



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**Ruptura de simetrías en superficies
moleculares**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA:

Roxana Mitzayé del Castillo Vázquez

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Abraham F. Jalbout

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTORAL: Dr. Gerardo Ruíz Chavarria

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTORAL: Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa

pcf

posgrado en ciencias físicas

u n a m



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Y yo dije: «Maestro, sus mezquitas
en el valle distingo claramente,
rojas cual si salido de una fragua
hubieran.» Y él me dijo: «El fuego eterno
que dentro arde, rojas nos las muestra,
como estás viendo en este bajo infierno.»*

*Así llegamos a los hondos fosos
que ciñen esa tierra sin consuelo;
de hierro aquellos muros parecían.*

Canto VIII, Infierno, Divina Comedía.

Agradecimientos

Agradezco al CONACYT y a la UNAM por su apoyo y patrocinio para la realización de la tesis.

A mis padres: No hay palabras que puedan describir mi profundo agradecimiento, quienes con intuición y generosidad me apoyaron siempre, comprendiendo mis ideales. Siendo los mejores consejeros que la vida me envió. Todo lo que soy y podré ser; se los debo. ¡Los amo mucho!

A Luis Felipe: Gracias por la compañía, el apoyo y el decirme mis errores (*'Till the sandman he comes*).

A Marina Janette: Gracias por el voto de confianza, ser mi correctora y maestra (*Where you were young*).

A Carmela: Gracias por la confianza, el gran apoyo y escuchar pacientemente mis pensamientos más alocados.

A Mamá-Mina: Gracias por los cuentos nocturnos, la inspiración en la vida y por ser la mejor abuelita del mundo.

Al Dr. Abraham Jalbout: Por asesorarme a lo largo de la tesis y acompañarme en este camino que hoy culmina en el presente proyecto.

Al Dr. Gerardo Ruíz Chavarria: Por su apoyo incondicional y buenos consejos.

Al Ing. José María Zamora: Por ayudarme a lo largo de la tesis desinteresadamente y brindarme su amistad. Su colaboración y sus conocimientos fueron fundamentales para el desarrollo de esta tesis.

A Yanalté y Dr. Manuel Torres: ¡Mil gracias por toda la paciencia!

Gala y Alú: Mis nenas que siempre están junto a mí; en las buenas y en las malas.

A Yojeved: Niña loca, te quiero muchísimo (*RUBY RUBY RUBY RUBY ¡¡¡YEAH!!!!*).

A mis amigos; Samantha, Emiliano, César, Paulina, David, Cheldy, Tatiana, Pablo, Rosita, Jorge, Osvaldo, Florencia, Sandra y José. ¡Gracias de corazón!

A Francisco Favela: Mi sol, mi cable a tierra, el mejor compañero en todo momento. Gracias por ayudarme y compartir conmigo los mejores momentos. Eres de las mejores cosas que conseguí en el posgrado. (*That's life < 2 < 2 < 2*).

Índice general

Índice de Tablas	VIII
Índice de Figuras	XII
Resumen	XIII
Abstract	1
1. Antecedentes	3
2. Preliminares	7
2.1. Mecánica Cuántica de muchos cuerpos	7
2.1.1. Aproximación adiabática (Born-Oppenheimer)	7
2.1.2. Método de Hartree-Fock	10
2.1.3. Funcionales de la densidad (DFT)	13
2.1.4. Método B3LYP	17
2.2. Métodos Computacionales	19
2.2.1. Funciones Base	19
2.2.2. Nivel de teoría	23
2.2.3. Optimización de la geometría molecular	23
2.2.4. Guess inicial	25
2.2.5. Análisis de Población de Orbitales Acotados Naturalmente (NBO)	26
2.2.6. Análisis Poblacional de Mülliken	27
2.3. Metodología utilizada	28
3. Superficies moleculares de Carbono	29
3.1. Adsorción de 1 y 2 Litios en superficies de Carbono.	30
3.1.1. Análisis Energético.	30
3.1.2. Análisis de Población de Mülliken	47
3.2. Adsorción de 1 Li y 1 H_2O en superficies de Carbono	49
3.2.1. Análisis energético	50
3.2.2. Análisis de Población de Mülliken	54
4. Superficies Moleculares de Boro-Nitrógeno	57
4.1. Adsorción de 1 y 2 Litios en superficies de Boro-Nitrógeno	59
4.1.1. Análisis Energético	59
4.1.2. Análisis de Población de Mülliken	74
4.2. Adsorción de 1 Li y 1 H_2O en superficies moleculares.	76
4.2.1. Análisis Energético	76



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

4.2.2. Análisis de Población de Mülliken	81
5. Conclusiones	83
A. Grupos puntuales	87

Índice de tablas

3.1. Energías electrónicas totales (eV) de los planos moleculares formados de Carbono, sin Litio, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones. Cálculos obtenidos por el nivel de teoría B3LYP/6-31G**.	33
3.2. Energías de adsorción totales en eV de los planos moleculares, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones.	41
3.3. Energías de adsorción/Litio en eV de los planos moleculares, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones.	41
3.4. Se muestran los criterios principales entre la distinción de Quimisorción y Adsorción Física.	42
3.5. Diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO para sistemas compuestos por superficies de Carbono sin Litio, con 1 Litio y 2 Litios en distintas posiciones.	44
3.6. Grupos puntuales de las estructuras de Carbono	47
3.7. Cargas parciales de Mülliken para los Litios de los sistemas formados por superficies de 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 18, 19 y 20 anillos de Carbono con 1 Litio y 2 Litios en distintas posiciones.	48
3.8. Energías totales (eV) de sistemas compuestos por superficies de Carbono sin Litio y 1 Litio y una molécula de agua en las configuraciones 5 y 6.	50
3.9. Energías de adsorción (eV) de sistemas compuestos por superficies de Carbono con 1 Litio y una molécula de agua en la configuración 5 y 6.	52
3.10. Energías de adsorción por Litio (eV) de sistemas compuestos por superficies de Carbono con 1 Litio y una molécula de agua en la configuración 5 y 6.	53
3.11. Diferencia de energías (eV) entre los orbitales LUMO y HOMO de sistemas compuestos por superficies de Carbono sin Litio y con 1 Litio y una molécula de agua.	54
3.12. Se muestran las cargas parciales de Mülliken para los sistemas con superficies perturbados por 1 Litio y/ó una molécula de agua (configuración 5)	55

3.13. Se muestran las cargas parciales de Mülliken para los sistemas perturbados por un Litio y una molécula de agua en la configuración 6, en la segunda columna se muestran las cargas parciales para sistemas perturbados con 1 Litio.	56
4.1. Energías electrónicas totales (eV) de los planos moleculares formados por Boro y Nitrógeno, sin Litio, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones.	61
4.2. Energías de adsorción (eV) de los planos moleculares formados por Boro y Nitrógeno, sin Litio, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones.	62
4.3. Energías de adsorción/Litio (eV) de los planos moleculares formados por Boro y Nitrógeno, sin Litio, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones.	64
4.4. Diferencia de energía entre los orbitales LUMO y HOMO para sistemas compuestos por superficies de Boro-Nitrógeno sin Litio, con un Litio y dos Litios en distintas posiciones.	71
4.5. Cargas parciales de Mülliken para superficies de B-N.	75
4.6. Energías totales (eV) de superficies moleculares sin adsorción, con adsorción de 1 Litio y 1 Litio-agua.	78
4.7. Energías de adsorción (eV) de los planos moleculares formados por Boro y Nitrógeno con 1 litio, 1 litio y 1 molécula de agua en la configuración V y VI, respectivamente.	78
4.8. Energías de adsorción por partícula (eV) de los planos moleculares formados por Boro y Nitrógeno con 1 litio, 1 litio y 1 molécula de agua en la configuración V y VI, respectivamente.	80
4.9. Brechas energéticas para superficies de B-N con adsorción de 1 Litio y 1 molécula de agua.	81
4.10. Cargas parciales obtenidas por el análisis de población Mülliken para los sistemas perturbados por 1 litio y 1 litio con una molécula de agua en lados opuestos en la configuración V.	82
4.11. Cargas parciales obtenidas por el análisis de población Mülliken para los sistemas perturbados por 1 litio y 1 litio con una molécula de agua en lados opuestos en la configuración VI.	82
A.1. Tabla de Cayley para el grupo C_{3v}	89
A.2. Simetrías totales de grupos puntuales	91

Índice de figuras

1.1.	Configuración electrónica del Carbono simple (C) y del grafeno (C^*)	4
1.2.	Se representa la obtención de Fullerenos, nanotubos de Carbono y hojas finitas de grafeno a partir de estructuras planas infinitas de anillos de Carbono [6].	5
1.3.	a) Configuración electrónica de Boro, Nitrógeno. b) Configuración electrónica de Boro-Nitrógeno con hibridación sp^2 . c) Configuración electrónica de Boro-Nitrógeno con hibridación sp^3	6
2.1.	Ejemplo de una superficie de energía potencial. [15]	10
3.1.	Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio.	31
3.2.	Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en la configuración 2.	32
3.3.	Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en lados opuestos de la superficie, configuración 3.	32
3.4.	Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en la configuración 4.	33
3.5.	Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio y una molécula de agua en la configuración 5.	34
3.6.	Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio y una molécula de agua en la configuración 6.	35
3.7.	Energía total contra número de anillos de las superficies de Carbono.	35
3.8.	a) Superficies formadas de 7 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie a distancias alejadas entre sí, 2 Litios en el mismo lado de la superficie, a distancias más cercanas entre sí y 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se muestra las densidades electrónicas HOMO.	36

