

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LAS INTERACCIONES ENTRE HÍBRIDOS
NANOTUBO DE CARBONO/DNA Y MOLÉCULAS SIMPLES
RELEVANTES PARA EL SENSADO QUÍMICO**

CARLOS HERNÁN BORCA PAREDES

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2009**

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LAS INTERACCIONES ENTRE HÍBRIDOS
NANOTUBO DE CARBONO/DNA Y MOLÉCULAS SIMPLES
RELEVANTES PARA EL SENSADO QUÍMICO**

CARLOS HERNÁN BORCA PAREDES

Trabajo de grado para optar por el título de *Químico*

Director

Dr. JULIO CÉSAR ARCE CLAVIJO

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2009**

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA

BORCA PAREDES, CARLOS HERNÁN, 1986

**“ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LAS INTERACCIONES ENTRE HÍBRIDOS
NANOTUBO DE CARBONO/DNA Y MOLÉCULAS SIMPLES
RELEVANTES PARA EL SENSADO QUÍMICO”**

MATERIAS O TEMAS:

- **QUÍMICA TEÓRICA**
- **SIMULACIÓN COMPUTACIONAL PARA QUÍMICA**
- **NANOTECNOLOGÍA**

NOTA DE ACEPTACIÓN: Meritoria

Jurado: Dr. Carlos Alberto Arango _____

Santiago de Cali, 3 de Septiembre de 2009.

A mis padres, por su esfuerzo y su apoyo para mis estudios, por su compañía y orientación. Ellos han sido las personas que sembraron en mí las inquietudes que me impulsaron a querer aprender y a desarrollar mis conocimientos, han sido quienes me han transmitido los valores y principios a través de los cuales he construido mi personalidad.

A mi director de tesis quien me merece una gran admiración y respeto por su paciencia, confianza y colaboración. Él fue capaz de generar discusiones que me inspiraron a desarrollar este trabajo y que permitieron hacer del mismo una experiencia agradable. Además, logró despertar en mí el compromiso de hacer las cosas bien. También agradezco todos aquellos gestos a través de los cuales me transmitió una formación no sólo académica sino integral.

A la profesora Martha, por su apoyo, confianza, ánimos y recomendaciones.

A mis familiares, amigos y allegados, a quienes agradezco su apoyo y compañía.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar sus más sinceros agradecimientos a los integrantes del Grupo de Química Teórica y Computacional por el apoyo y colaboración prestada, los cuales permitieron la realización de este trabajo.

Al Departamento de Química y a la Facultad de Ciencias por aportar el capital humano a disposición de los estudiantes para que estos puedan enriquecer sus conocimientos en este campo de la ciencia.

También agradece a la Universidad del Valle por generar el espacio en el cual se desarrolló esta investigación.

CONTENIDO

Pág.

GLOSARIO.....	I
RESUMEN.....	III
ABSTRACT	IV
INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO Y TRABAJOS PREVIOS	4
2.1. SOBRE LOS NANOTUBOS DE CARBONO	5
2.2. PRIMEROS DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS BASADOS EN CNT	9
2.3. SENSORES BASADOS EN SWCNT FUNCIONALIZADOS.....	9
2.4. INTERACCIONES ENTRE LOS SWCNT Y EL DNA.....	12
3. METODOLOGÍA.....	18

Pág.

3.1. ENSAMBLAJE DE LOS HÍBRIDOS.....	19
3.2. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍA DE LOS HÍBRIDOS	24
3.3 OPTIMIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA INCLUYENDO EL ANALITO	24
3.4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.....	26
3.5. RESPUESTA DEL TRANSDUCTOR.....	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
4.1. SWCNT (10,0) DE 50 Å PRÍSTINO	31
4.2. HÍBRIDOS SWCNT/ssDNA EN EL VACÍO.....	33
4.2.1. Híbridos SWCNT decorados con DNA protonado.....	34
4.2.2. Híbridos SWCNT decorados con DNA desprotonado	38
4.3. TRANSDUCTORES EN PRESENCIA DE GASES ATMOSFÉRICOS	41
4.3.1. Análisis del potencial de reposo entre los extremos del SWCNT	41
4.3.2. Análisis de distribución de cargas sobre los componentes del híbrido..	45

Pág.

4.3.3. Distribución de cargas acumuladas por componentes del sistema	48
4.3.4. Análisis estadístico de las cargas acumuladas en función de la cantidad de oxígeno molecular	51
4.3.5. Evaluación del punto de saturación de la respuesta del transductor.....	59
4.3.6. Evaluación de la incidencia de la desprotonación del DNA.....	62
4.3.7. Evaluación de posibles interferentes en la detección de O ₂	66
4.3.7.1. Interferencia con NH ₃	66
4.3.7.2. Interferencia con H ₂ O	69
4.3.7.3. Interferencia con F ₂	72
4.4. EL OXÍGENO MOLECULAR Y EL PROCESO DE DETECCIÓN.....	76
5. CONCLUSIONES	80
6. PERSPECTIVAS	82
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
APÉNDICE A: EL MÉTODO DE AMBER	A – 1
APÉNDICE B: EL MÉTODO DE HÜCKEL EXTENDIDO.....	A – 4

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3.1. Ángulos utilizados para ensamblaje de híbridos SWCNT/ssDNA	22
Tabla 4.1. Propiedades del sistema SWCNT (10,0) de 50 Å de longitud.....	31
Tabla 4.2. Propiedades del transductor con poliadenina en el vacío	35
Tabla 4.3. Propiedades del transductor con policitosina en el vacío.....	35
Tabla 4.4. Propiedades del transductor con poliguanina en el vacío	36
Tabla 4.5. Propiedades del transductor con politimina en el vacío	36
Tabla 4.6. Propiedades del transductor con poliadenina desprotonada en el vacío.....	39
Tabla 4.7. Propiedades del transductor con policitosina desprotonada en el vacío.....	39
Tabla 4.8. Propiedades del transductor con poliguanina desprotonada en el vacío.....	40
Tabla 4.9. Propiedades del transductor con politimina desprotonada en el vacío	40
Tabla 4.10. Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número Moléculas de O ₂ para el transductor de poliadenina protonada	52
Tabla 4.11. Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número Moléculas de O ₂ para el transductor de policitosina protonada	53

Pág.

Tabla 4.12.	Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número Moléculas de O ₂ para el transductor de poliguanina protonada	54
Tabla 4.13.	Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número Moléculas de O ₂ para el transductor de politimina protonada	55
Tabla 4.14.	Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número Moléculas de O ₂ para todos los transductores con el DNA protonado	61
Tabla 4.15.	Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número Moléculas de O ₂ para todos los transductores con el DNA desprotonado.....	64
Tabla 4.16.	Resultados Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de NH ₃ para todos los transductores con el DNA protonado.....	68
Tabla 4.17.	Resultados Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de H ₂ O para todos los transductores con el DNA protonado	71
Tabla 4.18.	Resultados Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de F ₂ para todos los transductores con el DNA protonado.....	75

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1.	Tipos de nanotubos de una capa y multicapa	6
Figura 2.2.	Tipos de nanotubos de carbono de pared simple	7
Figura 2.3.	Construcción de un SWCNT tipo zigzag (10,0) a partir del vector $C_h = (10,0)$ de una hoja de grafeno	7
Figura 2.4.	Dos tipos de nanotubos de carbono de pared simple, uno en zigzag y otro en armchair, son generados por la misma hoja de grafeno, sólo difieren en sus índices (n,m).....	8
Figura 2.5.	Sensor basado en SWCNT funcionalizado con DNA reportado por el grupo de A. T. C. Johnson en 2006	12
Figura 2.6.	Diagrama esquemático de la estructura química del DNA.....	13
Figura 2.7.	Estructura molecular de un SWCNT (5,5) de 48 celdas unitarias decorado con una hebra simple de poliguanina de 36 nucleótidos..	16
Figura 2.8.	Estructura molecular de un sistema SWCNT/ssDNA de 20 Å.....	17
Figura 3.1.	Representación computarizada del modelo de estudio.....	19
Figura 3.2.	Ilustración de los errores de conectividad atómica en el modelo del DNA generado a través de NanoEngineer-1.....	20
Figura 3.3.	Ángulos modificables en HyperChem 8 para la construcción de cadenas de DNA de configuraciones apropiadas para el ensamblaje de los híbridos.....	21
Figura 3.4.	Diferencias estructurales en el grupo fosfato entre una hebra de DNA protonada y una desprotonada.....	23

Figura 3.5.	Representación esquemática del ensamblaje del híbrido SWCNT/ssDNA.....	23
Figura 3.6.	Condiciones iniciales de orientación y configuración de las moléculas del ambiente, para un sistema uni-componente.....	25
Figura 3.7.	Evolución del sistema después de la optimización de geometría	26
Figura 3.8.	Representación pictórica de la población de cargas de Mulliken sobre el sistema	27
Figura 4.1.	Representación de un nanosensor basado en la diferencia de potencial de reposo entre los extremos del SWCNT que hace parte del híbrido	30
Figura 4.2.	Carga acumulada sobre los átomos del SWCNT (10,0) de 50 Å	32
Figura 4.3.	Representación de uno de los híbridos SWCNT/ssDNA.....	34
Figura 4.4.	Energías de los orbitales moleculares HOMO – 1, HOMO, LUMO y LUMO + 1 del SWCNT (10,0) de 50 Å prístino y de las hebras simples de 14 homopolinucleótidos aisladas	38
Figura 4.5.	Gráfico de Voltaje contra Número Total de Moléculas para el transductor de poliadenina protonada	42
Figura 4.6.	Gráfico de Voltaje contra Número Total de Moléculas para el transductor de policitosina protonada	42
Figura 4.7.	Gráfico de Voltaje contra Número Total de Moléculas para el transductor de poliguanina protonada	43
Figura 4.8.	Gráfico de Voltaje contra Número Total de Moléculas para el transductor de politimina protonada	43

Figura 4.9.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número Total de Moléculas para el transductor de poliadenina protonada	45
Figura 4.10.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número Total de Moléculas para el transductor de policitosina protonada.....	46
Figura 4.11.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número Total de Moléculas para el transductor de poliguuanina protonada	46
Figura 4.12.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número Total de Moléculas para el transductor de politimina protonada	47
Figura 4.13.	Representación de la población de Carga Acumulada sobre cada átomo en los transductores completamente protonados y las moléculas que los rodean	49
Figura 4.14.	Representación detallada de la población de Carga Acumulada sobre cada átomo en los transductores y las moléculas que los rodean	50
Figura 4.15.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O ₂ para el transductor de poliadenina protonada	52
Figura 4.16.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O ₂ para el transductor de policitosina protonada.....	53
Figura 4.17.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O ₂ para el transductor de poliguuanina protonada	54
Figura 4.18.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O ₂ para el transductor de politimina protonada	55

Figura 4.19.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O ₂ para todos los transductores con el DNA protonado	60
Figura 4.20.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O ₂ para todos los transductores con el DNA desprotonado	63
Figura 4.21.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de NH ₃ para todos los transductores con el DNA protonado	67
Figura 4.22.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de H ₂ O para todos los transductores con el DNA protonado	70
Figura 4.23.	Diagramas de orbitales moleculares para las moléculas del segundo periodo	73
Figura 4.24.	Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de F ₂ para todos los transductores con el DNA protonado	74
Figura 4.25.	Esquemas de Diagramas de Energía de la TOM para las moléculas de N ₂ , O ₂ y F ₂	77
Figura 4.26.	Esquemas de Diagramas de Energía de la TOM para las moléculas de NH ₃ y H ₂ O	77
Figura A.1.	Representación del modelo de estudio del método de AMBER...A – 1	

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Apéndice A. Método de AMBER	A – 1
Apéndice B. Método de Hückel Extendido	A – 4

GLOSARIO

AM1: *Austin Model 1.* Modelo de Austin 1.

AMBER: *Assisted Model Building and Energy Refinement*, construcción asistida de modelos y refinamiento de energía.

CHARMM: *Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics*, mecánica macromolecular de química en Harvard.

CNT: *Carbon NanoTube*, nanotubo de carbono

DFT: *Density Functional Theory*, teoría del funcional de densidad.

DMMP: *DiMethyl MethylPhosphonate*, Dimetil metilfosfonato

DNT: *DiNitroToluene*, Dinitrotolueno

DNA o ADN: *DeoxyriboNucleic Acid*, Ácido DesoxiriboNucleico.

EH: *Extended Hückel*, Hückel Extendido

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*, orbital molecular más alto ocupado.

LDA: *Local Density Approximation*, aproximación de densidad local.

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, orbital molecular más bajo desocupado.

MWCNT: *Multi-Walled Carbon NanoTube*, Nanotubo de carbono de paredes múltiples.

NTFET: *NanoTube Field-Effect Transistor*, transistor de efecto de campo de nanotubos.

RMS: *Root Mean Square*, Raíz cuadrática media

SCC-DFTB: *Self Consistent Charge Density Functional Based Tight Binding*, funcional de densidad de carga autoconsistente basado en enlace ajustado.

SEIRA: *Surface Enhanced InfraRed Absortion*, absorción de infrarrojo mejorada por superficie.

ssDNA: *Single-Strained DeoxyriboNucleic Acid*. Hebra simple de ácido desoxirribonucleico

SWCNT: *Single-Walled Carbon NanoTube*, Nanotubo de carbono de pared simple.

SWCNT/ssDNA: *Single-Walled Carbon Nanotube / Single-Strained DeoxyriboNucleic Acid*, Nanotubo de carbono de pared simple / hebra simple de Ácido desoxirribonucleico

TMA: *TriMethyl Amine*, Trimetil amina

TOM: Teoría de los Orbitales Moleculares

RESUMEN

Los nanotubos de carbono (CNT) constituyen candidatos excelentes para el desarrollo de nuevas generaciones de sensores en nanoescala, gracias a sus atractivas propiedades electrónicas, mecánicas y químicas. En particular, se ha demostrado que la funcionalización de los CNTs con diferentes grupos les confiere selectividad para sustancias específicas. En esta contribución, se presenta un estudio computacional de las propiedades electrónicas de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) semiconductores funcionalizados no covalentemente con hebras de poli-adenina, policitosina, poli-guanina y poli-timina, expuestos a mezclas de gases prototípicas, con el fin de evaluar su utilidad potencial como transductores en la construcción de nano-sensores y narices químicas. Como prototipo se estudiaron sistemas híbridos constituidos por un SWCNT funcionalizado con una hebra de 14 nucleótidos. Se empleó el método de mecánica molecular AMBER96 para las optimizaciones de geometría y el método de Hückel Extendido (EH) para los cálculos de estructura electrónica. Para caracterizar el comportamiento electrónico de los sistemas, se evaluaron todas las cargas atómicas y la diferencia de potencial electrostático entre los extremos del SWCNT. Cuando los híbridos se expusieron a mezclas de N₂ y O₂ de composición igual a la de la atmósfera terrestre, en un rango de presiones totales, se observó una transferencia de electrones neta del SWCNT hacia las moléculas de O₂ en todos los híbridos. Un análisis estadístico del voltaje y de la carga total en el SWCNT reveló un comportamiento irregular del primero y un comportamiento lineal de la segunda, en función de la cantidad de moléculas de oxígeno. Finalmente los transductores se expusieron a posibles interferentes, NH₃, H₂O y F₂, encontrando que éstos no impiden la detección de oxígeno molecular, incluso a altas concentraciones de los mismos.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) constitute excellent candidates for the development of new generations of nanoscale sensors, thanks to their attractive electronic, mechanical and chemical properties. In particular, it has been shown that the functionalization of CNTs with different molecules confers them selectivity for specific species. This contribution presents a computational study of the electronic response of semiconductor single-walled CNTs non-covalently functionalized with strands of poly-adenine, poly-cytosine, poly-guanine y poly-thymine, exposed to typical gaseous mixtures, aimed at evaluating their potential utility as transducers in the construction of nano-sensors and chemical noses. As prototypes, hybrids constituted by a 50 Å SWCNT functionalized with a 14-nucleotide strand were considered. Geometry optimizations and single-point electronic-structure calculations were performed by means of the molecular mechanics AMBER96 and Extended Hückel methods. The electronic response of the transducers was characterized by evaluating all the atomic charges and the electrostatic potential difference (voltage) between the CNT ends. When these hybrids were exposed to atmospheric-like mixtures of N₂ and O₂, with a range of total pressures, a net electron transfer from the CNT towards the O₂ molecules in all hybrids was observed. A statistical analysis of the voltage and the total charge in the CNT, as functions of the amount of O₂ molecules, revealed an irregular behavior in the first case and a linear behavior in the second case. Finally, when the hybrids were exposed to mixtures of air with NH₃, H₂O and F₂, it was found that this species does not interfere with the O₂ detection, even at high concentrations.

INTRODUCCIÓN

La nanociencia y la nanotecnología constituyen un amplio campo de investigación y desarrollo de conocimientos y tecnología novedosos. Los progresos alcanzados en ellos ya han comenzado a rendir frutos en aplicaciones que modifican nuestra vida cotidiana.

El uso de nanosensores en diversas aplicaciones constituye un estímulo para nuevas investigaciones en ciencia e ingeniería. Estos dispositivos, en la mayoría de los casos, aun están en su fase de desarrollo o de incipiente uso.

El avance de la cibernetica ha obligado a llevar la frontera de miniaturización a escalas nanométricas, en donde la consideración de los efectos cuánticos se hace indispensable para el diseño de estos dispositivos. Por lo tanto, la química cuántica computacional ha comenzado a convertirse en una de las herramientas fundamentales para la concepción y construcción de dispositivos electrónicos de tecnología de punta.

En recientes investigaciones experimentales se han presentado prototipos de sensores químicos, de unos pocos nanómetros, basados en transductores de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) decorados con DNA, los cuales han demostrado tener la capacidad de detectar cantidades muy bajas de algunas especies en fase gaseosa. Sin embargo, se desconoce cómo funciona en detalle el mecanismo a través del cual es posible la detección. Por ende, son necesarios estudios teóricos y computacionales para mejorar nuestro entendimiento de las interacciones transductor-analito, lo cual es indispensable para el diseño racional de nanosensores con sensibilidad y selectividad altos.

En este sentido, la construcción de nuevos dispositivos nanoelectrónicos de este tipo ha comenzado a complementarse por medio de estudios de simulaciones

computacionales que permitan arrojar nuevas ideas en el desarrollo de ese campo, con la ventaja de una sustancial reducción en el costo de investigación y desarrollo.

Son varios los motivos que generan la necesidad de realizar un estudio como el que se expone a continuación. En primer lugar, existe abundante información empírica pero muy pocos estudios teóricos sobre sensores basados en SWCNTs funcionalizados no covalentemente con hebras simples de DNA. En particular, se carece de estudios teóricos que permitan realizar predicciones sobre el comportamiento de estos dispositivos. En esta investigación, se aborda el problema de determinar las consecuencias de las interacciones entre los SWCNTs y las hebras simples de DNA (ssDNA), y entre los híbridos SWCNT/ssDNA y algunas moléculas que se pueden detectar con estos dispositivos. Específicamente, este trabajo se concentra en las alteraciones que sufren las propiedades electrónicas del transductor bajo la adsorción de algunas moléculas sobre su superficie y en la explotación de esas alteraciones para generar señales que permitan una detección efectiva.

Los pocos estudios teóricos existentes no proveen información acerca de la incidencia de la secuencia de nucleótidos en la selectividad y en la sensibilidad de estos sensores. Por lo tanto, éste es el punto de partida de la presente investigación. También es crucial entender cuáles son las diferencias en las interacciones analito-sensor entre moléculas de diferente tipo estructural, si se desea poder predecir el diseño más apropiado para una aplicación específica. Por ello, este estudio también pretende determinar los efectos electrónicos más relevantes en los híbridos SWCNT/ssDNA causados por la adsorción de moléculas simples, en función de la estructura y la polaridad de las mismas.

En particular, existe interés en tres aspectos: primero, identificar los efectos en la distribución de cargas en un SWCNT cuando éste se funcionaliza no covalentemente con hebras de cada uno de los cuatro homopolímeros del DNA

(poliadenina, politimina, poliguanaña y policitosina). Segundo, identificar los mismos efectos en los cuatro híbridos SWCNT/ssDNA causados por la adsorción de moléculas con estructuras prototípicas simples. Finalmente, determinar la sensibilidad y la selectividad de cada uno de estos cuatro híbridos en función del tipo de estructura de las moléculas prototípicas escogidas.

Para el desarrollo de esta investigación se emplearon tres computadoras personales de alto rendimiento, equipadas con software especializado de simulación química, las cuales operaron individualmente desarrollando cálculos que suman más de 1500 horas de trabajo de máquina. El producto obtenido fue un banco de resultados que sirvió para aplicar modelos estadísticos que permitieran resultados más próximos a comportamiento natural de los sistemas estudiados.

2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

Los sensores son dispositivos electrónicos u opto-electrónicos que permiten monitorear el comportamiento de variables de interés en sistemas que generalmente son complejos. Son ampliamente utilizados en diversas aplicaciones, en áreas como el diagnóstico médico, la contaminación ambiental y la seguridad. En los sistemas electrónicos, los sensores se usan principalmente en conjunción con dispositivos que permiten realizar funciones de control.

El sensor es básicamente un dispositivo capaz de transformar magnitudes físicas o químicas en una señal eléctrica que puede ser leída por un observador o un instrumento. En general, un sensor se vale de un transductor y un circuito eléctrico para su funcionamiento.

El transductor de un sensor es aquella parte del aparato que realiza la conversión de una magnitud física o química, o un tipo de energía en un impulso eléctrico, para que el circuito eléctrico lo procese y lo transforme en una lectura para el observador o para el instrumento al que sirve. Los transductores pueden ser dispositivos eléctricos, electrónicos, electromecánicos, electromagnéticos, fotónicos, o fotovoltaicos. De aquí en adelante, se hará referencia a los transductores de sensores simplemente como “transductores”, pero cabe recordar que los transductores son dispositivos que no sólo hacen parte de sensores sino también de muchos otros aparatos en los cuales desempeñan la función de convertir una magnitud o un tipo de energía en un impulso eléctrico o viceversa.

En la fabricación de sensores, la miniaturización siempre ha sido un objetivo primordial. Esto ha motivado que el interés por construir estructuras moleculares simples con capacidad de constituirse en herramientas de medición haya crecido

enormemente en los últimos años. Los nanotubos de carbono, descubiertos en el año 1991, se han usado para este fin desde hace de poco más de un lustro. Más reciente aún es el uso de polímeros, como el DNA, adsorbidos sobre la superficie de estas estructuras con el objeto de mejorar el comportamiento de los sensores.

Cómo se expone en seguida, existe gran cantidad de información experimental sobre la producción de nanosensores con base en nanotubos de carbono pero, en contraste, solo unos pocos estudios teóricos sobre este tema han sido reportados.

2.1. SOBRE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Gran cantidad de nuevos dispositivos nanotecnológicos se basan en nanotubos de carbono, debido a las magníficas propiedades eléctricas y mecánicas que estas estructuras presentan. Sin embargo, los nanotubos de carbono se conocen desde hace muy poco tiempo.

En 1991 S. Iijima descubrió los nanotubos de carbono en residuos de la síntesis de fullerenos. [1] Dada su estructura carbonada sp^2 , con enlaces σ muy fuertes y electrones π deslocalizados, estos sistemas mostraron una gran dureza mecánica y propiedades electrónicas de aislantes a semiconductores que los hacen potencialmente útiles para desarrollos innovadores en nanociencia y nanotecnología.

Existen diferentes tipos de nanotubos de carbono, los cuales se clasifican por su cantidad de estructuras tubulares concéntricas, su quiralidad y su diámetro. Dentro de la primera clasificación, se encuentran los nanotubos de pared simple (SWCNT), que están constituidos por una sola estructura tubular; y los de paredes múltiples (MWCNT), los cuales están constituidos por varios SWCNT de diferentes diámetros, estos naturalmente son concéntricos pero también existen MWCNT no concéntricos artificiales.

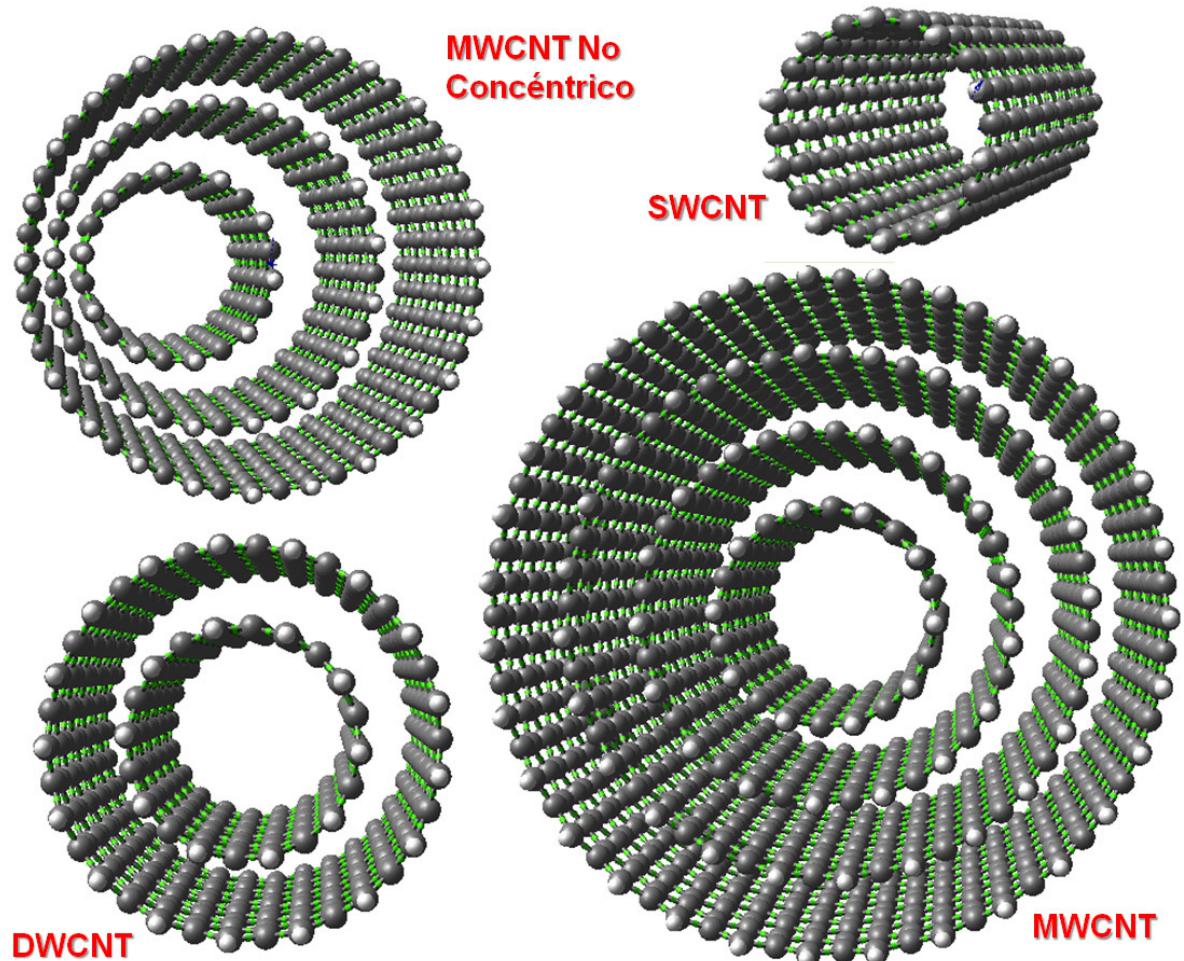


Figura 2.1. Tipos de nanotubos de una capa y multicapa.

