

MÉTODOS COMPUTACIONALES PARA EL DESARROLLO E INVESTIGACIÓN DE LA NANOCIENCIA

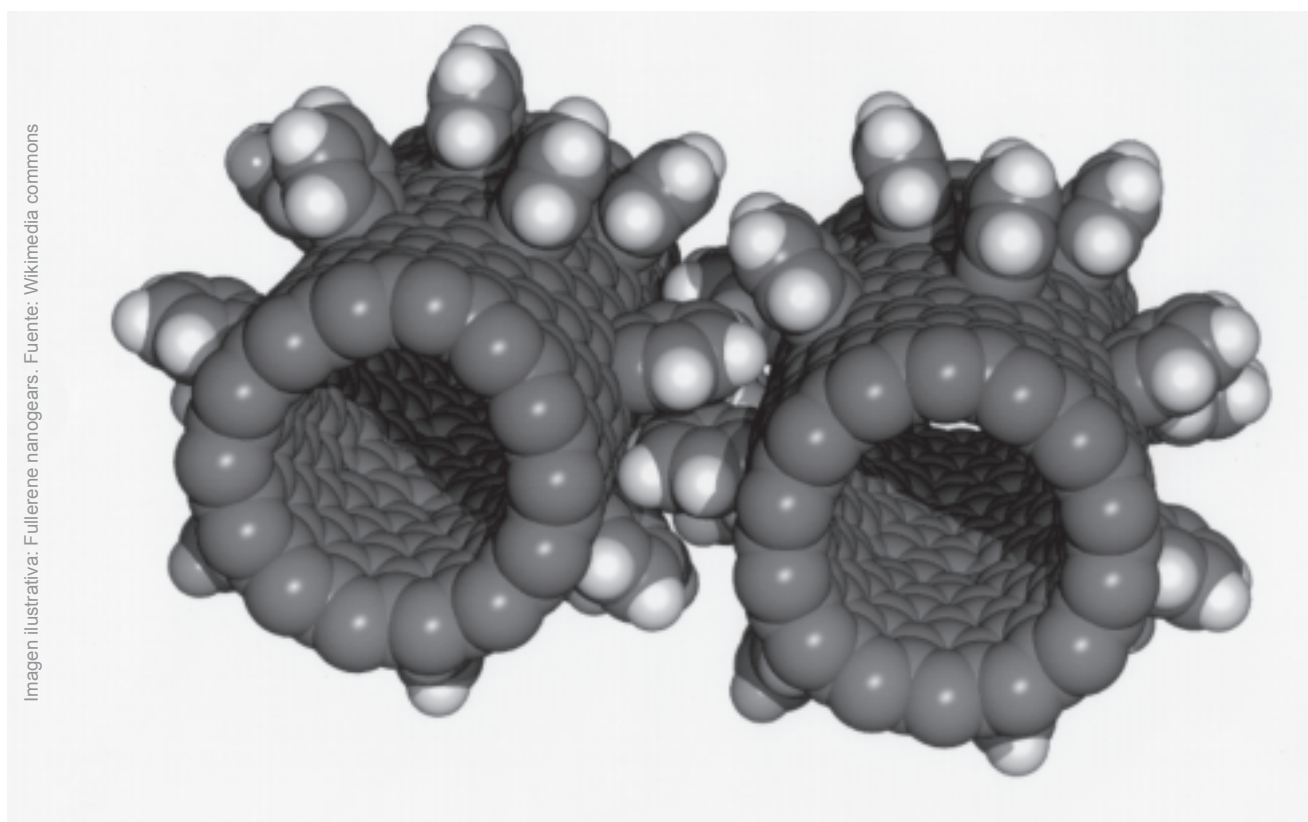
Cristian Vacacela,^{1,3} Javier Torres,^{2,3} Robert Cazar,^{1,3} Dennis Cazar.^{1,3}

¹Facultad de Ciencias – Escuela Superior Politécnica de Chimborazo,
Panamericana Sur 1 ½ km, Riobamba-Ecuador.