3.9. a) Superficies formadas por 9 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie a distancias alejadas entre sí, 2 Litios en el mismo lado de la superficie, a distancias más cercanas entre sí y 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.	37
3.10. a) Superficies formadas por 15 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie a distancias alejadas entre sí, 2 Litios en el mismo lado de la superficie, distancias más cercanas entre sí y 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.	38
3.11. a) Superficies formadas por 18 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie a distancias alejadas entre sí, 2 Litios en el mismo lado de la superficie, distancias más cercanas entre sí y 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.	39
3.12. a) Superficies formadas por 20 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie a distancias alejadas entre sí, 2 Litios en el mismo lado de la superficie, distancias más cercanas entre sí y 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.	40
3.13. Número de anillos contra energía de adsorción de las superficies de Carbono.	43
3.14. Se muestra el comportamiento de predicho [46] para el comportamiento de las brechas energéticas de superficies de Carbono.	44
3.15. Brechas energética de superficies de Carbono.	46
3.16. a) Superficies formadas de 7, 9, 15, 18 y 20 anillos de Carbono con un Litio con una molécula de agua. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano c) Se muestra las densidades electrónicas HOMO	51
3.17. Energía de adsorción para superficies de Carbono con 1 Litio y 1 molécula de agua.	52
3.18. Energía de adsorción para superficies de Carbono con 1 Litio y 1 molécula de agua.	54
4.1. Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio.	58
4.2. Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en la configuración II.	59
4.3. Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en lados opuestos de la superficie, configuración III.	60

4.4. Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en la configuración IV.	61
4.5. Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio y una molécula de agua en la configuración V.	62
4.6. Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio y una molécula de agua en la configuración VI.	63
4.7. Energías totales de superficies de Boro-Nitrógeno.	64
4.8. a) Se muestra superficie formada por 7 anillos de Boro Nitrógeno, con la adsorción de un átomo de Litio, dos átomos de Litio en lados opuestos del plano formado por la superficie. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.	65
4.9. a) Se muestra superficie formada por 9 anillos de Boro Nitrógeno, con la adsorción de 1 Litio, con la adsorción de dos átomos de Litio en lados opuestos del plano formado por la superficie. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.	66
4.10. a) Se muestra superficie formada por 15 anillos de Boro Nitrógeno, con la adsorción de un átomo de Litio, dos átomos de Litio en lados opuestos del plano formado por la superficie y dos átomos de Litio en el mismo lado. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.	67
4.11. a) Se muestra superficie formada por 18 anillos de Boro Nitrógeno, con la adsorción de dos átomos de Litio en lados opuestos del plano formado por la superficie, en el mismo lado de la superficie a distintas distancias. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.	68
4.12. a) Se muestra superficie formada por 20 anillos de Boro Nitrógeno, con la adsorción de un átomo de Litio, dos átomos de Litio en lados opuestos del plano formado por la superficie, dos litios en el mismo lado de la superficie a distancias entre los 2 y 3 Å y la adsorción de dos átomos de Litio en el mismo lado de la superficie con distancia entre Litios de entre 5 y 6 Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.	69
4.13. Energías totales de superficies de Boro-Nitrógeno.	70
4.14. Se muestra el comportamiento de predicho [46] para el comportamiento de las brechas energéticas de superficies de Carbono.	72
4.15. Brechas energética de superficies de Boro-Nitrógeno.	73
4.16. a) Superficies formadas de 7, 15, 18 y 20 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en lados opuestos de la superficie y un Litio con una molécula de agua en la configuración III. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se muestra las densidades electrónicas HOMO.	77

4.17. Energías de adsorción para superficies moleculares de Boro-Nitrógeno con la adsorción de 1 Li y 1 molécula de agua.	79
4.18. Energías de adsorción para superficies moleculares de Boro-Nitrógeno con la adsorción de 1 Li y 1 molécula de agua en la configuración V y VI.	80
A.1. Grupo puntual	87
A.2. Una rotación seguida de una reflexión	88
A.3. Generación de la operación S_3	90
A.4. Algunos subgrupos de D_{3h}	92

Resumen

Se analizaron las consecuencias de la ruptura de simetrías en superficies moleculares de C y B-N, perturbadas con átomos de Li y moléculas de agua. La perturbación inducida en el sistema fue por medio de adsorción de un Li, y dos Li en distintas posiciones. Se realizaron cálculos computacionales para entender un poco más el fenómeno de adsorción. Se observó una tendencia a mejorar la adsorción con la ruptura de simetrías en las superficies. Viendo que las superficies que tenían grupos puntuales con menos simetrías serían las que tendrían mayores energías de adsorción. Con respecto a la adsorción de un Li y un H_2O se observó que influye la orientación de la molécula de agua en la adsorción.

También se pudo observar en las superficies de B-N, en la adsorción de 2 Li, se tienen brechas energéticas mucho menores a las brechas encontradas para las superficies sin adsorción. Es decir, la adsorción de 2 Li simula un comportamiento semiconductor muy similar al C.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Abstract

The consequences of the breaking of symmetry in molecular surface of C and B-N were analyzed. This molecular surface has been perturbed with a Li and a water molecule. The perturbation has been made with adsorption of 1 Li, 2 Li (in different positions) and Li-H₂O. A computational analysis is presented to understand how symmetries interact in the adsorption phenomena. It has been observed that the adsorption phenomena is favorable when the number of symmetries decrease in the system.

Also, it has been proved that energy gaps decrease when 2 Li stay on surface. In conclusion, the conductor behavior of molecular surfaces of C can be simulated with molecular surfaces of B-N and the adsorption phenomena.

Capítulo 1

Antecedentes

En estos últimos años, se ha tenido un gran avance en el área de la nanociencia, uno de los avances más espectaculares, ha sido el descubrimiento de los nanotubos de Carbono, los cuales ha tenido innumerables aplicaciones en campos muy diversos (como crear memorias RAM no volátiles, nanopinzas, sensores supersensibles, almacenamiento de hidrógeno e iones, etc) [1, 2, 3]. Por esta razón se han dedicado incalculables artículos de todo tipo, libros, páginas web, etc. Todo con la finalidad de estudiar, explicar y entender estos nuevos materiales.

Los nanotubos de Carbono probablemente han existido desde mucho antes de que nos diéramos cuenta, y pueden haber sido hechos durante varios procesos de combustión de Carbón y de deposición de vapor, pero la microscopía electrónica de ese tiempo no estaba lo suficientemente avanzada para poder distinguirlos. Para entender la composición de nanoestructuras de Carbono, primero se debe tener claro la posibles hibridación del Carbono.

El Carbono es el sexto elemento de la tabla periódica, el más ligero del grupo IV. Un átomo de Carbono tiene en total 6 electrones, de los cuales cuatro están en las capas de valencia. La configuración electrónica del átomo de Carbono puede ser representada por $1s^2 2s^2 2p^2$. La diferencia de energía entre los orbitales $2s$ y $2p$ es muy pequeña en comparación con la energía liberada durante la formación de enlaces. Tal que los orbitales $2s$ y $2p$ se mezclan entre sí durante la formación de enlaces, dando lugar al fenómeno de hibridación [4]. El Carbono es uno de los elementos más versátiles que existe en la naturaleza, permitiendo la formación de distintos tipos de hibridación. Para cada hibridación existe un alótropo, como sería el grafito, diamante o el Carbono amorfo.

El grafito es un alótropo del Carbono suave, el cual está constituido por hojas formadas de estructuras hexagonales de Carbono. Estas hojas hexagonales se llaman Grafeno.

Las hojas de grafeno en el grafito están acomodadas en el orden ABAB. La distancia menor entre dos átomos de Carbono es $a = 1.42\text{Å}$ y la constante de red $a_0 = 2.462\text{Å}$ (dígase a la distancia entre dos Carbonos alternados). La constante de red en el eje C es $c_0 = 6.708\text{Å}$ (es la distancia dentro del plano, la cual representa la distancia entre planos).

El grafeno tiene hibridación sp^2 , teniendo enlaces más fuertes el diamante. El átomo de Carbono libre tiene seis electrones que ocupan los orbitales $1s$, $2s$, $2p_x$ y $2p_y$. En el grafeno, tiene los orbitales ocupados en $1s$ y tres en sp^2 y uno en $2p_z$. Esta configuración electrónica se muestra en la figura 1.1.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

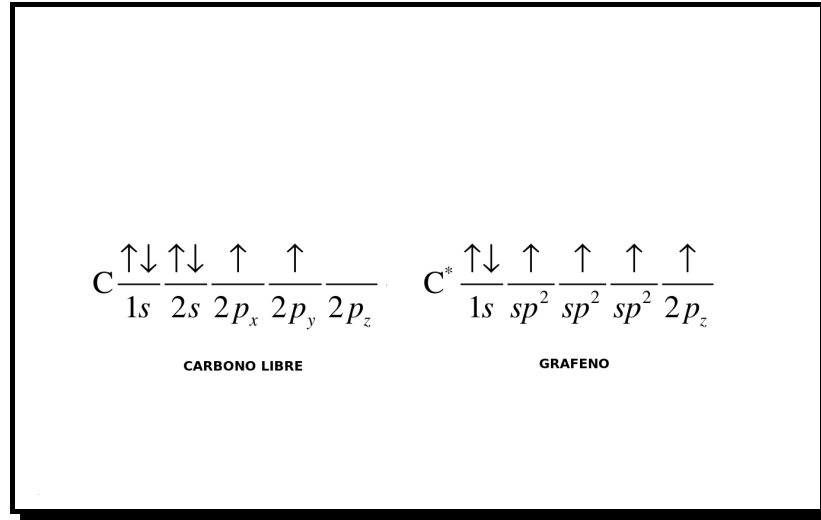


Figura 1.1: Configuración electrónica del Carbono simple (C) y del grafeno (C*)

El arreglo de los átomos da la diferencia de estructura entre el material de Carbono de un lápiz y un diamante. La estructura del lápiz en realidad es grafito, donde los átomos de Carbono son hibridizados en sp^2 con tres enlaces covalentes (σ) formado en estructuras hexagonales llamadas grafeno. Estas hojas de grafeno están ordenados $ABABAB \dots$ y se encuentran rodeados por fuerzas débiles de van der Waals. En la estructura del diamante, los átomos de Carbono están hibridizados sp^3 para los cuatro enlaces σ en una configuración tetraédrica. El Grafeno es una estructura suave, semi-metálica y oscura (no tiene ningún gap en las banda de energía), mientras que el diamante es extremadamente duro, aislante y transparente, tiene un gap de energía de 5.4 eV. En las tres últimas décadas, nuevos materiales basados en Carbono, como los fulerenos y los nanotubos de Carbono han atraído el interés de múltiples investigadores y han dado un premio nobel (Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto, y Richard E. Smalley). Claramente, el cambio de hidridación en los enlaces y el empaquetamiento entre los átomos de Carbono han excitado el desarrollo de múltiples materiales. En la figura 1.2 se muestra como se puede obtener fulerenos y nanotubos de Carbono de hojas de grafeno, he aquí la principal importancia del grafeno en la actualidad.