De acuerdo a la disposición de los átomos de carbono en la estructura, los nanotubos se clasifican en zigzag, armchair y quirales. Esta clasificación está estrechamente relacionada con las propiedades de conducción de los nanotubos de carbono.

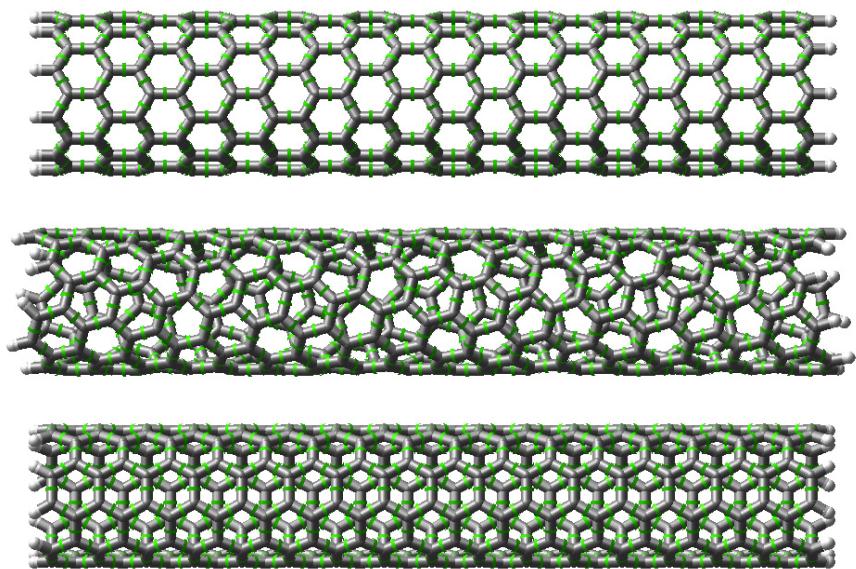


Figura 2.2. Tipos de nanotubos de carbono de pared simple. Arriba, uno en zigzag, índices $(n,0)$. En el centro, un nanotubo quiral, índices (n,m) donde $n \neq m$. Abajo, un nanotubo armchair con índices (n,m) donde $n = m$.

Finalmente, los nanotubos pueden tener diferente diámetro, por ello siempre se especifica una pareja de números que permite identificar la quiralidad y el diámetro simultáneamente.

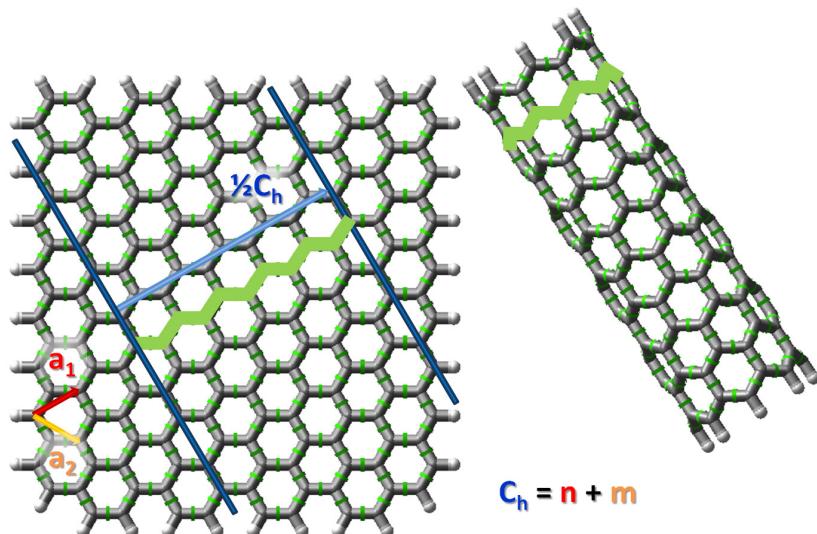


Figura 2.3. Construcción de un SWCNT tipo zigzag $(10,0)$ a partir del vector $C_h = (10,0)$ de una hoja de grafeno.

De esta forma, cualquier hoja de grafeno puede dar origen a diferentes tipos de nanotubos de carbono. Véase el ejemplo.

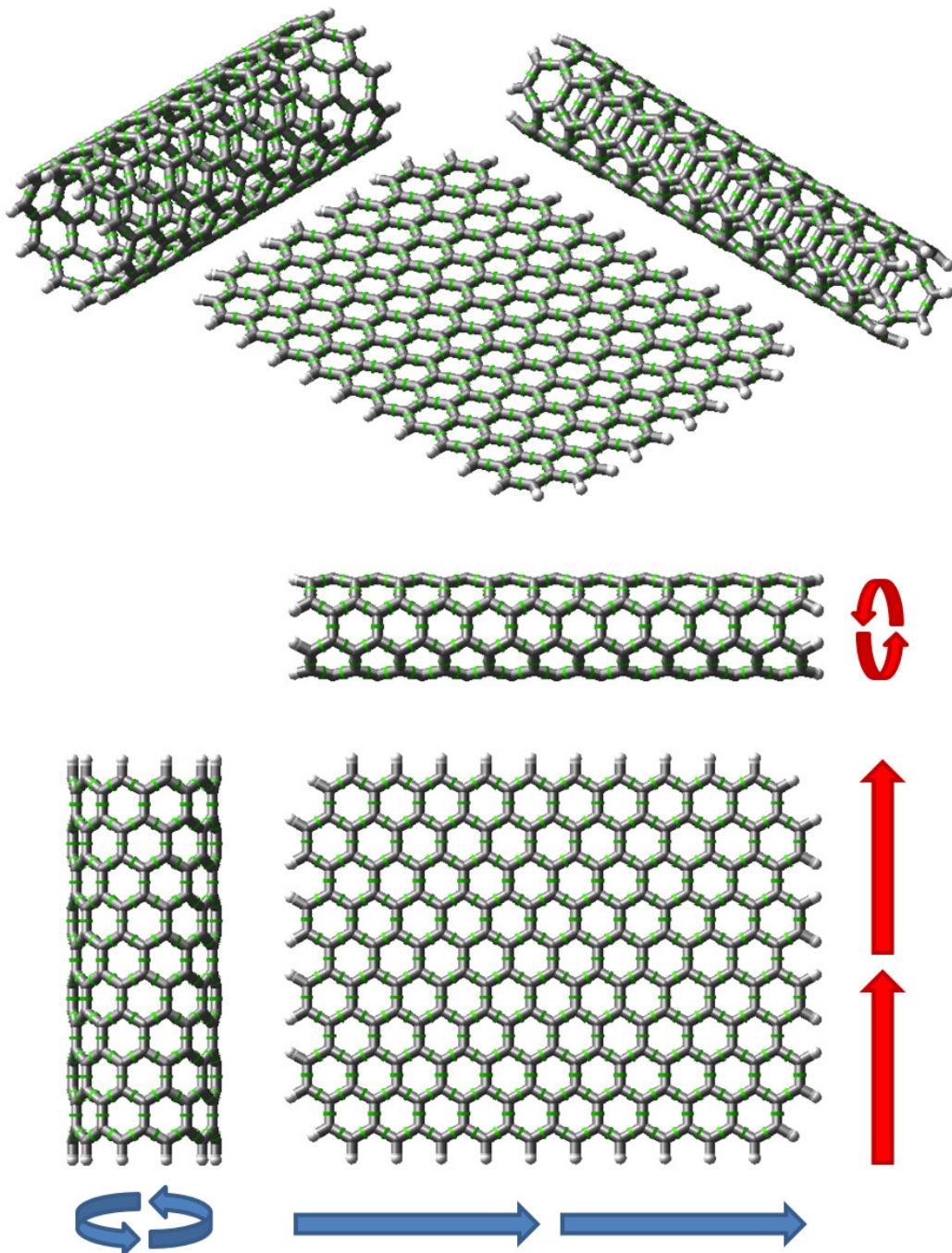


Figura 2.4. Dos tipos de nanotubos de carbono de pared simple, uno en zigzag y otro en armchair, son generados por la misma hoja de grafeno, sólo difieren en sus índices (n,m) .

2.2. PRIMEROS DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS BASADOS EN CNT

En 1998, Tans y colaboradores [2] realizaron los primeros trabajos en los que se comenzó a usar las singulares propiedades químicas y físicas de los SWCNT para construir los primeros transistores de efecto de campo (NTFET), donde el canal de conducción es el SWCNT. Los transistores de efecto de campo son dispositivos de una amplia aplicación en tecnologías de electrónica y en ellos se basa el funcionamiento de otros dispositivos de mayor complejidad, como por ejemplo los sensores. Estos NTFETs son los dispositivos que se han utilizado para comenzar a experimentar con la fabricación de los sensores que usan nanotubos de carbono.

Los primeros sensores basados en nanotubos de carbono fueron revisados y discutidos, en 2002, por Dai y col., quienes han desarrollado estudios experimentales acerca de la viabilidad del uso de nanosensores de SWCNT y sus derivados como constituyentes de un sistema sensor para gases o para moléculas de glucosa. [3]

Estos primeros estudios abrieron el campo para toda una serie de nuevas investigaciones que se inspiraron en los prometedores resultados publicados por dichos investigadores. Sin embargo, todos los sensores basados en SWCNT elaborados hasta entonces presentaban limitantes en la reproducibilidad, la confiabilidad y sobretodo en la selectividad de las medidas.

2.3. SENSORES BASADOS EN SWCNT FUNCIONALIZADOS

Dada la necesidad de superar los resultados obtenidos que surgieron en aquel entonces, se desarrolló la idea de comenzar a insertar grupos funcionales en los

SWCNT, con el fin de mejorar sus propiedades para su uso como parte de un sensor.

En el grupo de investigación de Meyyappan, se desarrolló un sistema sensor basado en un arreglo de 32 transductores, es decir, elementos capaces de convertir los cambios en sus propiedades electrónicas en señales eléctricas interpretables por un dispositivo electrónico. [4] Los transductores en este caso fueron electrodos elaborados con SWCNT puros, o recubiertos con polímeros de diversos tipos o cargados con nanopartículas de Pd o de Au. El sistema funciona midiendo variaciones en la resistencia de los electrodos, en la corriente o en el voltaje circulante a través de los SWCNT. Se determinó que la exposición a gases como HCl, HCN y Cl₂ genera cambios en la resistencia de los transductores y que aplicando un tratamiento estadístico a las señales que arroja cada SWCNT el sistema funciona con alta selectividad y sensibilidad. Por otra parte, se observó que la capacidad del sensor para discriminar entre los diferentes gases depende más de la naturaleza química de las interacciones de las moléculas que de la concentración de los analitos.

En el 2004, se reportó un sensor químico de CO₂ basado en un SWCNT funcionalizado de forma no covalente con un polímero capaz de adsorber las moléculas de CO₂. El SWCNT se encontraba conectado a dos electrodos metálicos, conformando un NTFET. El sensor fue polarizado con un voltaje dreno-fuente de 0,2 V y un voltaje de puerta de + 6 V¹. La corriente entre dreno y fuente cambia cuando el sensor es expuesto a una corriente de aire con alguna concentración de CO₂. También se demostró que la variación de la corriente entre dreno y fuente es proporcional a la concentración de CO₂. Este sensor es capaz de detectar concentraciones de CO₂ en un rango de 500 ppm a 10% en el aire y actualmente es comercializado por Nanomix Inc. [5]

¹ Los transistores de efecto de campo tienen tres terminales: puerta, dreno y fuente. Estos dispositivos funcionan como interruptores de la corriente que fluye desde el terminal del dreno al de la fuente, controlados por el voltaje aplicado a la puerta el cual permite o no el paso de dicha corriente.

Por otro lado, Wang y col. reportaron la elaboración de un sensor químico basado en una película uniforme de SWCNTs recubiertos con hebras simples de la secuencia (GT)₁₅ de DNA y adheridos fuertemente a un sustrato de vidrio. [6] Esta película se constituye en un electrodo, con el cual se realizó la detección química de dopamina en exceso de ácido ascórbico, mediante procedimientos de voltamperometría, con alta sensibilidad y selectividad.

El uso de polímeros se extendió gracias a las facilidades de síntesis y a los prometedores resultados arrojados. Fue entonces cuando se hicieron los primeros experimentos con SWCNT funcionalizados con DNA.

Johnson y col. reportaron la construcción de cinco sensores químicos, cada uno basado en un NTFET decorado con una hebra simple de varias secuencias comerciales de nucleótidos. [7] Los electrodos a los cuales se conectaron los extremos del SWCNT fueron polarizados con 100 mV de modo que fluyera una corriente a través de él, mientras el voltaje de puerta fuera cero. Esta corriente sufre cambios cuando el sensor es expuesto al gas que se quiere detectar. Se realizaron pruebas para detectar agua, ácido propiónico, trimetilamina (TMA), metanol, dimetilmelilfosfonato (DMMP) y dinamita (DNT), empleando SWCNT decorados y no decorados. Así, se observó que la decoración del SWCNT con una hebra simple de DNA incrementa sustancialmente la sensibilidad del sensor. Estas pruebas también permitieron encontrar que la reproducibilidad de los resultados es bastante buena. Además, se observó que la respuesta del sensor es específica para cada secuencia de DNA. Los tiempos de respuesta y de recuperación fueron del orden de 10 segundos.

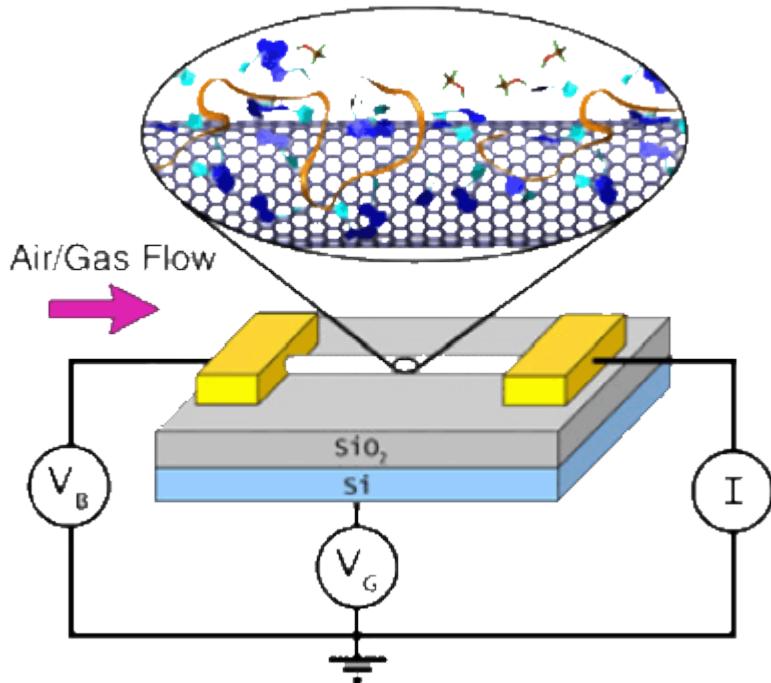


Figura 2.5. Sensor basado en SWCNT funcionalizado con DNA reportado por el grupo de A.T.C. Johnson en 2006. [7]

2.4. INTERACCIONES ENTRE LOS SWCNT Y EL DNA

Después de la realización de los primeros estudios de funcionalización con DNA, se produjo interés por el estudio de las interacciones entre los SWCNT y el DNA, con miras a comprender como podría mejorarse el desempeño de estos sistemas como parte de nanosensores.

El DNA, una molécula ampliamente conocida y estudiada, tiene la ventaja de ser sintetizada con una enorme facilidad, gracias al desarrollo que la bioquímica ha logrado en este campo, por considerarse un tema de gran interés para la investigación en múltiples áreas del conocimiento.

Su estructura se muestra a continuación.

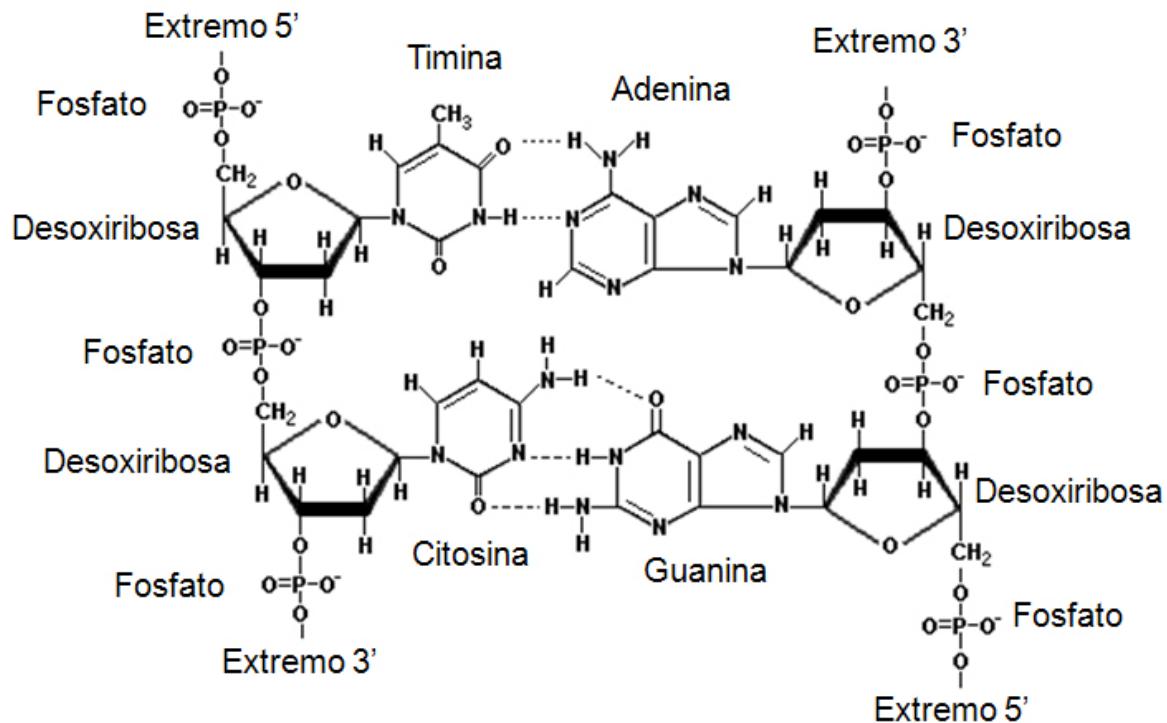


Figura 2.6. Diagrama esquemático de la estructura química del DNA.

Dovbeshko y col. realizaron estudios de las interacciones entre SWCNT y DNA mediante espectroscopia de absorción de infrarrojo mejorada por superficie (SEIRA). Ellos encontraron cambios significativos en los modos vibracionales del DNA, poniendo en evidencia la fuerte interacción entre SWCNT y el DNA. [8] Los resultados que obtuvieron se explican mediante el modelo de interacción propuesto por R. E. Smalley, en el cual la secuencia de DNA se enrolla alrededor del nanotubo.

Adicionalmente, en el año 2006, se desarrolló un procedimiento óptico para detectar cationes de metales divalentes a través de la transición de la estructura secundaria del DNA de B a Z. Este estudio también mostró cómo la transición de

B a Z² de una doble hebra de DNA con 30 nucleótidos modula el ambiente dieléctrico del SWCNT y decrece su energía de emisión de infrarrojo cercano hasta en 15 meV, produciendo una señal de fluorescencia que sirve para detectar cationes de metales divalentes que se unen al DNA y lo estabilizan en su forma Z. En el estudio, se resalta la sensibilidad que presentan los SWCNT frente cambios locales en su ambiente dieléctrico. [9]

En cuanto a los antecedentes relacionados con estudios computacionales, existe una investigación basada en un sistema compuesto por una secuencia infinita periódica de doble hebra de DNA en su forma B y un arreglo periódico de SWCNT de tipo (10,0), orientados para que se ajusten en las ranuras más grandes del DNA. [10] La optimización de la geometría se realizó empleando el método CHARMM y los cálculos de estructura electrónica se desarrollaron empleando el método SCC-DFTB, el cual permite tratar sistemas muy grandes. El DNA fue neutralizado agregando átomos de hidrógeno a los grupos fosfato. Los resultados mostraron que el HOMO está constituido por estados localizados en el DNA, mientras que el LUMO se forma a partir de estados localizados en el SWCNT. También se encontraron estados originados a partir de la hibridación de orbitales electrónicos entre el nanotubo y el DNA, algunos de ellos enlazantes que contribuyen a la estabilización del sistema. Se observó que la densidad de estados del sistema SWCNT/ssDNA es casi la superposición de las densidades de estados de las moléculas individuales. Estos estudios se enfocaron en la factibilidad de este sistema como un secuenciador ultra rápido de DNA.

El mismo grupo recientemente reportó una investigación acerca de las interacciones entre nucleótidos individuales y un SWCNT (10,0) en vacío y en la presencia de un campo eléctrico externo. La geometría fue optimizada empleando

² Se han caracterizado, mediante cristalográfia de rayos X, tres configuraciones naturales para las dobles hélices de DNA denominadas A, B y Z. Las configuraciones A y B se encuentran comúnmente en muestras de DNA de origen biológico. La forma Z es una configuración obtenida a través de la cristalización de dobles hélices de DNA a nivel experimental.

el método CHARMM. Los cálculos de estructura de electrónica emplearon el método DFT/LDA y sus resultados mostraron que la polarización explícita de la carga electrónica es la que contribuye a la interacción entre los nucleótidos y el SWCNT. Se observó que la adsorción de las bases de DNA induce una pequeña distorsión en la geometría del SWCNT. Uno de los resultados más interesantes fue que se encontró una transferencia neta de carga desde la adenina hacia el nanotubo. También se menciona que un análisis detallado de las contribuciones a la energía total del sistema revela que la atracción entre el nucleótido y el nanotubo se debe a interacciones de correlación-intercambio, en concordancia con cálculos similares realizados a la adenina adsorbida en superficies de grafito y de cobre. Por último, se propuso y se evaluó un esquema muy eficiente para detección y secuenciación de bases de DNA empleando la banda vacía del sistema SWCNT/ssDNA cuando es afectado por un campo eléctrico externo de 0.5 V/Å.

Seifert y colaboradores [11] realizaron un reporte donde se menciona el escaso entendimiento que se tiene acerca de las interacciones entre SWCNT y DNA. En este artículo, se presentan los resultados de un modelado mecánico cuántico sistemático de la estabilidad y las propiedades electrónicas de nanotubos enrollados por DNA (ver figura 2.7). Los cálculos de estructura electrónica emplearon el método SCC-DFTB con condiciones periódicas de frontera. Lo primero que se estudió fue la energía de formación del sistema SWCNT/ssDNA, para lo cual se planteó un modelo en el cual la energía de formación es la contribución de la energía de cohesión de los SWCNT apilados, la energía de esfuerzo de las moléculas de DNA y la energía de adsorción de los nucleótidos de DNA en el nanotubo. Se encontró que la energía de formación del sistema SWCNT/ssDNA depende del radio del SWCNT y se confirmó el hecho observado experimentalmente de que la interacción entre el SWCNT y el DNA depende de la secuencia de DNA. Se pudo observar que la densidad de estados del DNA

distorsionado por la interacción con el nanotubo es muy similar a la densidad de estados del DNA libre. Además, se mostró que la densidad de estados del sistema híbrido se puede representar hasta cierto punto como la superposición de las curvas de densidad de estados del nanotubo y del DNA. También se pudo determinar que la interacción no es genuinamente del tipo Van Der Waals, debido a la aparición de varios estados mixtos por debajo del nivel de Fermi.

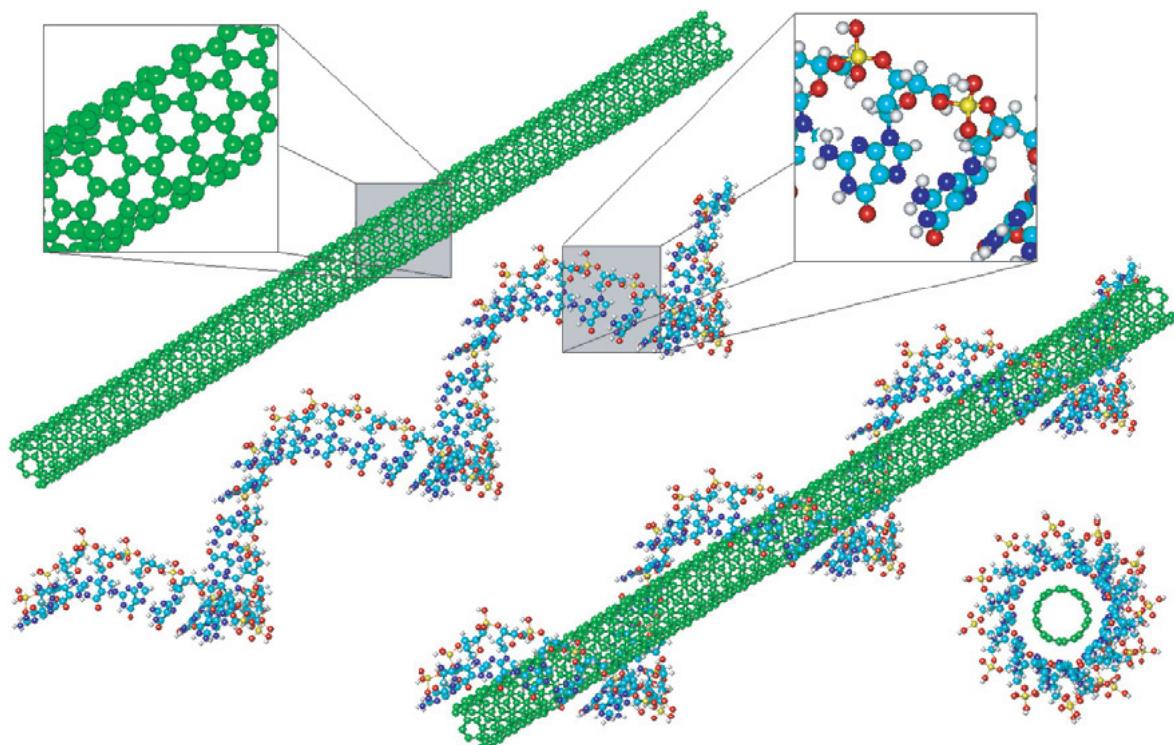


Figura 2.7. Estructura molecular de un SWCNT (5,5) de 48 celdas unitarias decorado con una hebra simple de poliguanina de 36 nucleótidos. [11]

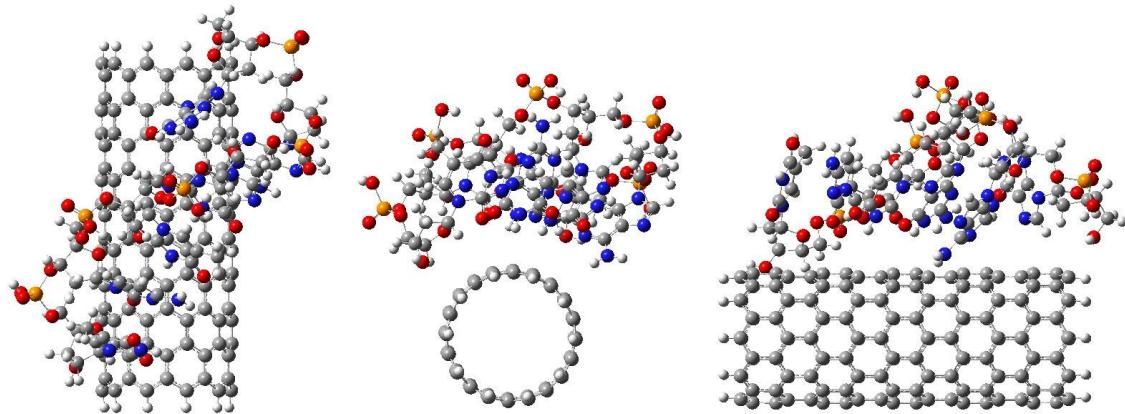


Figura 2.8. Estructura molecular de un sistema SWCNT/ssDNA de 20 Å [12]

Finalmente, Rivera [12] realizó un estudio computacional modelo de un nanosensor activo constituido por un SWCNT decorado con una hebra simple de DNA, véase la figura 2.8. Este sensor realiza la detección a través de la variación del potencial de reposo del NTFET sin necesidad de consumir potencia. Este estudio mostró que es posible diferenciar entre moléculas muy parecidas, como el ácido propiónico y el ácido propenóico.