²Colegio de Ciencias-El Politécnico Universidad San Francisco de Quito,
Diego de Robles y Vía Interoceánica, Quito-Ecuador.

³Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas, GETNano.
Autor para correspondencia: cristianvg7@gmail.com

Fecha de recepción: 1 de abril de 2013 - Fecha de aceptación: 25 de julio de 2013



Resumen

El desarrollo e investigación de la nanociencia ha constituido una verdadera revolución en diferentes campos del conocimiento y la industria, se la puede llevar a cabo con las bases teóricas de la física y química. Actualmente con la aparición de nuevos y más potentes ordenadores se pueden crear modelos teóricos para el estudio de los denominados nanosistemas, a esto se conoce como métodos computacionales aplicados a escala de nanómetros. Los métodos más utilizados son los de estructura electrónica, y la principal metodología es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Estas herramientas son un soporte para la investigación y permiten obtener información que no es posible conseguir con métodos experimentales. Los cálculos cuanto-mecánicos se pueden realizar en paquetes computacionales de diversa índole desarrollados por centros de investigación y universidades.

Palabras Clave: Nanociencia, DFT, *ab initio*, nanomateriales, estructura electrónica.

Abstract

Research and development of nanoscience may be considered as a real revolution in several fields of knowledge and industry, it is based on chemistry and physics theory. Nowadays with the overcome of more powerful and new computers one can create theoretical models for the study of nanosystems, these are known as computational methods and can be applied at nanometric scale. The most used methods are the electronic structure, and the principal methodology is the Density Functional Theory (DFT). These tools are a support for research and allow us to obtain information that is not easy to retrieve with experimental methods. Quantum-mechanics calculus can be done with computational packages of different kinds developed by research groups and Universities.

Keywords: Nanosciences, DFT, *ab initio*, nanomaterials, electronic configuration.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la materia a escala atómica ha sido afrontado por varias ramas de la ciencia desde los principios del siglo XX, no puede denominarse química, física o biología dado que los científicos están estudiando un campo dimensional muy pequeño que abarca átomos y moléculas, que son los “ladrillos” con los cuales se construye la materia a nivel macroscópico. La nanociencia es un estudio puramente teórico que trata de comprender y predecir el comportamiento de sistemas formados por átomos y moléculas. El significado de “nano” es una dimensión: 10 elevado a -9, es decir un billonésimo de metro. [1]

El desarrollo tecnológico ha visto en los resultados de la nanociencia la oportunidad de redefinir el modelo de proyección de dispositivos y materiales, proponiendo un esquema denominado bottom-up, es decir construir un determinado elemento partiendo desde su composición a nivel atómico; la aplicación de los descubrimientos hechos en nanociencias es lo que se conoce como nanotecnología. [2, 3]

El estudio de la nanociencia conlleva el manejo de teorías a nivel atómico, es decir física y química cuántica, a la par de métodos numéricos que permitan resolver las complejas ecuaciones que describen los nanosistemas. Básicamente los métodos numéricos son herramientas de cálculo que emplean ordenadores (HPCs, clústers y grids) para obtener soluciones numéricas que permitan predecir el comportamiento de sistemas complejos [4], en este contexto se pueden diferenciar dos grandes conjuntos los métodos de mecánica molecular que emplean las leyes de la mecánica clásica y los métodos de estructura electrónica que emplean la mecánica cuántica [5, 6, 7]. La elección de uno o del otro depende de una serie de factores tales como el tamaño del sistema, el tipo de información y sobre todo el tiempo de cálculo requerido, en este último los cálculos estructura electrónica son más costosos que los de mecánica molecular, sin embargo, en la nanociencia son necesarios para el estudio de los electrones de valencia, los cuales describen como se unen los átomos y por ende como se forma la materia. [8]

En Ecuador se están formando grupos de profesionales, docentes, investigadores y estudiantes que realizan trabajos de investigación en nanociencias, en particular GETNano [21] grupo conformado por varias universidades de la nación lleva adelante proyectos finalizados al estudio y divulgación de la nanociencia a nivel nacional, el presente artículo se basa en un trabajo de investigación conjunto que ilustra el proceso de investigación en nanociencias y su aplicación en nanotecnología.

