BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INGENIERÍA

"PROPIEDADES ESTRUCTURALES EN FULLERENOS (C_{60}) PUROS Y DOPADOS: UN ESTUDIO POR MEDIO DE MECÁNICA MOLECULAR"

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TÍTULO DE: LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

PRESENTA: ALFREDO LEÓN AGUILAR

ASESOR DE LA TESIS: DR. MARTÍN SALAZAR VILLANUEVA

OCTUBRE 2016

Contenido

Agradecimientos 3

INTRODUCCIÓN 4

OBJETIVO GENERAL: 6

OBJETIVOS PARTICULARES: 6

CAPITULO I 7

1.1. MECÁNICA MOLECULAR 7

CAPITULO II 10

2.1 ALARGAMIENTO 10

2.2 PARAMETRIZACION 11

2.3 PROPIEDADES MOLECULARES 12

CAPITULO III 13

3.1 ELECCIÓN DEL CAMPO DE FUERZA Y ALGORITMO DE OPTIMIZACIÓN 13

3.2. OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA 13

3.3 ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS CO, CH, OH, CO_2, CH_4 NH_3 Y O_3 CON DIVERSOS FULLERENOS. 21

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVA 29

REFERENCIAS 29

Agradecimientos

A mi familia, profesores y amigos que han estado a mi lado en este gran viaje llamado vida.

INTRODUCCIÓN

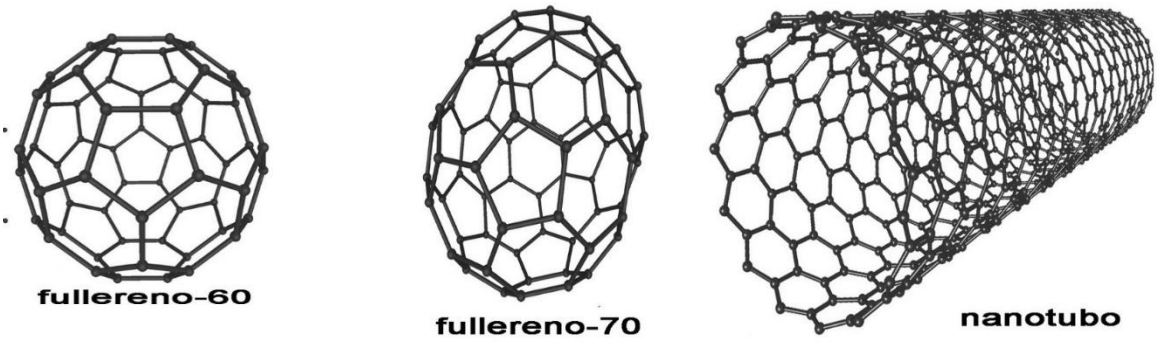
En el campo de la mecánica de materiales se abordan diferentes cuestiones: desde el análisis de los diferentes tipos materiales, análisis entre relación estructura y procesamiento, diseño y selección de materiales, así como el descubrimiento de nuevos tipos de materiales. El estudio del carbono ha llevado a la química a descubrir nuevos usos y aplicaciones para el carbono. Los cuales han desembocado en el descubrimiento de nuevas formas del carbono, tal es el caso de loa buckminsterfullerenos; los cuales destacan por su versatilidad para la síntesis de nuevos compuestos. Lo cual ha resultado en múltiples materiales, los cuales, han contribuido al desarrollo del ser humano en el campo tecnológico. El avance actual de la ciencia y la tecnología están propiciando mayores investigaciones de este compuesto alotrópico. Descubiertos en 1985 de los fullerenos por los científicos Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley, los fullerenos han tenido múltiples aplicaciones desde preparar la fabricación de nuevos materiales sólido, creación de mejores lubricantes hasta la posibilidad de utilizarlos en el combate contra el cáncer.

Por otra parte, en ingeniería se utilizan múltiples materiales los cuales contribuyen al desarrollo tecnológico, los cuales, tienen múltiples características los cuales se clasifican en: metales, semiconductores, cerámicos, polímeros y materiales compuestos. Los cuales al añadir otros átomos pueden adquirir nuevas propiedades. El carbono, uno de los elementos más representativos en la naturaleza se encuentra en múltiples estados alotrópicos cuyos estudios aun continua en nuestros días.

Los buckminsterfullerenos mejor conocidos como fullerenos son formas alotrópicas del carbono las cuales pueden adoptar formas geométricas tales como esferas, tubos o anillos. El fullereno más conocido es el formado por 60 átomos de carbono (C_{60}). La estructura del C60 tiene la forma de un icosaedro truncado la cual es semejante a la forma de un balón de futbol (véase Figura 1a) soccer por lo que también es conocido como “buckybola”; compuesto por 20 hexágonos y 12 pentágonos los cuales nunca tienen una arista en común, con un átomo de carbono en cada una de las esquinas de los hexágonos y un enlace a lo largo de cada arista.

Algunos otros fullerenos que existen son el fullereno C_{20} el cual está compuesto por sólo 12 pentágonos, el C_{70}: compuesto por 12 pentágonos pero conteniendo más hexágonos

lo cual le da una forma de balón de rugby y loa nanotubos los cuales son un tipo de fullereno con una estructura estable con alta permisibilidad eléctrica y con alta resistencia térmica, entre otros (véase Figura 1b).



1a **1b** **1c**

Figura 1. Los modelos de las diferentes formas alotropías del carbono.

Algunas de las propiedades de los fullerenos es que por su estructura son altamente resistentes, permiten una buena conducción eléctrica dependiendo del tipo de elemento con el que estén combinados, por su estructura es posible introducir impurezas de diferentes tipos de elementos de la tabla periódica, para conseguir nuevas propiedades físicas y químicas, además de que recientemente se ha observado que algunos de sus derivados son biológicamente activos por lo que se está estudiando la posibilidad de utilizarlos para combatir el cáncer, ya que se piensa que los fullerenos pueden ubicarse en sitios activos en las enzimas y, de esta forma bloquear su actividad. Actualmente propiedades físicas y químicas de los fullerenos aún continúan bajo intensos estudios.

OBJETIVO GENERAL:

Encontrar la geometría del dopante en el C_{60} para aumentar sus propiedades estructurales y de absorción.

OBJETIVOS PARTICULARES:

a) Optimizar geometrías con diferentes cantidades de dopaje.

b) Evaluar energéticamente las anteriores nanoestructuras e interaccionar con otras especies para su optimización.

c) Evaluar la energía de absorción para encontrar cuál de esas nanoestructuras es la mejor en absorción.

CAPITULO I

1.1. MECÁNICA MOLECULAR

El término mecánica molecular es empleado para definir un método empleado basado en la mecánica clásica y diseñado para obtener a priori las estructuras y las energías moleculares usando como modelo una molécula compuesta por átomos unidos por enlaces que se pueden comparar con resortes. En principio se puede considerar tres métodos para los cálculos teóricos: métodos moleculares ab initio y semi empíricos así como los métodos de mecánica molecular o campos de fuerza empíricos, en el que su utilización dependerá de una serie de factores tales como el tamaño de la molécula el tipo de información y el tiempo requerido.

Usualmente el método de la mecánica molecular es menos complejo y con menor tiempo de ejecución que los métodos mecano-cuánticos pidiéndose aplicar en compuestos de mayor magnitud y complejidad dándonos resultados de una buena precisión. A partir de uso de varios parámetros como las constantes de fuerza de alargamiento de enlace y de la introducción de términos que permiten interacciones entre los átomos no enlazados el método construye una expresión para la energía potencial que es función de las posiciones atómicas v (x, y, z,) por medio de la minimización de esta función para varios con formeros moleculares.

Los métodos de la mecánica molecular (MM) predicen las geometrías en equilibrio y energías relativas.

