialmente se ancla al nitrógeno fig. (5.2), pero después de optimizar el siálico termina anclado a un carbono en su lugar fig. (5.3 (a)).

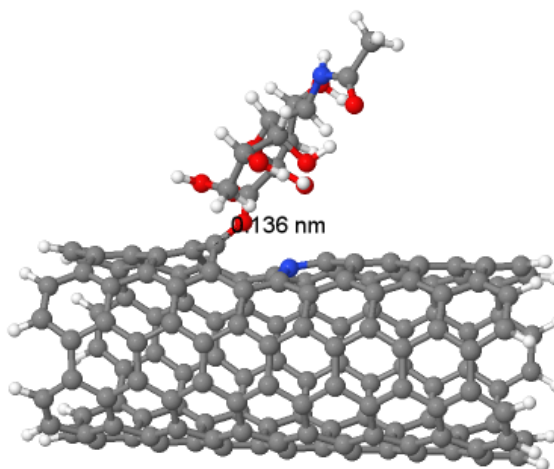
Para el caso de el acoplamiento entre el sialico y el nanotubo con vacancia se obtuvo que también se acoplan perfectamente, y nuevamente termina acoplado a un carbono en lugar del nitrógeno el ácido sialico fig. (5.2 (b)).

Para el caso de el siálico + nanotubo sustitucional se encontró que el enlace entre ellos mide 0,147 nm y el caso del siálico + nanotubo con vacancia el enlace midió 0,136 nm.

Con esto ahora podemos proceder al análisis del espectro Raman de las estructuras acopladas.



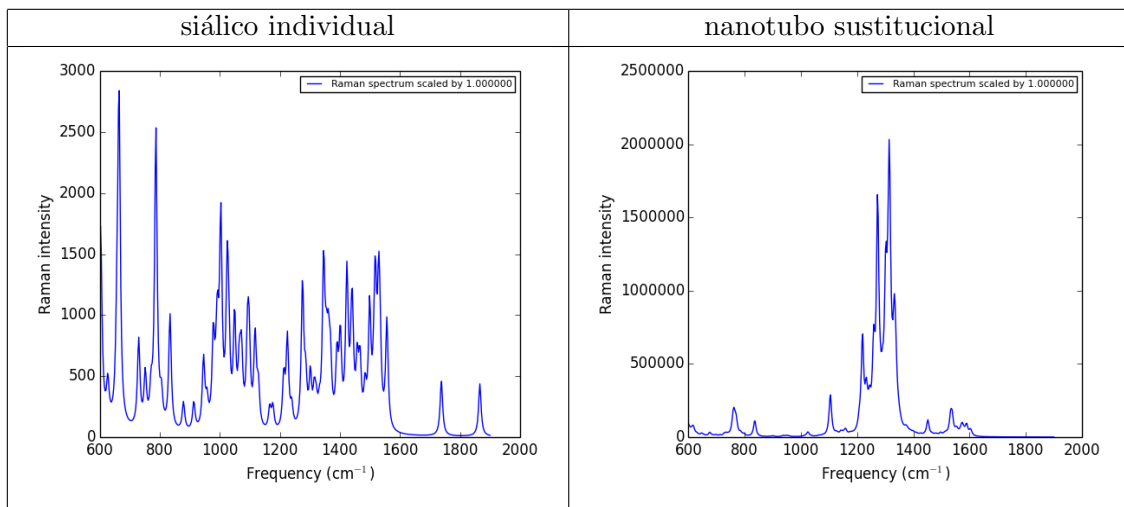
(a)



(b)

Figura 5.3: (a) Configuración optimizada de ácido siálico anclado a un nanotubo, (b) Configuración final de ácido siálico anclado a un nanotubo con vacancia.

5.2. ANÁLISIS DE LA SEÑAL RAMAN EN NANOTUBOS DOPADOS CON NITRÓGENO



Cuadro 5.1: Comparación entre el Raman individual del ácido siálico con un nanotubo con dopaje sustitucional.

5.2. Análisis de la señal Raman en nanotubos dopados con nitrógeno (sustitucional y vacancia)

Nuevamente para el análisis del espectro Raman se usó la interfaz gráfica Gaussview 5.0, los espectros Raman se calcularon para un láser de 532 nm en el intervalo de los 600 - 1900 cm⁻¹, que es donde se encuentra la huella digital de la molécula de ácido siálico.