3. METODOLOGÍA

Se simularon sistemas moleculares de alrededor de mil átomos para evaluar estadísticamente su factibilidad como transductores químicos en sistemas nanosensores de gases comunes.

Se plantearon las siguientes preguntas generales: ¿En qué forma la modificación de las propiedades fisicoquímicas de esos sistemas, inducida por la presencia de moléculas simples, puede convertirse en una señal que un circuito electrónico pueda interpretar como una respuesta de detección? ¿Es posible obtener una respuesta estadísticamente reproducible en cada caso en que una o varias moléculas del mismo tipo interactúan con el sistema transductor? ¿Cuáles son los efectos sobre la respuesta del transductor de la presencia de moléculas potencialmente interferentes?

Por lo tanto, primero se buscarán propiedades fisicoquímicas que se puedan usar como señales eléctricas de respuesta para la detección y la cuantificación. En segundo lugar, se determinará el rango de valores donde dicha respuesta es funcionalmente simple y reproducible. En tercer lugar, se evaluará el papel que juega la hebra de DNA que funcionaliza al SWCNT en el desempeño de los transductores. Finalmente, se determinará el efecto sobre las mencionadas propiedades fisicoquímicas causado por la presencia de especies diferentes a la que se desea detectar.

3.1. ENSAMBLAJE DE LOS HÍBRIDOS

El trabajo se inició con el ensamblaje de los híbridos modelo, los cuales constan de un SWCNT de tipo (10,0) de 50 Å de longitud con los enlaces terminales saturados con hidrógenos, funcionalizado con una hebra simple homopolimérica de DNA. Esto se logró por medio de las bases de datos de construcción de modelos contenida en el paquete de software Nanorex NanoEngineer-1, el cual permite hacerlo fácilmente.

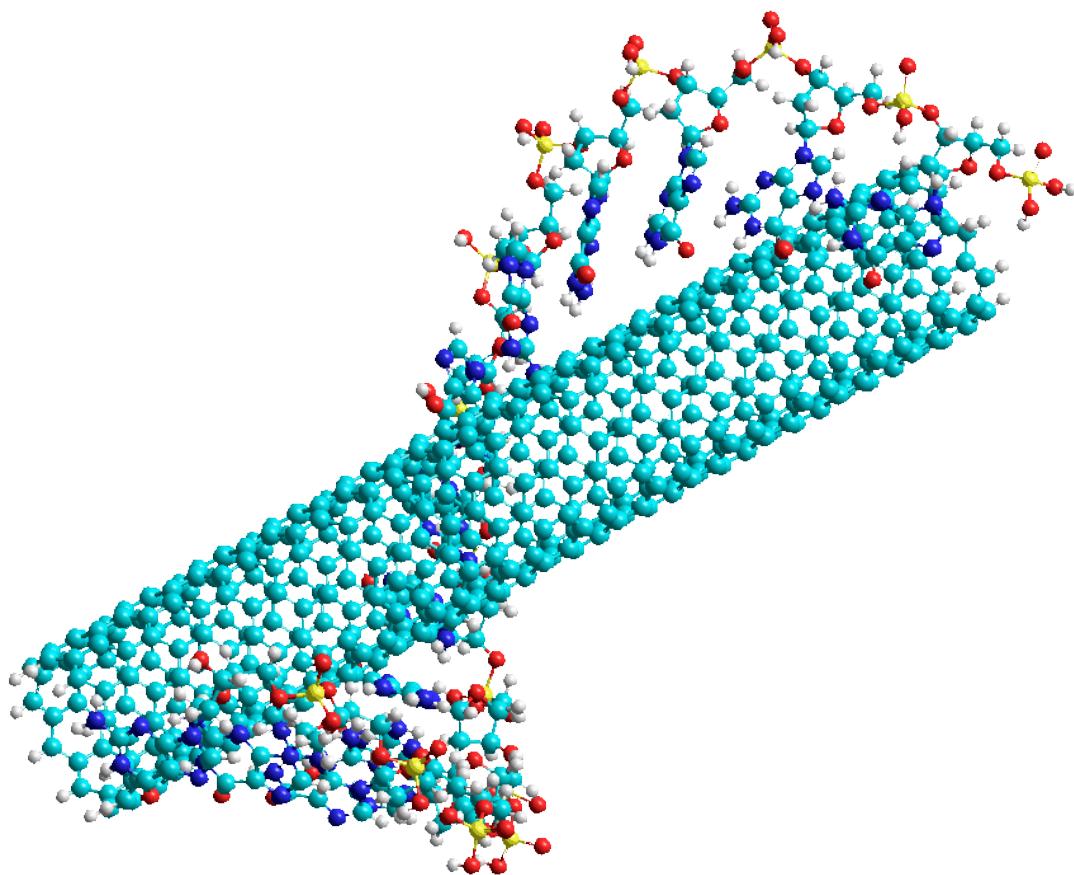


Figura 3.1. Representación computarizada del modelo de estudio. Híbrido SWCNT (10,0) de 50 Å de longitud con los enlaces terminales saturados con hidrógenos, decorado con una hebra simple de 14 bases de homopolinucleótido.

A continuación, se intentó utilizar el mismo paquete de software para ensamblar las hebras simples homopoliméricas de DNA sobre el modelo del SWCNT ya construido, dada la gran facilidad y velocidad con que este programa desarrolla las optimizaciones de geometría. Sin embargo, al transferir de este modo la matriz Z de los modelos construidos y optimizados al paquete de software con el que se iban a desarrollar los cálculos de estructura electrónica, se observaron errores en la conectividad atómica del modelo del DNA.

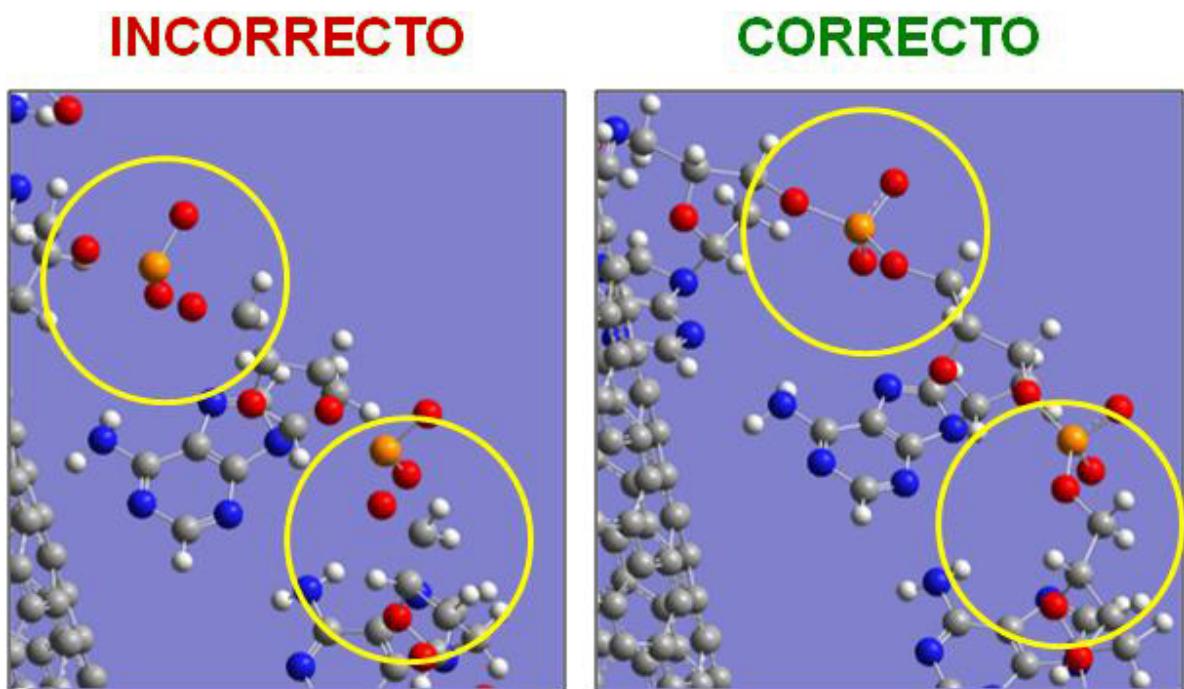


Figura 3.2. Ilustración de los errores de conectividad atómica en el modelo del DNA generado a través de NanoEngineer-1.

La corrección a mano de estos errores sería una tarea excesivamente engorrosa, por lo cual se empleó una metodología alternativa para el ensamblaje de las hebras de DNA, conservando el espacio interior necesario para insertar el

SWCNT. Ésta utiliza el paquete de software HyperChem 8, el cual dispone de una herramienta muy flexible para la construcción de hebras de DNA que permite modificar, ángulo por ángulo, casi toda su configuración geométrica.

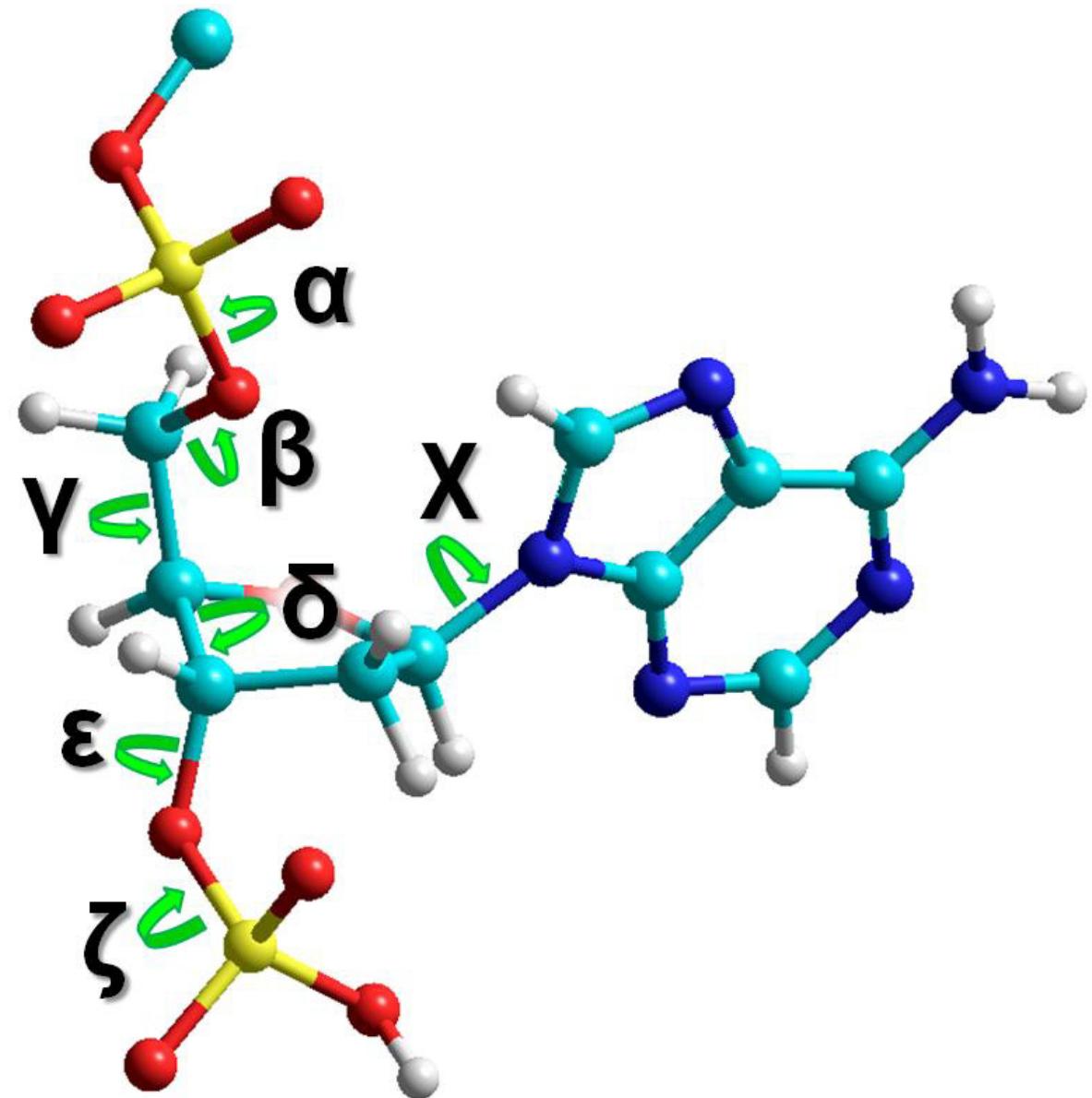


Figura 3.3. Ángulos modificables en HyperChem 8 para la construcción de cadenas de DNA con configuraciones apropiadas para el ensamblaje de los híbridos.

Un estudio detenido de la incidencia de cada ángulo en la geometría total de la hebra simple de DNA arrojó que los valores más adecuados para ensamblar la hebra sobre el SWCNT son los que se presentan a continuación. Vale aclarar que estos ángulos son diedros y que toman como referencia solamente los enlaces entre los átomos pertenecientes a la columna vertebral del DNA.

Tabla 3.1. Ángulos utilizados para ensamblaje de híbridos SWCNT/ssDNA.

Tipo de Ángulo	Valor (º)
Ángulo α	-24,14
Ángulo β	-141,44
Ángulo γ	30,89
Ángulo χ	-125,44
Ángulo δ	156,56
Ángulo ϵ	149,19
Ángulo ζ	-104,97

Se obtuvieron de esta forma las cuatro hebras homopoliméricas correspondientes a las bases del DNA: poliadenina, policitosina, poliguanina y politimina. Cada una de estas hebras constó de catorce eslabones, dado que ésta es la cantidad de bases necesaria para generar aproximadamente un periodo de la espiral. Se generaron dos modelos para cada homopolímero de DNA: uno con los grupos fosfato completamente desprotonados y otro con estos completamente protonados.

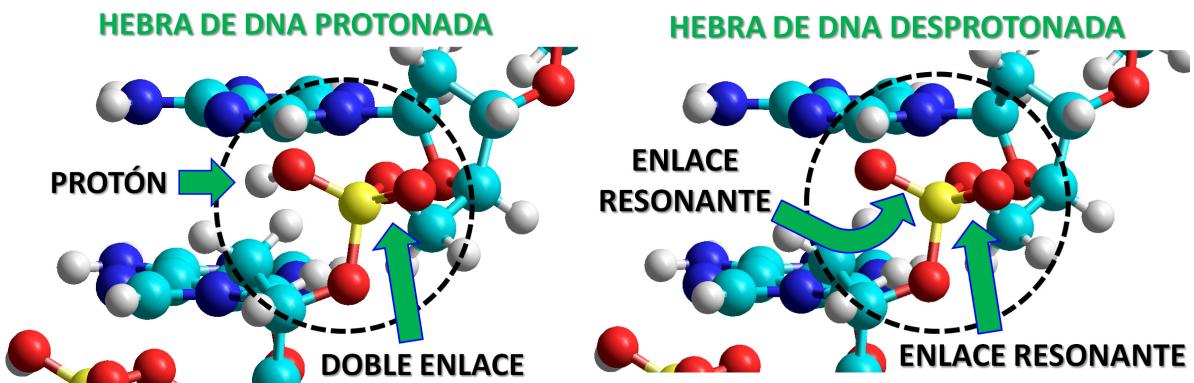


Figura 3.4. Diferencias estructurales en el grupo fosfato entre una hebra de DNA protonada y una desprotonada.

Para el ensamblaje de un híbrido se extrajo la matriz Z del SWCNT previamente elaborado con NanoEngineer-1 en un formato legible por HyperChem 8. Esto se consiguió utilizando la utilidad de importación y exportación de GaussView 3.0. Luego, se efectuó una mezcla de este archivo con los que contenían las hebras simples de DNA que habían sido elaboradas por separado.

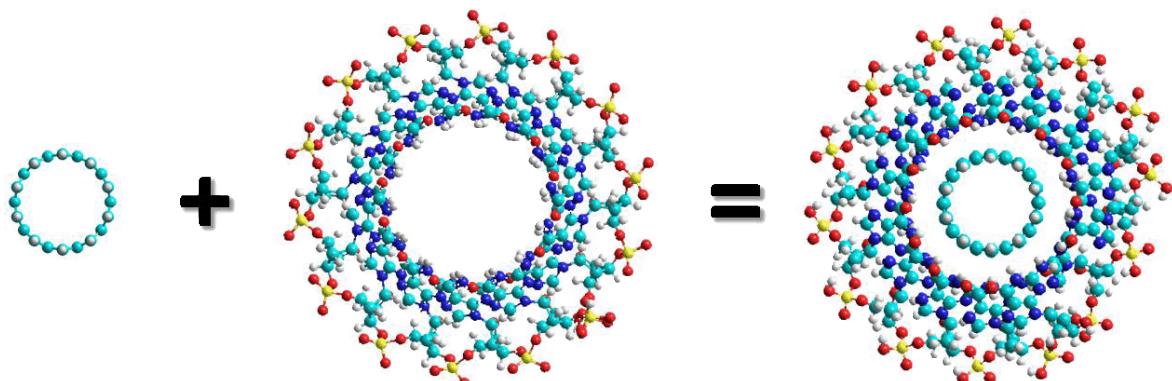


Figura 3.5. Representación esquemática del ensamblaje del híbrido SWCNT/ssDNA

3.2. OPTIMIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA DE LOS HÍBRIDOS

Las configuraciones y conformaciones de los híbridos obtenidas hasta este punto corresponden a las que se presentan naturalmente, pero sus geometrías no exactamente. Por lo tanto, éstas se optimizaron empleando el método de mecánica molecular AMBER96 [15], con condiciones de terminación de gran precisión (RMS del gradiente = 10^{-5}) y la máxima cantidad de iteraciones del algoritmo que provee el software. La elección de este método clásico es obligada por el alto costo de los métodos mecano-cuánticos, el cual los hace imprácticos para sistemas de este tamaño.

Ahora se cuenta con nueve modelos de estudio: el SWCNT de tipo (10,0) y 50 Å prístino, cuatro modelos del mismo SWCNT funcionalizado con poliadenina, policitosina, poliguanaña y politimina protonadas, y otros cuatro con las mismas hebras desprotonadas. Se hará referencia a estos modelos como híbridos SWCNT/ssDNA o simplemente como transductores.

3.3. OPTIMIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA INCLUYENDO EL ANALITO

Para obtener muestras estadísticamente representativas de la distribución de moléculas del ambiente alrededor de un híbrido, un conjunto de las primeras se dispuso en una configuración cilíndrica alrededor del segundo, alineadas en tres orientaciones iniciales diferentes.

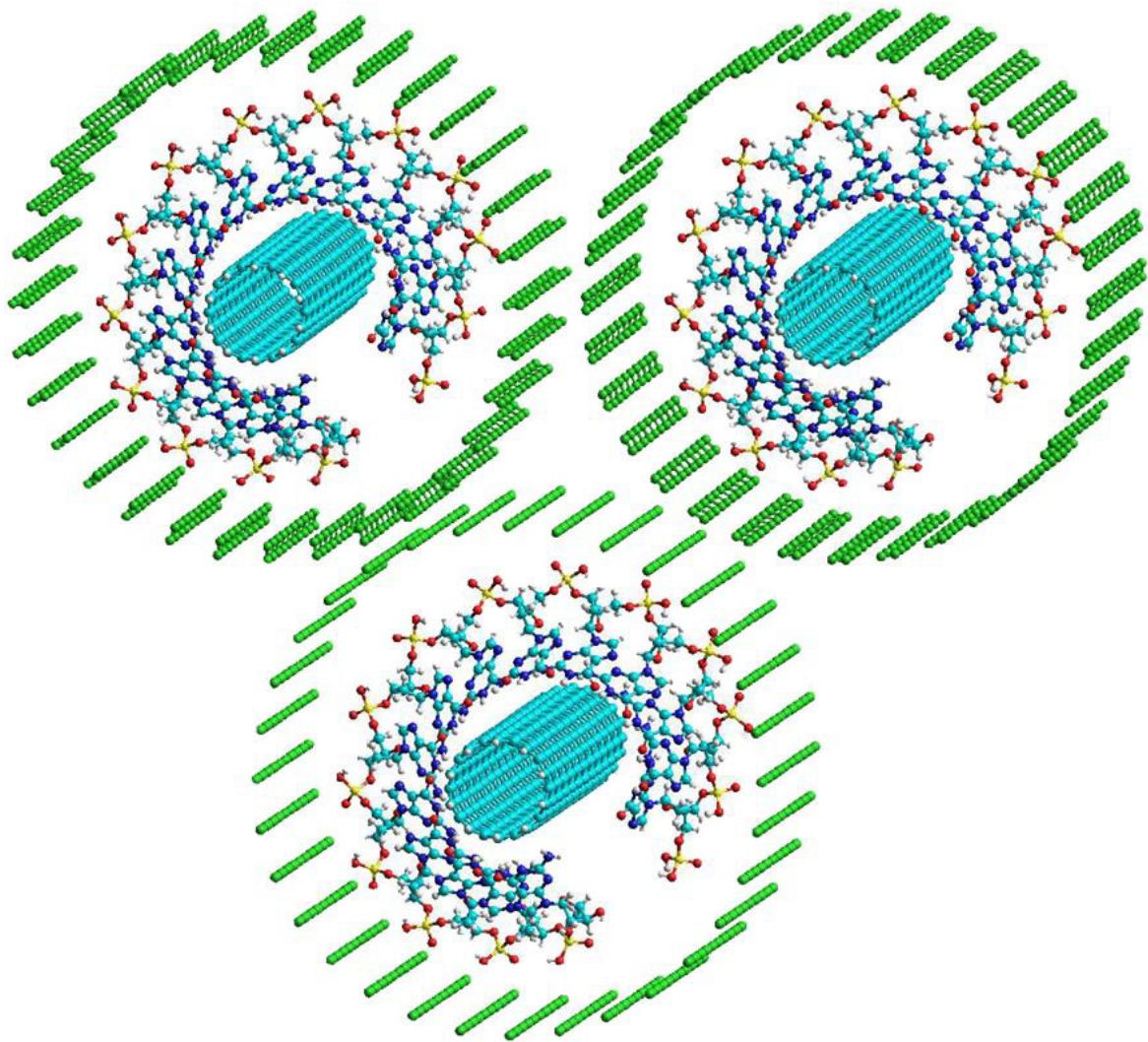


Figura 3.6. Condiciones iniciales de orientación y configuración de las moléculas del ambiente, para un sistema uni-componente. Arriba a la izquierda, las moléculas están alineadas perpendicularmente con respecto a la superficie del SWCNT. Arriba a la derecha, estas están paralelas a dicha superficie, pero en orientación perpendicular al eje central de SWCNT. Abajo, las moléculas se encuentran paralelas a la superficie y al eje central del SWCNT.

En todos los casos, a partir de estas condiciones iniciales se realizaron nuevas optimizaciones de geometría para simular la adsorción de estas moléculas sobre el transductor. Estas segundas optimizaciones se efectuaron con la misma metodología que las optimizaciones de los híbridos.

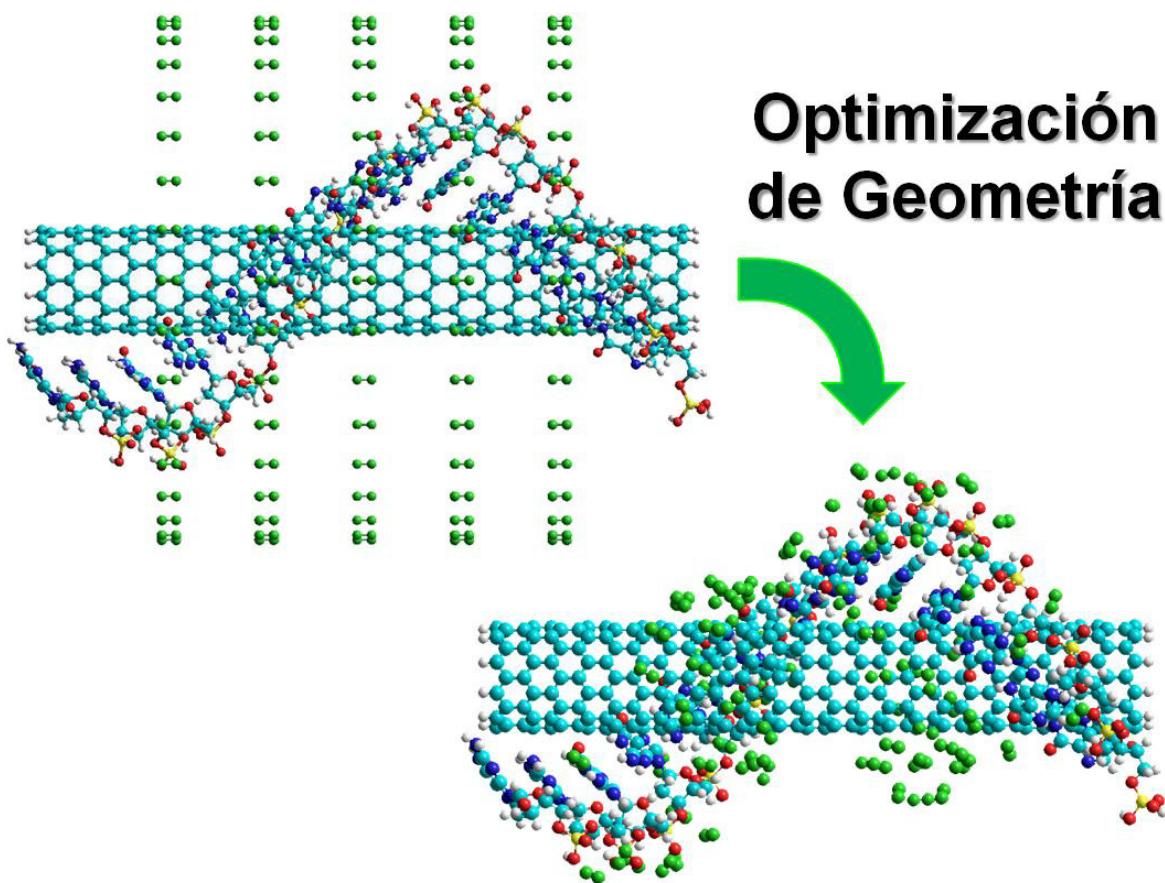


Figura 3.7. Evolución del sistema después de la optimización de geometría.

3.4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Empleando las geometrías previamente optimizadas, se realizaron cálculos de estructura electrónica de un solo punto para los nueve modelos, primero prístinos y luego sumergidos en varios ambientes. Entre los últimos, se consideró, por ejemplo, un conjunto de moléculas de composición fija análoga a la de la

atmósfera terrestre, variando la cantidad total de moléculas para simular variaciones en la presión ambiental.

Estos cálculos se llevaron a cabo mediante el método semiempírico de Hückel Extendido implementado en el programa Gaussian 03. Este método se eligió porque ofrece la posibilidad de llevar a cabo cálculos de calidad semi-cuantitativa a un costo computacional muy bajo.

3.5. RESPUESTA DEL TRANSDUCTOR

A partir de los resultados de estructura electrónica, se realizaron análisis de cargas atómicas empleando las poblaciones de Mulliken. A partir de estas, a su turno, se pueden determinar propiedades medibles útiles para la caracterización de la respuesta de los sensores.