En estos métodos se analizan las contribuciones a la energía potencial de las moléculas debidas al alargamiento de enlace (v^{alar}), deformación de ángulo de enlace (v^{def}) deformación fuera del plano (v^{oop}) rotación del ángulo de enlace también llamado torsión (v^{tor}) interacciones entre esta clase de movimientos que producen el termino cruzado (v^{cruz}), atracciones y repulsiones de van der Waals entre los átomos enlazados (v^{vdw}) e interacciones

electrostáticas entre los átomos (v^{elec}). La suma de estas contribuciones produce la energía potencial, v para una conectividad y conformación molecular determinada en donde:

$$v = v^{alarg} + v^{def} + v^{opp} + v^{tor} + v^{cruz} + v^{vdw} + v^{elec} \quad (1)$$

La ecuación anterior define el campo de fuerza en mecánica molecular y las derivadas de la energía potencial determinan las fuerzas que actúan en cada átomo.

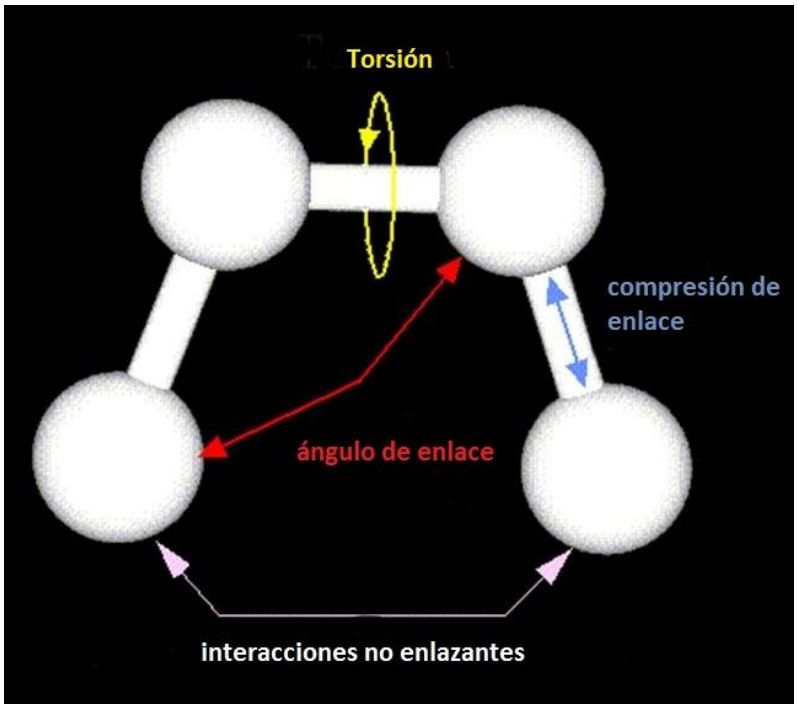


Figura 2. Principales fuerzas en la mecánica molecular

Cada campo de fuerzas en mecánica moléculas se le asigna un número (código) a cada átomo en la molécula según el tipo al que pertenece y en función de su número atómico, carga y ambiente molecular.

Cabe señalar que todos los métodos de mecánica molecular presentan una filosofía común pero difieren en el número y el tipo de las funciones de la energía potencial que comprenden estos campos. Esto se debe a las consideraciones que hace cada autor.

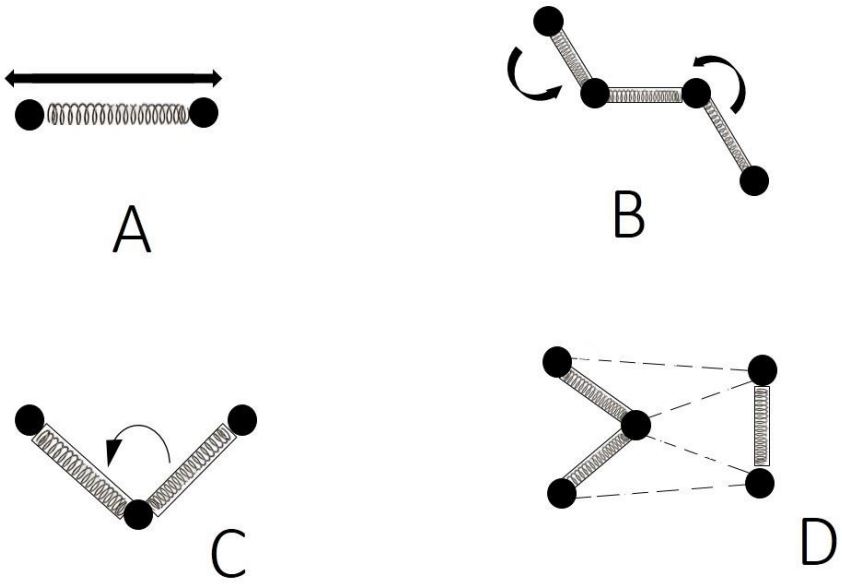


Figura 3. Contribuciones de fuerzas que componen el campo de fuerza:

A) Enlace v^{alarg}……..(2)
B) Enlace ángulo v^{def}……...(3)
C) Enlace ángulo diedro v^{tor}……..(4)
D) No enlace $v^{vdw} + v^{elec}$……(5)

En el cálculo de la mecánica molecular se deben especificar las coordenadas atómicas iniciales y la conectividad, es decir determinar a qué átomo o átomos está unido cada átomo de la molécula, de tal manera que se pueda clasificar correctamente por su tipo, para la asignación de parámetros adecuados y con ellos construir en forma adecuada la expresión matemática por resolver.

La conectividad se expresa con las con las siguientes relaciones: átomos 1,2 (átomos el uno al otro); átomos 1,3 (separados por dos enlaces; átomos) 1,4 (separados por tres enlaces), y así sucesivamente.

Para que un campo de fuerza sea útil y proporciones resultados confiables, es necesario que los parámetros de fuerza sean transferibles completamente de una molécula a otra.

CAPITULO II

ANALISIS DE LOS TERMINOS DE LA ECUANCION DE ENERGIA POTENCIAL (V)

A continuación se analizan los diferentes términos que contribuyen a la energía potencial **V.**

2.1 ALARGAMIENTO

La energía potencial de alargamiento del enlace v^{alarg} es tomada como la suma de las energías potenciales v^{alarg} ij para el alargamiento de cada enlace en la molécula

$V^{alarg} = \sum v^{alarg}$ ij donde la suma es sobre todos los pares de átomos directamente enlazados

Relación (1,2) .la elección más simple para modelar el termino v^{alarg} ij es el uso de la aproximación del oscilador armónico en donde v^{alarg} ij es una función cuadrática del desplazamiento (o alargamiento del enlace) l_{ij} de la longitud de referencia o natural L^{o}_{ij}

Esto es:

$V_{ij}^{alarg} = ½ k_{ij} (L_{Ij} - L^{0}_{Ij})$…….. (6)

La constante de fuerza k_{ij} y la longitud de referencia L^{0}_{ij} dependen del tipo de átomos enlazados.

La constante de fuerza k_{ij} es la dureza del resorteo el costo energético que implica desviarlo de su valor de equilibrio I^{0}_{IJ} (distancia que hay entre los núcleos atómicos en la configuración de mínima energía).

La energía potencial es debida a la deformación del ángulo de enlace entre tres átomos de relación (1-3) que es considerada como la suma de las energías potenciales para la deformación de cada ángulo de enlace de la molécula donde la suma sobre todos los ángulos de enlace que tiene la molécula.

En este caso se calcula la energía asociada a la vibración de apertura o cierre alrededor del ángulo de enlace en el equilibrio

2.2 PARAMETRIZACION

Los parámetros de los programas de mm se refieren a los valores que toman las constantes de fuerza y los valores geométricos al equilibrio.

La calidad del campo de fuerza y los valores geométricos al equilibrio. La calidad del campo de fuerza o la precisión de sus predicciones depende tanto de las funciones que describen la energía como la de sus parámetros.