Primero presentamos en el cuadro (5.1) la comparación entre el espectro Raman del ácido siálico y nanotubo sustitucional respectivamente. Para el sistema compuesto tenemos el siguiente espectro fig. (5.4).

Podemos apreciar que las intensidades del espectro del nanotubo sustitucional son muy grandes comparadas a las del ácido siálico, por lo cual serán las dominantes y esto lo usaremos como punto de comparación con el sistema compuesto por ambas estructuras.

En este primer sistema, lo más notorio es que los picos de la zona de

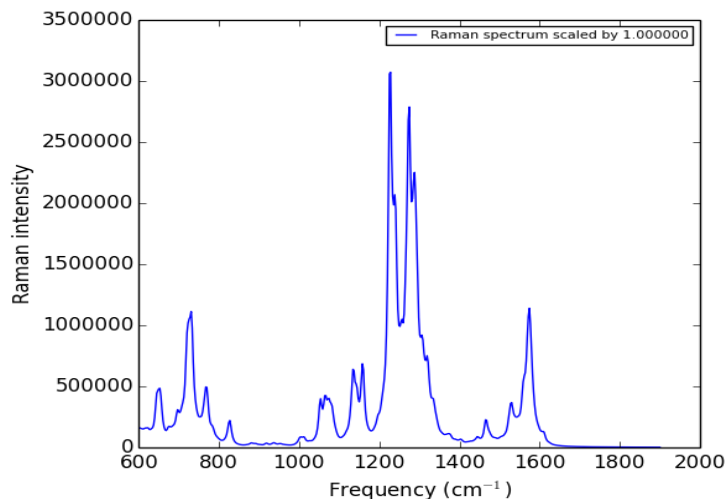


Figura 5.4: Raman del sistema compuesto por ácido siálico + nanotubo sustitucional.

1200 - 1400 cm^{-1} sufren un realce en su intensidad y también se dividen mas claramente que cuando esta el nanotubo solo. En la zona de los 600 - 800 cm^{-1} aparecen nuevos picos de muy alta intensidad, en la zona de 1400 - 1600 cm^{-1} de tener varios picos en el sistema individual, ahora tenemos un solo pico muy pronunciado en el sistema compuesto.

Cuando se hace el análisis de las frecuencias viendo su respectiva animación encontramos que muy pocos picos son solo debidos a la acción del ácido sialico, la mayoría son modos colaborativos y es difícil identificar si hay una frecuencia igual en el ácido sialico individual, aunado a esto la mayoría de estas frecuencias se encuentran envueltas por los picos mas grandes del espectro dificultando aun mas su caracterización.

La única vibración individual que se puede apreciar en el espectro completo es la que esta en 1530,46 cm^{-1} , pero debido a que los átomos del sialico sufren cambios a acoplarse al nanotubo, resulto prácticamente imposible identificar la frecuencia equivalente para la molécula de ácido siálico individual.

Debido a lo anterior, se obtuvo un promedio de las intensidades del

5.2. ANÁLISIS DE LA SEÑAL RAMAN EN NANOTUBOS DOPADOS CON NITRÓGENO

Frecuencia (cm^{-1})	Intensidad	realce promedio
1175	158414.51	500.25
1244	1482128.33	3184.83
1411	49071.45	65.92
1530	368273.96	598.82

Cuadro 5.2: Frecuencias individuales debidas al ácido sialico en el sistema sialico +nanotubo sustitucional, con sus respectivas intensidades y el realce promedio.

ácido siálico individual en los rangos de frecuencia donde se encontraron las vibraciones individuales en el sistema compuesto, y en base a estos se obtuvo el realce promedio en esta banda de frecuencias como se muestra en el cuadro (5.2).

El espectro obtenido sigue siendo muy característico y se podría usar como base al momento de realizar un experimento, dado que existe un realce en la señal del espectro Raman resultante lo cual se puede apreciar a simple vista.