Se dice que los materiales B-C-N son emergentes, ya que consiste en nanoestructuras de Carbono y/o la combinación de Boro Nitrógeno BN. Estos materiales son llamados con frecuencia, materiales de frontera al Carbono, debido a su flexibilidad en formar materiales de varios tipos de hibridación, muy similares a sistemas con Carbono.

Los materiales de Boro Nitrógeno tienen estructuras muy parecidas a los materiales desarrollados con Carbono. Al igual que el Carbono, se tienen celdas hexagonales, celdas cúbicas y nanotubos de Boro-Nitrógeno, todo haciendo la analogía con grafito, diamante y nanotubos de Carbono, respectivamente. Ejemplo, para la estructura hexagonal, el grafito es un buen conductor, mientras que la análoga de Boro-Nitrógeno es aislante. Sin embargo, existen materiales hechos con la combinación de los tres componentes Carbono-Boro-Nitrógeno que tienen propiedades físicas intermedias. Claramente, la habilidad de controlar la hibridación de enlaces, empaquetamiento molecular y otros compuestos de estos materiales es lo que hace novedoso la creación de nuevos materiales. Esto puede permitir la creación de dispositivos electrónicos con gran potencia, nanoelectrónicos y nano dispositivos sensitivos [5].

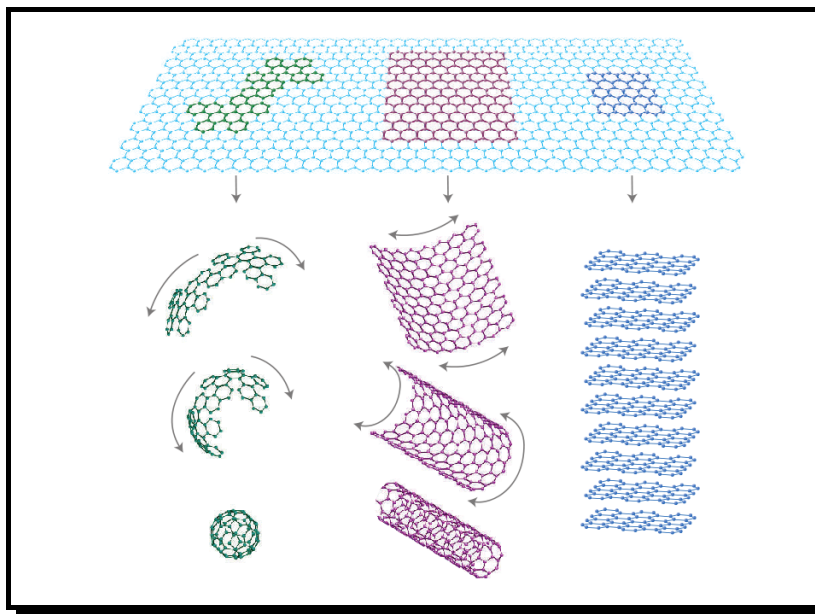


Figura 1.2: Se representa la obtención de Fullerenos, nanotubos de Carbono y hojas finitas de grafeno a partir de estructuras planas infinitas de anillos de Carbono [6].

Como los enlaces de Boro-Nitrógeno y Carbono-Carbono tienen el mismo número de electrones, se espera que los materiales formados por Boro-Nitrógeno tengan estructuras similares a los alótropos de Carbono. La configuración electrónica del Nitrógeno y de los orbitales hibridizados son mostrados en la figura 1.3.

En la figura 1.3 se observa que las estructuras con hibridación sp^2 y sp^3 tienen un electrón adicional localizado en el Nitrógeno. También se observa que todos los electrones en los orbitales hibridizados se redistribuyen en los enlaces deseados, estos enlaces son más electronegativos del lado de nitrógeno. De hecho, Boro-Nitrógeno puede aparecer en celdas hexagonales, cúbicas, romboédrica, etc. Para la celda hexagonal se tiene una analogía al Carbono, para la cúbica la analogía será con el diamante.

La formación de las celdas hexagonales de Boro-Nitrógeno es muy parecida a la formación del grafeno, en donde los parámetros de la primera serían $a_0 = 2.505\text{Å}$, $c_0 = 6.661\text{Å}$, mientras que las del grafeno son $a_0 = 2.458\text{Å}$, $c_0 = 6.696\text{Å}$. Las superficies formadas por Boro-Nitrógeno son anisotrópicas y representan un caso aislante muy interesante, mientras que sus análogas de Carbono son semimetálicas.

Debido a que los materiales Boro-Nitrógeno poseen una alta estabilidad térmica, son muy utilizados en la tecnología de alto vacío. También se emplea en aparatos microelectrónicos, en máscaras para litografías de rayos X, lubricantes mucho más tolerantes al desgaste, etc. El interés de los materiales formados por el Boro-Nitrógeno ha sido renovado por la posibilidad de preparar nanotubos que tendrían más aplicaciones a altas temperaturas. Se espera que sus brechas de energía dependan mucho menos de la helicidad o del diámetro de los nanotubos, así que se ven como posibles materiales para renovar la industria de dispositivos electrónicos.

Los antecedentes del presente trabajo consisten en que se han hecho investigaciones acerca de la adsorción de distintos átomos y la molécula de agua en superficies de Carbono. Estas superficies han

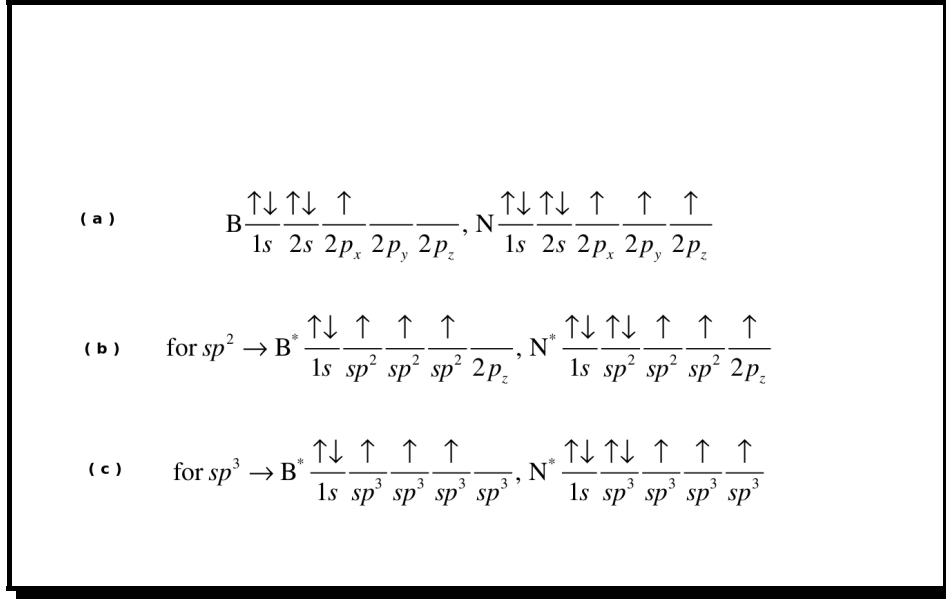


Figura 1.3: a) Configuración electrónica de Boro, Nitrógeno. b) Configuración electrónica de Boro-Nitrógeno con hibridación sp^2 . c) Configuración electrónica de Boro-Nitrógeno con hibridación sp^3 .

sido estudiadas con distintos niveles de teoría [7]. Se ha observado que las estructuras de Carbono pueden atrapar electrones donados con facilidad. En particular, el grafeno atrapa electrones donados provenientes de átomos alcalinos o moléculas con momentos dipolares permanentes [8, 7], por lo que se usan átomos de Litio para modificar la densidad electrónica de las superficies moleculares propuestas en esta tesis.

En estudios previos, se ha demostrado que la superficie de C_{60} recibe una carga parcial de $-0.8e$, donada por un Li^+ , donde los sistemas de fulerenos, $Li@C_{60}$ (un litio encapsulado en la estructura de C_{60}) puede ser visto, a grosso modo, como $Li^+@C_{60}^-$, donde la densidad electrónica del Li es transferida a la superficie del fullereno. También se observa el aumento de la reactividad de la superficie si se han llevado a cabo modificaciones en la configuración electrónica [9]. Basados en estos resultados se ha decidido explorar la adsorción de átomos alcalinos en superficies moleculares de Carbono y en superficies moleculares equivalentes de Boro-Nitrógeno.