Esta parametrización se realiza en varias etapas.

Primero se determinan los valores ideales y la penalización energética por la desviación respecto de estos valores, mediante el uso de la información experimental los cálculos ab Lito.

Posteriormente este conjunto de parámetros iniciales conocido como conjunto de prueba

Sirve para minimizar las desviaciones de las propiedades moleculares predichas por los cálculos de mm comparándolas con los datos experimentales o las resultantes de ab initio.

Más adelante por un proceso interactivo se corrige el conjunto de prueba y se compara de nuevo con las referencias experimentales hasta que la diferencia sea pequeña.

Los parámetros se determinan en los sistemas más simples donde actúa el menor número de fuerzas y se escalan a moléculas mayores por medio de la propiedad de transferibilidad mencionada anteriormente.

Las propiedades usadas en la parametrización del campo de fuerza incluyen: estructuras moleculares, diferencias de energías conformacionales, frecuencias vibraciones, barreras de rotación interna, momentos dipolares e interacciones intermoleculares.

El desarrollo del método de mm necesita suficientes datos para parametrizar un campo de fuerza lo que dificulta la aplicación dela mecánica molecular a nuevos tipos de compuestos sin embargo otros cálculos pueden ayudar en la parametrización en estos sistemas nuevos.

2.3 PROPIEDADES MOLECULARES

La optimización de geometría por métodos de mecánica molecular inicia con una geometría de partida y tiene como objetivo encontrar un mínimo local de la energía **V.**

Debido a que **V** posee una expresión analítica, la primera y segunda derivada de **V** pueden ser evaluadas analíticamente, lo cual facilita la minimización de la energía.

Se debe hacer énfasis en que el valor numérico de la energía de equilibrio del con formero no tiene un significado físico por sí mismo.

El nivel cero de **V** corresponde a la molécula ficticia en la cual todas las longitudes de alcance y los ángulos tienen su valor de referencia y donde las interacciones torsionales, de van der Waals y electrostáticas están ausentes.

Para un mismo con formero, los diferentes campos de fuerza y como fue parame trizado.

El significado físico en mecánica molecular radica en la diferencia de energía estérica (calculada con el mismo campo de fuerza) entre dos especies que tienen el mismo número y clase de átomos, así como el mismo número y clase de enlace, de este modo se puede usar la diferencia en la energía estérica para dar significado ala diferencia de energía calculada entre: a) diferentes con formeros de una misma molécula) diferentes estéreo-isómeros de una molécula.

A pesar de que el campo de fuerza analizado aquí provee una buena representación de la superficie de energía potencial en la región de un mínimo, no se puede usar para calcular la superficie completa de la energía potencial en una relación, ya que el campo de fuerza es incapaz de describir el rompimiento de un enlace: este método no incluye en forma explícita a los electrones, que son fundamentales en los procesos de ruptura y formación de enlaces

CAPITULO III

3.1 ELECCIÓN DEL CAMPO DE FUERZA Y ALGORITMO DE OPTIMIZACIÓN

Para reproducir el valor experimental de las distancias carbón–carbón (1.41Å) de un fullereno, se fijó el algoritmo denominado "Smart" y se variaron los siguientes campos de fuerza: Universal[1-3], Dreiding[4], CVFF[5], PCFF[6-9] y COMPASS[10-18].

La combinación que genero el dato más cercano al experimental fue con el campo de fuerza denominado PCFF, se eligió éste y en la Tabla 1 se muestran los distintos valores de optimización para el algoritmo Smart con los distintos campos de fuerza. A continuación se detallan cada una de las caras de un hexágono el cual compone una de las caras del fullereno (lateral del 1 al 6).

Sistema	lateral 1	lateral 2	lateral 3	lateral 4	lateral 5	lateral 6	suma	promedio
C_{60} original	1.41	1.396	1.41	1.39	1.41	1.39	8.41	1.40
COMPASS	1.40	1.39	1.40	1.39	1.40	1.39	8.40	1.40
Dreiding	1.42	1.40	1.42	1.40	1.42	1.40	8.48	1.41
universal	1.41	1.39	1.41	1.39	1.41	1.39	8.43	1.40
PCFF	1.40	1.39	1.40	1.39	1.40	1.39	8.41	1.40
CVFF	1.44	1.51	1.44	1.51	1.44	1.51	8.86	1.47

Tabla 1. Valores de las distancias C–C, con los campos de fuerza: Universal[1-3], Dreiding[4], CVFF[5], PCFF[6-9] y COMPASS[10-18] mediante el algoritmo Smart.

3.2. OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA

Para obtener los parámetros óptimos que reproducen las medidas de la longitud de enlace promedio (LEP) del sistema analizado, se consideraron los campos de fuerza: Universal[1-3], Dreiding[4], CVFF[5], PCFF[6-9] y COMP[10-18], y además un en todos los anteriores con un algoritmo SMART[19] para encontrar el mínimo energético correspondiente. En la Tabla 1, se encuentran concentrados los valores numéricos para dichas optimizaciones. El campo de fuerza que genera el resultado de la LEP es el PCFF, por lo cual los cálculos se

obtendrán a partir de este. Se optimizó el fullereno C_{60}, y se consideraron varios mecanismos para sustituir los átomos de nitrógeno por los de carbono, generando varias estequiometrias que posteriormente a estos se les encontró su estado de mínima energía. La primera forma fue sustituyendo un átomo de forma consecutiva para cada sistema, al mismo tiempo por intuición química, se cambiaban las posiciones de los átomos de nitrógeno para tratar de mantener una simetría que facilitara la búsqueda del mínimo de la energía, tal como se muestra en la Figura 1. En este conjunto, se consideró la sustitución de átomos de Nitrógeno desde 2 hasta 4 de tal manera que los restantes fuesen de carbono, para mantener la estequiometria de 60 átomos, tal como el sistema original (Figura5).

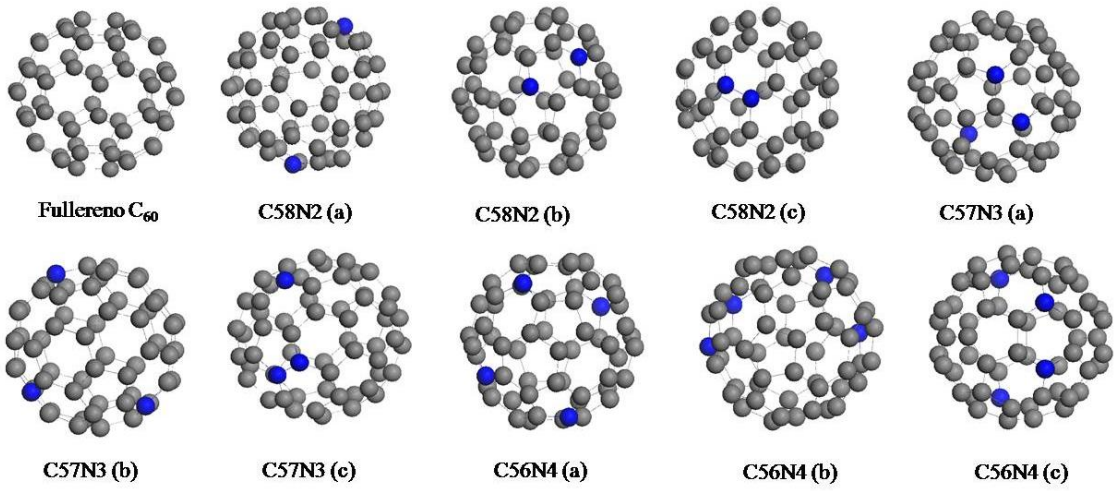


Figura 5. Las estructuras optimizadas para fullereno C_{60} y con átomos de nitrógeno sustitucionales (1:1) son mostrados. Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF.