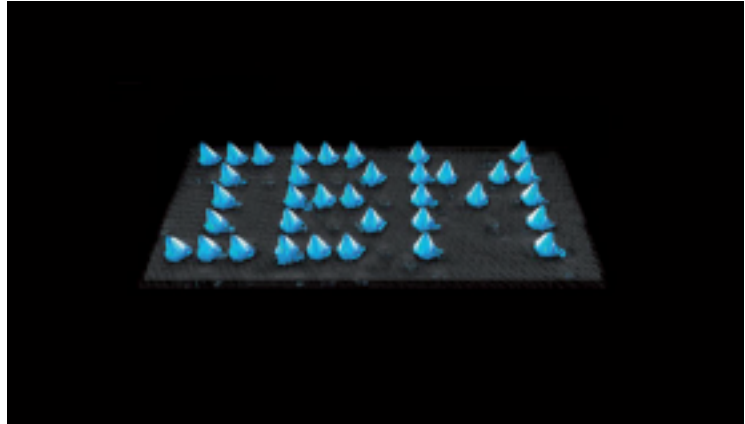


Figura 1. Logo de la IBM formado por 35 átomos y visualizado con el uso de un microscopio de fuerza atómica [1].

2. MÉTODOS Y TÉCNICAS

La nanociencia es el estudio teórico de la materia a escala manométrica (del orden de 10^{-9} m.), la cual describe el comportamiento de sistemas multielectrónicos, en particular, la configuración geométrica que corresponde al estado de mínima energía. A niveles cuanto-mecánicos esto significa resolver la ecuación de Schrödinger, definida así [9]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Donde, E es la energía, Ψ es la función de onda del sistema y \hat{H} es el operador Hamiltoniano no relativista independiente del tiempo, la solución analítica de la ecuación (1) se obtiene solo en muy pocos casos y en otros se deben realizar aproximaciones que nos llevan a soluciones numéricas. Esencialmente en la química cuántica, para resolver la ecuación de Schrödinger se deben separar el movimiento nuclear del electrónico, de acuerdo con la aproximación Born-Oppenheimer [10]. Debido a que el núcleo tiene mayor masa que los electrones, se puede considerar que su movimiento es lento en comparación a estos y suponer que los electrones se mueven en un campo creado por núcleos fijos. Entonces, la ecuación (1) es redefinida como sigue [6, 10]:

$$\hat{H}_e\Psi_e(r;R) = E_e(R)\Psi_e(r;R) \quad (2)$$

Donde Ψ_e es la función de onda electrónica que depende explícitamente de las coordenadas de los electrones (r) y de las coordenadas paramétricas de los núcleos (R), E_e representa la energía del sistema electrónico para una determinada distribución de los núcleos y \hat{H}_e es el Hamiltoniano electrónico que incluye la energía cinética de los electrones y la energía electrostática de atracción (núcleo-electrón) y repulsión (electrón-electrón) [5, 6]. La solución de la ecuación (2), nos da la geometría que tendría un sistema si los núcleos fuesen estacionarios (Figura 2.). Si se considera el movimiento de vibración de los núcleos, la solución de la ecuación (2) es una aproximación a la estructura promedio del sistema en el estado fundamental. La introducción de esta consideración hace que los métodos cuánticos se vuelvan más complicados y requieran mayor tiempo de cálculo; existen dos métodos fundamentales que estudian este problema, estos son los métodos ab initio y los métodos semiempíricos. [5, 6]