Capítulo 2

Preliminares

2.1. Mecánica Cuántica de muchos cuerpos

La física de las partículas interactuantes es muy complicada, ya que los movimientos de una partícula individual dependen de la posición de las demás, en otras palabras, el movimiento está correlacionado. Un ejemplo es un conjunto de partículas que interactúan mediante la fuerza de Coulomb. Se espera que la probabilidad de encontrar dos electrones muy próximos sea muy pequeña, debido a la fuerte interacción repulsiva que existe. Esto conlleva a que exista una densidad extra esparcida en la vecindad de cada electrón [11].

La correlación electrónica hace que el problema sea complicado, y no hay manera de resolver el problema de forma exacta. La correlación se puede aproximar con el promedio, lo que significa que el efecto de las otras partículas son incluidos en los cálculos con una densidad de carga promedio, lo cual sí permite encontrar una solución.

2.1.1. Aproximación adiabática (Born-Oppenheimer)

Considérese la ecuación de Schrödinger estacionaria,

$$(H - E)\Psi(r, Q) = 0$$

$\Psi(r, Q)$ es la función de onda completa, r y Q denota el conjunto completo de coordenadas de los electrones $r_i, i = 1, 2, \dots, n$ y Q_α para los núcleos con $\alpha = 1, 2, \dots, N$.

La solución general es demasiado difícil a excepción de sistemas muy simples de dos o tres átomos. Debido a esto se considera la aproximación adiabática.

La aproximación adiabática se basa en la desigualdad fundamental que existe entre las masas y las velocidades de los núcleos y los electrones ¹. Suponiendo que la posición instantánea del núcleo es Q ,

¹Los núcleos son 2000 veces más masivos que los electrones, por lo que son mucho más lentos.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

la nube electrónica, vista desde el núcleo, se verá estacionaria $\Psi(r, Q)$. El problema puede resolverse siguiendo dos pasos.

1. Resolver la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger para cada distancia nuclear fija Q .
2. Usar la energía media electrónica obtenida como la energía potencial del movimiento del núcleo.

Dividiendo el Hamiltoniano en tres partes

$$H = H_r - H_Q + V(r, Q)$$

H_r es la componente electrónica que incluye la energía cinética de los electrones y la interacción electrostática entre electrones. H_Q es la energía cinética del núcleo y $V(r, Q)$ es la energía de interacción de los electrones con el núcleo y la repulsión internuclear, en coordenadas cartesianas,

$$V(r, Q) = \sum_{i,\alpha} h_{i,\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} G_{\alpha,\beta}$$

$h_{i,\alpha} = \frac{-e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$ y $G_{\alpha\beta} = \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$. Expandiendo el operador $V(r, Q)$ en pequeñas oscilaciones del núcleo alrededor del punto $Q_\alpha = Q_{\alpha 0} = 0$, que se escogerá como el origen.

$$V(r, Q) = V(r, 0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right)_0 Q_\alpha + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial Q_\alpha} \frac{\partial V}{\partial Q_\beta} \right)_0 Q_\alpha Q_\beta \dots \quad (2.1)$$

El núcleo ve a los electrones como una nube estática, entonces, $Q_\alpha = 0$. Si $Q_\alpha = 0$, es suficiente tomar el primer término de la expansión de Taylor de $V(r, Q)$. Resolviendo la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger

$$[H_r + V(r, 0) - \epsilon'_k] \phi_k(r) = 0 \quad (2.2)$$

se obtiene un conjunto de energías ϵ'_k y las funciones de onda $\phi_k(r)$ para una configuración nuclear dada correspondiente al punto $Q_{\alpha 0} = 0$.

Para resolver la ecuación de Schrödinger completa se puede suponer que las soluciones varían bajo el desplazamiento nuclear. Expandiendo la función de onda total $\Psi(r, Q)$ en términos de las funciones electrónicas $\phi_k(r)$.

$$\Phi(r, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \phi_k(r) \quad (2.3)$$

Los coeficientes de la expansión $\chi_k(Q)$ son funciones de las coordenadas nucleares. Sustituyendo 2.3 en 2.2 y haciendo una simple transformación, el siguiente sistema de ecuaciones acopladas para las energías estarán en función de $\chi_k(Q)$:

$$[H_Q + \epsilon_k(Q) - E] \chi_k(Q) + \sum_{m \neq k} W_{km}(Q) \chi_m(Q) = 0 \quad (2.4)$$

$W_{km}(Q)$ denota los elementos electrónicos de la matriz de interacciones vibracionales, es decir, la parte de la interacción electro-nuclear $V(r, Q)$ que depende de Q .

$$W(r, Q) = V(r, Q) - V(r, 0)$$

$$W(r, Q) = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} \frac{\partial V}{\partial Q_{\beta}} \right)_0 Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots \quad (2.5)$$

$$\epsilon_k(Q) = \epsilon'_k + W_{kk}(Q) \quad (2.6)$$

Lo anterior es la energía potencial de los núcleos en el campo medio inducido por los electrones en el estado $\phi_k(r)$. En la ausencia de degeneración electrónica o pseudo degeneración, $\epsilon(Q)$ es la energía potencial del núcleo en el campo de los electrones en este estado, a esto se le llama superficie de energía potencial adiabática.

Ignorando el término de acoplamiento entre los diferentes estados electrónicos ($W_{km}(Q) = 0$ para $K \neq m$). El sistema de ecuaciones se descompone en un conjunto de ecuaciones lineales.

$$[H_Q + \epsilon_k(Q) - E] \chi_k(Q) = 0 \quad (2.7)$$

con $k = 1, 2, 3, \dots$. Cada una de estas ecuaciones con una k dada representa la ecuación de Schrödinger para núcleos que se mueven en el campo medio $\epsilon_k(Q)$ de electrones en el estado $\phi_k(r)$.

Lo primero para resolver el sistema de ecuaciones es encontrar los estados electrónicos. Con los estados electrónicos se calculan la energía potencial del núcleo $\epsilon_k(Q)$, esto se hace resolviendo la ecuación 2.6.

El segundo paso es determinar las funciones de onda $\chi_k(Q)$ y las energías del sistema E del núcleo, resolviendo la ecuación 2.7, la función de onda total queda:

$$\Psi(r, Q) = \psi_k(r) \chi_k(Q) \quad (2.8)$$

Esta es la aproximación adiabática o mejor conocida como **La Aproximación Born-Oppenheimer** [12].

Esta aproximación es válida si y sólo si los términos de acoplamiento de la ecuación 2.4 se pueden ignorar. La perturbación de la función de onda total para interacciones vibrónicas es lo suficientemente pequeña, cumpliendo con la ecuación

$$\hbar \omega \ll |\epsilon'_m - \epsilon'_k| \quad (2.9)$$

$\hbar \omega$ es la energía cuántica de vibración en los estados electrónicos, ϵ'_m y ϵ'_k son los niveles de energía de la ecuación 2.2. La ecuación 2.9 se considera como el criterio para que la aproximación adiabática sea válida.

Superficies de energía potencial

Las superficies de energía potencial, generalmente, se usan en problemas relacionados con la aproximación adiabática en mecánica cuántica o mecánica estadística para modelar reacciones químicas

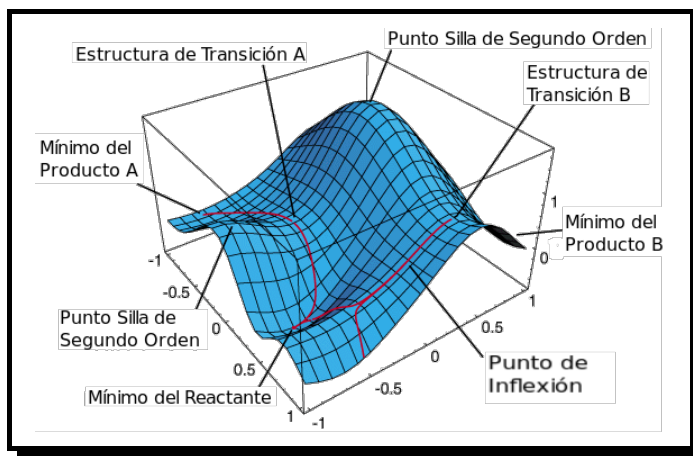


Figura 2.1: Ejemplo de una superficie de energía potencial. [15]

e interacciones en sistemas físicos o químicos simples. El nombre de (hiper)superficie viene del hecho que el arreglo de la energía total de un átomo se puede representar como una curva o una (hiper)superficie, donde las posiciones de los átomos son tomadas como variable. Una analogía simple sería pensar en un paisaje, si vamos de norte a sur y de este a oeste tendríamos dos variables independientes (lo equivalente a dos parámetros geométricos de una molécula) y la altura de la tierra será la energía asociada a dichos parámetros [13, 14].

Las superficie de energía potencial determina buena parte de la estructura del compuesto, un mínimo corresponde a una estructura de equilibrio, los puntos sillas de primer orden corresponden a estados de transición de un reactante. Se sabe que la curva de transición es el camino que conecta un estado de transición con un mínimo.

2.1.2. Método de Hartree-Fock

Energía de Hartree

Usando la aproximación adiabática se separa el movimiento de los electrones y el movimiento de los núcleos [16]. El hamiltoniano electrónico es;

$$\hat{H}_{elec} = - \sum \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum \sum \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} e + \sum \sum \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}$$

proponiendo el electrón 1 en el orbital molecular 1, electrón 2 en el orbital 2, etc. El orbital molecular que describe muy bien a un sólo electrón es el espín-orbital. Además de haber separado el movimiento de núcleo-electrón, se separan los movimientos de los electrones,

$$H = \sum_{i=1}^N h(i)$$

$h(i)$ es el operador que describe la energía cinética y la energía potencial del electrón i -ésimo, sin la repulsión electrón-electrón.