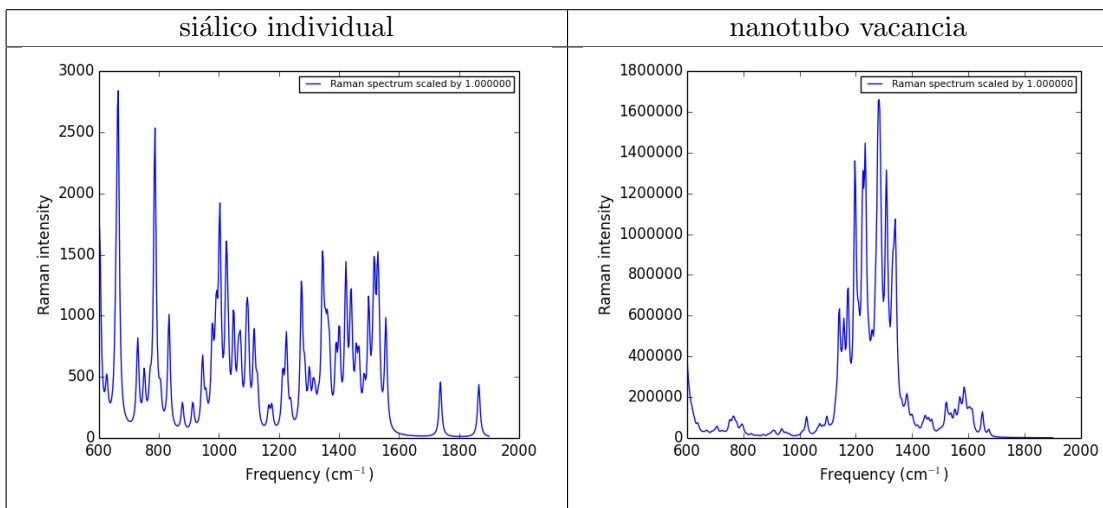
Ahora para el sistema compuesto por el sialico + el tubo de vacancia, primero vemos el espectro tanto del sialico como del nanotubo en el cuadro(5.3).

Nuevamente podemos ver que las intensidades en el espectro del nanotubo son muy grandes por lo cual estas seguirán siendo la parte dominante del espectro y a la que le prestaremos atención a la hora de compararlo con el sistema adsorbido.

Para el sistema adsorbido tenemos que se ve como se muestra en la fig.(5.5).

Notamos que el espectro resultante se ve mas limpio, aparte que existe un realce en su señal ya que en el espectro de el nanotubo individual el pico máximo llega a una intensidad de aproximadamente 1, 600, 000 y en el sistema acoplado la intensidad máxima llega a poco menos de 3, 500, 000.

También se aprecia la formación de cuatro picos grandes y bien definidos en el intervalo de frecuencias de $1000-1600 \text{ cm}^{-1}$. Debido a que son los mas característicos del sistema acoplado fueron en los que se analizaron las animaciones de sus frecuencias, aquí encontramos que de los cuatro picos,



Cuadro 5.3: Comparación entre el Raman individual del ácido siálico con un nanotubo con vacancia.

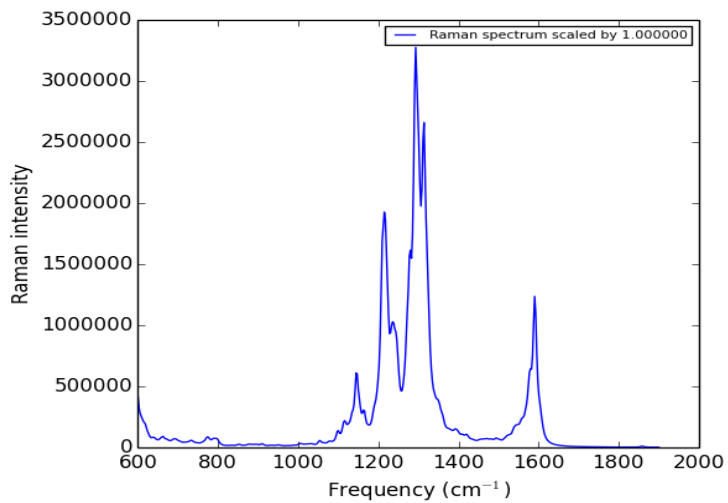


Figura 5.5: Raman del sistema compuesto por siálico+nanotubovacancia.