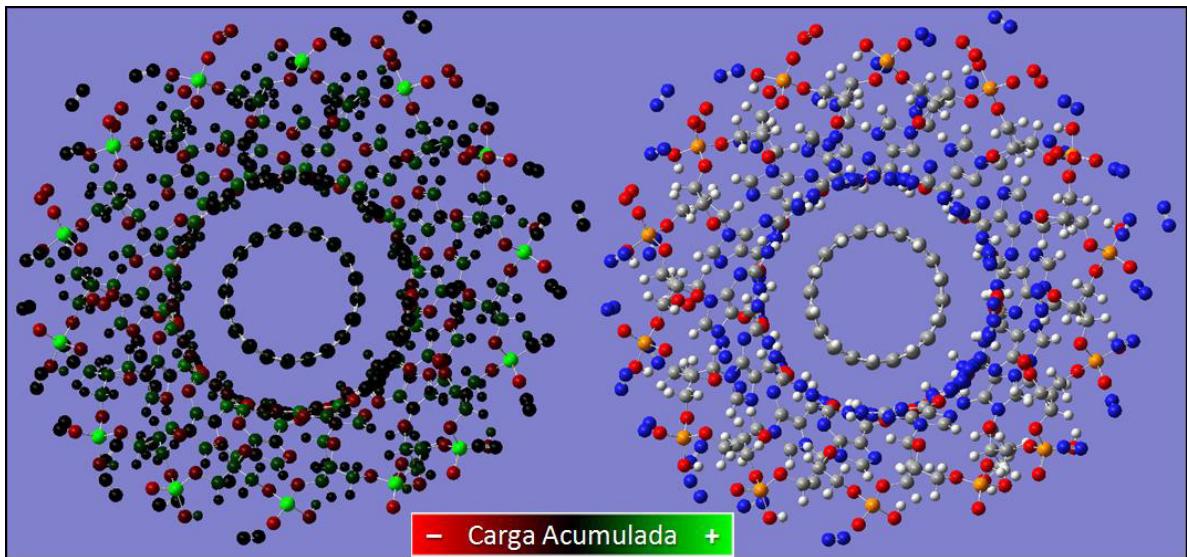


Figura 3.8. Representación pictórica de las cargas de Mulliken sobre todos los átomos del sistema.

En primer lugar, se evaluó el voltaje entre los extremos del SWCNT inducido por la adsorción de moléculas sobre el transductor, discriminando las contribuciones de cada componente del sistema. Esta propiedad es relevante si se desea que el sensor actúe activamente, es decir, sin necesidad de aplicar externamente una corriente. Este voltaje se puede medir puesto que comúnmente los extremos del SWCNT se encuentran unidos covalentemente a electrodos de oro a través de puentes de azufre.

En segundo lugar, se evaluó la carga acumulada sobre todo el SWCNT y toda la hebra de DNA. Esta propiedad está relacionada con la capacitancia del transductor, la cual se podría medir conectando la hebra de DNA al SWCNT a través de un circuito.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dada la cantidad de aproximaciones utilizadas por los métodos de cálculo, no se pretende que los resultados numéricos presentados en este documento sean exactos. Pese a esto, los resultados sí se pueden tomar como indicaciones semi-quantitativas de las propiedades de los sistemas. Además, la información cualitativa sobre comportamientos generales y tendencias es confiable. Los análisis presentados en esta sección toman en cuenta estas observaciones.

Para obtener muestras de datos estadísticamente significativas, se realizaron varios cálculos para cada conjunto de condiciones iniciales. Esto implicó más de 1500 horas de simulación computacional en tres computadoras personales de alto rendimiento.

Se determinaron las cargas de Mulliken de todos los átomos que componen el sistema. Esta información se empleó para monitorear la diferencia de potencial de reposo que se genera espontáneamente entre los extremos del SWCNT, bajo la hipótesis de que *variaciones* en esta cantidad, causadas por la adsorción de moléculas sobre el híbrido, podrían utilizarse como respuesta activa del transductor [12].

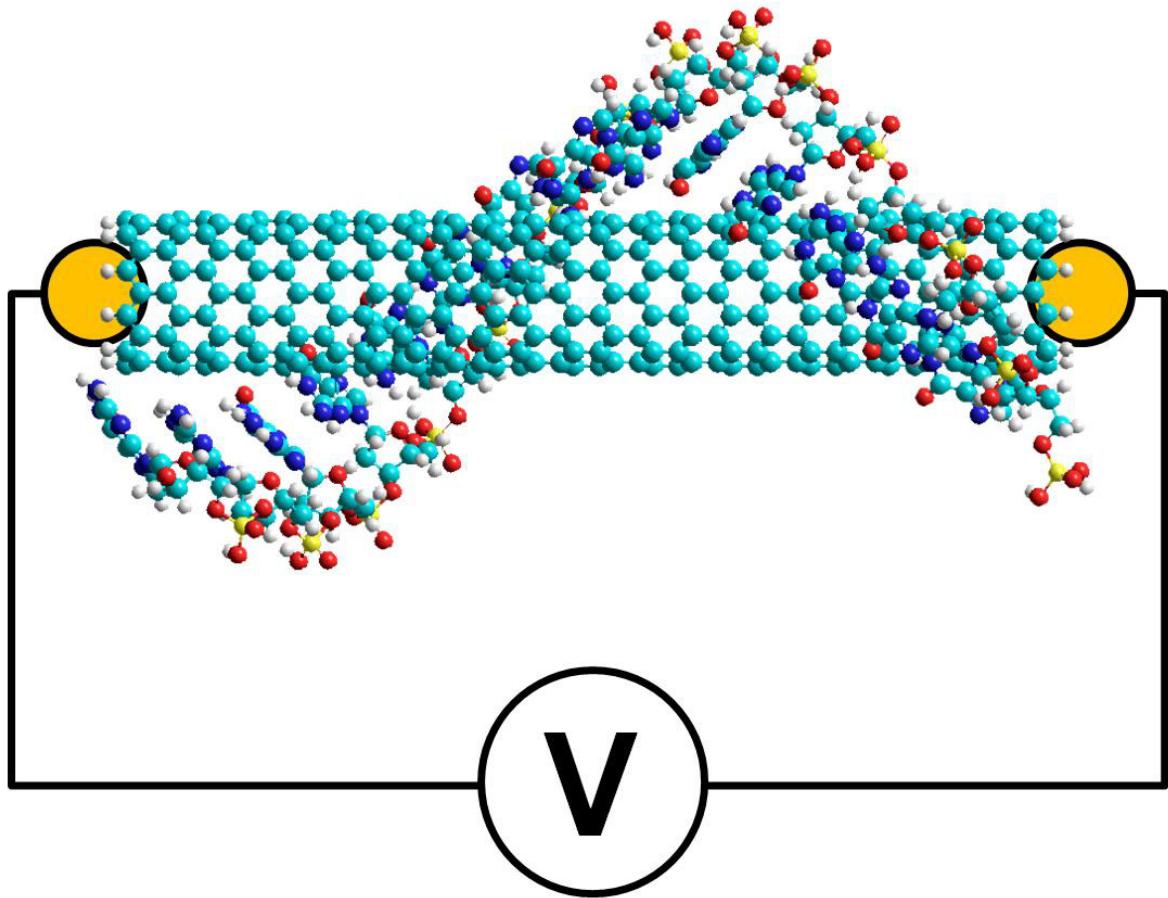


Figura 4.1. Representación de un nanosenso basado en la diferencia de potencial de reposo entre los extremos del SWCNT que hace parte del híbrido.

Las cargas de Mulliken se emplearon también para determinar las cargas netas en cada uno de los componentes del híbrido (SWCNT y DNA), bajo la hipótesis de que el híbrido se comporta como un capacitor y de que *variaciones* en estas cantidades causadas por la adsorción de moléculas sobre el híbrido podrían utilizarse como respuesta activa del transductor.

4.1. SWCNT (10,0) DE 50 Å PRÍSTINO

Puesto que un SWCNT es altamente simétrico, no se espera que exhiba un voltaje de polarización. Se realizaron cálculos para verificar esta expectativa, cuyos resultados se presentan a continuación.

Tabla 4.1. Propiedades del sistema SWCNT (10,0) de 50 Å de longitud.

Propiedad	Valor (Unidad)
Voltaje SWCNT	$0,0000 \text{ V} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ V}$
Voltaje SWCNT + H's	$0,0000 \text{ V} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ V}$
Voltaje H's	$0,0000 \text{ V} \pm 2 \times 10^{-4} \text{ V}$
Carga SWCNT	$-0,2424 \text{ e} \pm 1 \times 10^{-4} \text{ e}$
Carga SWCNT + H's	$0,0000 \text{ e} \pm 1 \times 10^{-4} \text{ e}$
Carga H's	$0,2424 \text{ e} \pm 1 \times 10^{-4} \text{ e}$

Aquí, el voltaje SWCNT se refiere al producido por las cargas acumuladas en todos los átomos de carbono del SWCNT en estudio, el voltaje SWCNT + H's es el producido por todos los átomos del SWCNT, incluidos los hidrógenos de las terminaciones, y el voltaje H's es el generado solamente por estos hidrógenos. De igual manera nos referimos a las cargas, donde el término “carga” hace referencia a la carga total acumulada en estos conjuntos de átomos.

La figura 4.2. muestra que existe una pequeña acumulación de carga positiva sobre los hidrógenos de los extremos y de carga negativa sobre los carbonos circundantes, pero sin causar un rompimiento de la simetría.

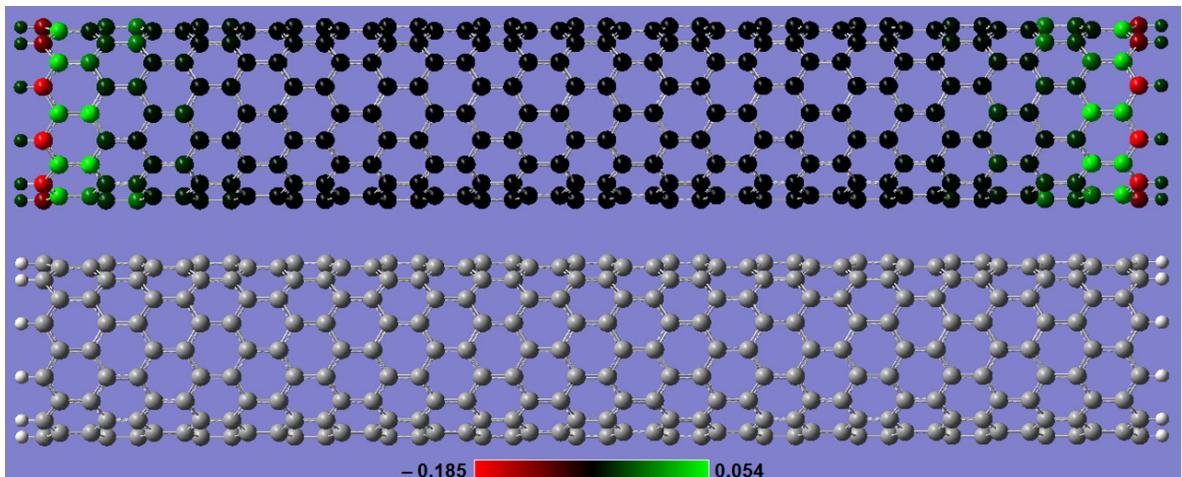


Figura 4.2. Carga acumulada sobre los átomos del SWCNT (10,0) de 50 Å. Arriba, representación de la carga acumulada en escala de $-0,185e$ (rojo) a $0,054e$ (verde). Abajo, representación de elementos por color: hidrógeno (blanco) y carbono (gris).

Este comportamiento se puede explicar observando que los electrones sobre los carbonos contiguos a los hidrógenos presentan un menor grado de deslocalización que los demás, causando una concentración de densidad electrónica. Esto se debe a que dichos electrones participan de enlaces σ con los hidrógenos, los cuales interrumpen la resonancia π presente en el sistema aromático del resto del SWCNT. La densidad electrónica sobre los átomos de carbono terminales aumenta para compensar la inestabilidad que produce un enlace σ en comparación con un tercer enlace π resonante. Como la evidencia lo muestra, la densidad electrónica que pasa a residir sobre los átomos de carbono terminales proviene en primera instancia de los átomos de hidrógeno, los cuales son poco electronegativos, y en segunda instancia desde el enorme sistema aromático del SWCNT, que al contar con nubes electrónicas se estabiliza fácilmente ante cualquier desbalance parcial de carga.

4.2. HÍBRIDOS SWCNT/ssDNA EN EL VACÍO

Antes de comenzar a realizar los cálculos de estructura electrónica y con el fin de verificar la exactitud de las optimizaciones de geometría realizadas a través del método AMBER96, se tomó uno de los modelos ya optimizados con este método y se re-optimizó con el método semiempírico AM1. El modelo escogido fue el transductor decorado con poliadenina. Después de 37 horas de tiempo de procesamiento invertidas en la optimización de geometría AM1, se observaron mínimas diferencias entre las configuraciones obtenidas con los dos métodos. Los ángulos y orientaciones de los enlaces en los grupos fosfato fueron los más divergentes, pero globalmente los modelos lucían muy similares. Dado este hecho y considerando las enormes ventajas de cómputo, se continuó usando el método AMBER96 para todas las optimizaciones subsecuentes.

El SWCNT contiene 12 anillos en la dirección longitudinal y mide aproximadamente 50 Å. El homo-DNA cuenta con catorce nucleótidos dispuestos en una sola hebra simple enrollada sobre la superficie del SWCNT a una distancia radial de aproximadamente 3,3 Å. Las bases nitrogenadas mostraron una inclinación hacia la superficie del SWCNT de entre 30 y 50 grados con respecto al eje longitudinal del SWCNT.

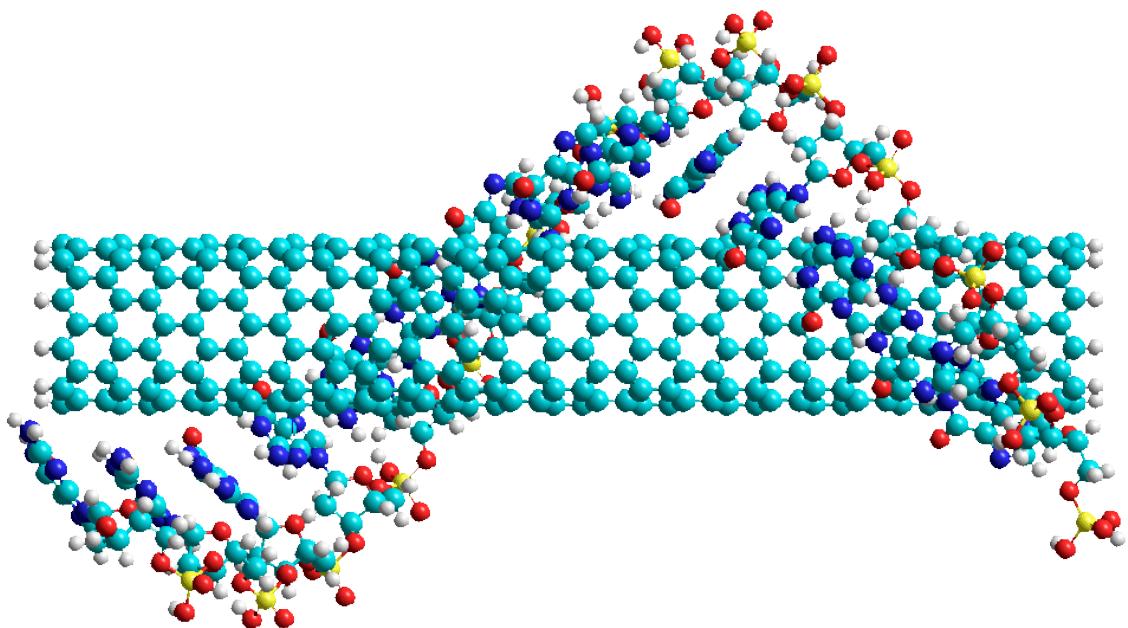


Figura 4.3. Representación de uno de los híbridos SWCNT/ssDNA optimizados.

4.2.1. Híbridos SWCNT decorados con DNA protonado

Los transductores en el vacío fueron estudiados primero bajo condiciones de protonación completa de su hebra simple de DNA, y luego con la hebra completamente desprotonada. Para el primer caso los resultados se presentan en las siguientes tablas.

Tabla 4.2. Propiedades del transductor con poliadenina en el vacío.

Propiedad	Valor (Unidad)
Voltaje SWCNT	5,5821 V ± 0,02 V
Voltaje SWCNT + H's	5,5893 V ± 0,02 V
Voltaje DNA	- 0,2276 V ± 0,02 V
Voltaje Total del Sistema	5,3617 V ± 0,02 V
Carga SWCNT	0,05651 e ± 4×10 ⁻⁵ e
Carga SWCNT + H's	0,02593 e ± 4×10 ⁻⁵ e
Carga DNA	- 0,02593 e ± 4×10 ⁻⁵ e
Carga Total del Sistema	0,00000 e ± 1×10 ⁻⁵ e

Tabla 4.3. Propiedades del transductor con policitosina en el vacío.

Propiedad	Valor (Unidad)
Voltaje SWCNT	5,4377 V ± 0,02 V
Voltaje SWCNT + H's	5,4511 V ± 0,02 V
Voltaje DNA	-1,2166 V ± 0,02 V
Voltaje Total del Sistema	4,2346 V ± 0,02 V
Carga SWCNT	-0,06551 e ± 5×10 ⁻⁵ e
Carga SWCNT + H's	0,01751 e ± 5×10 ⁻⁵ e
Carga DNA	-0,01751 e ± 5×10 ⁻⁵ e
Carga Total del Sistema	0,00000 e ± 5×10 ⁻⁵ e

Tabla 4.4. Propiedades del transductor con poliguаниna en el vacío.

Propiedad	Valor (Unidad)
Voltaje SWCNT	5,5804 V ± 0,01 V
Voltaje SWCNT + H's	5,5928 V ± 0,01 V
Voltaje DNA	-0,0962 V ± 0,01 V
Voltaje Total del Sistema	5,4966 V ± 0,01 V
Carga SWCNT	-0,05132 e ± 1×10 ⁻⁵ e
Carga SWCNT + H's	0,03193 e ± 1×10 ⁻⁵ e
Carga DNA	-0,03193 e ± 1×10 ⁻⁵ e
Carga Total del Sistema	0,00000 e ± 1×10 ⁻⁵ e

Tabla 4.5. Propiedades del transductor con politimina en el vacío.

Propiedad	Valor (Unidad)
Voltaje SWCNT	5,4533 V ± 0,03 V
Voltaje SWCNT + H's	5,4751 V ± 0,03 V
Voltaje DNA	-1,1823 V ± 0,03 V
Voltaje Total del Sistema	4,2928 V ± 0,03 V
Carga SWCNT	-0,04875 e ± 5×10 ⁻⁵ e
Carga SWCNT + H's	0,01201 e ± 5×10 ⁻⁵ e
Carga DNA	-0,01201 e ± 5×10 ⁻⁵ e
Carga Total del Sistema	0,00000 e ± 5×10 ⁻⁵ e

Aquí, igual que en el caso del SWCNT prístino, el voltaje SWCNT se refiere al producido por las cargas acumuladas en todos los átomos de carbono del SWCNT, el voltaje SWCNT + H's es el obtenido incluyendo los hidrógenos de las terminaciones, el voltaje DNA es el generado solamente por la hebra de DNA y el voltaje total del sistema es el producido por todos los átomos del híbrido. Del mismo modo, el término "carga" se refiere a la carga total acumulada en estos conjuntos de átomos.

En estas tablas se evidencia una similitud entre los resultados obtenidos para ambas variables de la adenina y la guanina, bases purínicas, y la citosina y la timina, bases pirimidínicas, probablemente como consecuencia de su similitud estructural.

En todos los casos se genera una polarización considerable del transductor. Esto se explica a través del rompimiento de la simetría causado por la funcionalización del SWCNT con el DNA. Además, la hebra de DNA sustrae una pequeña cantidad de carga al SWCNT, debido a que el sistema aromático altamente conjugado del SWCNT lo hace un buen donador electrónico. La tendencia del DNA a actuar como acceptor está probablemente relacionada con su composición rica en nitrógeno y oxígeno, átomos receptores de electrones.

Este comportamiento también puede explicarse observando el diagrama de energías de los orbitales moleculares del nanotubo prístino y de las hebras simples aisladas.

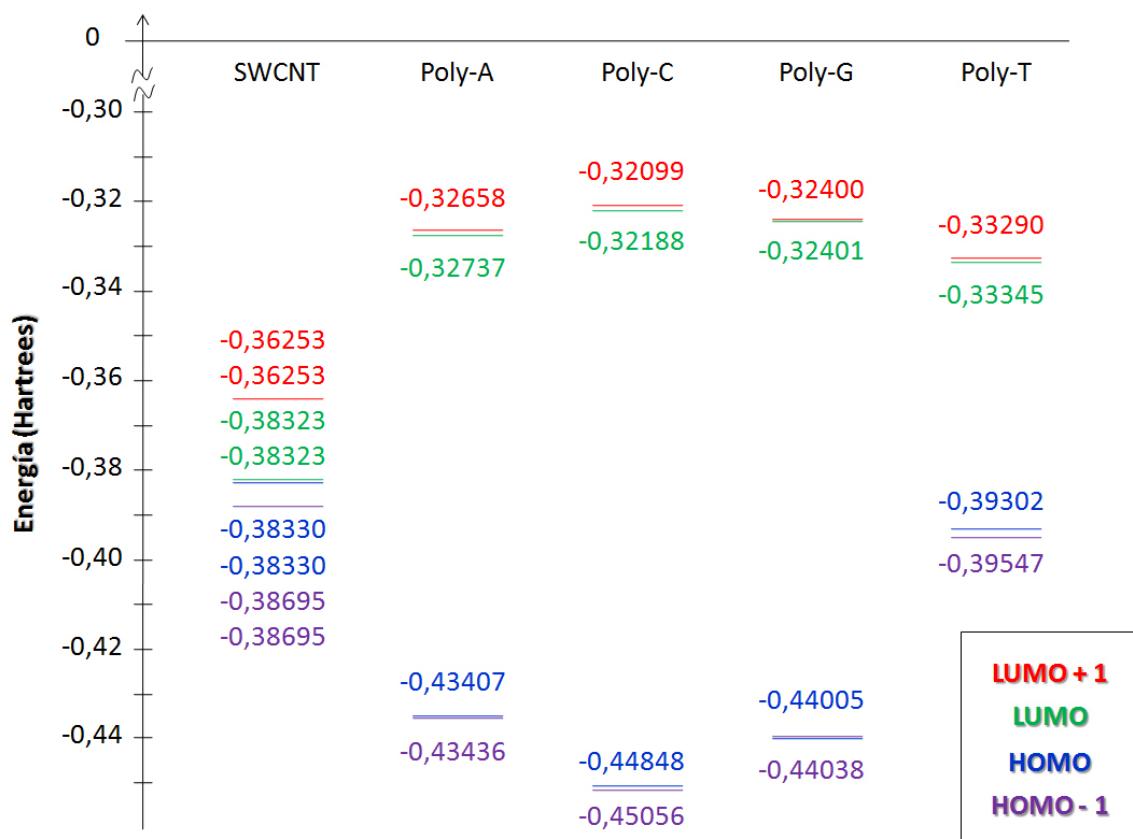


Figura 4.4 Energías de los OM's HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 del SWCNT (10,0) de 50 Å prístino y de las hebras simples de 14 homopolinucleótidos aisladas.

En este diagrama se puede ver que el HOMO del DNA, en todos los homopolinucleótidos, es más estable que el HOMO del SWCNT, lo cual favorece la transferencia de electrones del segundo al primero.

4.2.2. Híbridos SWCNT decorados con DNA desprotonado

Cuando las hebras de DNA de los transductores se encuentran desprotonadas sí existe una transferencia neta apreciable de electrones del SWCNT al DNA, como se aprecia en las siguientes tablas

Tabla 4.6. Propiedades del transductor con poliadenina desprotonada en el vacío.

Propiedad	Valor (Unidad)
Voltaje SWCNT	0,0353 V ± 0,02 V
Voltaje SWCNT + H's	0,0361 V ± 0,02 V
Voltaje DNA	1,8151 V ± 0,02 V
Voltaje Total del Sistema	1,8512 V ± 0,02 V
Carga SWCNT	14,00317 e ± 3×10 ⁻⁵ e
Carga SWCNT + H's	14,12364 e ± 3×10 ⁻⁵ e
Carga DNA	– 14,12364 e ± 3×10 ⁻⁵ e
Carga Total del Sistema	0,00000 e ± 3×10 ⁻⁵ e

Tabla 4.7. Propiedades del transductor con policitosina desprotonada en el vacío.

Propiedad	Valor (Unidad)
Voltaje SWCNT	0,0237 V ± 0,02 V
Voltaje SWCNT + H's	0,0240 V ± 0,02 V
Voltaje DNA	1,4676 V ± 0,02 V
Voltaje Total del Sistema	1,4916 V ± 0,02 V
Carga SWCNT	13,97981 e ± 4×10 ⁻⁵ e
Carga SWCNT + H's	14,03745 e ± 4×10 ⁻⁵ e
Carga DNA	– 14,03745 e ± 4×10 ⁻⁵ e
Carga Total del Sistema	0,00000 e ± 4×10 ⁻⁵ e

Tabla 4.8. Propiedades del transductor con poliguanina desprotonada en el vacío.

Propiedad	Valor (Unidad)
Voltaje SWCNT	0,0349 V ± 0,02 V
Voltaje SWCNT + H's	0,0357 V ± 0,02 V
Voltaje DNA	1,8202 V ± 0,02 V
Voltaje Total del Sistema	1,8559 V ± 0,02 V
Carga SWCNT	13,99885 e ± 2×10^{-5} e
Carga SWCNT + H's	14,10579 e ± 2×10^{-5} e
Carga DNA	- 14,10579 e ± 2×10^{-5} e
Carga Total del Sistema	0,00000 e ± 2×10^{-5} e

Tabla 4.9. Propiedades del transductor con politimina desprotonada en el vacío.

Propiedad	Valor (Unidad)
Voltaje SWCNT	0,0217 V ± 0,02 V
Voltaje SWCNT + H's	0,0218 V ± 0,02 V
Voltaje DNA	1,4559 V ± 0,02 V
Voltaje Total del Sistema	1,4776 V ± 0,02 V
Carga SWCNT	13,92473 e ± 7×10^{-5} e
Carga SWCNT + H's	14,02515 e ± 7×10^{-5} e
Carga DNA	- 14,02515 e ± 7×10^{-5} e
Carga Total del Sistema	0,00000 e ± 7×10^{-5} e

Esta apreciable transferencia de carga involucra aproximadamente una carga fundamental por cada base contenida en la hebra de DNA. En condiciones naturales estas cargas sobre el DNA desprotonado tenderían a estar neutralizadas por contraiones.

4.3. TRANSDUCTORES EN PRESENCIA DE GASES ATMOSFÉRICOS

Para determinar el efecto del aire sobre las propiedades electrónicas de interés, se consideró una mezcla de 80% en nitrógeno y 20% en oxígeno, muy similar a la de la atmósfera terrestre no contaminada. Manteniendo esta composición, se fue aumentando la cantidad total de moléculas, lo cual es equivalente a aumentar la presión total ejercida por el gas, la presión atmosférica, sobre la superficie del transductor.

4.3.1. Análisis del potencial de reposo entre los extremos del SWCNT

El potencial de reposo resultó variar de manera irregular en función de la cantidad total de moléculas. Esto indica que esta variable no es apta para ser utilizada como señal del transductor.