Sistema	energía total (kcal/mol)	ET/átomo (kcal/mol)
$C_{56}N_4$ (b)	3674.93	61.24
$C_{56}N_4$ (c)	3628.55	60.47
$C_{56}N_4$ (a)	3622.67	60.37
$C_{57}N_3$ (c)	3504.67	58.41
$C_{57}N_3$ (b)	3503.32	58.38
$C_{58}N_2$ (b)	3384.39	56.40
$C_{58}N_2$ (a)	3384.25	56.40
$C_{57}N_3$ (a)	3275.49	54.59
$C_{58}N_2$ (c)	3152.53	52.54
C_{60} original	3149.29	52.48

Tabla 2. Resultados de energía para fullereno C_{60} con átomos de nitrógeno sustitucionales (1:1). Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF y se encuentran ordenados en orden descendente.

La estructura favorecida energéticamente es $C_{56}N_4$ (b) (Tabla 2), donde se infiere que los dos átomos de Nitrógeno enlazados aparentemente distribuyen la carga electrónica, que genera este mínimo local para el grupo anteriormente inspeccionado. Aunque hay que señalar que el isómero más cercano, tiene los tres átomos de Nitrógeno distribuidos de forma simétrica (triangular) lo cual produce un estado degenerado, es decir con prácticamente la misma energía total. Sin embrago el menos favorecido energéticamente es cuando dos átomos de nitrógeno están enlazados, y como se mencionó anteriormente con un átomo más de nitrógeno en el sistema se encuentra el de mayor energía. Hay que mencionar que la introducción de átomos de Nitrógeno en este rango, aumenta en aproximadamente 5.922 Kcal/mol con respecto al sistema original (C_{60}).

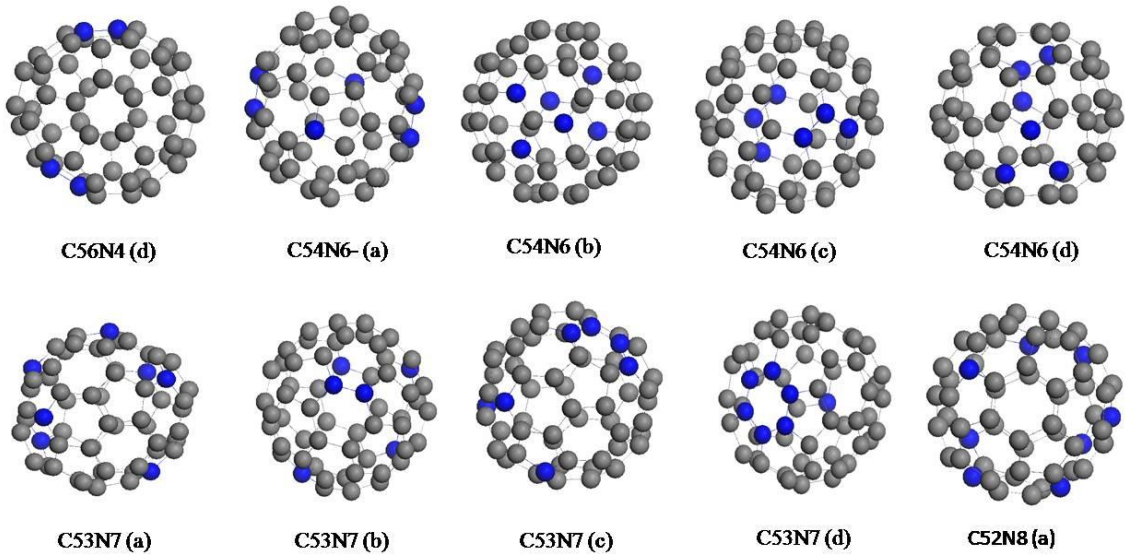


Figura 6. Segundo grupo de estructuras optimizadas para fullereno C_{60} y con átomos de nitrógeno sustitucionales (1:1) son mostrados. Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF.

Sistema	energía total (kcal/mol)	ET/átomo (kcal/mol)
$C_{52}N_8$ (a)	4046.30	67.43
$C_{53}N_7$ (a)	3866.53	64.44
$C_{54}N_6$ (b)	3863.71	64.39
$C_{54}N_6$ (a)	3853.71	64.22
$C_{53}N_7$ (b)	3566.12	59.43
$C_{53}N_7$ (c)	3449.49	57.49
$C_{56}N_4$ (d)	3157.90	52.63
$C_{54}N_6$ (d)	3134.05	52.23
$C_{54}N_6$ (c)	3133.37	52.22
$C_{53}N_7$ (d)	3069.47	51.15

Tabla 3. Resultados de energía para fullereno C_{60} con átomos de nitrógeno sustitucionales (1:1). Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF y se encuentran ordenados en orden descendente.

De la misma forma que en los anteriores casos, en la (Tabla 3) se observa como la muestra $C_{52}N_8$ (a) es la que presenta un nivel energético mayor con respecto al resto de las muestras debido al posicionamiento de los nitrogenos de manera aleatoria en sustitución a los átomos de carbono; por otro lado la muestra $C_{53}N_7$ (d) es la que muestra los niveles energeticos desfavorables para este grupo de muestras. Cabe mencionar que su posicionamiento es una agrupación de 5 nitrogenos que casi forman un héxagono en ambos extremos del isomero, la cual es el causante de está disminución de energía.

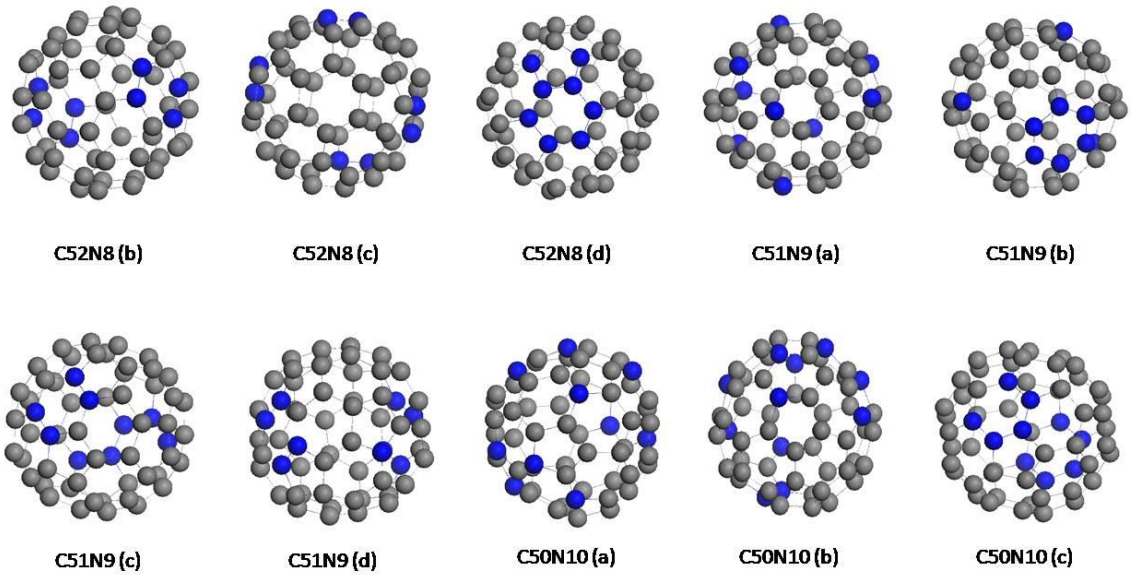


Figura 7. Tercer grupo de estructuras optimizadas para fullereno C_{60} y con átomos de nitrógeno sustitucionales (1:1) son mostrados. Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF.