El operador $h(i)$ tendrá el conjunto de eigenfunciones que se obtienen de:

$$h(i)\chi_j(\vec{r}_i s_i) = \epsilon_j \chi_j(\vec{r}_i s_i)$$

siendo la función de onda,

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_n s_n) = \chi(\vec{r}_1 s_1) \chi(\vec{r}_2 s_2) \cdots \chi(\vec{r}_n s_n)$$

y cumpliendo con la ecuación de eigenvalores

$$H\Psi = E\Psi$$

con el eigenvalor E, de la forma

$$E_{elec} = \int \int \Psi^*(\{\vec{r}_k s_k\}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{eZ_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_\alpha \sum_\beta \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} e^2 + \sum_{i=1} \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi(\{\vec{r}_k s_k\}) d^3 r_1 ds_1 \cdots d^3 r_n ds_n$$

Una gran deficiencia del método se debe a que las partículas son distinguibles, es decir, le ponemos etiquetas a las partículas e importa el lugar en donde se coloquen. Pensando en como corregir esto, se puede obtener una función de onda correcta que describa al sistema.

Un gran inconveniente es no introducir exactamente la interacción electrónica, y el potencial de campo central no es real. Las repulsiones entre electrones las trata como un promedio, con lo que dos electrones tienen una cierta probabilidad de estar en la misma posición (cosa no factible ya que la repulsión coulombiana sería infinito). Es el error relacionado con la energía de correlación electrónica.

Aproximación de Hartree-Fock

Considérese el caso de dos electrones [17], los cuales ocupan los espines orbitales χ_i y χ_j . Si se pone al electrón uno en χ_i y al electrón dos en χ_j

$$\Psi_{1,2}(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) = \chi_i(\vec{r}_1 s_1) \chi_j(\vec{r}_2 s_2)$$

Intercambiando los electrones.

$$\Psi_{2,1}(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) = -\chi_i(\vec{r}_2 s_2) \chi_j(\vec{r}_1 s_1)$$

Claramete, $\Psi_{1,2}$ y $\Psi_{2,1}$ son distintas funciones, por lo que si se combinan estas dos funciones, se tiene la función

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) = 2^{-\frac{1}{2}} (\chi_i(\vec{r}_1 s_1) \chi_j(\vec{r}_2 s_2) - \chi_j(\vec{r}_1 s_1) \chi_i(\vec{r}_2 s_2)) \quad (2.10)$$

el factor $2^{-\frac{1}{2}}$ es introducido por la condición de normalización. El signo menos viene de la antisimetría con respecto del intercambio de coordenadas de los electrones.

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) = -\Psi(\vec{r}_2 s_2, \vec{r}_1 s_1)$$

Lo que hace muy claro que 2.10 se hace cero cuando dos electrones ocupan el mismo espín-orbital. Generalizando para n electrones

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1 s_1) & \chi_1(\vec{r}_2 s_2) & \cdots & \chi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \chi_2(\vec{r}_1 s_1) & \chi_2(\vec{r}_2 s_2) & \cdots & \chi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_N(\vec{r}_1 s_1) & \chi_N(\vec{r}_2 s_2) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix}$$

la diagonal es la aproximación de Hartree, siendo este el caso particular de la aproximación de Hartree-Fock. Los términos fuera de la diagonal representan los términos de intercambio.

El principio variacional señala que la mejor función de onda es aquella que da la energía más baja posible,

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

H es el Hamiltoniano electrónico total. Encontrar al orbital molecular óptimo será consecuencia de la flexibilidad con la que se puede escoger los orbitales moleculares y el principio variacional. La ecuación de Hartree-Fock es una ecuación de eigenvalores,

$$f(i)\chi(\vec{r}_i s_i) = \epsilon\chi(\vec{r}_i s_i) \quad (2.11)$$

$f(i)$ es el operador efectivo para un electrón, llamado el operador de Fock

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}} + v^{HF}(i)$$

v^{HF} es el potencial promedio que siente el electrón i -ésimo debido a la presencia de los otros electrones. La esencia de la aproximación de Hartree-Fock es reemplazar el complicado problema de muchos cuerpos por el problema de un electrón en el cual la repulsión electrón-electrón se trata de manera promedio; v^{HF} depende del campo que vea el i -ésimo electrón y de los orbitales moleculares que tengan los otros electrones, es decir, el operador de Fock depende de las eigenfunciones. Así que las ecuaciones de Hartree-Fock no son lineales y tienen que ser resueltas iterativamente.

La solución final depende del conjunto de funciones base utilizado, el cual al menos ha de tener un número de funciones igual al de orbitales que se necesitan. Sin embargo, podemos aumentar el conjunto de funciones base para tener mejor exactitud en nuestros resultados. En teoría, si se usa un conjunto de funciones base infinito, se podrá encontrar la solución exacta.

Los orbitales moleculares son ocupados siguiendo las reglas básicas propuestas por Hund. Además de los orbitales ocupados aparecen otros orbitales vacíos cuya energía será mayor. Son los orbitales virtuales, en contraposición a los ocupados. La mejora en la función de onda y la energía, no es lineal con el número de funciones base, llegando un momento que dicha mejora deja de ser perceptible, y se dice que se encuentra la solución Hartree-Fock límite o que el conjunto de funciones base es límite. Se nombran a los espines orbitales ocupados con los índices a, b, c, \dots , es decir, $\chi_a, \chi_b, \chi_c, \dots$. Los miembros del conjunto restante son los orbitales moleculares virtuales. A estos se les etiqueta con r, s, t, \dots , es decir, $\chi_r, \chi_s, \chi_t, \dots$.

2.1.3. Funcionales de la densidad (DFT)

Hohenberg y Kohn probaron que para moléculas con estados base no degenerados, la energía del estado base, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x, y, z)$, por lo que se puede decir que la energía del estado base E_0 es funcional, es decir, la energía del estado base depende de la función densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$ [18].

Considérese el hamiltoniano de una molécula de n electrones

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ es la energía potencial entre el electrón i y los núcleos, que dependen de las coordenadas \vec{r} del i -ésimo electrón y de coordenadas nucleares. Si se usa un sistema donde los núcleos son fijos, las coordenadas nucleares dejan de ser variables y la energía potencial $v(r_i)$ sólo depende de las coordenadas electrónicas, lo que en la literatura suelen llamar como potencial externo que actúa sobre el i -ésimo electrón, ya que tiene origen en el exterior del sistema de electrones.

Establecido el potencial externo $v(r_i)$ y el número total de electrones del sistema, se puede determinar la función de onda y la energía de la molécula al solucionar la ecuación de Schrödinger.

Hohenberg y Kohn demostraron que la densidad electrónica determina tanto el potencial externo como el número de electrones y, por tanto, la función de onda y la energía molecular. De esta manera, se puede decir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir el sistema.

El Hamiltoniano electrónico es la suma de la energía cinética, el potencial debido a la atracción entre núcleo-electrones y el potencial debido a la repulsión entre los electrones. $E = \bar{T} + \bar{V}_{ne} + \bar{V}_{ee}$. Considerando lo demostrado por Hohenberg y Kohn,

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.12)$$

E_v es la energía que depende del potencial externo. Cada una de las cantidades son propiedades promedio obtenidas de la densidad electrónica. El operador de la energía potencial, producido de la interacción núcleo-electrón, es $V_{ne} = \sum_{i=1}^n v(r_i)$, siendo $v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ la suma de la interacción del electrón i con cada uno de los núcleos α . Los operadores son las suma de las interacciones de todos los electrones con todos los núcleos y, si se aplica el operador V_{ne} a la densidad electrónica, que es continua, se tiene;

$$\bar{V}_{ne} = \int \rho_0(r)v(r)dr \quad (2.13)$$

sustituyendo la ecuación 2.13 en la ecuación 2.12

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.14)$$

Hohenberg y Kohn establecieron que se puede encontrar la energía molecular empleando el método variacional mediante la expresión:

$$\bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho] + \int \rho v(r)dr \geq E_v[\rho_0] \quad (2.15)$$

En principio, se puede calcular la energía sin que se requiera el cálculo de la función de onda. Existen varias formas para obtener E_0 a partir de ρ_0 , conociendo el funcional $E[\rho]$. Uno de estos métodos hecho por Kohn y Sham permite obtener resultados exactos, pero en realidad sólo arroja resultados aproximados, ya que opera con funcionales que son desconocidas.