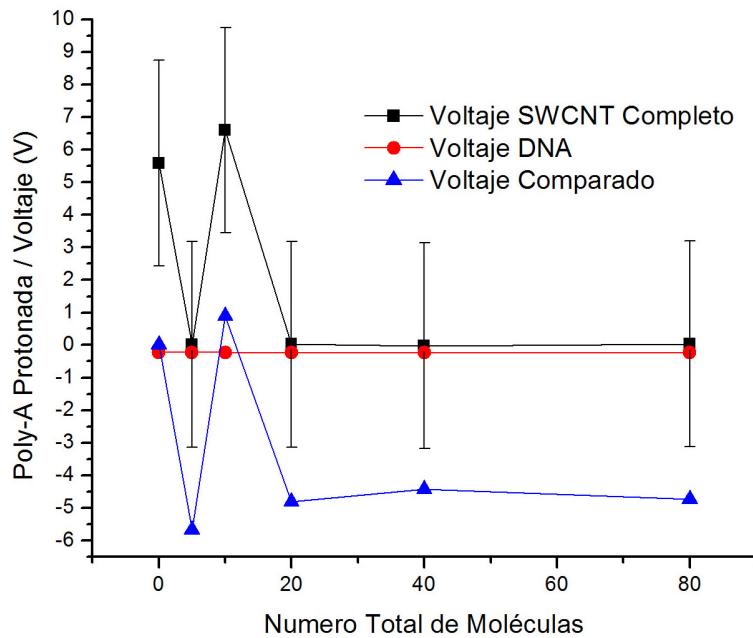


Figura 4.5. Gráfico de Voltaje contra Número Total de Moléculas para el transductor de poliadenina protonada.

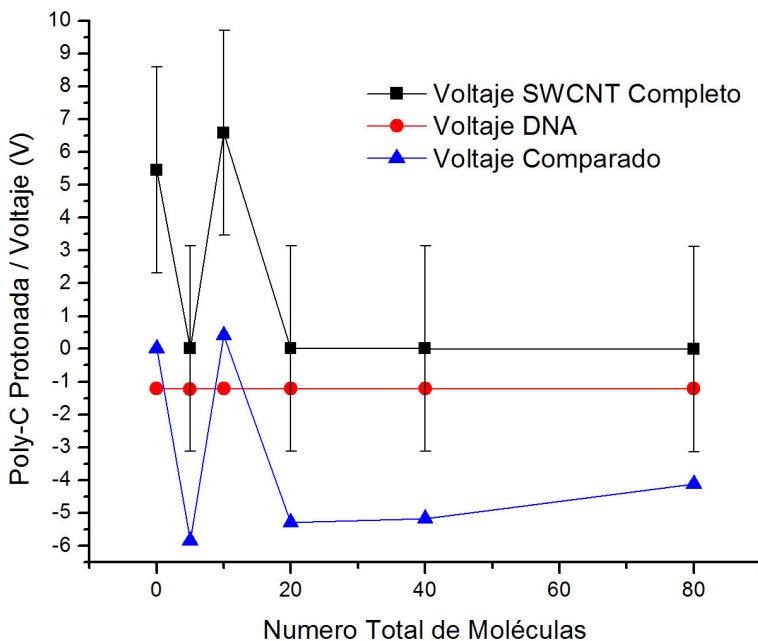


Figura 4.6. Gráfico de Voltaje contra Número Total de Moléculas para el transductor de policitosina protonada.

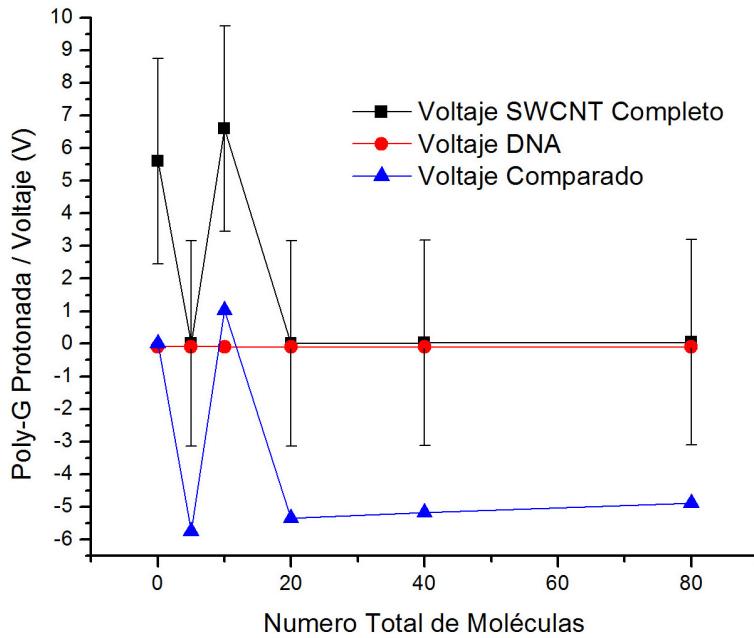


Figura 4.7. Gráfico de Voltaje contra Número Total de Moléculas para el transductor de poliguuanina protonada.

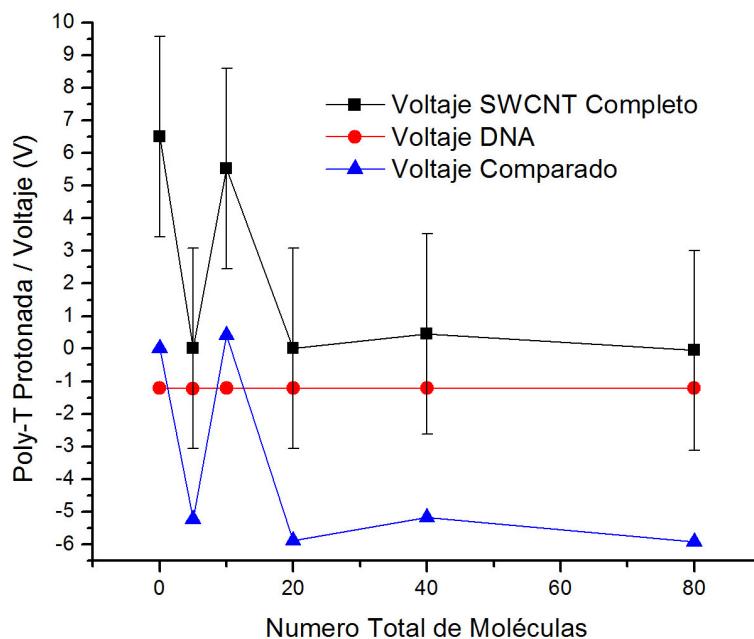


Figura 4.8. Gráfico de Voltaje contra Número Total de Moléculas para el transductor de politimina protonada.

Los nombres de las variables son los mismos que los anteriormente expuestos para las tablas 4.2 a 4.5, salvo que el Voltaje Comparado hace referencia a la diferencia de entre Voltaje del SWCNT Completo con analitos, y el Voltaje del SWCNT Completo de referencia para el vacío.

Queda claro que la irregularidad del voltaje impide un comportamiento predecible de la respuesta del transductor ante la adsorción de moléculas presentes en la atmósfera terrestre. De hecho, los datos estadísticos arrojan que la dispersión de gran cantidad de los datos registrados es del orden de 1 a 3 V, una magnitud muy grande tratándose de un sistema tan pequeño y con tan pocas moléculas de ambiente.

La irregularidad del comportamiento de dicha variable tiene su explicación en la definición misma del potencial electrostático:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q}{r} \quad (1)$$

donde V es el potencial electrostático generado por una carga de magnitud q a una distancia r en un medio de permitividad eléctrica ϵ . El voltaje es una variable dependiente de la distribución de carga, pues depende del inverso de la magnitud del vector de posición de cada carga en el espacio.

Siendo la adsorción un fenómeno aleatorio, se genera el inconveniente de que la reproducibilidad en las lecturas que arroja el transductor es cada vez menor a medida que se van saturando los sitios de adsorción. Por otra parte, es imposible que las moléculas se ubiquen siempre de la misma forma sobre los sitios de adsorción.

En resumen, el voltaje entre los extremos del SWCNT es una propiedad dependiente de la distribución de carga y dado que ésta es poco reproducible, el voltaje debe ser descartado porque su comportamiento resulta ser muy irregular e impredecible.

4.3.2. Análisis de las distribuciones de carga sobre los componentes del híbrido

Las siguientes figuras muestran las distribuciones de carga sobre los componentes del híbrido:

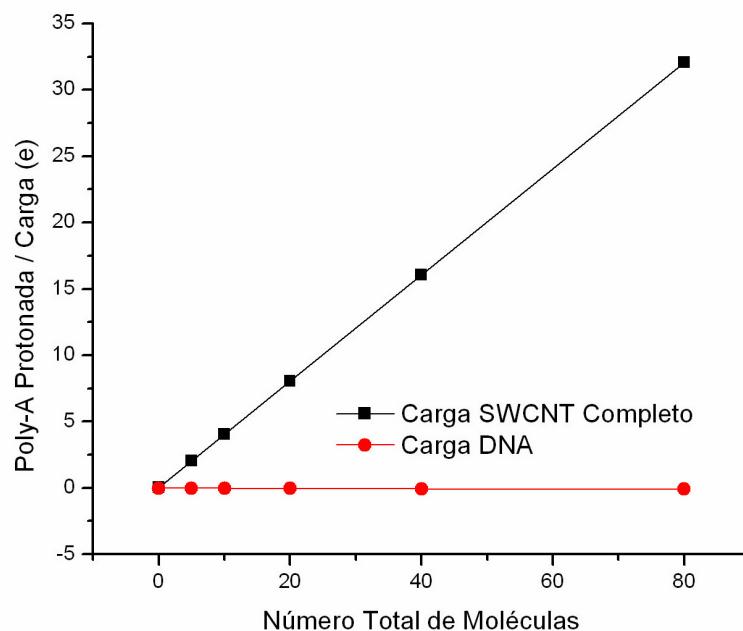


Figura 4.9. Gráfico de Carga Acumulada contra Número Total de Moléculas para el transductor de poliadenina protonada.

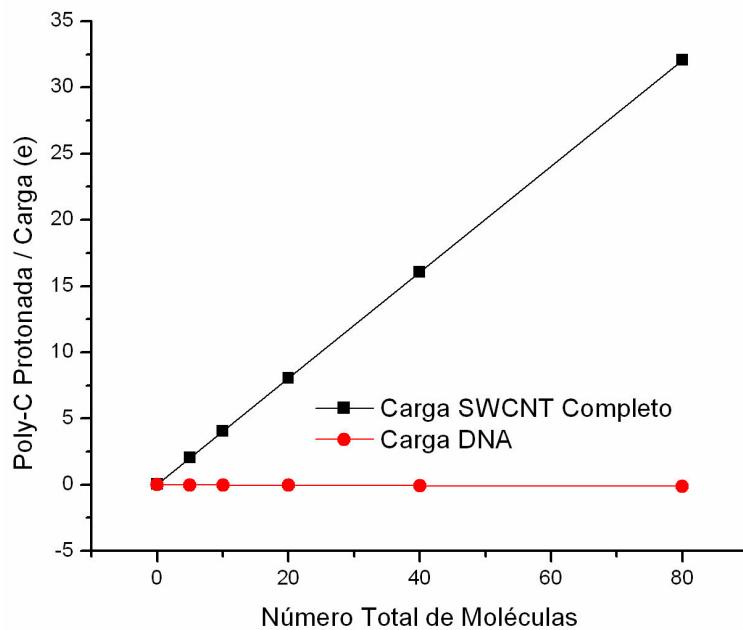


Figura 4.10. Gráfico de Carga Acumulada contra Número Total de Moléculas para el transductor de policitosina protonada.

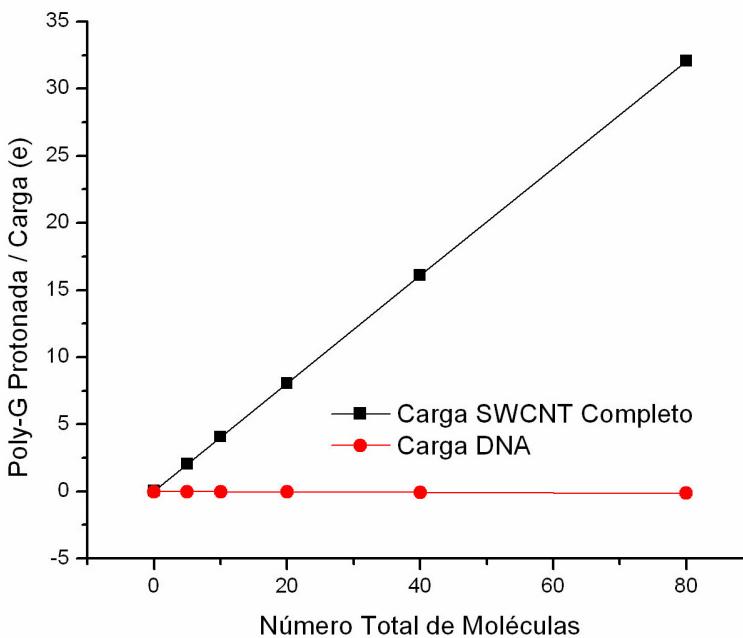


Figura 4.11. Gráfico de Carga Acumulada contra Número Total de Moléculas para el transductor de poliguanina protonada.

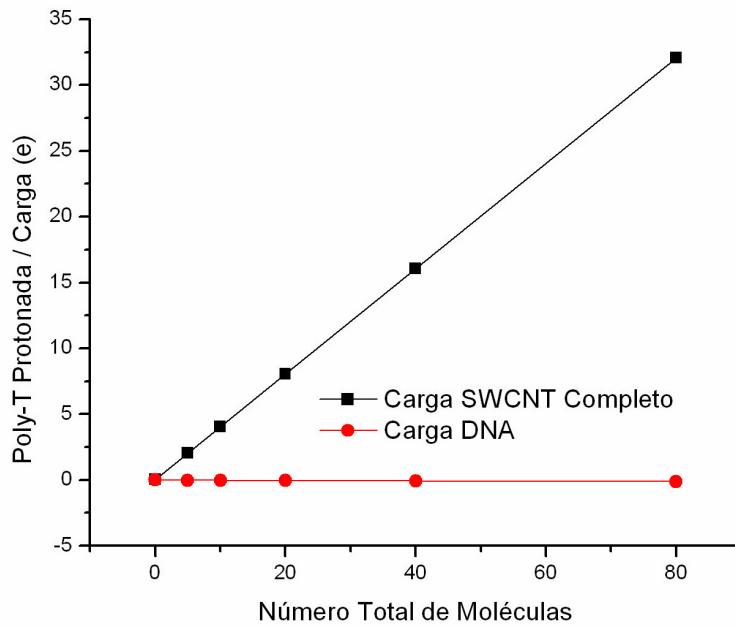


Figura 4.12. Gráfico de Carga Acumulada contra Número Total de Moléculas para el transductor de politimina protonada.

La carga alojada en el DNA permanece casi invariante con respecto al número total de moléculas de gases atmosféricos presentes en el entorno del transductor, mientras que la carga acumulada en el SWCNT muestra una variación exactamente lineal.

A partir de estos resultados, se generan varias preguntas:

- ¿Por qué la carga acumulada en el DNA permanece invariante mientras que la alojada en SWCNT aumenta en función de la cantidad de moléculas?
- Si la acumulación de carga en el nanotubo es dependiente de la cantidad de moléculas en el entorno, ¿qué proporción de carga se aloja en cada especie del mismo?
- ¿Hasta qué punto continúa siendo lineal la respuesta?

- ¿Qué sucedería con esta dependencia en el caso en el que el DNA se encuentra desprotonado?
- ¿Qué sucede si hay otros tipos de moléculas en el ambiente?

A continuación se intentará responder a estas preguntas.

4.3.3. Distribución de cargas acumuladas por componentes del sistema

Inicialmente, volviendo sobre los cálculos realizados, se revisó detalladamente la distribución de cargas en cada componente del sistema de estudio. Para este fin, se volvieron a utilizar las figuras que muestran la acumulación de cargas en el sistema, a través de una convención de colores para cada átomo. Véase la figura 4.13.

Es importante tener en cuenta que, en esta figura anterior, la escala de cargas no es simétrica, va desde $-1,303\text{ e}$ hasta $+2,392\text{ e}$. El color negro representa la carga neutra.

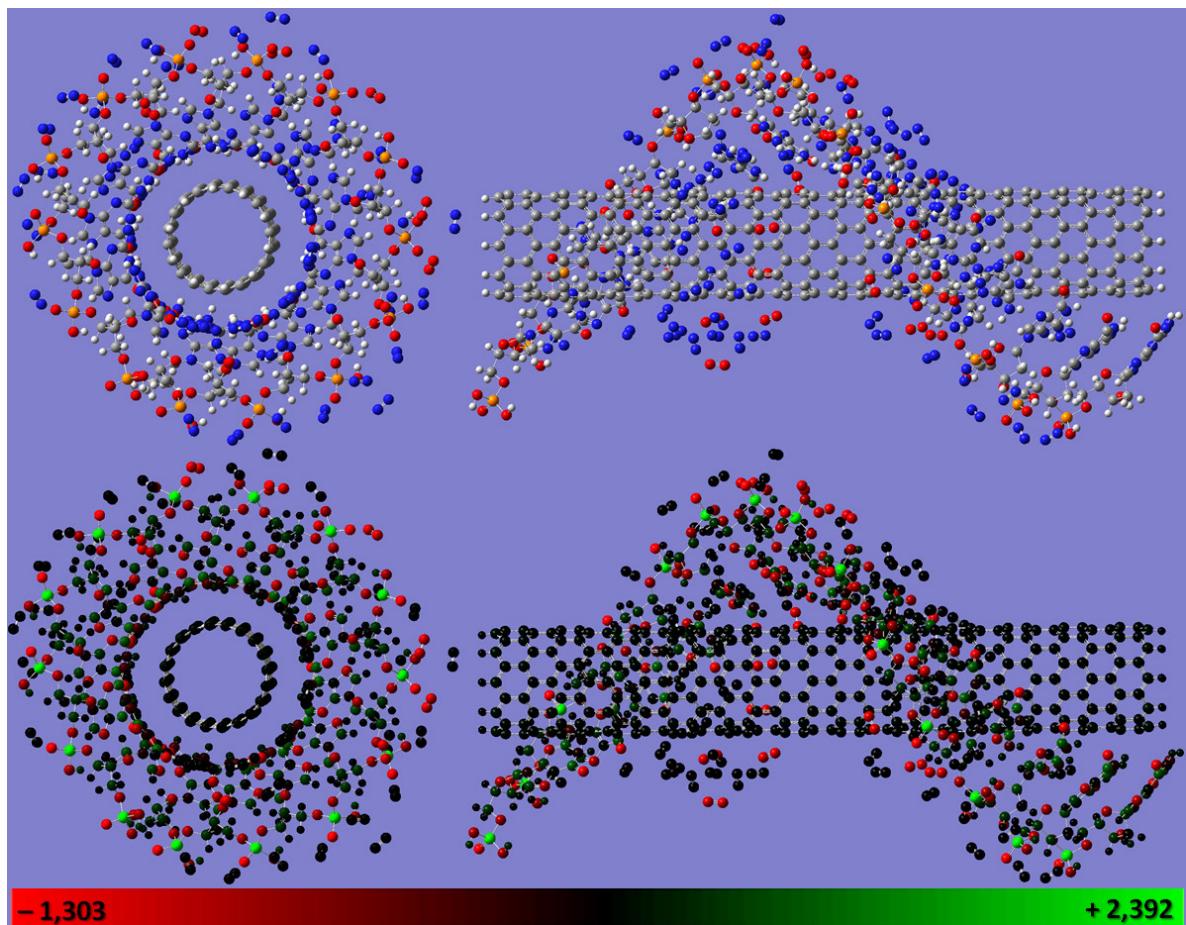


Figura 4.13. Representación de la población de Carga Acumulada sobre cada átomo en los transductores completamente protonados y las moléculas que los rodean.

En la figura se puede notar que la máxima acumulación de carga positiva se produce sobre los átomos de fósforo en los fosfatos que componen la columna vertebral del DNA; en contraste, la máxima acumulación de carga negativa se produce sobre los átomos de oxígeno, pero no sólo sobre los que se encuentran conformando la hebra simple de DNA sino también sobre los que se encuentran como oxígeno molecular en el ambiente del transductor.

Este resultado es fundamental para el análisis de distribución de la carga porque complementa los gráficos de las figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12.

Por una parte, las gráficas muestran que existe una acumulación de carga positiva en el SWCNT y que la densidad electrónica sustraída a esta molécula no pasa al DNA, puesto que la carga acumulada sobre la hebra simple permanece invariante; de ahí se podría inferir que la densidad electrónica que se drena del SWCNT va hacia las moléculas del ambiente, que, para el caso en estudio, se encuentra conformado por N_2 y O_2 .

Ahora, la figura 4.14 muestra en detalle que, mientras los átomos de nitrógeno permanecen con carga aproximadamente neutra, los átomos de oxígeno pasan a acumular carga negativa que, de forma semicuantitativa, equivale a aproximadamente una carga fundamental negativa.

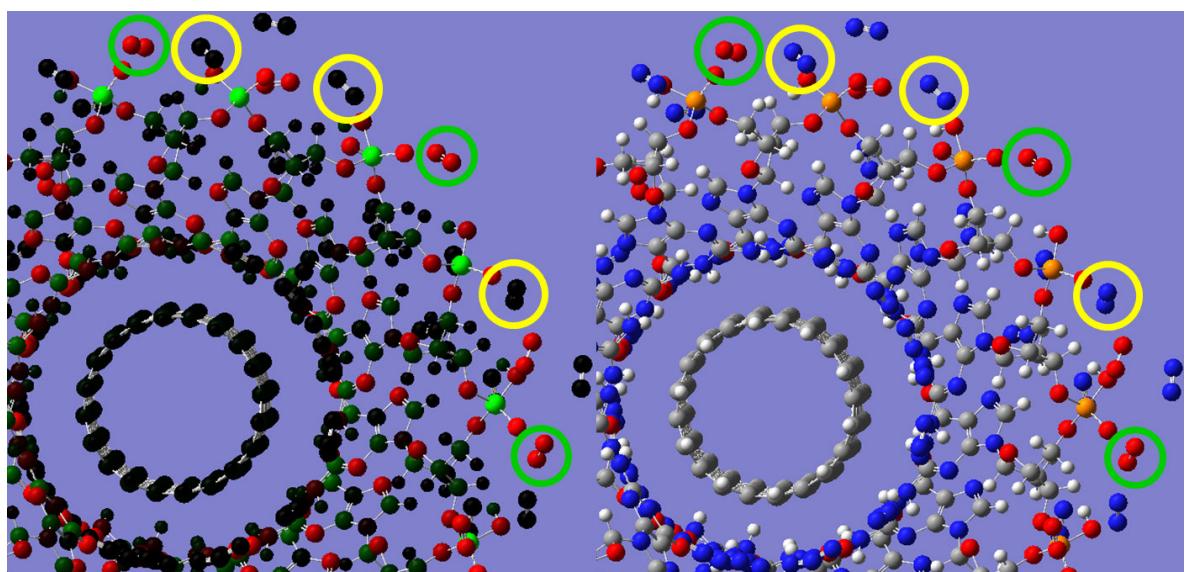


Figura 4.14. Representación detallada de la población de Carga Acumulada sobre cada átomo en los híbridos SWCNT/ssDNA. En los círculos verdes, se muestran las moléculas de O_2 y, en los amarillos, las de N_2 . La escala es la misma de la figura 4.13.

El nitrógeno se encuentra en la región de color que corresponde a la neutralidad, mientras que el oxígeno muestra una acumulación de carga negativa.

Por otra parte, la carga alojada en el SWCNT no se localiza en alguno de sus átomos en especial sino que, por el contrario, se distribuye a través de toda la estructura de la molécula, cómo sucede normalmente con los sistemas aromáticos π -conjugados.

Ahora, si bien la sucesión de gráficos y figuras anteriores muestran una serie de resultados que permiten inferir que al producirse la adsorción de las moléculas de nitrógeno y oxígeno se produce un drenaje de densidad electrónica del SWCNT hacia las moléculas recién adsorbidas y que, entre ellas, las moléculas de oxígeno reciben una mayor cantidad de carga que las de nitrógeno, es necesario realizar el análisis de cargas discriminando la carga alojada en el SWCNT, en el DNA, en el nitrógeno y en el oxígeno, para así poder obtener datos numéricos que permitan reafirmar esta inferencia.

4.3.4. Análisis estadístico de las cargas acumuladas en función de la cantidad de oxígeno molecular

Con este fin, se realizó un análisis estadístico de regresión lineal para evaluar el comportamiento de todas esas variables de carga en relación con la Cantidad de Moléculas de O₂. Las siguientes figuras y tablas se generaron a partir de ese análisis.

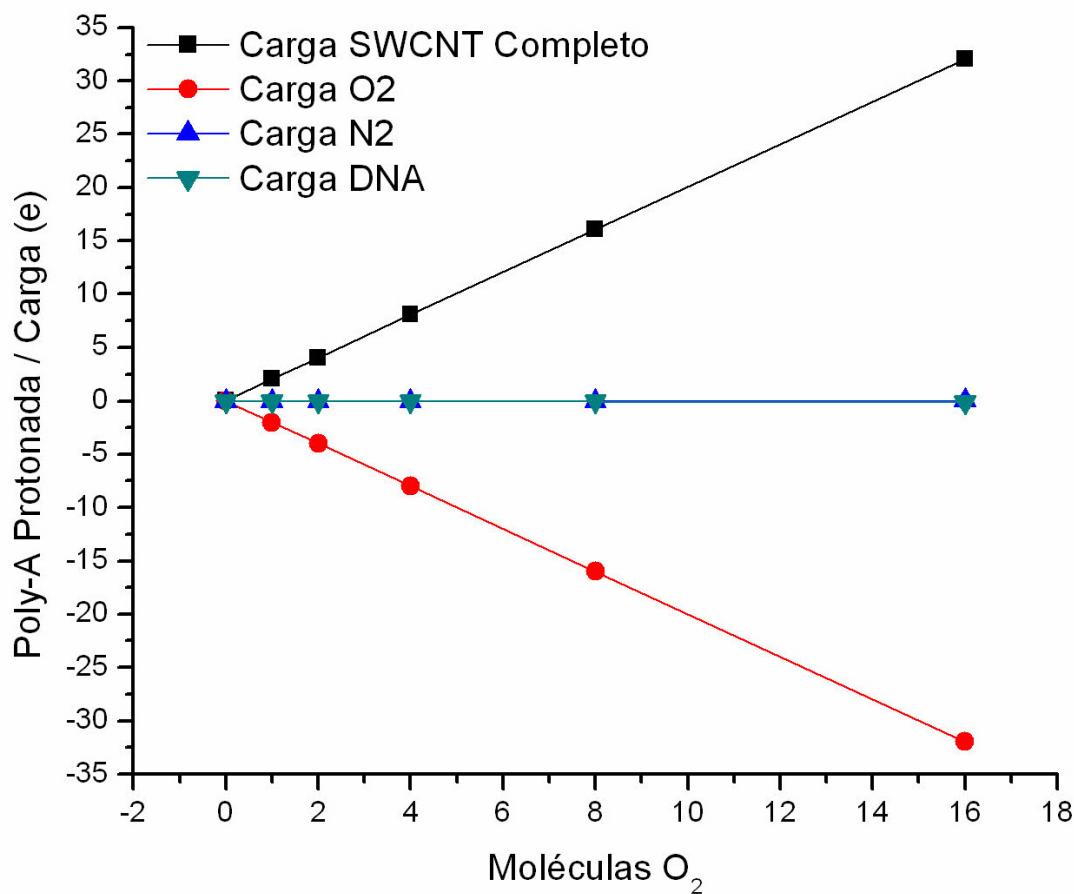


Figura 4.15. Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ para el transductor de poliadenina protonada.