Sistema	energía total (kcal/mol)	ET/átomo (kcal/mol)
C50N10 (a)	4150.64	69.17
C50N10 (b)	4132.06	68.86
C51N9 (a)	3956.25	65.93
C51N9 (b)	3326.03	55.43
C52N8 (c)	3305.74	55.09
C51N9 (d)	3292.18	54.86
C52N8 (b)	3190.07	53.16
C51N9 (c)	3108.67	51.81
C52N8 (d)	2975.81	49.59
C50N10 (c)	2969.94	49.49

Tabla 4. Resultados de energía para fullereno C_{60} con átomos de nitrógeno sustitucionales (1:1). Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF y se encuentran ordenados en orden descendente.

Por otro lado se analizaron otro conjunto de muestras las cuales se muestran en la (Tabla 4), de las cuales resalta el isómero $N_{50}N_{10}$ (a) el cual tiene un nivel energético superior con respecto a los demás presentando un patrón aleatorio en el posicionamiento de los átomos de nitrógeno. Por otra parte, la muestra $C_{50}N_{10}$ (c) tiene el nivel energético menor, el cual posiciona a dos grupo de nitrógenos en forma de semi hexágono en ambos extremos del isómero.

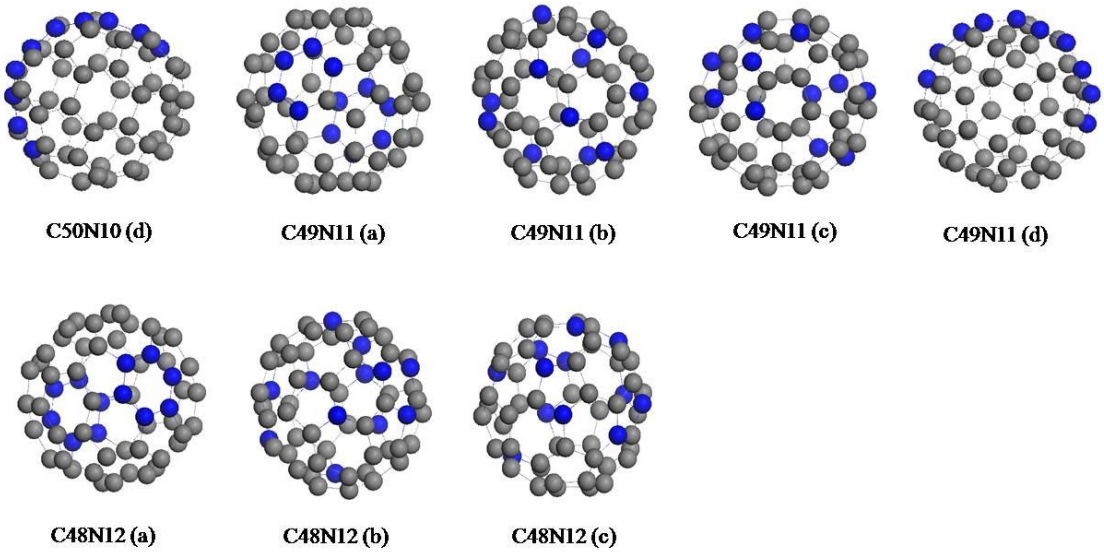


Figura 8. Tercer grupo de estructuras optimizadas para fullereno C_{60} y con átomos de nitrógeno sustitucionales (1:1) son mostrados. Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF.

Sistema	energía total (kcal/mol)	ET/átomo (kcal/mol)
$C_{49}N_{11}$ (b)	4407.69	73.46
$C_{48}N_{12}$ (c)	4264.54	71.07
$C_{48}N_{12}$ (b)	4178.07	69.63
$C_{49}N_{11}$ (c)	4054.72	67.57
$C_{50}N_{10}$ (d)	2914.34	48.57
$C_{49}N_{11}$ (d)	2885.30	48.08
$C_{49}N_{11}$ (a)	2862.61	47.71
$C_{48}N_{12}$ (a)	2755.83	45.93

Tabla 5. Resultados de energía para fullereno C_{60} con átomos de nitrógeno sustitucionales (1:1). Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF y se encuentran ordenados en orden descendente.

Finalmente para este conjunto de muestras analizadas se encontró que la mayor favorecida fue la muestra $C_{49}N_{11}$ (b) (Tabla 5), lo cual se atribuye a una distribución aleatoria de los átomos de nitrógeno ver Figura 8, por otro lado la muestra menos favorecida fue $C_{48}N_{12}$

(a) (Tabla 5) donde los átomos de nitrógeno se agruparon de tal forma que formaron 2 hexágonos en ambos extremos del isómero tal como se observa en la Figura 8.

3.3 ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS CO, CH, OH, CO_2, CH_4 NH_3 Y O_3 CON DIVERSOS FULLERENOS.

En este apartado se realizaron optimizaciones geométricas con el sistema de mejor nivel energético es decir el $C_{49}N_{11}$ (b) y el isómero menos favorecido energéticamente (ΔE= 27.53 Kcal/mol) el $C_{48}N_{12}$ (a). Cabe mencionar que el isómero más meta estable tiene una ΔE=2.38 Kcal/mol con respecto al más energético. Se hicieron interaccionar los anteriores cúmulos con algunas moléculas tales como: CO, CH, OH, CO_2, CH_4, NH_3 y O_3 con el propósito de evaluar si éstas pueden enlazarse entre ellos, es decir si existe un proceso exotérmico o endotérmico, si aplica el primer caso definir si hay fenómeno de fisisorción, quimisorcion entre los complejos considerados. Los modelos de complejos interaccionado con el cúmulo $C_{49}N_{11}$ (b) se muestran en la Figura 9 y Figura 10, respectivamente.

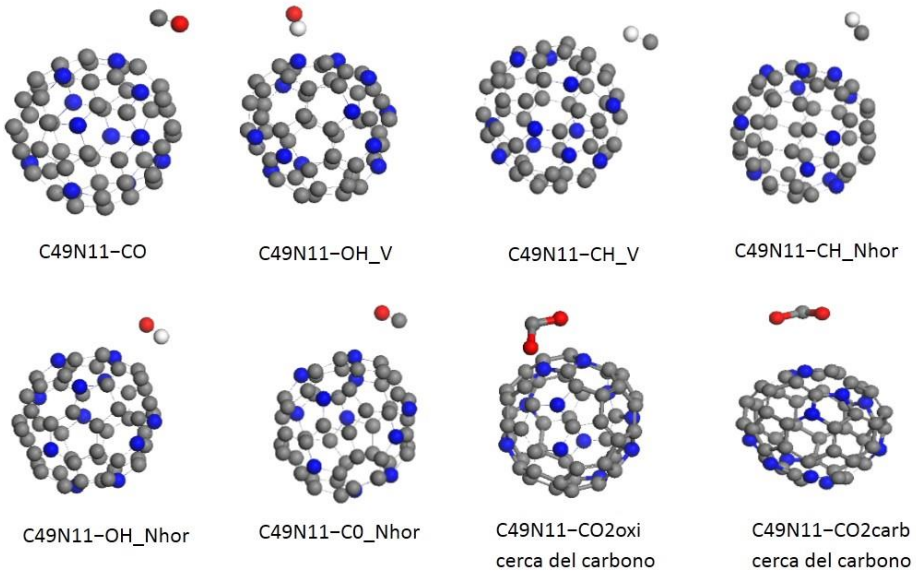


Figura 9. Primer grupo de muestras para $C_{49}N_{11}$ (b) con dopaje de las moléculas CO, CH, OH y CO_2. Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF.

sistema	energía total (kcal/mol	ET/átomo (kcal/mol)
$C_{49}N_{11}$=OH_Nhor	4515.25	75.25
$C_{49}N_{11}$=OH_V	4439.85	73.99
$C_{49}N_{11}$=CO_V	4436.70	73.94
$C_{49}N_{11}$=CH_Nhor	4406.53	73.44
$C_{49}N_{11}$=CH_V	4406.29	73.43
$C_{49}N_{11}$=CO_Nhor	4405.41	73.42
$C_{49}N_{11}$=CO_2oxi	4404.17	73.40
$C_{49}N_{11}$=CO_2carb	4403.95	73.39

Tabla 6. Resultados de energía para el sistema $C_{49}N_{11}$ (b) a través del campo de fuerza PCFF interactuando con las moléculas: CO, CH, OH, CO_2 y O_3. Las unidades se encuentran en (kcal/mol).