5.2. ANÁLISIS DE LA SEÑAL RAMAN EN NANOTUBOS DOPADOS CON NITRÓGENO

Frecuencia (cm^{-1})	Característica de la señal
1141	modos de vibración compartidos entre el siálico y el tubo
1212	vibraciones debidas solo al nanotubo
1295	vibración debida solo al ácido siálico
1595	vibración debida solo al nanotubo

Cuadro 5.4: Comparación entre los dos picos mas característicos del sistema siálico + fullereno prístino y su respectivo realce.

dos de ellos solo tienen contribución de el nanotubo, uno posee vibraciones compartidas y el otro son vibraciones debidas solo al ácido siálico como se pone en el cuadro(5.4).

La única vibración individual del ácido siálico en el sistema acoplado, también resultó prácticamente imposible identificar su parte análoga en el sistema del ácido siálico individual, por lo que no podemos dar una cifra segura del realce en la señal.

Se considera que esta prueba es exitosa ya que se demuestra que en la señal del sistema compuesto existe un realce considerable en la señal del ácido siálico, que aunque no podemos dar el número exacto ya que no podemos identificar la frecuencia análoga exacta en la molécula individual, podemos ver que es muy grande, ya que la intensidad de la señal del siálico individual en el sistema compuesto es de 3,275,201, la cual si la comparamos con el promedio de intensidades el cual es de 470,3 en el intervalo de 1200-1300 cm^{-1} en la molécula individual, vemos que existe factor de realce de 6974,06 veces en promedio.

Aun con lo anterior nuevamente tenemos un espectro nuevo el cual es muy característico del sistema acoplado, el cual solo se puede obtener cuando acoplamos ácido siálico con nanotubo de vacancia, esto al final puede servir de guía si se quisiera hacer la espectroscopia experimentalmente.

Capítulo 6

Conclusiones

Como se vió a lo largo de esta tesis, se presentó el análisis para tres nanoestructuras de carbono ancladas a una molécula muy relevante biológicamente que es el ácido siálico.

Para el caso de grafeno se encontró que en efecto existe un realce en la señal del ácido siálico, pero este es difícil de apreciar, debido a que el grafeno dopado tiene varias frecuencias características justo en el intervalo de frecuencias de la huella digital del ácido siálico, por lo cual para identificar si en efecto existe un realce en la señal, tuvimos que barrer todas las frecuencias e intensidades buscando las que se debieran solo al ácido siálico en el sistema acoplado, para esto nos valimos de la interfaz gráfica de Gaussian 09 y así ver la animación correspondiente a cada frecuencia, se hizo lo mismo con las frecuencias e intensidades de la molécula de siálico individual, después de esto se compararon ambas, y se encontraron las frecuencias análogas de un sistema y el otro, con lo cual se pudo calcular el factor de realce.

Este proceso se hizo para las distintas configuraciones dopadas de grafeno, siendo el grafeno piridínico el que arrojó un mejor factor de realce a la hora de ligarlo con el ácido siálico.

Encontramos que en efecto puedo detectar ácido siálico usando placas de grafeno dopadas con nitrógeno pero, con el detalle que experimentalmente puede que resulte mucho más difícil de identificar los realces en la señal, ya que no se puede hacer el mismo barrido de intensidades y frecuencias que nosotros realizamos.

En el caso de fullereno tanto dopado como prístino resultó más sencillo el análisis ya que, ambas estructuras tienen un espectro Raman más limpio en la zona de la huella digital del ácido siálico, y al acoplarlas con el siálico, aparecieron nuevos picos, muy característicos, los cuales al ver su animación identificamos que eran modos de vibración compartidos entre el ácido siálico, el fullereno y azafullereno.

Para ambos casos fullereno prístino y azafullereno se calculó el factor de realce en la señal del ácido siálico y se encontró que en primer lugar este existía y este a su vez no es una cantidad para nada despreciable.

Por lo cual decimos que tanto fullereno como azafullereno pueden ser excelentes sustratos de espectroscopia Raman si queremos detectar ácido siálico.

En el caso de los nanotubos encontramos que son un caso similar a fullereno, al acoplarlos con el ácido siálico obtenemos un espectro Raman muy característico, que si hacemos el mismo procedimiento que en los casos anteriores hallamos las frecuencias características en el sistema ligado que solo se deben al ácido siálico y así poder ver el factor de realce, solo que en este caso solo fue el promedio.

De igual modo los nanotubos también son sustratos prometedores para la detección de ácido siálico mediante espectroscopia Raman.