Tabla 4.10. Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ para el transductor de poliadenina protonada.

Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	0,03311	0,00593	2,0024	$7,8618 \times 10^{-4}$	1
Carga DNA	-0,02633	0,00247	-0,00534	$3,2746 \times 10^{-4}$	0,98145
Carga O ₂	0,0014	$8,7613 \times 10^{-4}$	-1,99819	$1,1622 \times 10^{-4}$	1
Carga N ₂	-0,00817	0,00433	0,00113	$5,7442 \times 10^{-4}$	0,362

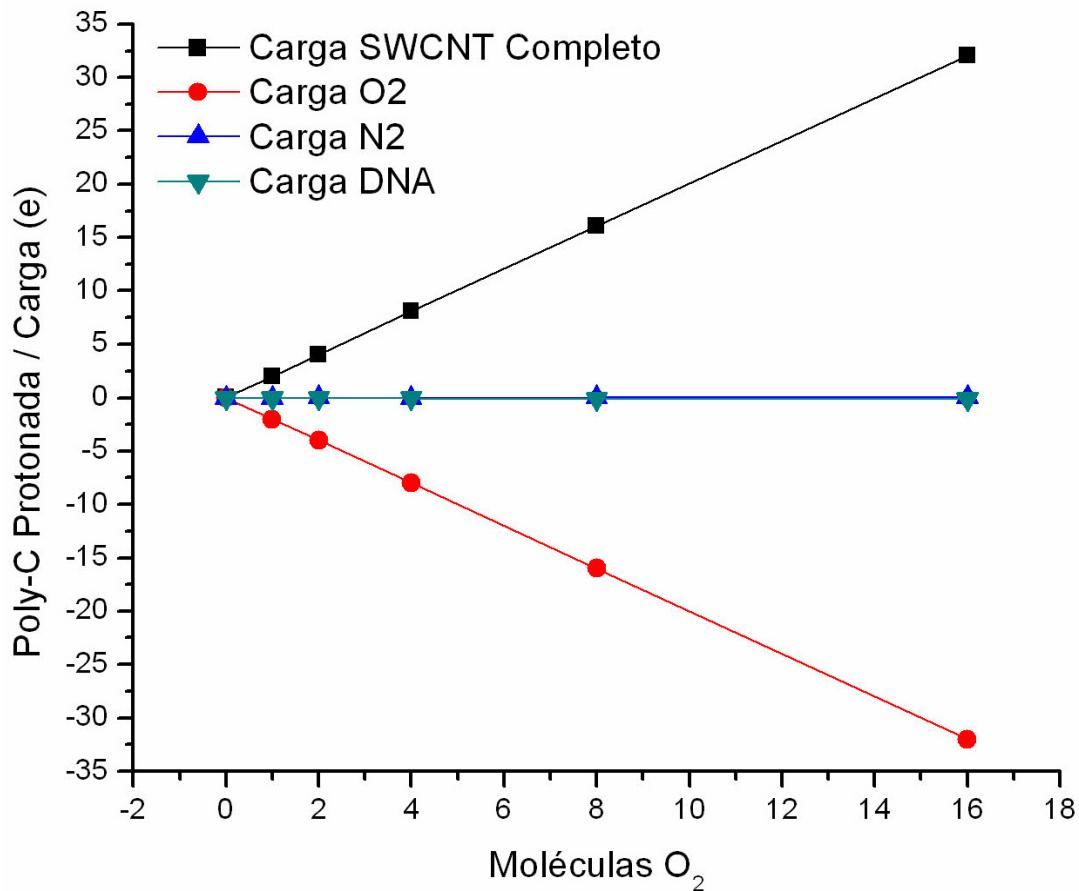


Figura 4.16. Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ para el transductor de policitosina protonada.

Tabla 4.11. Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ para el transductor de policitosina protonada.

Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	0,02804	0,00667	2,00184	8,8453×10 ⁻⁴	1
Carga DNA	-0,02154	0,0045	-0,00632	5,9726×10 ⁻⁴	0,95694
Carga O ₂	-5,619×10 ⁻⁴	5,6865×10 ⁻⁴	-1,99855	7,5430×10 ⁻⁴	1
Carga N ₂	-0,00593	0,00348	0,00303	4,6138×10 ⁻⁴	0,89402

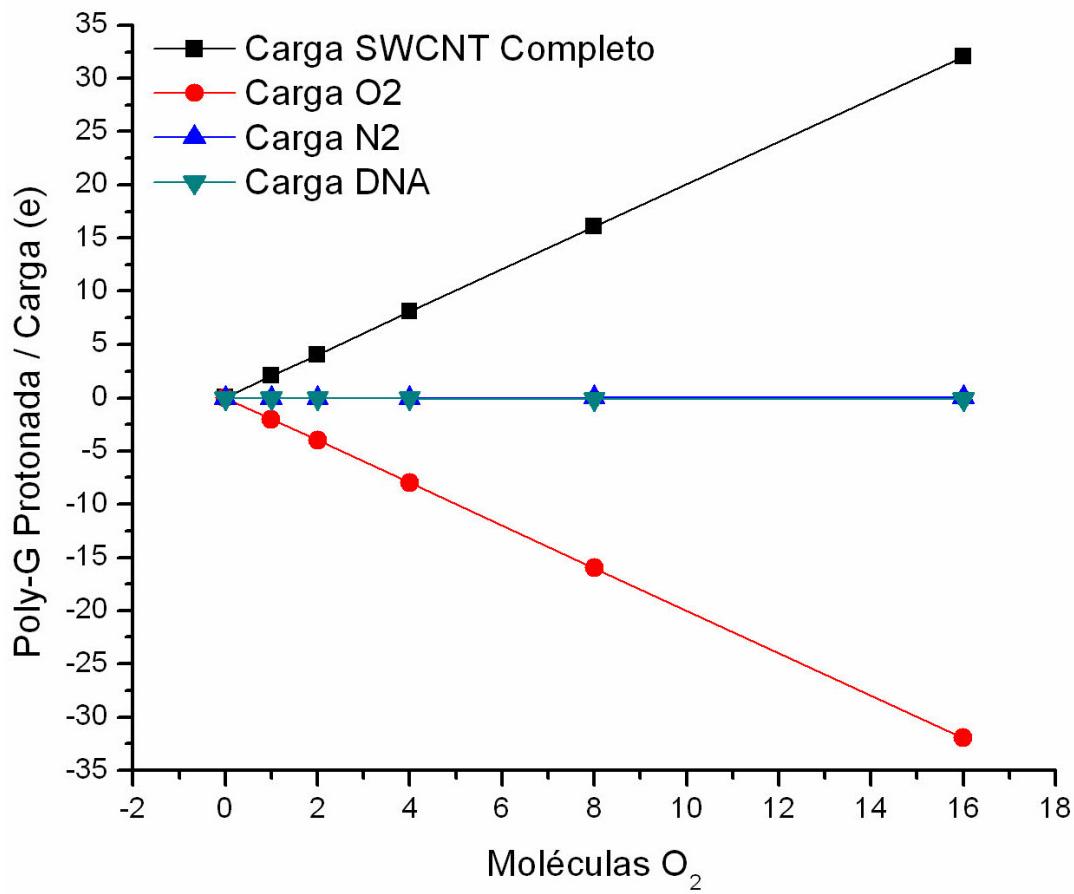


Figura 4.17. Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ para el transductor de poliguanina protonada.

Tabla 4.12. Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ para el transductor de poliguanina protonada.

Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	0,03678	0,00343	2,00327	4,5513×10 ⁻⁴	1
Carga DNA	-0,02734	0,00196	-0,0074	2,6060×10 ⁻⁴	0,99383
Carga O ₂	-8,489×10 ⁻⁴	9,4575×10 ⁻⁴	-1,99814	1,2545×10 ⁻⁴	1
Carga N ₂	-0,00859	0,00422	0,00227	5,5950×10 ⁻⁴	0,75639

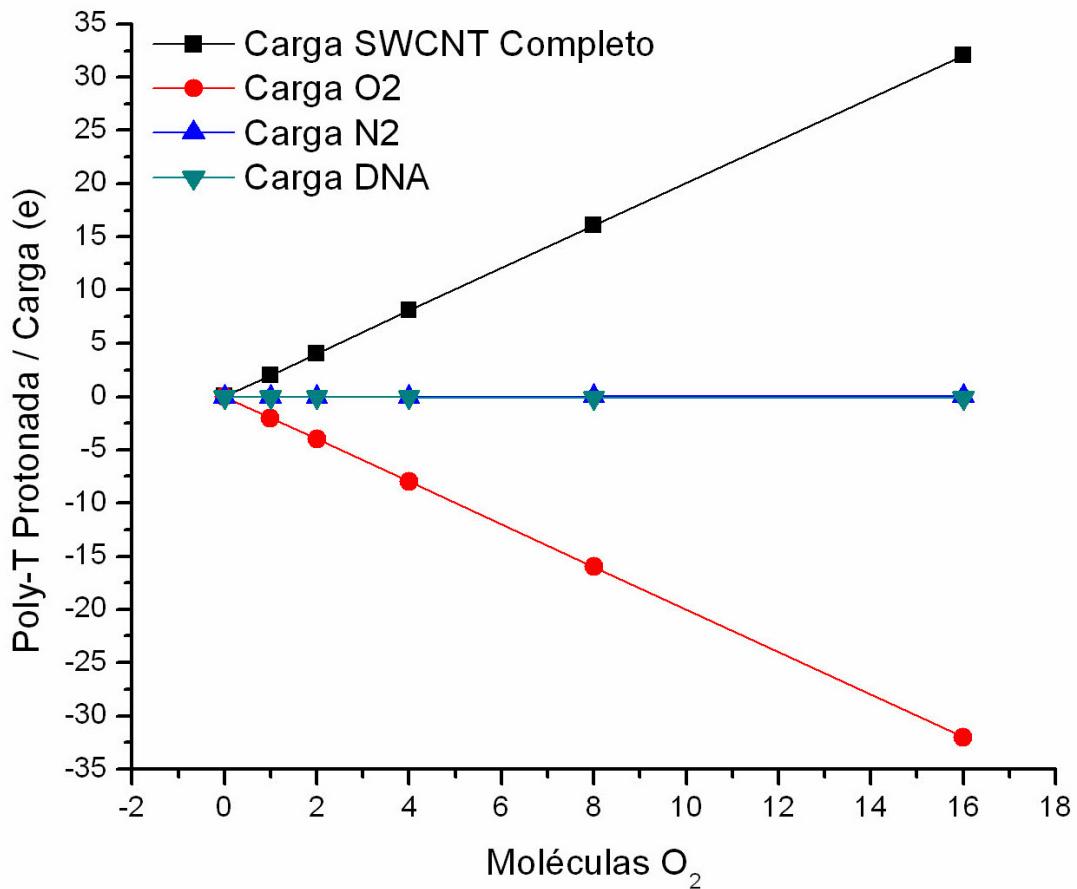


Figura 4.18. Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ para el transductor de politimina protonada.

Tabla 4.13. Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ para el transductor de politimina protonada.

Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	0,02804	0,00667	2,00184	$8,8453 \times 10^{-4}$	1
Carga DNA	-0,02154	0,0045	-0,00632	$5,9726 \times 10^{-4}$	0,95694
Carga O ₂	$-9,037 \times 10^{-4}$	0,00123	-1,99846	$1,6293 \times 10^{-4}$	1
Carga N ₂	-0,01158	0,00593	0,00245	$7,8725 \times 10^{-4}$	0,63544

Este análisis, expuesto numéricamente a través de las tablas anteriores, indica varias cosas:

Primero, todos los transductores presentan el mismo comportamiento en las variables estudiadas, sin importar el tipo de homopolinucleótido que lo recubra. Es decir, que el tipo de base nitrogenada que funcionaliza al SWCNT no incide en el comportamiento de las propiedades electrónicas que pueden ser usadas como herramienta para la lectura de una detección del nanosensor.

Sin embargo, la presencia del DNA en torno de la superficie homogénea del SWCNT permite la generación de irregularidades, picos y valles, en el paisaje electrostático del transductor donde las moléculas pueden adsorberse con mayor facilidad que en una superficie de potencial plana.

Segundo, la regresión lineal que relaciona la carga acumulada en el nitrógeno molecular con la cantidad de moléculas de oxígeno muestra, a través del coeficiente de correlación lineal cuadrático R^2 , que no existe una dependencia lineal entre la una y la otra, además indica una irregularidad en el comportamiento de dicha relación, esto significa que, al producirse la adsorción sobre el transductor, el nitrógeno no se comporta sistemáticamente como un electroatrayente ni como un electrodonante. Por ende, no interactúa con la variable de cantidad de oxígeno molecular.

Tercero, los datos también indican que existe una débil dependencia lineal de la carga alojada en el DNA en relación con la cantidad de oxígeno molecular, contrario a lo que se pensaba anteriormente. Sin embargo, cabe aclarar que esta relación podría ser funcionalmente más compleja que una relación lineal, puesto que el coeficiente de correlación lineal cuadrático no se aproxima significativamente a 1.

Pese a ello, puede explicarse el aumento proporcional de la carga que se aloja en el SWCNT teniendo en cuenta que, como los resultados anteriores lo habían

hecho evidente, el DNA tiene la tendencia a sustraer cierta cantidad de densidad electrónica en la conformación del híbrido. Además, se encuentra otro argumento notando el hecho de que el DNA es el vehículo a través del cual fluye la densidad electrónica del SWCNT al oxígeno molecular, lo que produce un aumento en la densidad electrónica sobre la hebra.

De cualquier forma, las pendientes de las rectas indican que la cantidad de carga que se acumula en el DNA es tres órdenes de magnitud menor en comparación con la que se acumula en el oxígeno molecular o en el SWCNT, con signo contrario, lo cual permite afirmar que la sustracción de carga efectuada por la hebra no interfiere gravemente la transferencia de carga neta que se produce entre el SWCNT y el O₂ y, además, explica el porqué se había considerado que la carga acumulada en el DNA permanecía invariante: la pendiente de la gráfica es tan pequeña que parece horizontal. Se observa que no es horizontal pero es muy pequeña.

En este caso, al igual que en el del SWCNT, la molécula de DNA es grande y cuenta con algunos sistemas π conjugados que le permiten distribuir con facilidad la carga a lo largo de toda la estructura. Por ello, no se nota una gran diferencia en la distribución de las cargas antes y después de la adsorción de las moléculas prototípicas.

Cuarto, también puede verse una relación entre la carga alojada en el SWCNT y la alojada en el O₂. Al producirse la adsorción de una de estas moléculas sobre el transductor se acumulan aproximadamente dos cargas fundamentales negativas en la molécula de oxígeno y dos cargas fundamentales positivas en el SWCNT. En la práctica esto significa que se genera una transferencia neta carga del SWCNT al oxígeno molecular.

Este es el resultado de mayor importancia porque, en este caso, la acumulación de carga se constituye en la propiedad electrónica a través de la cual el

transductor puede convertir un impulso físico-químico en una señal eléctrica que se interprete mediante un circuito electrónico para completar un proceso de detección. En otras palabras, la carga acumulada en el SWCNT se presenta como un candidato excelente para ser empleado como variable de respuesta para el transductor.

Hay varios motivos para postular la carga acumulada en el SWCNT como variable de respuesta:

En primera instancia, el análisis estadístico muestra una relación de linealidad con coeficiente de correlación lineal cuadrático significativamente cercano a 1 para el intervalo de los valores estudiados. Una relación con un comportamiento tan cercano a la linealidad es ideal como señal de un transductor.

En segundo lugar, la medición de la carga puede realizarse mediante diferentes métodos, lo que facilita la fabricación de dispositivos de este tipo. Aunque no hace parte del alcance de este documento, el diseño de este tipo de dispositivos puede basarse en el mismo esquema que se presenta al inicio de esta sección en la figura 4.1. La diferencia está en el hecho de que se debe medir la variación en la conductividad del SWCNT entre un estado inicial, en el que el transductor se encuentra limpio y un estado final en el que el transductor se encuentra cubierto por moléculas de ambiente adsorbidas a su superficie.

Tercero, la carga acumulada en el SWCNT se constituye en una variable de característica global del sistema conformado por el transductor y su ambiente. A diferencia del potencial de reposo entre extremos del SWCNT, que dependía de la distribución de los átomos y cargas de todo el sistema, la carga acumulada en el nanotubo es independiente de estas características del sistema, las cuales aportan un cierto grado de aleatoriedad y causan una pérdida sustancial de reproducibilidad. Optar por una variable global facilita los procesos de medición porque disminuye la desviación de las lecturas.

A modo de resumen, el análisis estadístico mostró que:

- El SWCNT acumula dos cargas fundamentales positivas por cada molécula de O₂ que se adsorbe a la superficie del transductor.
- Cada molécula de oxígeno sustrae dos cargas fundamentales negativas durante su adsorción al híbrido SWCNT/ssDNA
- Existe una débil dependencia lineal de la carga alojada en el DNA contra la cantidad de O₂ presente en el medio, pero dicha acumulación de carga es de tres órdenes de magnitud menor que la presentada en el SWCNT o en el mismo O₂, por consecuencia no afecta la variable de respuesta del transductor.
- El DNA no incide significativamente en la transferencia de carga que se da entre el SWCNT y el oxígeno molecular.
- El nitrógeno muestra un comportamiento irregular en el estudio de la dependencia entre carga acumulada en él y cantidad de O₂ presente en el medio y que no tiene relevancia en la transferencia de carga neta entre el SWCNT y el O₂.
- Según indican los anteriores comentarios, existe una transferencia de carga neta del SWCNT al O₂ que genera una acumulación de carga en el SWCNT. En consecuencia, se postula que la variable de respuesta del transductor debe ser la carga acumulada en el SWCNT con fines de realizar la detección de oxígeno molecular.

4.3.5. Evaluación del punto de saturación de la respuesta del transductor

Dada la importancia de los resultados anteriores, era preciso evaluar la linealidad de la respuesta del sensor en términos de la cantidad de moléculas de oxígeno

que lo rodean. En otras palabras, ahora el interés se centró en determinar hasta qué punto el transductor responde linealmente antes de saturar la respuesta en un valor asintótico de carga acumulada en el SWCNT.

Para ese fin se extendió el estudio estadístico anterior hasta el límite de carga computacional. Es decir, a los transductores se les colocó la mayor cantidad moléculas de entorno que los recursos de computación disponibles pudieran procesar. La figura 4.19 retrata el resultado obtenido.

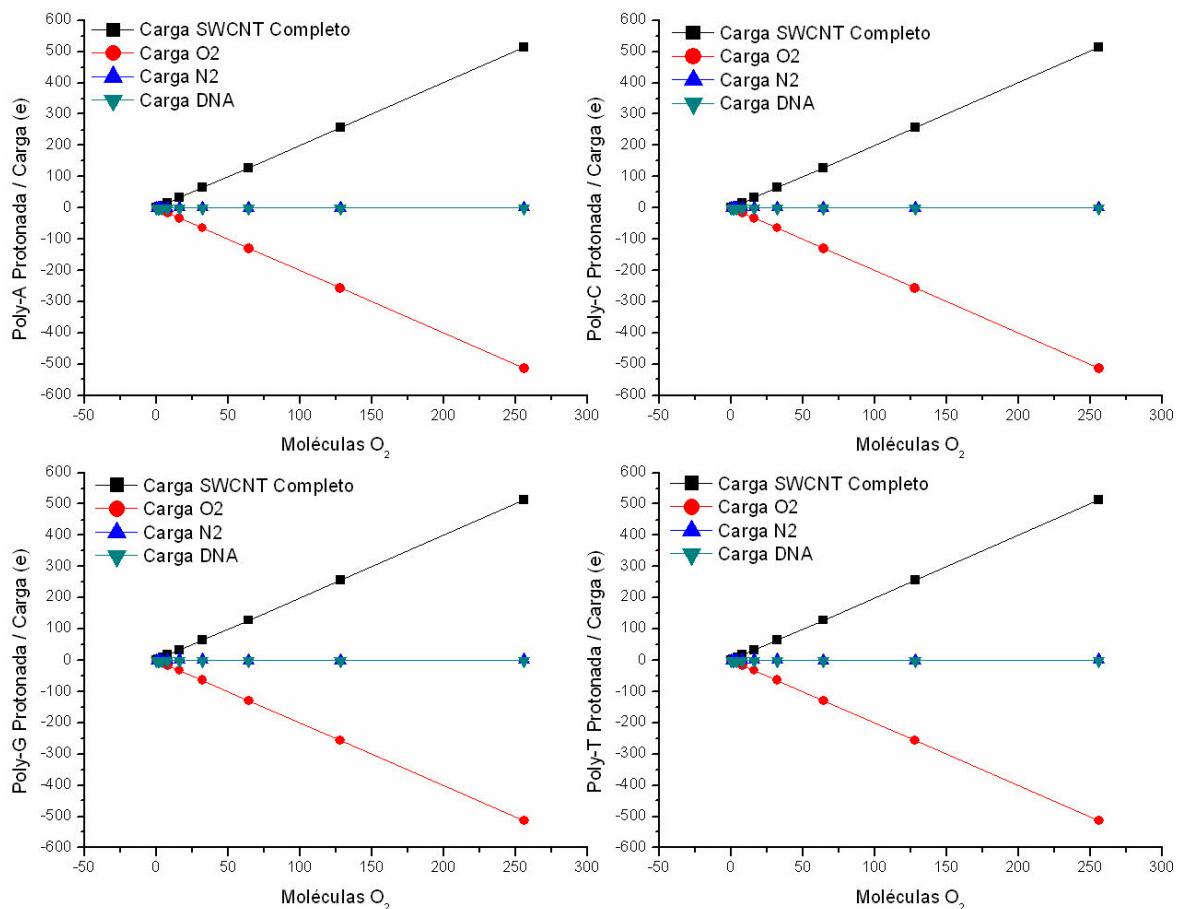


Figura 4.19. Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ para todos los transductores con el DNA protonado.

Tabla 4.14. Resultados del Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ de los transductores con el DNA protonado.

TRANSDUCTOR CON POLIADENINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	0,03308	0,00618	2,00189	$6,6142 \times 10^{-5}$	0,99998
Carga DNA	-0,06043	0,01377	-0,00175	$1,4734 \times 10^{-4}$	0,93977
Carga O ₂	-0,15667	0,14057	-2,00417	0,0015	0,99999
Carga N ₂	-0,00225	0,00364	$1,8259 \times 10^{-5}$	$3,8952 \times 10^{-5}$	-0,09493
TRANSDUCTOR CON POLICITOSINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	0,02653	0,00603	2,00193	$6,4550 \times 10^{-5}$	0,99999
Carga DNA	-0,06054	0,01476	-0,00175	$1,5789 \times 10^{-4}$	0,93149
Carga O ₂	-0,15976	0,13998	-2,00416	0,0015	0,99999
Carga N ₂	0,0075	0,00634	$-3,050 \times 10^{-5}$	$6,7837 \times 10^{-5}$	-0,09728
TRANSDUCTOR CON POLIGUANINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	0,03971	0,00666	2,00186	$7,1286 \times 10^{-5}$	0,99999
Carga DNA	-0,06981	0,01467	-0,00171	$1,5695 \times 10^{-4}$	0,92864
Carga O ₂	-0,15832	0,1403	-2,00417	0,0015	0,99999
Carga N ₂	0,00215	0,00511	$-3,142 \times 10^{-6}$	$5,4614 \times 10^{-5}$	-0,12453
TRANSDUCTOR CON POLITIMINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	0,02653	0,00603	2,00193	$6,4550 \times 10^{-5}$	0,99999
Carga DNA	-0,06054	0,01476	-0,00175	$1,5789 \times 10^{-4}$	0,93149
Carga O ₂	-0,1597	0,14001	-2,00416	0,0015	0,99999
Carga N ₂	$4,1575 \times 10^{-4}$	0,00569	$6,6508 \times 10^{-6}$	$6,0876 \times 10^{-5}$	-0,12332

No fue posible encontrar el punto de saturación del transductor. Se llegó al límite del recurso computacional pero no se alcanzó a observar el punto en el cual el comportamiento del sensor deja de ser lineal.

No se puede afirmar que el punto de saturación está en el intervalo estudiado, pese a que los valores observados a mayor cantidad de O₂ comenzaron a declinar levemente la pendiente de la recta de ajuste y se observaron coeficientes de correlación lineal cuadráticos un poco más imperfectos que en la parte anterior del estudio, porque la dependencia sigue siendo fuertemente lineal.

En contraste, se puede afirmar que el punto de saturación del transductor utilizado está por encima de las 256 moléculas de oxígeno, lo que equivale a decir que se encuentra por encima de las 5 moléculas de oxígeno por Ångström de longitud del transductor, en términos análogos a lo que sería una densidad lineal de adsorbatos.

Este resultado, aunque no muestra un valor exacto, indica otro argumento favorable a la utilización de estos sistemas como nanosensores: el rango de linealidad de la respuesta del transductor es amplio, lo cual representa una ventaja más en la aplicación práctica de estos híbridos como parte de sistemas de sensado diminutos.

4.3.6. Evaluación de la incidencia de la desprotonación del DNA

En este punto quedaban por resolver las inquietudes relacionadas con la protonación de la hebra simple de DNA. Intentando reducir el costo computacional y dada la observación de que el intervalo de linealidad de la respuesta del transductor superaba las 256 moléculas de oxígeno, se decidió utilizar un intervalo menor para observar si el comportamiento mostrado por los transductores con

DNA protonado se asemejaba al de los funcionalizados con DNA desprotonado. Los resultados aparecen sintetizados a continuación.

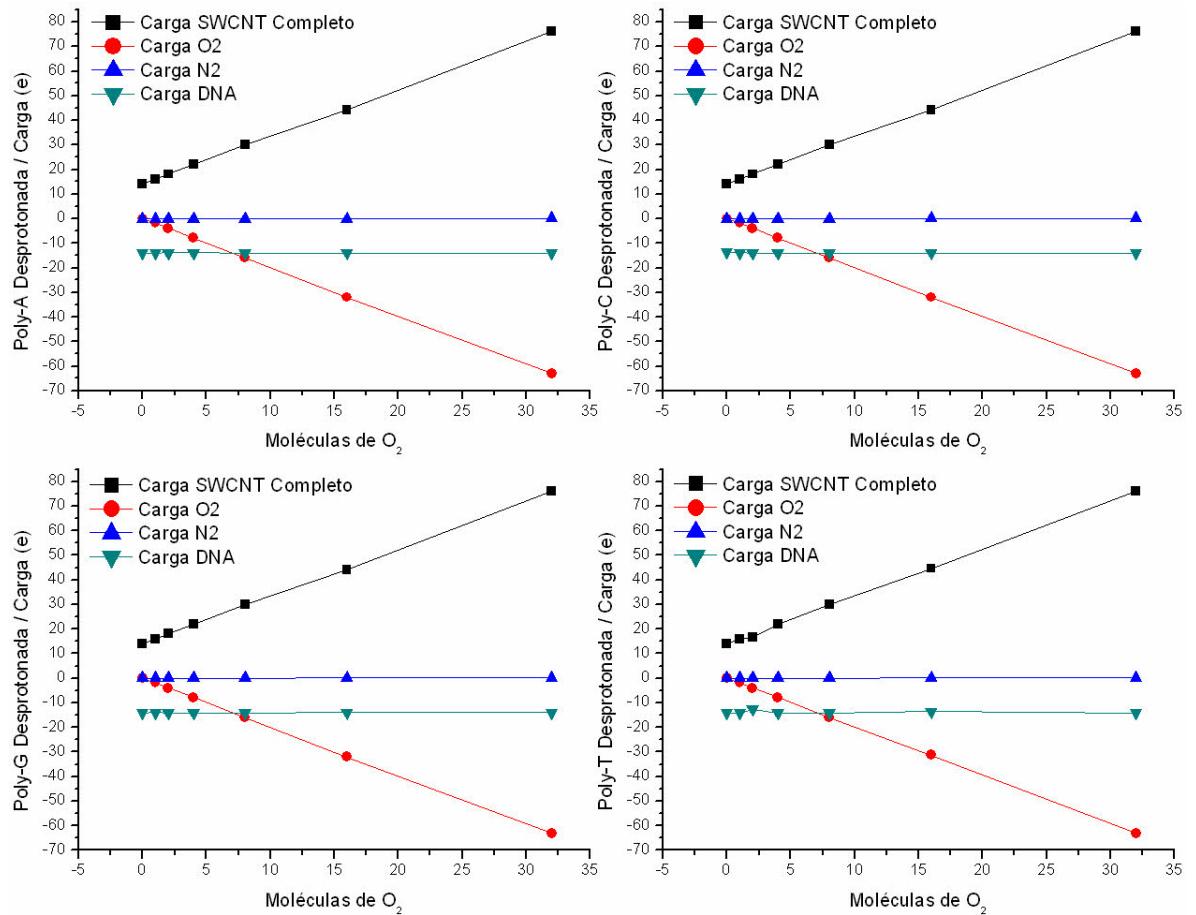


Figura 4.20. Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O_2 para todos los transductores con el DNA desprotonado.