A simple vista en la (Figura 9) se puede apreciar como la molécula añadida quedará posicionada de manera paralela al cúmulo $C4_9N_{11}$ (b) no importando la especie. Por otro lado la estructura con mejor nivel energético fue el sistema $C_{49}N_{11}$=OH_Nhor, al cual se le agrego un radical OH cerca de un átomo de nitrógeno, aparentemente la electronegatividad de un solo átomo de Nitrógeno rodeado de átomo de carbono genera una estabilidad superior que en las otras geometrías. Sin embargo el cúmulo desfavorecido energéticamente al interactuar con estas especies genera un incremento en la estabilidad del sistema puesto que solo hay una diferencia entre ellos de 1.81 Kcal/mol. Para el caso de $C_{49}N_{11}$=X (X=CH, CO, OH) es un poco marcada la diferencia como ya se mencionó sin embargo para $C_{48}N_{12}$_ X (X=CH, CO, OH) los estados son casi degenerados pues la diferencia energética oscila entre ellos en el rango de 0.009 a 0.515 Kcal/mol. Aparentemente a través de la energía total se establece que se puede interactuar con estos complejos casi de la misma manera. A pesar de ello es indispensable calcular la energía de adsorción para establecer que proceso se está llevando a cabo. Para este primer grupo la energía total respecto al sistema estable y la meta estable es de 3.24 eV, este resultado se traduce en que existe un fenómeno quimisorción.

Así mismo para el siguiente grupo de muestras se efectuaron optimizaciones geométricas con el sistema con mejor nivel energético $C_{49}N_{11}$ (b) el cual cuenta con una

energía total de 4407.69 kcal/mol. En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos tras hacer interacciones con el sistema mencionado previamente con algunas moléculas tales como: CO, CH, OH, CO_2, CH_4, NH_3 y O_3 con el propósito de evaluar si éstas pueden enlazarse entre ellos, es decir si existe un proceso exotérmico o endotérmico, si aplica el primer caso definir si hay fenómeno de fisisorción, quimisorcion entre los complejos considerados. Cabe mencionar que las pruebas en este conjunto se colocaron a las moléculas en diferentes posiciones en algunos casos acercándolas a un átomo de carbono, mientras que en otro posicionándolas cercanas a un átomo de nitrógeno.

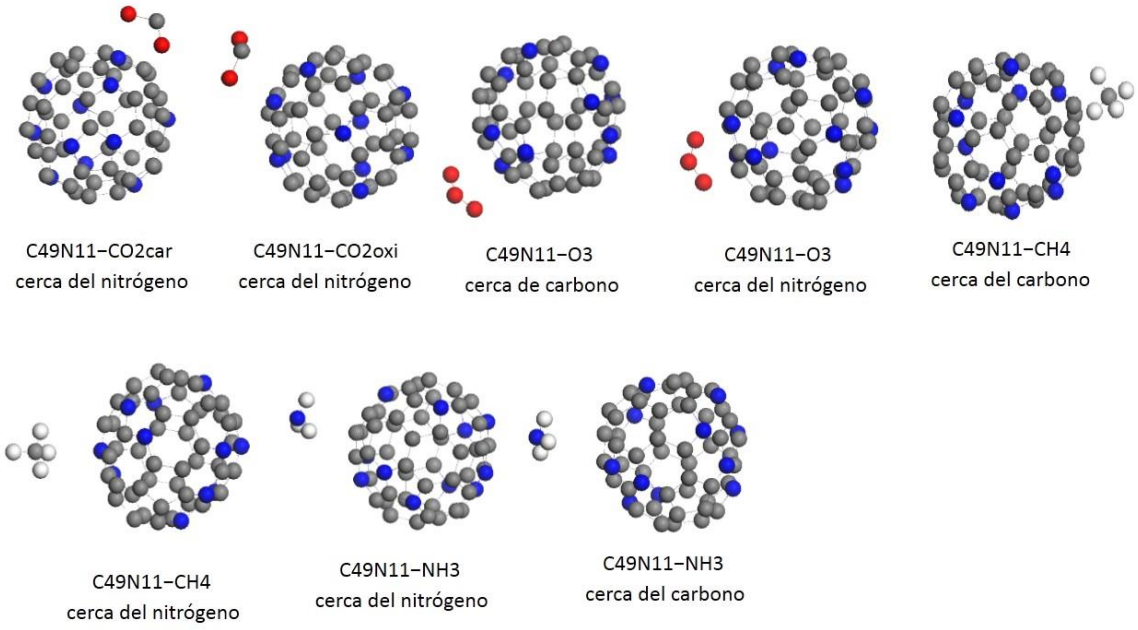


Figura 10. Segundo grupo de muestras para $C_{49}N_{11}$ (b) con dopaje de las moléculas CO_2, CH_4 NH_3 y O_3. Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF.

sistema	energía total	energía total/átomo
$C_{49}N_{11}$=NH_3 cerca carbono	4406.83	73.44
$C_{49}N_{11}$=NH_3 cerca nitrógeno	4406.80	73.44
$C_{49}N_{11}$=CH_4 cerca nitrógeno	4406.20	73.43
$C_{49}N_{11}$=CH_4 cerca carbono	4406.18	73.43
$C_{49}N_{11}$=CO_2oxigeno	4404.32	73.40
$C_{49}N_{11}$=CO_2carbono	4404.24	73.40
$C_{49}N_{11}$=O_3 cerca carbono	4403.46	73.39
$C_{49}N_{11}$=O_3 cerca nitrógeno	4403.46	73.39

Tabla 7. Las energías asociadas al sistema $C_{49}N_{11}$ (b) interaccionando con las moléculas: CO, CH_4 y NH_3. Las energías están dadas en (kcal/mol)

Al igual que en el grupo anterior se puede apreciar como la molécula añadida quedará posicionada de manera paralela a la molécula $C_{49}N_{11}$ (b) no importando el compuesto. Para este conjunto se concluye que la estructura con mejor nivel energético fue el sistema $C_{49}N_{11}$=NH_3 con una energía total de 4406.83 kcal/mol, al cual se le agrego un radical NH_3 cerca de un átomo de carbono, para este caso la electronegatividad de un grupo átomos de carbono genera una estabilidad superior que en las otras geometrías. Sin embargo el cúmulo desfavorecido energéticamente al interactuar con estas especies genera un incremento en la estabilidad del sistema puesto que solo hay una diferencia entre ellos de 3.37 Kcal/mol. Para el caso de $C_{49}N_{11}$=X (X=CH, CO, OH) es un poco marcada la diferencia como ya se mencionó. Por otro lado la energía total entre la muestra estable respecto a la meta estable es de 0.001621 eV, lo cual indica que existe un fenómeno de fisisorción.

Para el tercer grupo de muestras se tomaron las muestras al isómero con el nivel energético menor, es decir, la muestra $C_{48}N_{12}$ (a) con una energía total 2755.83 kcal/mol, así mismo, se anexaron los mismos radicales mencionados (CO, CH, OH, CO_2, CH_4, NH_3 y O_3) como se aprecia en la Figura 11. Todo lo anterior con la finalidad de de evaluar si éstas pueden enlazarse entre ellos, es decir, si existe un proceso exotérmico o endotérmico, si aplica el primer caso definir si hay fenómeno de fisisorción, quimisorcion entre los complejos considerados. Cabe mencionar que las pruebas en este conjunto se colocaron a las moléculas

en diferentes posiciones en algunos casos acercándolas a un átomo de carbono, mientras que en otro posicionándolas cercanas a un átomo de nitrógeno.