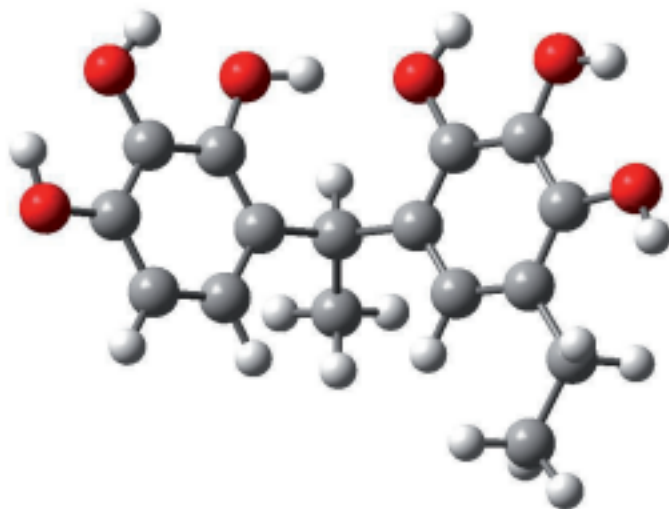


Figura 2. Optimización geométrica de dos unidades pirogalo, orientación aproximada de los grupos hidroxilo y del grupo R = metil, realizado con Gaussian09 y visualizado con GaussView5.0.

Los métodos *ab initio* se derivan directamente de los principios teóricos y no incluyen ningún parámetro experimental en sus ecuaciones, esto no implica que la solución sea exacta sino aproximada, el más simple de este tipo de cálculo es el método Hartree-Fock [11]. En cambio, los métodos semiempíricos obtienen algunos parámetros de datos experimentales, pudiendo ser empleados para tratar sistemas de muchos cuerpos donde el formalismo de Hartree-Fock es computacionalmente muy costoso. Los métodos semiempíricos más antiguos, son el Hückel y Hückel Extendido, y los más difundidos son los métodos: MNDO (The Modified Neglect of Diatomic Overlap), MINDO (There are three Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap), AM1 (Austin Model One) y PM3 (Parameterization Method Three). [5]

2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Actualmente la Teoría del Funcional de la Densidad es la más utilizada en nanociencia [12], dado que la energía total del sistema se puede expresar en términos de la densidad total ρ en lugar de la función de onda Ψ , convirtiéndose en una alternativa a la solución de la ecuación de Schrödinger [12]. Además, esta teoría puede ser considerada como un método *ab initio*, por ser en principio una teoría exacta, pero es también un método semiempírico ya que se aplica de forma aproximada [5]. Esencialmente la DFT, depende solo de 3 variables a diferencia de la función de onda electrónica que depende de $3N$ variables (N = número de partículas), conceptualmente se basa en el modelo de Thomas-Fermi [13], pero su base teórica fue dada por Hohenberg y Kohn en 1964 [14], quienes formularon dos aspectos importantes, (i) todos los observables de un sistema de N -cuerpos son determinados por la densidad electrónica en el estado fundamental y (ii) la densidad electrónica es un funcional de la energía del sistema [14]. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado por Kohn y Sham en 1965 [15], quienes probaron que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es una función de $[\rho_0]$ y se define así:

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (3)$$

De donde $E_0 = E[\rho_0]$ se expresa como:

$$E_0 = E[\rho_0] = F[\rho_0] + \int dr \rho_0(r) v(r) \quad (4)$$

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{en}[\rho_0] \quad (5)$$

Donde, $E_0 = E[\rho_0]$ es la energía total del sistema del estado fundamental, $F[\rho_0]$ representa el funcional universal que contiene a la energía cinética $T[\rho_0]$ y $V_{ee}[\rho_0]$ es la interacción de repulsión electrón-electrón, $V_{en}[\rho_0] = \int dr \rho_0(r) v(r)$ es la interacción de atracción electrón-núcleo, siendo $v(r)$ el potencial externo, es decir, la función de energía potencial de atracción nuclear para un electrón localizado en el punto r . Así, mientras $V_{en}[\rho_0]$ es conocido, se desconoce la forma exacta del funcional $F[\rho_0]$ [15]. La ecuación (4), no proporciona una vía práctica para calcular E_0 a partir de ρ_0 , ya que se deben hacer aproximaciones sobre $F[\rho_0]$. Dada esta necesidad, se han desarrollado funcionales híbridos como el B3LYP [16] y funcionales doblemente híbridos como el B97D [17], la diferencia entre el primero y el segundo es que B97D toma en cuenta la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho_0]$, y B3LYP no lo hace [17], de esta manera el funcional B97D obtienen mejores aproximaciones, adicional a esto se pueden mejorar los cálculos añadiendo Basis Sets. [18]