Tabla 4.15. Resultados del Ajuste Lineal para los Gráficos de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de O₂ para todos los transductores con el DNA desprotonado.

TRANSDUCTOR CON POLIADENINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	14,15116	0,23978	1,92408	0,01717	0,99952
Carga DNA	-14,01044	0,01838	-0,00398	0,00132	0,57622
Carga O ₂	-0,09661	0,0823	-1,97409	0,00589	0,99995
Carga N ₂	-0,01044	0,00389	0,00164	$2,7852 \times 10^{-4}$	0,84849
TRANSDUCTOR CON POLICITOSINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	14,13426	0,24583	1,92641	0,0176	0,9995
Carga DNA	-13,96387	0,05771	-0,00391	0,00413	-0,01785
Carga O ₂	-0,09951	0,0821	-1,97424	0,00588	0,99995
Carga N ₂	$7,4312 \times 10^{-4}$	0,00639	0,00128	$4,5744 \times 10^{-4}$	0,53056
TRANSDUCTOR CON POLIGUANINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	14,15123	0,23903	1,92556	0,01712	0,99953
Carga DNA	-14,03733	0,02162	0,00159	0,00155	0,00827
Carga O ₂	-0,09896	0,08144	-1,97403	0,00583	0,99995
Carga N ₂	-0,00485	0,00457	0,00135	$3,2691 \times 10^{-4}$	0,72781
TRANSDUCTOR CON POLITIMINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	13,88268	0,29626	1,94369	0,02122	0,99929
Carga DNA	-13,69417	0,28321	-0,00717	0,02028	-0,17075
Carga O ₂	-0,04559	0,08905	-1,96888	0,00638	0,99994
Carga N ₂	-0,02021	0,01305	0,002	0,002	0,3732

Primero, las figuras muestran una diferencia en relación con el comportamiento observado en los transductores con DNA protonado. Desde el inicio de las líneas en las gráficas, cuando no hay moléculas adsorbidas sobre los híbridos se presenta una transferencia neta de carga del SWCNT al DNA.

Esta transferencia es necesaria en el vacío para contrarrestar la inestabilidad generada en el DNA al perder sus protones. En el caso del SWCNT la estabilización es más fácil dada la enorme cantidad de anillos conjugados con electrones π deslocalizados.

En consecuencia, se observa el mismo comportamiento lineal en la variable de carga acumulada en el SWCNT respecto de la cantidad de O_2 , pero la recta se desplaza en la figura aproximadamente 14 unidades de carga fundamental hacia arriba.

En contraste, la carga alojada en el DNA se desplaza aproximadamente lo mismo pero hacia abajo y, además, el débil comportamiento lineal exhibido por esta acumulación de carga, frente a la misma variable de dominio, desaparece al producirse la desprotonación de la hebra. La desestabilización del DNA al sustraer los protones de sus grupos fosfato debe provocar estos efectos, ya que el entorno electrostático afecta con mayor facilidad la estructura electrónica de los polinucleótidos en estas condiciones.

Sin embargo, cabe acotar que la desprotonación del DNA es un fenómeno que se produce en condiciones naturales únicamente si existe un medio que lo favorece. El DNA desprotonado en el vacío no existe naturalmente y es muy improbable que se encuentre desprotonado en condiciones atmosféricas. Pese a esto, este es un ejercicio que vale la pena llevar a cabo para observar cómo afecta esta variación la respuesta del transductor.

En ese sentido, lo más importante que se concluye a partir de este resultado es que la presencia o no de los protones en los grupos fosfato del DNA incide en la respuesta del transductor, por ende es conveniente aclarar que para lograr una mejor reproducibilidad en los resultados a bajas concentraciones de analito es necesario controlar el pH del medio en el que se deposita el transductor.

Ahora, lo ideal entonces sería que el transductor funcione en condiciones de ambiente, y que haya sido previamente protonado.

4.3.7. Evaluación de posibles interferentes en la detección de O₂

En seguida, se comenzó a estudiar los posibles interferentes, otro aspecto importante para evaluar la viabilidad de usar estos sistemas como transductores.

Se realizó una serie de cálculos para simular una situación en la que los híbridos se encuentren rodeados por una cantidad fija de moléculas de nitrógeno y de oxígeno y se varíe la cantidad de moléculas del posible interferente para observar cómo se altera la respuesta del transductor ante la presencia de estas moléculas.

4.3.7.1. Interferencia con NH₃.

Para ello, inicialmente, se prepararon modelos que contenían 20 moléculas de oxígeno, 20 de nitrógeno y de 1 a 80 moléculas de amoniaco. Se escogió este compuesto porque resultaba interesante observar cómo se comportaría el transductor frente a una sustancia de naturaleza química opuesta a la del oxígeno. Es decir, el amoniaco es una sustancia con gran tendencia a depositar parte de su densidad electrónica en moléculas vecinas que la puedan recibir; en contraste, el oxígeno tiene la tendencia a concentrar densidad electrónica en su entorno, sustrayendo carga de sus vecinos si le es posible.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

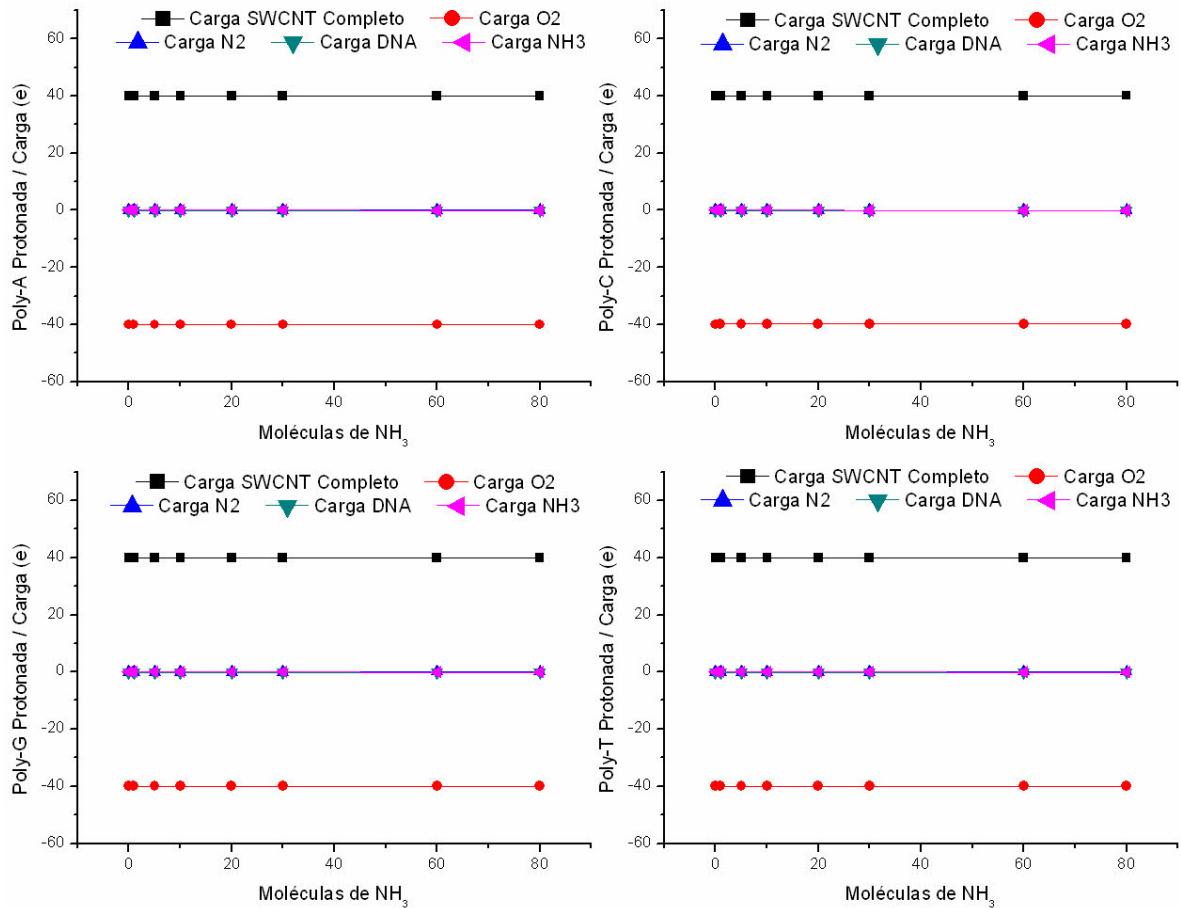


Figura 4.21. Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de NH₃ para todos los transductores con el DNA protonado.

Tabla 4.16. Resultados Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de NH₃ para los transductores con el DNA protonado.

TRANSDUCTOR CON POLIADENINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,01745	0,00113	$2,062 \times 10^{-4}$	$2,992 \times 10^{-5}$	0,86918
Carga DNA	-0,03846	0,00195	$-6,821 \times 10^{-5}$	$5,154 \times 10^{-5}$	0,09697
Carga O ₂	-39,96851	$7,298 \times 10^{-4}$	$8,376 \times 10^{-5}$	$1,931 \times 10^{-5}$	0,71795
Carga N ₂	-0,01185	$5,482 \times 10^{-4}$	$9,634 \times 10^{-5}$	$1,450 \times 10^{-5}$	0,86032
Carga NH ₃	0,00171	0,00243	$-3,245 \times 10^{-4}$	$6,437 \times 10^{-5}$	0,77715
TRANSDUCTOR CON POLICITOSINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,01931	$4,41 \times 10^{-4}$	$3,35 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-5}$	0,98921
Carga DNA	-0,09473	0,01574	-0,00101	$4,42 \times 10^{-4}$	0,34715
Carga O ₂	-39,86308	0,03072	0,00125	$8,62 \times 10^{-4}$	0,12194
Carga N ₂	-0,0615	0,0153	$-2,93 \times 10^{-4}$	$4,30 \times 10^{-4}$	-0,07166
Carga NH ₃	$6,07 \times 10^{-4}$	$8,14 \times 10^{-4}$	$-2,93 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-5}$	0,95327
TRANSDUCTOR CON POLIGUANINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,01885	0,00236	$1,28 \times 10^{-4}$	$6,23 \times 10^{-5}$	0,31387
Carga DNA	-0,0384	0,00199	$-7,15 \times 10^{-5}$	$5,26 \times 10^{-5}$	0,10847
Carga O ₂	-39,96151	$3,05 \times 10^{-4}$	$-6,65 \times 10^{-5}$	$8,06 \times 10^{-6}$	0,90543
Carga N ₂	-0,0120	$5,45 \times 10^{-4}$	$9,97 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-5}$	0,87009
Carga NH ₃	0,00163	0,00233	$-3,19 \times 10^{-4}$	$6,18 \times 10^{-5}$	0,78625
TRANSDUCTOR CON POLITIMINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,01749	0,00113	$2,06 \times 10^{-4}$	$2,98 \times 10^{-5}$	0,86998
Carga DNA	-0,03812	0,00204	$-7,61 \times 10^{-5}$	$5,41 \times 10^{-5}$	0,12264
Carga O ₂	-39,96834	$7,06 \times 10^{-4}$	$8,50 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^{-5}$	0,73745
Carga N ₂	-0,0118	$5,40 \times 10^{-4}$	$9,47 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-5}$	0,85964
Carga NH ₃	0,00146	0,00244	$-3,07 \times 10^{-4}$	$6,45 \times 10^{-5}$	0,75583

En estas figuras se observa que el amoniaco permanece aproximadamente neutro en todo el rango de prueba. También se observan comportamientos aproximadamente estáticos de todas las demás variables.

El análisis estadístico demuestra un comportamiento irregular en todas las cargas acumuladas, lo cual, es explicable si se tiene en cuenta que casi todos valores registrados para ellas, en cada punto, son similares y que en consecuencia la pendiente de cada una de las rectas de ajuste es muy próxima a la horizontalidad. En efecto, las pequeñas variaciones causan que sea muy difícil observar un coeficiente de correlación lineal cuadrático cercano a 1. En otras palabras, todas las variables muestran comportamientos irregulares pero la figura muestra una tendencia a la horizontalidad en todas las cargas acumuladas en los diferentes componentes de este sistema.

El intercepto en cada una de las rectas equivale, en estos casos, a la carga acumulada en ese componente del sistema cuando no se encuentran presentes las moléculas de amoniaco. Cercanos a estos valores se encuentran los demás puntos de cada recta, indicando un comportamiento cercano a la estabilidad para todas las variables.

Estos datos indican que la presencia de amoniaco en el entorno del híbrido SWCNT no tuvo incidencia en la variable de respuesta del transductor y que, en consecuencia, se puede considerar que el amoniaco no interfiere la detección de oxígeno molecular.

4.3.7.2. Interferencia con H₂O

Habiendo concluido que el amoniaco no interfiere con la detección de oxígeno molecular, se procedió a realizar el estudio para mostrar si el agua podría ser un interferente.

El estudio del agua, como posible interferente, se realizó porque se requería constatar si la interacción del transductor con otro tipo de moléculas compuestas por oxígeno interferiría la detección de oxígeno molecular. En otras palabras, se requería observar el comportamiento de la variable de respuesta del transductor cuando se realiza simultáneamente la exposición del híbrido SWCNT/ssDNA a oxígeno molecular y a otro compuesto con oxígeno.

Al igual que en el estudio con amoníaco, se construyeron modelos que contenían 20 moléculas de oxígeno, 20 de nitrógeno y de 1 a 80 moléculas de agua. Los resultados se presentan en seguida.

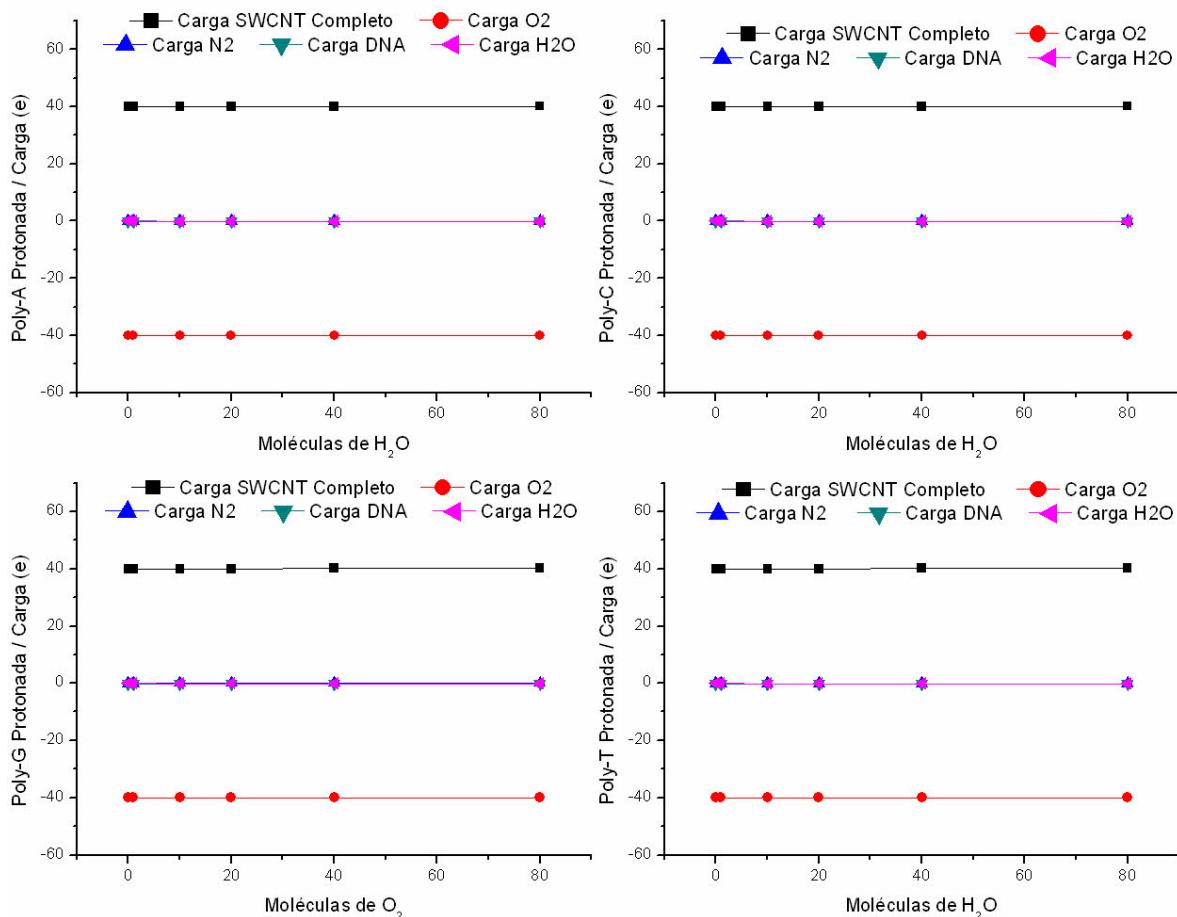


Figura 4.22. Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de H₂O para todos los transductores con el DNA protonado.

Tabla 4.17. Resultados Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de H₂O para los transductores con el DNA protonado.

TRANSDUCTOR CON POLIADENINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,01966	0,00247	$4,36 \times 10^{-4}$	$6,55 \times 10^{-5}$	0,8964
Carga DNA	-0,03187	0,00373	$6,08 \times 10^{-5}$	$9,91 \times 10^{-5}$	-0,14239
Carga O ₂	-39,96799	$8,39 \times 10^{-4}$	$3,65 \times 10^{-5}$	$2,23 \times 10^{-5}$	0,2527
Carga N ₂	-0,00954	0,00113	$3,01 \times 10^{-5}$	$2,99 \times 10^{-5}$	0,00232
Carga H ₂ O	-0,00534	0,00441	-0,001	$1,17 \times 10^{-4}$	0,93531
TRANSDUCTOR CON POLICITOSINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,01918	0,00197	$4,44 \times 10^{-4}$	$5,67 \times 10^{-5}$	0,90947
Carga DNA	-0,03405	0,00343	$9,97 \times 10^{-5}$	$9,85 \times 10^{-5}$	0,00437
Carga O ₂	-39,96803	$5,88 \times 10^{-4}$	$3,40 \times 10^{-5}$	$1,69 \times 10^{-5}$	0,33719
Carga N ₂	-0,00954	$9,03 \times 10^{-4}$	$2,76 \times 10^{-5}$	$2,59 \times 10^{-5}$	0,02153
Carga H ₂ O	-0,00387	0,00366	-0,00103	$1,05 \times 10^{-4}$	0,94076
TRANSDUCTOR CON POLIGUANINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,02116	0,0037	$5,16 \times 10^{-4}$	$9,83 \times 10^{-5}$	0,8413
Carga DNA	-0,03565	0,00478	$1,38 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-4}$	0,03466
Carga O ₂	-39,96123	$4,24 \times 10^{-3}$	$6,33 \times 10^{-6}$	$1,13 \times 10^{-4}$	-0,24902
Carga N ₂	-0,00711	$1,97 \times 10^{-3}$	$4,36 \times 10^{-5}$	$5,24 \times 10^{-5}$	-0,06574
Carga H ₂ O	-0,00638	0,00423	$-9,35 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-4}$	0,93184
TRANSDUCTOR CON POLITIMINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,02245	0,00262	$5,27 \times 10^{-4}$	$7,51 \times 10^{-5}$	0,88934
Carga DNA	-0,03814	0,00394	$6,33 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-4}$	-0,12925
Carga O ₂	-39,96901	$4,45 \times 10^{-4}$	$-4,26 \times 10^{-6}$	$1,28 \times 10^{-5}$	-0,17387
Carga N ₂	-0,01183	$1,86 \times 10^{-3}$	$4,30 \times 10^{-5}$	$5,33 \times 10^{-5}$	-0,06173
Carga H ₂ O	-0,00629	0,00438	$-1,09 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-4}$	0,92558

Las figuras mostraron comportamientos aproximadamente invariantes de las dependencias estudiadas. Todas las líneas parecen horizontales en dichas figuras.

Ahora bien, los datos del análisis estadístico muestran un resultado de interés. Se observan pendientes levemente negativas en la línea de ajuste de la variable de carga acumulada en el H₂O. Paralelamente, se observa un coeficiente de ajuste lineal cuadrático que pareciera indicar una débil relación lineal entre la cantidad de moléculas de agua presentes y la carga acumulada en las mismas.

Este resultado muestra que se produce una leve acumulación de carga en las moléculas que se adsorben sobre el transductor, lo que indica que el transductor pudiera responder ante la aproximación de agua.

Sin embargo, la pendiente de dicha dependencia es tres órdenes de magnitud menor que la pendiente reportada en la figura 4.19, para la dependencia de la carga acumulada sobre el O₂ en relación con la cantidad de moléculas de O₂.

Esta comparación permite afirmar que la interferencia en la detección de O₂ que producen las moléculas de H₂O presentes en el ambiente del transductor es mínima y que sólo tendría que considerarse en el caso en el que el agua sea alrededor de mil veces más abundante que el oxígeno molecular, lo cual en condiciones atmosféricas es poco probable.

4.3.7.3. Interferencia con F₂

Las pruebas anteriores concluyeron que ni el amoniaco ni el agua son interferentes para la detección de O₂. Se evaluó una molécula electrodonante, el NH₃, y otra con compuesta por oxígeno, el H₂O. Entonces, se escogió otra molécula para obtener evidencias de la respuesta del los híbridos SWCNT/ssDNA

frente a la aproximación de una molécula homonuclear con un elemento de alta electronegatividad, el flúor molecular.

El F_2 presenta un enlace σ muy fuerte, y tres pares ~~electrónicos~~ en la capa de valencia de cada átomo.

Más importante que eso, la Teoría del Orbital Molecular (TOM) predice, dentro del grupo de las moléculas homonucleares del primer y segundo periodo, un comportamiento especial que esta molécula y la del O_2 comparten.

Los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares son distintos para el caso del O_2 y el F_2 . En estas moléculas homonucleares el orbital $2\sigma_g$ se encuentra en un nivel de energía más bajo que el orbital $1\pi_u$, contrario a lo que sucede con las demás moléculas de los dos primeros periodos de la tabla periódica. [13]

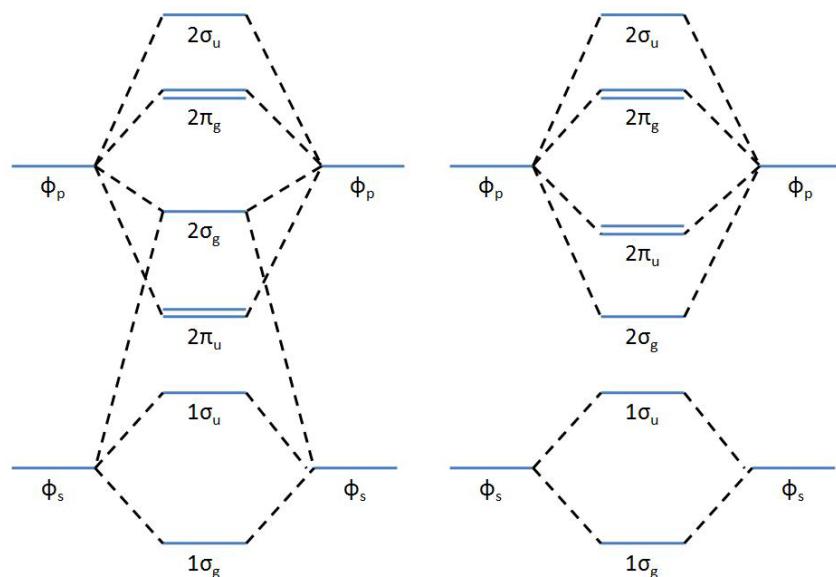


Figura 4.23. Diagramas de orbitales moleculares para las moléculas del segundo periodo. A la izquierda, el diagrama para Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , y N_2 . A la derecha, el diagrama para O_2 y F_2 .

Esta inversión está relacionada con el aumento en la diferencia de energía de los orbitales atómicos $2s$ y $2p$ de los átomos que constituyen la molécula, al

desplazarse hacia la derecha en el segundo periodo de la tabla periódica. [13] Para que dos orbitales atómicos puedan combinarse para formar dos orbitales moleculares, deben presentar simetría y energía similares, algo que no sucede en el caso del O₂ y F₂, donde la diferencia en energía entre dichos orbitales es mayor.

En este caso, la elección del F₂, también fue decidida por el hecho de que el F₂ y el O₂ presentan una diferencia importante, el O₂ es paramagnético y el F₂ es diamagnético.

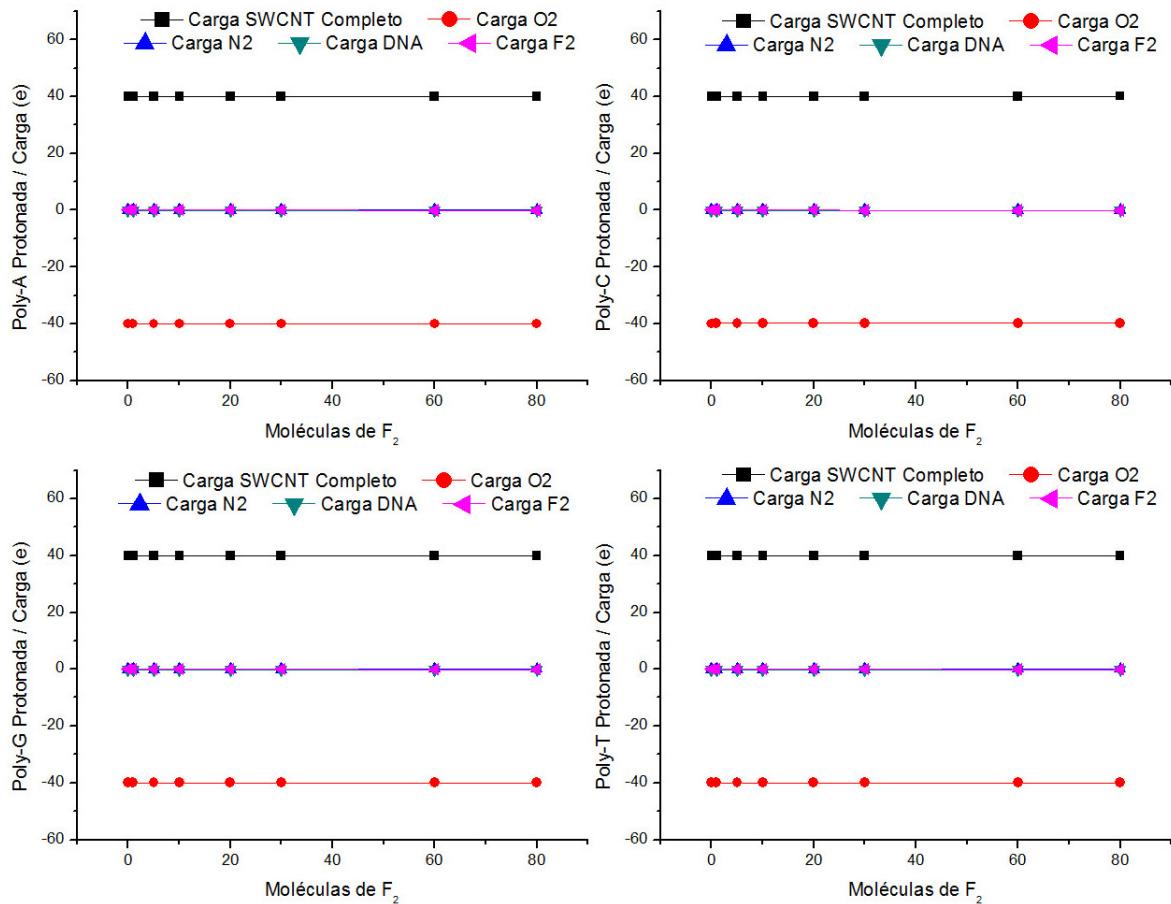


Figura 4.24. Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de F₂ para todos los transductores con el DNA protonado.