El método de funcionales de la densidad considera sistemas de referencias ficticios, llamados como sistemas no interactuantes. Es posible separar el efecto de cada electrón, que experimentan el mismo potencial externo $v_s(r_i)$, la cual se elige de tal forma que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta, es decir $\rho_s = \rho_0$. El sistema de partículas no interactuantes tiene el Hamiltoniano

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{ks}$$

h_i^{ks} representa el Hamiltoniano de Kohn-Sham para un electrón. A partir del principio de Pauli, se obtiene una función de onda del sistema de referencia en el estado base $\psi_{s,0}$ que se escribe como un determinante de Slater de espines orbitales de Kohn-Sham u_i^{ks} , donde la parte espacial $\theta_i^{ks}(r_i)$ de cada espín orbital es eigenfunción del Hamiltoniano h_i^{ks} , que depende sólo de un electrón. Con esto se puede definir:

$$\begin{aligned} \psi_{s,0} &= |u_1, u_2, \dots, u| \\ u_i &= \theta_i^{ks}(r_i) \sigma_i \end{aligned}$$

La ecuación de eigenvalores

$$h_i^{ks} \theta_i^{ks} = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}$$

ε_i^{ks} es la energía del orbital de Kohn-Sham. Considerando el sistema de referencia se puede definir entre el sistema real y el sistema ficticio,

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.16)$$

ΔT es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real y la del sistema de referencia de electrones no interactuantes, con densidad electrónica igual a la de la molécula real. Se establece la diferencia

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 \quad (2.17)$$

$r_{1,2}$ es la distancia entre los puntos $r_1(x_1, y_1, z_1)$ y $r_2(x_2, y_2, z_2)$. La cantidad $\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión electrostática entre los electrones, si se les consideran sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica ρ . La diferencial de carga dQ_1 en un elemento diferencial de volumen dr es $dQ_1 = -r\rho(r_1)dr_1$. La energía potencial de repulsión entre dQ_1 y la carga en el elemento de volumen dr_2 , localizado a una distancia r_2 , es $e^2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$. La integración provoca que ocurra repulsión entre dQ_1 y la distancia de carga. La integración sobre dr_1 y la multiplicación por $\frac{1}{2}$ producen la energía de repulsión total, el factor $\frac{1}{2}$ es necesario para que no se cuente dos veces la repulsión entre las cargas.

De las ecuaciones 2.16, 2.17 y 2.14, se puede encontrar una expresión para $Ev[\rho]$

$$Ev[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.18)$$

como es perceptible, los funcionales $\Delta T[\rho]$ y $\Delta V_{ee}[\rho]$ no se conocen. Por lo que estas cantidades se incluyen en la definición de un nuevo funcional, el funcional de energía de intercambio y correlación:

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.19)$$

La energía de intercambio y correlación E_{XC} contiene la energía cinética de correlación, la energía de intercambio (que tienen su origen de pedir la antisimetría) y la energía de correlación coulombica. Reescribiendo el funcional de la ecuación 2.14.

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.20)$$

Es posible expresar $E_v[\rho_0]$ por medio de cuatro términos en la relación 2.20. Los tres primeros términos pueden ser evaluados fácilmente a partir de la densidad electrónica y en ellos se incluyen las contribuciones más importantes a la energía del estado base. El cuarto término E_{XC} no se puede evaluar con la misma facilidad. Para poder resolver completamente estas ecuaciones se necesita, primero, determinar la densidad electrónica del sistema de referencia con la densidad electrónica de la molécula real en su estado base $\rho_s = \rho_0$.

La densidad electrónica de un sistema de n partículas, cuya función de onda es un determinante de Slater de espines orbitales $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$, es;

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$$

para valorar los términos en la ecuación 2.20 se utiliza el siguiente procedimiento.

La expresión $\int \rho(r)v(r)dr = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1,\alpha}} dr_1$ se puede evaluar fácilmente si se conoce la densidad. El término T_s es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes. Tomando la función de onda ψ_s como un determinante de Slater de espines orbitales de Kohn-Sham ortonormales, se tiene que $T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \psi_s \rangle$, y utilizando la parte espacial de los espines orbitales se obtiene la expresión $T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle$. Reescribiendo la ecuación 2.20 como:

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho_1}{r_{1,\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \int \int \frac{\rho_1 \rho_2}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.21)$$

Así es posible determinar E_0 a partir de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} y se conozca el funcional E_{XC} .

Los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} son los orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, no tienen un significado físico; su utilidad es la de permitir que la densidad molecular exacta del estado base pueda ser calculada a partir de la ecuación 2.21.

Los orbitales de Kohn-Sham (KS) se obtienen siguiendo el teorema de Hohenberg y Kohn que propone que se puede encontrar la energía del estado base variacionalmente, es decir, cambiando la

densidad con el fin de minimizar $E_V[\rho]$, lo que es equivalente a variar los orbitales θ_i^{KS} para determinar la densidad y satisfacer el sistema de ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} h_{ks}(1)\theta_i^{ks}(1) &= \varepsilon_i^{ks}\theta_i^{ks}(1) \\ \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - v_s(1)\right]\theta_1^{ks}(1) &= \varepsilon_i^{ks}\theta_i^{ks}(1) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Expresando la ecuación anterior explícitamente,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum \frac{Z_\alpha}{r_{i,\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{XC}\right]\theta_i^{ks}(1) = \varepsilon_i^{ks}\theta_i^{ks}(1)$$

el potencial de intercambio y correlación V_{XC} es la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación E_{XC} .

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.23)$$

El funcional E_{XC} no se conoce. En la literatura, se han desarrollado varios métodos para resolver este inconveniente. A continuación se explican a grandes rasgos algunos de estos métodos.

Aproximación Local de la Densidad (LDA)

Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición [19], la energía $E_{XC}(\rho)$ está dada por la expresión

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho)dr \quad (2.24)$$

la integral corre sobre todo el espacio, $\varepsilon_{XC}(\rho)$ es la energía de intercambio y de correlación para un electrón en un gas de electrones homogéneos y con densidad $[\rho]$. Este gas, denominado **jellium**, es un sistema hipotético, eléctricamente neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio. A través del gas, la carga positiva es continua y está distribuida de manera uniforme.

Al considerar la derivada del funcional E_{XC}^{LDA} se tiene

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho(r)) + \rho(r)\frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.25)$$

dentro de esta aproximación se puede separar E_{XC} como la suma de la parte de intercambio y la de correlación,

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (2.26)$$

$\varepsilon_X(\rho)$ está definida como

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi}\right]^{1/3} (\rho(r))^{(1/3)}$$

La parte de correlación $\varepsilon_C(\rho)$ ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados. Con $\varepsilon_C(\rho)$ y $\varepsilon_X(\rho)$ definidos, se puede encontrar E_{XC} por la ecuación 2.26, a partir de aquí se obtiene V_{XC} utilizando la ecuación 2.25

Aproximación Local de la densidad de espín (LSDA)

Hasta el momento, en la aproximación LDA se ha pensado que los electrones con espines apareados ocupan el mismo orbital espacial θ_i^{ks} . Sin embargo, es importante pensar en mejorar la aproximación. La aproximación LSDA permite que los dos electrones de un orbital ocupado estén descritos por funciones diferentes $\theta_{i\alpha}^{ks}$ y $\theta_{i\beta}^{ks}$. Esto describe mejor moléculas de capa abierta y/ó con geometrías moleculares próximas a la disociación.

En esta aproximación se separan a los electrones, tomando como criterio el espín de estos. La densidad electrónica con espín α será denotada como $\rho^\alpha(r)$, lo mismo para electrones con espín β , $\rho^\beta(r)$. Con esta idea, E_{XC} se convierte en un funcional que depende de las dos densidades $E_{XC} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ y el potencial se obtiene al sustituir el nuevo funcional E_{XC} en la ecuación 2.23,

$$V_{XC}^\beta = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta}$$

con una relación similar se obtendría el potencial V_{XC}^α . Los cálculos se realizan de la misma manera que en la aproximación LDA, separando cada uno de los espines.

Corrección por gradientes

Las aproximaciones LDA y LSDA están basadas en el modelo del gas de electrones, que es apropiado para sistemas donde ρ varía lentamente con la posición. Los funcionales se pueden mejorar si se corrigen, mediante la variación de la densidad electrónica con la posición. Esto se hace incluyendo el gradiente de ρ^α y ρ^β en el integrando de la ecuación 2.24

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) dr \quad (2.27)$$

f es una función de la densidad de espín y sus gradientes. Las letras GGA se refieren a la aproximación de gradiente generalizada (en inglés, Generalized Gradient Approximation). Usualmente E_{XC}^{GGA} se divide en las partes de intercambio y de correlación de la forma siguiente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

Se han desarrollado varias aproximaciones a estos funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente, haciendo algunas consideraciones teóricas y en algunos casos incorporando algunos parámetros empíricos.

2.1.4. Método B3LYP

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) de Kohn-Sham tiene un rol muy importante en la química cuántica y en la física de la materia condensada. La aproximación de densidad local (LDA) es preferida por las personas que hacen estado sólido. Para moléculas, el funcional más utilizado es un híbrido (llamado B3LYP) que tiene tres parámetros y dos funcionales de energía de correlación. Estos dos funcionales son; el funcional de intercambio tipo Dirac con la corrección al intercambio

exacto y el funcional de energía de correlación LYP, derivado del funcional de energía de correlación [20, 21, 22, 23].

Recientemente se ha desarrollado un formalismo de matriz de densidad para una partícula en un estado de referencia determinado *Reference-state one particle density matrix theory*. Este método usa las ecuaciones generalizadas de Hartree-Fock, conteniendo el potencial exacto de intercambio y el potencial de correlación no local. Este formalismo es el usado en muchos paquetes computacionales, como el Gaussian03, NwChem, etc. El método usa funcionales de energía tomando como objetivo un estado determinado, es decir, un estado de referencia *target-state energy*, con su correspondiente matriz de densidad para una partícula. Estos funcionales son construidos desde los orbitales moleculares. A diferencia de las aproximaciones tradicionales de DFT, no se necesitan definir funcionales buscando constricciones.

Los funcionales se derivan de un gas de uniforme de electrones y se puede demostrar como compatibles con la teoría de matrices de densidad para una partícula en un estado de referencia, donde la compatibilidad aparece porque la densidad del eigenestado para un gas de electrones uniforme es la misma que la densidad de estados de referencia, también es la misma para los estados de ondas planas.