Bibliografía

- [1] Mattias P Andersson and Per Uvdal. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the b3lyp density functional method with the triple- ζ basis set 6-311+ g (d, p). *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(12):2937–2941, 2005.
- [2] Kieron Burke et al. The abc of dft. *Department of Chemistry, University of California*, 2007.
- [3] Vanessa Gutierrez Cano and Javier Otero Márquez. Espectroscopía raman: Fundamento y aplicaciones. 2014.
- [4] Mildred S Dresselhaus, G Dresselhaus, R Saito, and A Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics reports*, 409(2):47–99, 2005.
- [5] Simin Feng, Maria Cristina dos Santos, Bruno R Carvalho, Ruitao Lv, Qing Li, Kazunori Fujisawa, Ana Laura Elías, Yu Lei, Nestor Perea-López, Morinobu Endo, et al. Ultrasensitive molecular sensor using n-doped graphene through enhanced raman scattering. *Science advances*, 2(7):e1600322, 2016.
- [6] Enrico Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607):32, 1927.
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta,

- F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09, Revision B.01, 2009.
- [8] Feng Gao, Guang-Lin Zhao, Shizhong Yang, and James J Spivey. Nitrogen-doped fullerene as a potential catalyst for hydrogen fuel cells. *Journal of the American Chemical Society*, 135(9):3315–3318, 2013.
- [9] LA Girifalco. Molecular properties of fullerene in the gas and solid phases. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(2):858–861, 1992.
- [10] George G Hall. The molecular orbital theory of chemical valency. viii. a method of calculating ionization potentials. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 205, pages 541–552. The Royal Society, 1951.
- [11] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [12] Ado Jorio. Raman spectroscopy in graphene-based systems: prototypes for nanoscience and nanometrology. *ISRN Nanotechnology*, 2012, 2012.
- [13] Stepan Kashtanov, Oscar Rubio-Pons, Yi Luo, Hans Ågren, Sven Stafström, and Stefan Csillag. Characterization of aza-fullerene c 58 n 2 isomers by x-ray spectroscopy. *Chemical physics letters*, 371(1):98–104, 2003.
- [14] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [15] Andrew R Leach. *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education, 2001.

- [16] LM Malard, MAA Pimenta, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5):51–87, 2009.
- [17] DA McQuarrie. Statistical mechanics. 2000. *Sausalito, Calif.: University Science Books*, 12:641, 2004.
- [18] Ray Meilunas, Robert PH Chang, Shengzhong Liu, Michael Jensen, and Manfred M Kappes. Infrared and raman spectra of c60 and c70 solid films at room temperature. *Journal of applied physics*, 70(9):5128–5130, 1991.
- [19] Robert G Parr. Density functional theory of atoms and molecules. In *Horizons of Quantum Chemistry*, pages 5–15. Springer, 1980.
- [20] Liangti Qu, Yong Liu, Jong-Beom Baek, and Liming Dai. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS nano*, 4(3):1321–1326, 2010.
- [21] Uwe Reuther and Andreas Hirsch. Synthesis, properties and chemistry of aza [60] fullerene. *Carbon*, 38(11):1539–1549, 2000.
- [22] Clemens Carel Johannes Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 23(2):69, 1951.
- [23] C David Sherrill. An introduction to hartree-fock molecular orbital theory. *Georgia inst. of technology*, 2000.
- [24] David Sholl and Janice A Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [25] Yifan Tang, Brett L Allen, Douglas R Kauffman, and Alexander Star. Electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbon nanotube cups. *Journal of the American Chemical Society*, 131(37):13200–13201, 2009.
- [26] LH Thomas. On the capture of electrons by swiftly moving electrified particles. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 114(768):561–576, 1927.

- [27] Anna Tomberg. Gaussian 09w tutorial. *An introduction to computational chemistry using G09W and Avogadro software*, pages 1–36, 2013.
- [28] Ekaterina Vinogradova, Alfredo Tlahuice-Flores, J Jesus Velazquez-Salazar, Eduardo Larios-Rodriguez, and Miguel Jose-Yacaman. Surface-enhanced raman scattering of n-acetylneuraminic acid on silver nanoparticle surface. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45(9):730–735, 2014.
- [29] Ying Wang, Yuyan Shao, Dean W Matson, Jinghong Li, and Yuehe Lin. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. *ACS nano*, 4(4):1790–1798, 2010.