Tabla 4.18. Resultados Ajuste Lineal para el Gráfico de Carga Acumulada contra Número de Moléculas de F₂ para los transductores con el DNA protonado.

TRANSDUCTOR CON POLIADENINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,0178	0,00122	$1,76 \times 10^{-4}$	$4,54 \times 10^{-5}$	0,70154
Carga DNA	-0,03758	0,00190	$-1,44 \times 10^{-4}$	$7,08 \times 10^{-5}$	0,34143
Carga O ₂	-39,96892	$6,25 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$2,33 \times 10^{-5}$	0,80659
Carga N ₂	-0,01172	$6,11 \times 10^{-4}$	$8,58 \times 10^{-5}$	$2,28 \times 10^{-5}$	0,68675
Carga F ₂	$8,18 \times 10^{-4}$	0,00253	$-2,48 \times 10^{-4}$	$9,43 \times 10^{-5}$	0,49592
TRANSDUCTOR CON POLICITOSINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,01936	$4,93 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^{-5}$	0,97571
Carga DNA	-0,09201	0,01735	$-1,29 \times 10^{-3}$	$6,92 \times 10^{-4}$	0,2608
Carga O ₂	-39,86883	$3,37 \times 10^{-2}$	$1,84 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-3}$	0,11002
Carga N ₂	-0,05884	$1,69 \times 10^{-2}$	$-5,67 \times 10^{-4}$	$6,72 \times 10^{-4}$	-0,0431
Carga F ₂	$9,46 \times 10^{-4}$	$7,84 \times 10^{-4}$	$-3,27 \times 10^{-4}$	$3,13 \times 10^{-5}$	0,83929
TRANSDUCTOR CON POLIGUANINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,01969	$2,46 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-5}$	$9,20 \times 10^{-5}$	-0,11794
Carga DNA	-0,03748	0,0019	$-1,51 \times 10^{-4}$	$7,11 \times 10^{-5}$	0,36999
Carga O ₂	-39,96139	$3,10 \times 10^{-4}$	$-7,69 \times 10^{-5}$	$1,16 \times 10^{-5}$	0,87803
Carga N ₂	-0,01188	$6,16 \times 10^{-4}$	$9,15 \times 10^{-5}$	$2,30 \times 10^{-5}$	0,71221
Carga F ₂	$8,13 \times 10^{-4}$	$2,45 \times 10^{-3}$	$-2,49 \times 10^{-4}$	$9,14 \times 10^{-5}$	0,51695
TRANSDUCTOR CON POLITIMINA					
Variable	Intercepto		Pendiente		Coeficiente de Ajuste Lineal Cuadrático R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Carga SWCNT	40,02847	$1,63 \times 10^{-2}$	$2,36 \times 10^{-4}$	$6,08 \times 10^{-4}$	-0,16496
Carga DNA	-0,03736	0,00214	$-1,55 \times 10^{-4}$	$7,98 \times 10^{-5}$	0,31452
Carga O ₂	-39,96979	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$5,59 \times 10^{-5}$	0,34563
Carga N ₂	-0,01328	$2,86 \times 10^{-3}$	$7,83 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-4}$	-0,08344
Carga F ₂	$3,56 \times 10^{-4}$	$2,38 \times 10^{-3}$	$-2,09 \times 10^{-4}$	$8,90 \times 10^{-5}$	0,42856

Otra vez, el comportamiento estadístico de las variables de carga acumulada en cada uno de los componentes del sistema es irregular; y las figuras muestran líneas cercanas a la horizontalidad. Es decir, que el flúor molecular tampoco interfiere en la detección de oxígeno molecular.

Estos resultados obtenidos a partir de las pruebas de posibles interferentes generan una base de argumentos para la discusión acerca de los posibles mecanismos a través de los cuales el oxígeno interactúa con el SWCNT/ssDNA durante el proceso de adsorción.

4.4. EL OXÍGENO MOLECULAR Y EL PROCESO DE DETECCIÓN

Se ha propuesto la detección de moléculas de O_2 a través del monitoreo de la acumulación de las cargas sobre el sistema en estudio. Se realizaron comprobaciones que muestran que moléculas en el entorno del híbrido SWCNT/ssDNA con propiedades como momento dipolar neutro o no neutro, tendencia electroatrayente o electrodonante, composición con oxígeno presente y estructura de orbitales moleculares análoga a la del oxígeno, no interfieren con la detección de O_2 .

Esto da indicios de que el proceso de detección se realiza basado en otra propiedad del O_2 , que lo diferencia de las demás moléculas de prueba. Es necesario recurrir a una herramienta que brinde la posibilidad de observar las diferencias entre todas las moléculas probadas para identificar que distingue al O_2 de todas las demás moléculas. Esa herramienta la constituyen los diagramas de energía de los orbitales moleculares de dichas moléculas.

Los esquemas de los diagramas energía de orbitales moleculares, elaborados a partir de los cálculos de estructura electrónica efectuados para las moléculas de prueba, se presentan a continuación.

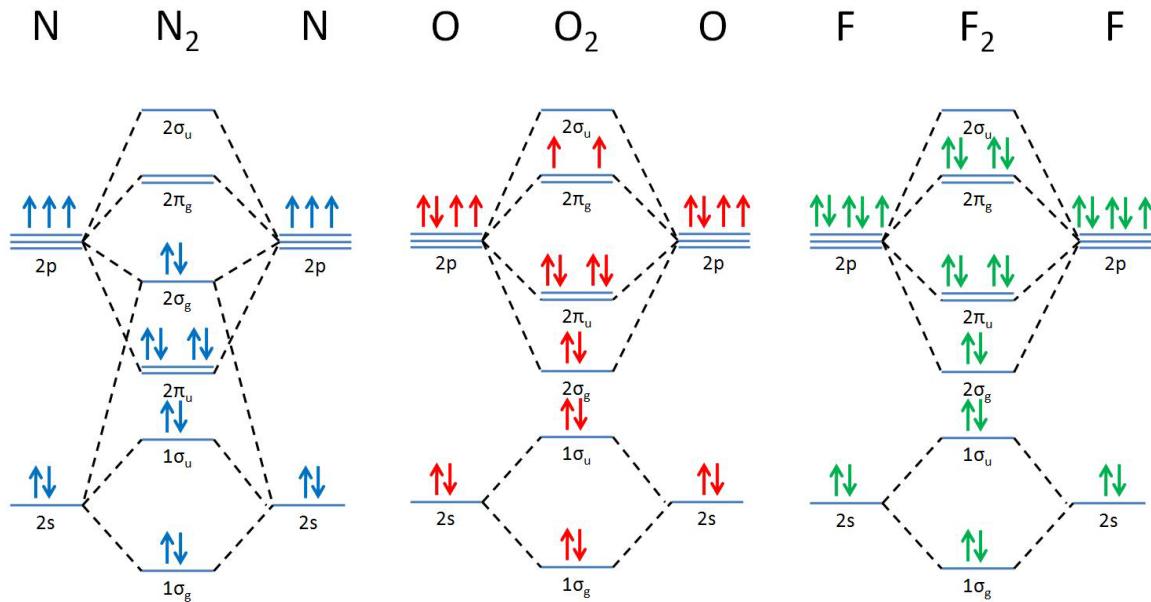


Figura 4.25. Diagramas de energía de la TOM para las moléculas de N₂, O₂ y F₂.

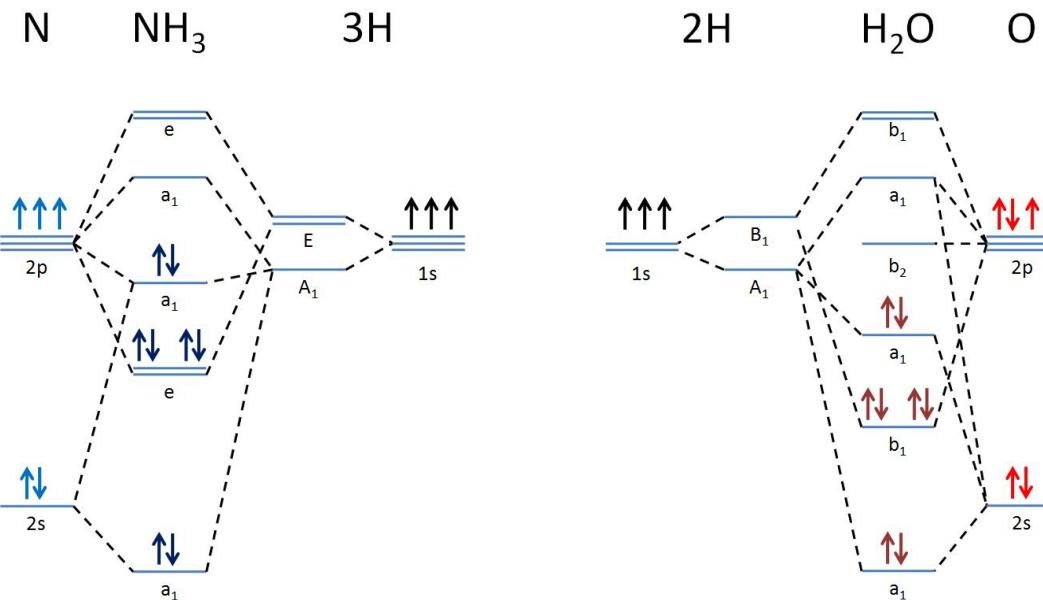


Figura 4.26. Diagramas de energía de la TOM para las moléculas de NH₃ y H₂O.

Las figuras anteriores son construidas esquemáticamente, puesto que los resultados de estos cálculos no son cuantitativos. El orden de energía de los orbitales moleculares es el mismo que presentan los datos arrojados por la simulación, en general se pretende que sirvan como guía para el análisis y la discusión siguiente.

En estas figuras se puede observar un fenómeno ampliamente conocido y que para este estudio resulta ser fundamental. Cómo ya se había discutido anteriormente, los diagramas de energía predichos para las moléculas de O₂ y F₂, muestran una inversión entre los orbitales 2σ_g y 1π_u, esta inversión produce el efecto de que, al llenarse los orbitales moleculares siguiendo el principio de *aufbau*, el oxígeno presente espín desapareado. Este caso no sucede con el F₂ que con un par más de electrones llena completamente el par de orbitales 2π_u, neutralizándose el espín de los electrones de toda la molécula.

La evidencia de este comportamiento se encuentra en el hecho de que el oxígeno es paramagnético y el flúor o el nitrógeno, ubicado antes en la tabla periódica, son diamagnéticos.

Este singular comportamiento del oxígeno, dentro del conjunto de los gases, ya ha sido utilizado para fabricar sensores. [14] Sin embargo, estos son complejos dispositivos difíciles de reproducir en la nanoescala.

Se propone entonces que el mecanismo de detección de este sistema nanosensores se basa en que el oxígeno molecular tiene la capacidad de recibir, temporalmente, un par de electrones en el LUMO durante la adsorción al híbrido, los cuales incrementan la carga electrónica acumulada en ellos y reduce la carga electrónica alojada sobre el SWCNT. Gracias a su estructura electrónica, el oxígeno, a diferencia de las otras moléculas de prueba, puede recibir dicho par electrónico sin sufrir una pérdida de estabilidad tan grande como en cualquiera de los otros

casos, en donde debe llenarse un orbital molecular de mayor energía y/o debe perderse la paridad de espín.

Al ser un comportamiento único, entre el grupo de moléculas de gases prototípicos sencillos, un sensor basado en el principio de detección expuesto puede ser supremamente exitoso en la detección de oxígeno molecular.

5. CONCLUSIONES

Con el estudio realizado se demostró que la carga acumulada en el SWCNT es una propiedad confiable para evaluar la respuesta del transductor ante la adsorción de moléculas. De igual forma, se mostró que la variación del potencial de reposo entre los extremos del SWCNT es una variable estadísticamente inadecuada para evaluar la respuesta del transductor. Se argumentó que esto se debe a que la carga es una propiedad global de este sistema, mientras que el potencial depende de coordenadas de posición, lo que lo convierte en una propiedad local.

El estudio también mostró que la respuesta del transductor, evaluada en términos de la carga acumulada en SWCNT respecto a la cantidad de oxígeno molecular presente, exhibe un intervalo de linealidad que va desde 0 hasta al menos 5 moléculas de oxígeno por Ångström de longitud del transductor, el cual es notoriamente amplio. Para el caso del SWCNT estudiado, con una longitud de 5 nanómetros, se llegaron a medir de 0 a 256 moléculas de oxígeno.

Por otra parte, los resultados indicaron que el decorado con homopolímeros de DNA cumple la función de facilitar los procesos de adsorción de moléculas presentes en el entorno, puesto que alteran el paisaje electrostático homogéneo del SWCNT. Sin embargo, el tipo de homo-secuencia de nucleótidos que funcionaliza al nanotubo no tiene incidencia en la variable de respuesta del transductor. En contraste con lo anterior, el grado de protonación en que se encuentre la hebra simple de DNA sí incide notoriamente en la evaluación de la respuesta del transductor, por lo que resulta recomendable, en caso de utilizar el transductor en condiciones no atmosféricas, controlar el pH del ambiente en que se realice la medición para evitar fluctuaciones en la lectura obtenida.

Los resultados conducen a proponer la fabricación de nanosensores para O₂ con transductores de híbridos, conformados por los SWCNT funcionalizados con hebras simples homopoliméricas de DNA, puesto que han demostrado características de alta sensibilidad al analito, extensa linealidad en la respuesta del transductor, alta selectividad y baja susceptibilidad a la interferencia, las cuales hacen de estos sistemas excelentes candidatos para la aplicación en este tipo de tecnología.

Se propone, entonces, que el mecanismo de detección que permite cuantificar oxígeno molecular se basa en el hecho de que esta molécula tiene semilleno su HOMO y, además, tiene su espín desapareado, lo que permite la recepción temporal de un par de electrones en el LUMO, provenientes del SWCNT, sin una pérdida de estabilidad tan grande como la que sucedería en las otras moléculas de prueba. Como ya se había comentado, este fenómeno genera una modificación de la carga acumulada en el SWCNT, que es la que permite ser interpretada como señal de respuesta del transductor.

6. PERSPECTIVAS

La investigación realizada cubrió una amplia cantidad de casos para el sistema de estudio. Pese a esto, es recomendable realizar comparaciones de estos resultados con otros arrojados por métodos de cálculo más refinados, como los ab initio o DFT, los cuales no pudieron ser utilizados durante el desarrollo de esta investigación por limitaciones relacionadas con el recurso computacional disponible.

Por otra parte, la dinámica molecular es uno de los campos más pobremente explorados en este tipo de sistemas, probablemente debido a la complejidad que representa la cantidad de átomos que contienen; sin embargo, se justificaría el esfuerzo de estudiar la dinámica de los procesos que permiten la detección, para poder comprenderlos con mayor profundidad y proponer nuevas ideas que permitan optimizar los diseños de estos dispositivos de tecnología de punta.

Asimismo, desde el punto de vista teórico, resultaría interesante estudiar las interacciones entre los híbridos SWCNT/ssDNA con otro tipo de moléculas. Por ejemplo, se puede estudiar cómo se comportan estas estructuras en medios líquidos análogos a solventes comunes, con el fin de evaluar su viabilidad como sistemas sensores para analitos en solución; o se podría implementar una simulación con un modelo que involucre un dieléctrico como medio para el transductor, a fin de juzgar si esta puede ser una forma de simplificar la simulación del comportamiento de los híbridos SWCNT/ssDNA en medios diferentes a la fase gaseosa.

También sería importante, desde el punto de vista de la experimentación, explorar la síntesis y el ensamblaje de estos híbridos como parte de un sistema nanosensor, con el objeto de realizar pruebas de funcionamiento que, en primera

instancia, comparen estos estudios teóricos con la práctica; y en segundo lugar, que involucren tiempos de respuesta, tiempos de vida útil del dispositivo y demás pruebas necesarias para continuar evaluando la potencialidad de estos sistemas como nuevos dispositivos nanotecnológicos de sensado químico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Iijima, S.; "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature* **1991**, 354, 56–58.
- [2] Tans, S.; Verschueren, A. y Dekker, C. *Nature*. **1998**, 393, 49–52
- [3] Dai, L.; Soundarajan, P. y Kim, T. "Sensors and Sensor Arrays Based on Conjugated Polymers and Carbon Nanotubes" *Pure Appl. Chem*, **2002** 74(9), 1753–1772
- [4] Meyyappan, M. "Carbon Nanotube Nanoelectrode Array for Ultrasensitive DNA Detection", *Nano Letters*, **2003**, 3(5), 597-602
- [5] Star, A. et al. "Nanoelectronic Carbon Dioxide Sensors". *Adv. Mater.* **2004**, 16(22) 2049–2052
- [6] Wang, Z. et al. "DNA-functionalized single-walled carbon nanotubes for electrochemical detection" *J. Phys. Chem. B*. **2005**, 109(43), 20072–20076
- [7] Johnson, A.T.C. et al. "DNA-Decorated Carbon Nanotubes for Chemical Sensing *Semicond. Sci. Technol.* **2006**, 21, S17–S21.
- [8] Dovbeshko, G. I. et al. "DNA interaction with single-walled carbon nanotubes: a SEIRA study" *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372, 432–437
- [9] Heller, D. A. et al. "The DNA hybridization assay using single-walled carbon nanotubes as ultrasensitive, long-term optical label" *Nanotechnology* **2006**, 17, 3442–3445
- [10] Lu, G.; Maragakis, P. y Kaxiras, E. "Carbon nanotube interaction with DNA" *Nano Letters*, **2005**, 5, 897–900

- [11] Seifert, G. et al. “DNA-wrapped carbon nanotubes” *Nanotechnology* **2007**, 18, 1–10.
- [12] Rivera Miranda, José Ferney; Tesis de Ingeniería Electrónica, *Estudio Computacional de las Propiedades Electrónicas de un Nanosensor Constituido por un Nanotubo de Carbono Decorado con una Hebra de ADN*; Universidad del Valle, 2008; J.F Rivera-Miranda, J. Velasco-Medina y J.C. Arce-Clavijo, *Modeling Approach for DNA-functionalized Single-Walled Carbon Nanotube-based Active Chemical Nanosensors*, XIV Iberchip Workshop, Puebla, Mexico, 2008.
- [13] Huheey J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L. Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad. Cuarta Edición. México D.F.: Oxford University Press, 1997 162-191.
- [14] Kovacich, R.P. et al. “Highly accurate measurement of oxygen using a paramagnetic gas sensor” *Meas. Sci. Technol.* **2006**, 17, 1579–1585
- [15] Kollman P. A. et al. “A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids and Organic Molecules” *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5179–5197
- [16] HyperChem 7 manual, “HyperChem release 7 for windows”, Hypercube, Inc., 2002.
- [17] Foresman, J. B., Frisch A., “Exploring chemistry with electronic structure methods”, second edition, Gaussian, Inc., U.S.A., 1993.
- [18] Levine, I. N. Química Cuántica. Quinta Edición. Madrid: Prentice Hall, 2001 603-657.

APÉNDICE A

MÉTODO AMBER

AMBER son las siglas en inglés para Construcción Asistida de Modelos y Refinación de Energía.

Este método hace parte del grupo de los denominados métodos de mecánica molecular, en los cuales, se realizan gruesas aproximaciones para simular, a través de mecánica newtoniana, el comportamiento fisicoquímico de moléculas. Estos métodos son frecuentemente utilizados para estudiar tanto pequeñas moléculas como sistemas con grandes cantidades de átomos

En particular, AMBER es una familia de campos de fuerza diseñada para minimizar la energía de los enlaces atómicos en un sistema. En este sentido, es análogo a modelar un sistema con masas y resortes.

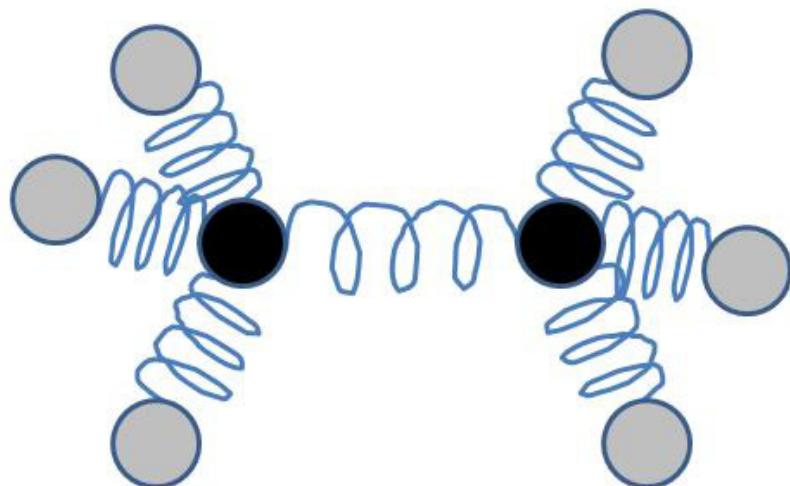


Figura A.1. Representación del modelo de estudio del método AMBER.

El método toma como parámetros de ajuste las longitudes, los ángulos y las torsiones de los enlaces y los acomoda a fines de lograr la estructura más estable. La función que describe la familia de campos de fuerza AMBER es: [15]

$$V(r^N) = \sum_{\text{Enlaces}} \frac{1}{2} k_b (l - l_0)^2 + \sum_{\text{Ángulos}} k_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{Torsiones}} \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\omega - \gamma)] + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^N \left\{ \varepsilon_{i,j} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right\} \quad (2)$$

Esta función, en realidad, define el potencial del sistema; el campo de fuerza se deriva de este potencial respecto de la posición.

En la ecuación (2) los términos a la derecha del signo igual son:

Primero, la sumatoria sobre todos los enlaces, la cual representa la energía de los átomos enlazados covalentemente. La representación se hace mediante el modelo del resorte ideal, la cual es una aproximación aceptable a distancias alrededor de la longitud de equilibrio de los enlaces, pero que pierde rigor en la medida en se separan los átomos.

Segundo, la sumatoria sobre todos los ángulos de enlace, la cual está relacionada con la energía que aporta la configuración geométrica de los orbitales atómicos que forman el enlace covalente. Ésta se representa mediante el modelo del resorte angular.

Tercero, la sumatoria sobre todas las torsiones, en la que se considera la energía de torsión de cada enlace, en concordancia con su orden, es decir, la energía producida al “enroscar” los enlaces sencillos, dobles o triples. Al estar expresada como una serie de Fourier, cada enlace puede generar más de un término.

Cuarto, la doble sumatoria sobre i y j , que representa la energía entre pares de átomos no-enlazados y que se puede descomponer en dos términos de energía: el primero, de Van Der Waals y el segundo, el electrostático.

Este método fue diseñado por Peter Kollman y colaboradores en la Universidad de California en San Francisco [15].

En un principio, se ideó para la simulación de dinámica molecular, pero a lo largo del tiempo se desarrolló para su uso en optimización de geometría. De hecho, en la actualidad, este método es ampliamente utilizado por los investigadores para optimizar la geometría de moléculas muy grandes, tales como secuencias de aminoácidos, de DNA y otras moléculas biológicas; y es capaz de operar simulando cualquiera de los átomos de la tabla periódica.

Existen múltiples versiones de software que operan con este método, algunas de ellas, se han nombrado por el año en que fueron lanzadas, por ejemplo: AMBER96 o AMBER99. La versión más moderna es la presentada en abril de 2008 y fue denominada AMBER10.

Las desventajas del uso de este método para este estudio están en las aproximaciones que se toman cuando se aplica el mismo a una simulación. Las moléculas no son arreglos de masas y resortes, por lo que los resultados pueden divergir ampliamente de la realidad en algunos casos en los que dichas aproximaciones no son adecuadas. Sin embargo, es un método que ofrece grandes ventajas en la optimización de geometría para sistemas con grandes cantidades de átomos.

APÉNDICE B

MÉTODO DE HÜCKEL EXTENDIDO (EH)

El método de Orbital Molecular de Hückel Extendido (EH) es el más simple de todos los métodos semiempíricos.

Este método fue diseñado para realizar cálculos de hidrocarburos [16], y es adecuado para trabajar con sistemas que incluyen conjugación π , por lo tanto su aplicación en el estudio de SWCNT resulta bastante conveniente². Su desarrollo, iniciado en 1963, fue encabezado por Roald Hoffmann.

Es uno de los métodos de aproximación simple de la teoría de orbitales moleculares. Está basado en el Método de Hückel, propuesto por Erich Hückel en 1930, pero mientras el método original solamente considera orbitales π , el método extendido considera adicionalmente los orbitales σ .

El método EH puede usarse para determinar orbitales moleculares, pese a esto es deficiente para determinar las geometrías estructurales de los sistemas. Esa es la razón por la cual no se usa en las optimizaciones de geometría y el motivo por el cual estas se realizan con el método de AMBER96.

A diferencia de los otros métodos semiempíricos, el método EH tiene parametrizados todos los elementos de la tabla periódica [16], lo que permite realizar cálculos del sistema SWCNT/DNA interactuando con cualquier molécula de prueba.

El método EH es capaz de calcular sistemas con más de mil átomos y, además, permite que las computadoras que lo utilizan realicen estos cálculos con mayor rapidez que con otros métodos.

Este método simplifica los cálculos de la interacción electrónica mediante la consideración promediada de las repulsiones electrón-electrón. De esta forma, la energía total solamente incluye una sumatoria de términos para cada electrón en la molécula. Para el cálculo de cada término de energía de la sumatoria, se utiliza el método variacional.

Pese a ser el más rudimentario de los métodos semiempíricos, sí considera las interacciones entre todos los átomos del sistema.

En este caso, la aplicación del método de Hückel Extendido permite trabajar sistemas constituidos por más de 1500 átomos en computadoras personales, obteniendo resultados cualitativos satisfactorios y semicuantitativos.

Una de las desventajas del uso de este método se basa precisamente en que las limitaciones teóricas implican que no se tiene en cuenta explícitamente la repulsión entre electrones. Por otra parte, como se reporta en la literatura, no se realiza un tratamiento correcto del enlace o puente de hidrógeno [17,18], lo que para el caso en estudio no es grave, puesto que no se presentan abundantes casos de formación de puentes de hidrógeno en las estructuras estudiadas.