El método computacional usado es funcionales de la densidad con corrección a la energía de intercambio y correlación mediante la aproximación de gradiente (método Becke). De acuerdo con el teorema de Hohenberg y Kohn, los funcionales usados para el método DFT separa la energía electrónica E ,

$$E(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + E^J(\rho) + E^{XC}(\rho)$$

E^T es la energía cinética de los electrones, E^V es la energía potencial atractiva núcleo-electrón y la repulsión núcleo-núcleo, E^J es la repulsión entre electrones y E^{XC} es la energía de intercambio y correlación, esta energía es separada en dos energías.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$$

Basándose en lo anterior, Becke introdujo un funcional de corrección de gradiente $E^X(B)$ ($\rho, \nabla\rho$) y formuló de nuevo los funcionales, incluyendo una mezcla entre la energía de intercambio tipo Hartree-Fock (HF) y la energía de intercambio DFT más la correlación electrónica, tal que la nueva energía es,

$$E^{XC}(\text{hibrido}) = C_{HF}E^X(HF) + C_{DFT}E^{XC}(DFT)$$

los coeficientes C son parámetros ajustables. El funcional tiene tres parámetros

$$E^{XC}(B3LYP) = E^X + C_0[E^X(HF) - E^X(DFT)] + C_x E^X(B) + E^C(VWN3) \\ + C_C[E^C(LYP) - E^C(VWN3)]$$

VWN es el funcional de Vosko, Wilki, Nusair y LYP es el funcional de Lee, Yang, y Parr. Los parámetros C_0, C_x, C_C son determinados haciendo una aproximación de las energías atómicas, las energías de ionización, las afinidades electrónicas y las energías atómicas de un conjunto de moléculas. Este funcional es semi empírico, los cálculos DFT proceden de la misma forma que los cálculos ab initio de HF, con la adición de un término extra E^{XC} .

2.2. Métodos Computacionales

El problema se resume en encontrar las energías del sistema, siendo necesario encontrar la ecuación de eigenvalores. Uno de los problemas por resolver, sería la elección de la función de onda. En este punto se introduce un artilugio matemático, el cual permite entender mejor el problema. Se dice que la aproximación más apropiada de la función de onda real será la combinación lineal de un conjunto infinito de funciones, siendo la base de nuestro espacio. A estas funciones serán los orbitales moleculares.

2.2.1. Funciones Base

El conjunto de funciones base permite obtener una representación de los orbitales de un sistema físico (en nuestro caso serán átomos o moléculas) [24]. Este método se basa en la expansión de una función desconocida, como un orbital molecular, en un conjunto de funciones conocidas, no es una aproximación si se tiene una base completa; sin embargo, para el espacio vectorial que contiene a los orbitales moleculares, una base completa significa el uso de un número infinito de funciones base.

La elección de la base es muy importante. Existen bases muy pequeñas, que permiten cálculos rápidos y poco demandantes de recursos de cómputo, estas bases tienen el inconveniente de que no describen el sistema de forma exacta, por lo que la representación física es pobre. También existen las bases grandes que implican mucho tiempo de cálculo y mayor descripción del sistema físico. Por lo que se debe considerar cual será la precisión que se desea.

Los dos tipos de funciones base más utilizados son los orbitales de tipo Slater (STO) y los de tipo gaussiano (GTO).

Orbitales tipo Slater

Los orbitales de tipo Slater se representan como

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

N es una constante de normalización, $Y_{l,m}$ son los armónicos esféricos y ζ representa el exponente orbital de Slater [25].

Los orbitales de Slater no tienen nodos radiales, así que este comportamiento será incorporado como combinaciones lineales de varias funciones. La dependencia exponencial asegura una rápida convergencia aún cuando se incrementa las funciones requeridas. Este tipo de orbitales son usados para calcular propiedades de sistemas atómicos y diatómicos, donde se requiere una elevada precisión.

Orbitales tipo gaussianos

La elección de las funciones base contribuirá en gran medida al tiempo de cálculo de las integrales bielectrónicas, siendo éstas los principales consumidores del tiempo de cálculo computacional. Siendo

una gran ventaja usar orbitales gaussianos, ya que las integrales involucradas por estos orbitales son sencillas de resolver.

Los orbitales tipo gaussiano pueden escribirse en términos de coordenadas polares

$$\chi_{\varsigma,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\varsigma r}$$

y en términos de coordenadas cartesianas

$$\chi_{\varsigma,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\varsigma r^2}$$

la suma de l_x, l_y, l_z determina el tipo de orbital y ς es el exponente del orbital gaussiano.

Un orbital tipo d tiene 5 componentes en coordenadas esféricas ($Y_{2,2}, Y_{2,1}, Y_{2,0}, Y_{2,-1}, Y_{2,-2}$), pero 6 para sus componentes cartesianas ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$). Estas 6 funciones pueden transformarse en 5 funciones esféricas de tipo d y una función s adicional $x^2 + y^2 + z^2$. De la misma manera, hay 10 funciones cartesianas de tipo f , que pueden ser transformadas en 7 funciones f y un conjunto de funciones p , todas de tipo esférico.

Los programas para realizar cálculos de estructura electrónica transforman las coordenadas cartesianas en funciones esféricas y generan funciones esféricas d mediante la transformación de los 6 componentes cartesianos en las cinco funciones esféricas. El ahorro de recursos de cómputo que se obtiene al eliminar la función s de las funciones d es pequeño, pero si se tienen varias funciones o altos momento angular (f, g, h , etc.), el ahorro puede ser sustancial. Además, el uso exclusivo de componentes esféricos reduce el problema de dependencia lineal propio de las funciones base grandes. La dependencia lineal significa que una o más de las funciones base puede escribirse como una combinación lineal de otras.

Comparación entre los dos tipos de orbitales

El orbital atómico tipo Slater normalizado $1s$, centrado en R_A ,

$$\phi_{1s}^S(\zeta, r - R_A) = \left[\frac{\zeta^3}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \exp^{-\zeta|r-R_A|}$$

mientras que el orbital gaussiano $1s$ centrado en R_A se representa como:

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, r - R_A) = \left[\frac{2\alpha}{\pi} \right]^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha|r-R_A|^2}$$

En estas ecuaciones se ve que las gaussianas decaen más rápidamente al alejarse del núcleo que una función tipo Slater y, por lo tanto, las propiedades asintóticas de la función de onda no se representan con propiedad. Otra de las diferencias entre estos orbitales se encuentra en $r = R_A$, ya que en este punto la función tipo Slater no tiene una primera derivada finita, mientras que la función gaussiana tiene pendiente igual a cero.

$$\left[\frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \right]_{r=0} \neq 0$$

$$\left[\frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2} \right]_{r=0} = 0$$

Con la selección apropiada de cada parámetro es posible retener funciones base que constituyen buenas aproximaciones a funciones atómicas de Hartree-Fock o de tipo Slater entre otras, manteniendo las ventajas de poder evaluar las integrales con funciones gaussianas. La solución al problema se tiene al obtener orbitales tipo Slater mediante la combinación lineal de un conjunto creciente de funciones gaussianas primitivas. A este procedimiento se le denomina STO-NG.

Elección de las funciones base

El factor más importante a considerar en la elección de un conjunto base es el número de funciones y la precisión deseada. La base más pequeña disponible se denomina base mínima, ya que sólo incorpora las funciones base necesarias para contener todos los electrones de los átomos neutros.

La primera mejora que se incorpora es aumentar el tamaño de la base, duplicando todas las funciones para producir lo que se llama bases doble zeta (doble- ζ). El término ζ proviene de ser el exponente de las funciones base tipo Slater. Una base doble ζ usa dos funciones s para el hidrógeno, denotadas como s y s' , 4 funciones s ($1s$, $2s$, $1s'$, $2s'$), dos conjuntos de funciones p ($2p$ y $2p'$) para los primeros elementos, 6 funciones s y cuatro p para los átomos del segundo período de la tabla periódica.

Aumentar el número de funciones base permite dar una mejor descripción a distribuciones electrónicas en distintas direcciones. Es decir, son las funciones base necesarias para describir casos de anisotropía.

El camino hacia bases completas lleva a las bases triples ζ (TZ), que triplican la base mínima. Así se emplean seis funciones s y 3 conjuntos de funciones p para los elementos del segundo período de la tabla periódica. Este tipo de multiplicación de bases puede evitar tocar los orbitales internos o los externos, generando las bases triple ζ de valencia dividida; la progresión continúa a las bases cuádruples (QZ) y quintuples (5Z).

El esfuerzo computacional es del orden de M^4 , donde M es el número de funciones base empleadas en el cálculo, por lo que resulta fundamental emplear el conjunto base más pequeño posible, sin que esto comprometa la precisión para determinar las propiedades deseadas.

La descripción de una función base en términos de las funciones primitivas y contraídas que la constituyen sigue la notación: $(nsnpnd/nsnp) \rightarrow [nsnpnd/ nsnp]$, donde n es un número. La base entre paréntesis y antes de la diagonal describe el número (n) y tipo de funciones primitivas (s , p , d , etc.) usadas para representar a los átomos pesados. Nótese que este tipo de descriptor no indica la manera en que se efectuó la contracción, sino sólo el tamaño de la base.

Bases Polarizadas

La separación que se hace entre los orbitales de valencia y los orbitales de core permite cambiar el tamaño de los orbitales pero no su forma. Las funciones con polarización se integran al adicionar orbitales con mayor número de momento angular respecto al requerido para la descripción del estado basal de cada átomo.

Para funciones de onda obtenidas mediante un sólo determinante de Slater y que no consideran la correlación electrónica, la contribución más importante en cuanto a la polarización se debe al primer componente: orbitales p para los hidrógenos y funciones d para los átomos pesados.