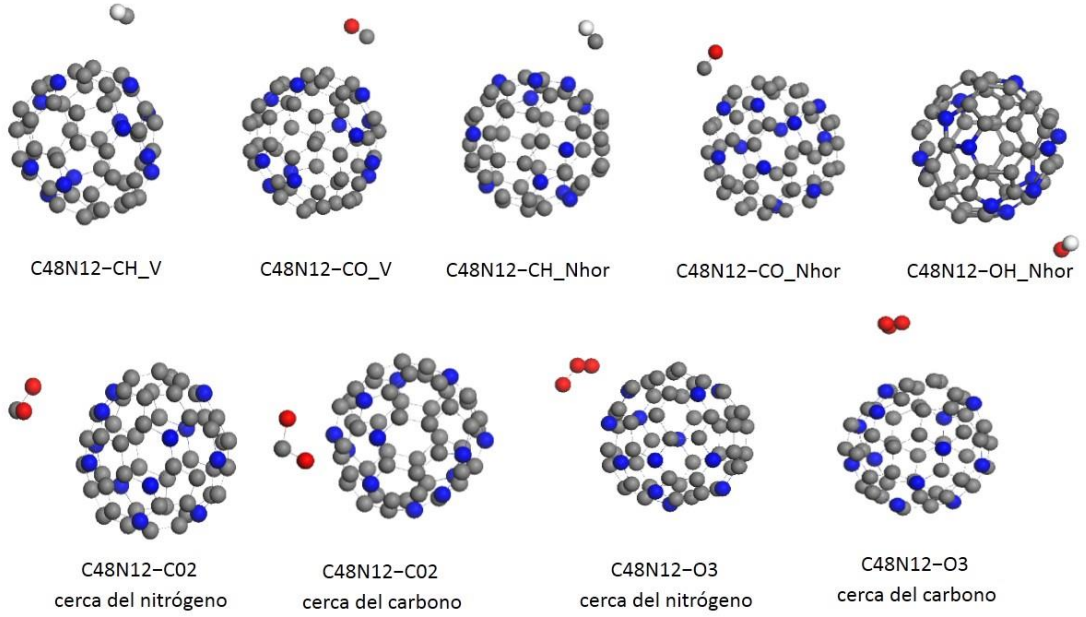


Figura 11. Primer grupo de muestras para $C_{48}N_{12}$ (a) con dopaje de las moléculas CO, CH, OH, CO_2 y O_3. Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF.

sistema	energía total (kcal/mol)	energía total/átomo (kcal/mol)
$C_{48}N_{12}=O_3$ cerca nitrógeno	4543.46	75.72
$C_{48}N_{12}=C_{02}$ cerca carbono	4474.44	74.57
$C_{48}N_{12}=C0_2$ cerca nitrógeno	4474.44	74.57
$C_{48}N_{12}=O_3$ cerca carbono	4460.98	74.34
$C_{48}N_{12}$=CO_V	4438.87	73.98
$C_{48}N_{12}$=CH_V	4437.78	73.96
$C_{48}N_{12}$=CO_Nhor	4437.66	73.96
$C_{48}N_{12}$=CH_Nhor	4406.73	73.44
$C_{48}N_{12}$=OH_Nhor	4406.14	73.43

Tabla 8. Las energías asociadas al sistema $C_{48}N_{12}$ (b) interaccionando con las moléculas: CO, CH, OH, CO_2 y O_3, son mostradas. Las energías están dadas en (kcal/mol).

Como en experimentaciones previas al realizar la optimización el radical se posicionaba paralelamente al cumulo $C_{48}N_{12}$ (a) sin importar el radical. Para este grupo de muestras se concluye que el compuesto favorecido energéticamente es $C_{48}N_{12}=0_3$ cuyo radical se posiciono cerca de un átomo de nitrógeno con un nivel energético de 4543.46 kcal/mol como se puede apreciar en la tabla 8. Respecto a la diferencia energética entre el sistema estable con el meta estable se encuentra una diferencia de 69.02 kcal/mol, mientras que la diferencia energética que respecta a la estructura con un mejor desempeño energético y la que tuvo el más bajo fue de 137.32 kcal/mol.

Finalmente en el último muestrario la estructura favorecida $C_{48}N_{12}=NH_3$ cerca del carbono, la cual se puede apreciar en la Tabla 9. Así mismo se aprecia como un acercamiento al carbono nos arroja un mejor resultado energético (ver Figura12) , cabe destacar que las muestras no tuvieron mucha variación entre sí, por otro lado las moléculas agregadas (CH_4, NH_3) se posicionan de manera paralela a la estructura original, similar como ocurrió en ocasiones anteriores. Por otro lado se resalta también el posicionamiento inicial de los radicales NH_3 y CH_4 posicionándolos próximos a un átomo de carbono o de nitrógeno.

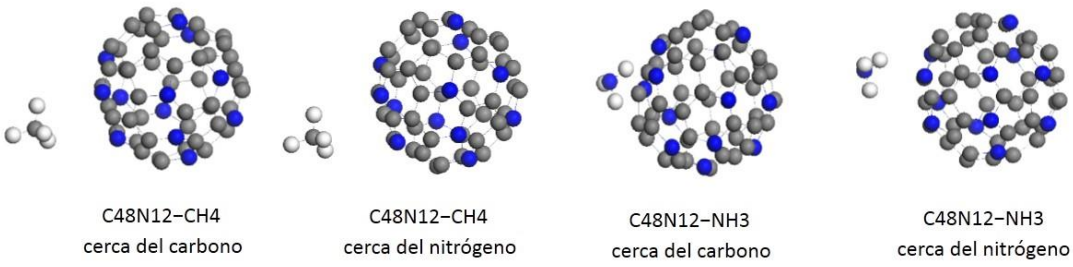


Figura 12. Segundo grupo de muestras para $C_{48}N_{12}$ (a) con dopaje de las moléculas CH_4 y NH_3. Todos los sistemas son optimizados a través del campo de fuerza PCFF.

Sistema	energía total (kcal/mol	energía total/átomo (kcal/mol)
$C_{48}N_{12}$=NH_3 cerca carbono	4515.90	75.26
$C_{48}N_{12}$=NH_3 cerca nitrógeno	4477.32	74.62
$C_{48}N_{12}$=CH_4 cerca carbono	4476.62	74.61
$C_{48}N_{12}$=CH_4 cerca nitrógeno	4476.62	74.61

Tabla 9. Las energías correspondientes a los cúmulos asociados a $C_{48}N_{12}$ (b) interaccionando con las moléculas: NH_3 y CH_4, son mostradas. Las unidades están en (kcal/mol).

Como constante de experimentación el radical se posiciona siempre paralelamente al cúmulo original $C_{48}N_{12}$ (a). Para este caso el isómero con el nivel energético mayor fue la muestra $C_{48}N_{12}$=NH_3 en la cual el radical NH3 estaba posicionado cerca de un átomo de carbono con un nivel energético de 4515.90 kcal/mol. Cabe mencionar que 2 muestras resultaron tener niveles similares de energía total, las muestras $C_{48}N_{12}$=CH_4 las cuales no importando el posicionamiento del radical NH_4 (ya sea cerca de un átomo de nitrógeno o de carbono) las cuales presentaron un nivel energético de 4476.62 kcal/mol. Por otro lado la muestra que presento un nivel energético desfavorable fue la muestra $C_{48}N_{12}$=NH_3 cuyo radical estaba posicionado cerca de un átomo de nitrógeno su energía total es de 4477.32 kcal/mol. Finalmente se concluye que para este grupo la energía entre el sistema estable y meta estable es de 1.68 eV lo cual se traduce en un fenómeno de quimisorción.