2.2 Paquetes Computacionales

Una vez definido el nivel de teoría a emplear, se pueden calcular las propiedades: estructurales, electrónicas, vibracionales y termodinámicas, la base para obtener todos los observables anteriores es empezar por las propiedades estructurales, esto se conoce como optimización geométrica (OPT), que consiste en encontrar la posición relativa de cada átomo con respecto a los otros, respetando el criterio de mínima energía, descartando los mínimos locales para encontrar el mínimo global. El paquete de cálculo computacional más importante para realizar estas tareas es Gaussian09 [46] y los software para visualizar gráficamente los resultados pueden ser GaussView05 y Moldraw, pero los resultados numéricos son los que ofrece la mayor cantidad de información y se pueden verificar en cualquier editor de texto; básicamente consisten en tener un archivo input (file.in) con todas las coordenadas de los átomos (x, y, z), y el tipo de cálculo a realizar, posteriormente se obtiene un archivo output (file.log) con el resultado numérico del cálculo realizado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la figura 3., se muestran los resultados de la optimización de la geometría del R-Pyg[2]Ar (R = metil) donde se pueden apreciar los mínimos locales y el mínimo global, este último corresponde a la estructura de mínima energía y por tanto la estructura más estable.



Figura 1. Logo de la IBM formado por 35 átomos y visualizado con el uso de un microscopio de fuerza atómica [1].

Los resultados obtenidos en el archivo output son de vital importancia de acuerdo al tipo de estudio que se realice, sin embargo, los métodos computacionales no permiten dar conclusiones, su objetivo principal es aportar la mayor cantidad de información y ser un complemento a la investigación experimental. Aunque relativamente estas herramientas son propias de la física y química computacional se pueden emplear para la investigación y desarrollo de la nanociencia, dado que, teóricamente se puede predecir la formación de los denominados nanomateriales o fundamentar un hecho experimental poco estudiado como lo son los R-Pirogalol[4]arenos (R = grupo aromático/alifático), y por ejemplo sus respectivas aplicaciones como posibles nanoestructuras de almacenamiento de moléculas de pequeña y mediana dimensión, específicamente el H₂ [19].

4. CONCLUSIÓN

La rápida evolución de los ordenadores y de los instrumentos para “ver” a escala atómica (microscopios de efecto túnel, microscopios electrónicos de barrido, etc.) y el notable desarrollo de la física y química computacional han propiciado la incorporación de modelos teóricos para el tratamiento de todos aquellos problemas relacionados con la geometría y la energía de un determinado sistema. Los métodos computacionales más óptimos para el desarrollo de la nanociencia son los métodos de estructura electrónica, ya que permiten modelar y simular el comportamiento de átomos y moléculas a escala de nanométrica, pudiendo construir nuevos materiales partiendo desde su estructura molecular y dejando este reto a la síntesis experimental, sin embargo su aporte no queda ahí, también, ayudan a obtener de información que no es asequible experimentalmente.

Además son un soporte para la investigación experimental, aunque el limitante de los métodos de estructura electrónica sean el recurso computacional y el tiempo de cálculo requerido, los resultados son muy satisfactorios. [20].