Para concluir con el análisis de los cúmulos en adsorción de moléculas CO, CH, OH, CO_2, CH_4 NH_3 Y O_3 con diversos fullerenos se obtuvieron los valores de energía Eabs mediante la siguiente formula: ((C60-CO (C60+CO))…… (7)

Para posteriormente obteniendo los valores de Eabs se prosiguió a determinar cada uno de estos valores en electrón volt mediante la relación 1 kcal/mol a 0.043 eV. Los resultados se detallan en la Tabla 10.

Sistema	energía total (kcal/mol)	Eabs	eV
$C_{48}N_{12}$=CO_V	4438.87	1678.44	72.17
$C_{48}N_{12}$=CH_V	4437.78	1642.63	70.63
$C_{48}N_{12}$=OH_V	4406.39	1499.24	64.46
$C_{49}N_{11}$=CH_V	4406.29	-152.71	-6.56
$C_{49}N_{11}$=CO_V	4436.70	24.41	1.04
$C_{49}N_{11}$=OH_V	4439.84	-119.16	-5.12
$C_{49}N_{11}$=CH_Nhor	4406.53	-40.47	-1.74
$C_{49}N_{11}$=OH_Nhor	4515.25	-43.75	-1.88
$C_{49}N_{11}$=CO_Nhor	4405.41	-6.87	-0.29
$C_{48}N_{12}$=CH_Nhor	4406.73	1611.57	69.29
$C_{48}N_{12}$=CO_Nhor	4437.66	1677.23	72.12
$C_{48}N_{12}$_OH_Nhor	4406.14	1498.99	64.45
$C_{49}N_{11}$=CO_2oxi	4404.32	-29.63	-1.27
$C_{49}N_{11}$=CO_2carb	4404.24	-29.71	-1.27
$C_{49}N_{11}$=O_3 cerca del carbono	4403.46	-215.16	-9.25
$C_{49}N_{11}$=CH_4 cerca del carbono	4406.18	-110.67	-4.75
$C_{49}N_{11}$=NH3 cerca del carbono	4406.83	-174.19	-7.49
$C_{48}N_{12}$=$C0_2$ cerca del carbono	4474.44	1692.33	72.77
$C_{48}N_{12}$=O_3 cerca del carbono	4460.98	1595.97	68.62
$C_{48}N_{12}$=CH_4 cerca del carbono	4476.62	1611.61	69.29
$C_{48}N_{12}$=NH_3 cerca del carbono	4515.90	1586.73	68.22
$C_{49}N_{11}$=CO_2oxi	4404.24	-29.71	-1.27
$C_{49}N_{11}$=CO_2carb	4403.46	-30.49	-1.31
$C_{49}N_{11}$=O_3 cerca del nitrógeno	4403.46	-215.16	-9.25
$C_{49}N_{11}$=CH_4 cerca del nitrógeno	4406.20	-110.66	-4.75
$C_{49}N_{11}$=NH_3 cerca del nitrógeno	4406.80	-174.22	-7.49
$C_{48}N_{12}$=$C0_2$ cerca del nitrógeno	4474.44	1692.33	72.77
$C_{48}N_{12}$=O_3 cerca del nitrógeno	4543.46	1576.69	67.79
$C_{48}N_{12}$=CH_4 cerca del nitrógeno	4476.62	1611.61	69.29
$C_{48}N_{12}$=NH_3 cerca del nitrógeno	4477.32	1548.15	66.57

Tabla 10. Diversos resultados de energía de absorción y valores en electrón volt para diferentes fullerenos sujetos a adsorción de moléculas CO, CH, OH, CO_2, CH_4 NH_3 Y O_3.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVA

Se han obtenido las propiedades estructurales sobre fullerenos de carbono (C_{60}) y dopados con átomos de Nitrógeno. Los sistemas dopados superan energéticamente al prístino, de ésta manera se rastreó la cantidad que generaba la máxima estabilidad ($C_{49}N_{11}$b). Se encontró que al posicionar de manera aleatoria los átomos de Nitrógeno mejoraban las propiedades estructurales, mientras que al estar situado como primeros vecinos ocurría lo contrario.

Por otra parte, al interactuar complejos diversos (CO, CH, OH, CO_2, CH_4, NH_3 y O_3) con los sistemas menos favorecidos, se observó que se favorecían energéticamente, por lo cual se concluye que diversas moléculas pueden pasivar la energía superficial de ellos, estas moléculas tendían a posicionarse de manera perpendicular con respecto al isómero original no importando en que átomo se aproximara.

Los sistemas $C_{49}N_{11}$=O_3 posicionado cerca del Nitrógeno u Oxigeno, se obtuvo prácticamente la misma energía de adsorción, este hecho permanece constante para los demás sistemas estudiados.

Como trabajo futuro, se podría aplicar esta metodología a fullerenos de mayor tamaño como el C_{70} que es el más cercano en estequiometria.

REFERENCIAS

[1] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations", *J. Amer. Chem. Soc.*, **114**, 10024 (1992).

[2] Rappé, A. K.; Colwell, K. S.; Casewit, C. J., *Inorg. Chem.*, 32, 3438 (1993).

[3] Rappé, A. K.; Goddard, W. A., *J. Phys. Chem.*, 95, 3358 (1991).

[4] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. III "DREIDING: A generic forcefield", *J. Phys.* Chem., **94**, 8897-8909 (1990).

[5] Dauber-Osguthorpe, P.; Roberts, V. A.; Osguthorpe, D. J.; Wolff, J.; Genest, M.; Hagler, A. T. "Structure and energetics of ligand binding to proteins: *E. coli* dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system", *Proteins: Structure, Function and Genetics,* **4**, 31-47 (1988).

[6] Sun, H.; Mumby, S. J.; Maple, J. R.; Hagler, A. T. "An ab initio CFF93 all-atom forcefield for polycarbonates", *J. Amer. Chem. Soc.*, **116**, 2978-2987 (1994).

[7] Sun, H. *J. Comp. Chem.*, **15**, 752 (1994).

[8] Sun, H. "Ab initio calculations and forcefield development for computer simulation of polysilanes", Macromolecules, 28, 701 (1995).

[9] Hill, J. -R.; Sauer, J. "Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 1. Dense and microporous silica", J. Phys. Chem., 98, 1238-1244 (1994).

[10] Sun, H. J. Comp. Chem., 15, 752 (1994).

[11] Sun, H. "Ab initio calculations and forcefield development for computer simulation of polysilanes", Macromolecules, 28, 701 (1995).

[12] Sun, H. "COMPASS: An ab Initio Forcefield Optimized for Condensed-Phase Applications - Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds", J. Phys. Chem. B., 102, 7338 (1998).

[13] Sun, H. "The parameterization and validation of a condensed-phase optimized ab initio forcefield" (in preparation).

[14] Sun, H.; Mumby, S. J.; Maple, J. R.; Hagler, A. T. "An ab initio CFF93 all-atom forcefield for polycarbonates", J. Amer. Chem. Soc., 116, 2978-2987 (1994).

[15] Sun, H.; Rigby, D. "Polysiloxanes: ab initio Forcefield and Structural, Conformational and Thermophysical Properties", Spectrochimica Acta A53, 1301-1323 (1997).

[16] Sun, H.; Rigby, D. "Polydimethylsiloxane: Ab initio forcefield: Structural, conformational and thermophysical properties", Spectrochimica Acta (in press).

[17] Sun, H. Watts, R.O.; Buck, U. "The Infrared Spectrum and Structure of Hydrogen Fluoride Clusters and the Liquid: Semiclassical and Classical Studies", J. Chem. Phys., 96, 1810 (1992).

[18] Sun, H.; Ren, P.; Fried, J. R. "The COMPASS Forcefield: Parameterization and Validation for Polyphosphazenes" Computational and Theoretical Polymer Science, 8 (1/2), 229 (1998).

[19] Fletcher, R.; Reeves, C. M. Comput. J., 7, 149 (1964).