La nanociencia en el Ecuador puede desarrollarse sin problemas a niveles equivalentes de países más desarrollados, ya que el bajo costo y las altas

prestaciones de los computadores comerciales hacen posible la implementación de clústeres

de alta potencia de cálculo a un costo asequible a los presupuestos de Universidades e Institutos de Investigación, lo que más se necesita es talento humano con deseo y curiosidad, formados sólidamente en ciencias básicas (Física, Química, Biología) que deseen afrontar el reto de comprender los fenómenos naturales a niveles nanoscópicos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, al Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas GETNano, a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, al Consorcio Ecuatoriano para el Desarrollo de Internet Avanzado CEDIA.

Referencias

- [1] RAMSDEN, J. (2005). "What is nanotechnology?". (págs. 3-17). Cranfield: Department of Advance Materials .
- [2] RANJAN, D., & TRIPATHI, A. (2009). "Computational Nanotechnology: an Assessment". (págs. 233-241). Bucarest: Journal of Nanomaterials and Biostructures
- [3] CAO, G.. "Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications".. London: Imperial College Press. (2004) (págs. 135-138)
- [4] GAO, B., JIANG, J., & LUO, Y. (2009). "Simulation of electronic structure of nanomaterials by central insertion scheme". (págs. 307-314). Chengdu: Phys. China
- [5] YOUNG, D. (2001). Computational Chemistry: A practical Guide For Applyin Techniques to Real-Word Problems. (págs. 42-58). New York: Wiley-Interscience
- [6] LEVINE, I., Química Cuántica., España., Pearson Educación S. A.,. 2001. Pp. 467-572.
- [7] FORESMAN, J. (1995). Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. (págs. 86-123). Pittsburgh: Gaussian Inc.
- [8] BRAUN, T., SCHUBERT, A., ZSINDELY, S., Nanoscience and Nanotechnology on the Balance., Elsevier Science Ltd (Oxford),. Marzo 1997., Pp.321-325.
- [9] SCHRODINGER, E. (December-1926). An Ondulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules . (págs. 1049-1070). Zurich, Switzerland: Physical Review.
- [10] HANDY, N., & YAMAGUCHI, Y. (january-1986). The diagonal correction to the Born–Oppenheimer approximation: Its effect on the singlet–triplet splitting of CH2 and other molecular effects. (pág. 4). California : Journal of Chemical Physics .
- [11] FISCHER, C., Hartree-Fock method for Atoms, a Numerical Approach., New York., John Wiley and Sons, Inc., 1977., Pp.317.
- [12] KRYACHKO, E., LUDEÑA, E., Energy Density Functional Theory of Many-Electron System., The Netherlands., Kluwer Academic Publisher., 1990., Pp.850.
- [13] DREIZLER, R., GROSS, E., Density Functional Theory., 1ª ed., Berlin., Editorial Springer-Verlag., 1991., Pp.302.
- [14] JONES, R. (1989). "The density functional formalism, its applications and prospect.". (págs. 55-61). Canberra: Review of Modern Phys.
- [15] KOHN, W., & SHAM, L. (November-1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. (págs. 1133-1138). California: Physical Review.
- [16] BECKE, A., Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior., Journal Physical Review (Canada),. September 1988., Pp.3098-3100.
- [17] GRIMME, S. (January-2006). Semiempirical hibrid density functional with perturbative second-order correlation. (págs. 1-17). Münster, Germany: American Institute of Physical
- [18] MCLEAN, A., & CHANDLER, G. (May-1980). Contracted Gaussian basis for molecular calculations/ Second row atoms, Z=11-18. (págs. 5638-5648). San Jose, California: Journal Chem. Phys.
- [19] URBINA, A., SALTOS, A., & TORRES, J. (December-2011). Estudio computacional B3LYP de la interacción del hidrogeno molecular [H2] con rccc R-Pyg[4]arenos [R = metil, fluor] funcionalizados con Li+. (págs. 30-34). Quito: Avances: En Ciencias e Ingenieria.
- [20] WANG, L. (October-2009). Novel Computational Methods for Nanostructure Electronic Structure Calculations. (págs. 19-39). Berkeley, California: Annu. Rev. Phys. Chem.
- [21] GETNano Grupo para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas www.getnano.esPOCH.edu.ec