La correlación electrónica radial describe la situación en la que un electrón está más próximo al núcleo mientras que el otro está más distante. Para describir esto, la función base necesita funciones del mismo tipo pero con diferente exponente. La correlación angular se refiere a la situación en la que dos electrones se encuentran en lados opuestos del núcleo. Para describir esto, la base requiere funciones con el mismo exponente pero con diferentes momentos angulares.

Bases con funciones difusas

La incorporación de funciones difusas permite a los orbitales ocupar un espacio mayor. Son importantes porque al describir mejor la parte final de la función de onda también describen mejor a los electrones que se encuentran distantes del núcleo. Estas funciones son básicas para representar aniones, moléculas con pares electrónicos no compartidos, estados excitados, moléculas con elevada carga negativa, sistemas con potenciales de ionización bajos, etc.

Conjuntos Base polarizados: 6-31G* y 6-31G**

Consideremos un átomo de Hidrógeno que se encuentra en un campo eléctrico uniforme, entonces, la nube electrónica es atraída en la dirección del campo eléctrico, y la distribución de carga cerca del núcleo es asimétrica, por lo que se dice está polarizada. La solución más simple para este problema será la mezcla entre el orbital $1s$ original y las funciones de tipo p , es decir, la solución tiene que ser considerada como un orbital híbrido. Un átomo de hidrógeno en una molécula experimenta un fenómeno similar, la diferencia sería que el campo eléctrico no es uniforme, rompiendo con la simetría esférica del sistema. Agregando funciones de polarización, como las funciones p , al conjunto de funciones base para el hidrógeno, se puede simular este efecto. De manera similar, las funciones de tipo d , las cuales no están ocupadas para los primeros elementos de la tabla periódica, serán las funciones de polarización del Litio (Li) hasta el Flúor (F) [26, 27].

Las bases 6-31G* y 6-31G** son conjuntos de funciones base, donde se agregan funciones base de tipo d a los átomos pesados ó de tipo p para el átomo de Hidrógeno (**).

Las bases 6-31G* y 6-31G** se forman de agregar polarización a las funciones base 6-31G. La capa interior, la zona de core, es descrita por 6 Gaussianas. La optimización 6-31G se hace desde la región completa de core hasta que termine la zona de valencia, es decir, se hace por igual a toda la región donde se encuentra la densidad electrónica.

Las funciones tipo d son agregadas a las funciones 6-31G tal que forman 6-31G*. Para cálculos computacionales, es conveniente que existan 6 funciones $3d$ por átomo, $3d_{xx}$, $3d_{yy}$, $3d_{zz}$, $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ y $3d_{zx}$. Estas seis, gaussianas cartesianas, son combinación lineal de las cinco funciones $3d$, $3d_{xx}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$ y $3d_{z^2}$ y las funciones $3s$ ($x^2 + y^2 + z^2$). Las funciones base 6-31G*, incluyen más de una función tipo s . Los conjuntos base incluyen 2 funciones para H y 15 funciones para los elementos entre el Li hasta el Flúor F. Un exponente estándar para las seis funciones tipo $3d$, es $\alpha = 0.8$ (para elementos C,N,O y F). Las bases 6-31G** difieren de 6-31G* por la adición de

un conjunto de Gaussianas primitivas tipo p para el átomo de H. Un exponente gaussiano estándar sugerido para estas funciones es $\alpha = 1.1$ [28].

2.2.2. Nivel de teoría

En Resumen, lo primero que se escoge es el método de cálculo, luego las funciones base con las que describirá al sistema. Para elegir las funciones base se debe seguir los siguientes pasos:

1. Elegir la forma de las funciones de base a utilizar.
2. Decidir el número de funciones precisas para el cálculo.

Se ha visto que al usar las funciones tipo Gaussianas no es indispensable emplear un excesivo número de funciones para obtener resultados razonablemente precisos. Así pues, por cada cálculo se requiere indicar el tipo y número de funciones base empleadas.

2.2.3. Optimización de la geometría molecular

Un cálculo se inicia con una geometría de partida, construida con base en datos geométricos disponibles. Esta geometría de partida se optimiza tal que se encuentre un punto estacionario en la superficie de energía potencial. El proceso de optimización permite localizar puntos estacionarios en una función. En un proceso de optimización de geometría generalmente se buscan puntos estacionarios de mínima energía, que se caracterizan porque todas las segundas derivadas tienen signos positivos. En otras ocasiones, cuando se estudian reacciones elementales, se puede desear localizar un punto silla de primer orden, que se asocia con un estado de transición y que representa una segunda derivada de signo negativo.

La superficie de energía potencial describe la energía de la molécula en función de su geometría física. Dado que la molécula contiene varios átomos y se requieren muchos parámetros para describir la geometría, es difícil calcular y esquematizar este tipo de superficies; sin embargo, una superficie de tres dimensiones puede visualizarse como una sábana con crestas y valles, es decir, puntos estacionarios.

En estas superficies complejas de varias dimensiones se pueden tener diversos mínimos que representan diferentes conformeros e isómeros de moléculas o reactivos.

Si el valle asociado a una geometría es profundo se tendrá una estructura rígida, por lo tanto bien definida; sin embargo, si el valle está aplanado, la molécula será flexible y el concepto de estructura molecular resulta cuestionable en términos de su descripción por medio de un sólo conjunto de parámetros estructurales.

Métodos para la optimización de la geometría molecular

Conforme se aumenta el número de enlaces, ángulos de enlace y ángulos torsionales en una molécula, se incrementa la dificultad para calcular con precisión una superficie de energía potencial.

Sólo las moléculas pequeñas pueden ser abordadas en su descripción total y construir la superficie de energía potencial completa. La mayoría de los métodos que permiten localizar puntos estacionarios lo hacen directamente, sin requerir la construcción completa de la superficie. Los métodos más frecuentes para efectuar la optimización de la geometría utilizan la primera derivada de la energía potencial respecto a los parámetros geométricos. Por lo general se obtienen de forma analítica o numérica.

El vector gradiente de la energía respecto a las coordenadas nucleares se forma con las primeras derivadas de la superficie de energía potencial.

$$g(q) = \left[\frac{\partial E(q)}{\partial q_1} \cdots \frac{\partial E(q)}{\partial q_{3N-6(5)}} \right]$$

En mecánica clásica, el negativo del gradiente del potencial es la fuerza $-\frac{\partial V}{\partial x} = F_x$. A los puntos en la superficie de potencial donde el gradiente o las fuerzas son cero, se denominan puntos estacionarios o puntos críticos.

A la matriz que contiene las segundas derivadas de la energía potencial respecto a los parámetros geométricos se le conoce como matriz del Hessiano.

$$Hessiano = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial xy} & \frac{\partial^2 V}{\partial xz} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial xy} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial yz} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial xz} & \frac{\partial^2 V}{\partial yz} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{bmatrix}$$

En un punto crítico, la diagonalización de la matriz de fuerza genera las frecuencias vibracionales y los modos normales. El número de valores propios negativos en el Hessiano o el número de frecuencias imaginarias en un punto estacionario se denomina índice del punto crítico. Un índice igual a cero indica que la estructura corresponde a un mínimo, mientras que un índice igual a uno señala que el punto estacionario analizado en la superficie de energía potencial corresponde a un punto silla o estado de transición. Los puntos silla son máximos en una dirección, por lo que en esa dirección la segunda derivada es negativa; en el resto de las direcciones el punto de silla es un mínimo, por lo que las segundas derivadas son positivas.

Para que un punto en la superficie potencial sea un mínimo debe satisfacer dos condiciones:

- El gradiente de las energías debe ser cero. Si la primera derivada de la energía respecto a las coordenadas moleculares no es cero, existen puntos próximos de menor energía.
- Debe tener un índice de cero o, lo que es lo mismo, todos los valores propios del Hessiano deben ser positivos; esto también implica que todas las frecuencias son reales.

Encontrar una geometría de equilibrio en la superficie de energía potencial requiere la optimización completa sin restricciones a la geometría. Los algoritmos pueden clasificarse en tres grandes categorías; algoritmos que emplean sólo la energía (método de interacción axial), algoritmos basados en el gradiente y algoritmos que emplean derivadas (Newton-Raphson).

El objetivo de un algoritmo de optimización es encontrar un mínimo en la superficie de energías potencial mediante la determinación de una serie de puntos que permitan explorarla y continuar

progresivamente hasta encontrar el mínimo local. Con frecuencia, la superficie se modela mediante un polinomio cuadrático e inicialmente se tiene una estimación burda para los coeficientes de este polinomio.

$$E(q) = E(q^0 + \sum_i A_i(q_i - q_i^0)) + \frac{1}{2} \sum_{ij} B_{ij}(q_i - q_i^0)(q_j - q_j^0)$$

El objetivo del algoritmo de optimización es ajustar la superficie calculada a la superficie que se desea modelar. Los diferentes procedimientos varían dependiendo de los datos disponibles y la manera en la que la superficie modelo se ajusta a estos datos. Es difícil determinar cuantitativamente la efectividad de un algoritmo de optimización, pero algunos parámetros evaluables son la rapidez de convergencia, su estabilidad, la reproductibilidad del método y el costo de optimización.

En términos de los recursos de cómputo requeridos por un proceso de optimización, se pueden hacer comparaciones con el tiempo necesario para el cálculo de la energías de un sistema empleando un método a primeros principios *ab initio*. El cálculo de las primeras derivadas por métodos analíticos requiere aproximadamente el mismo tiempo que el cálculo de la energía. Las derivadas numéricas de N-dimensiones requieren N-veces el tiempo empleado para calcular la energía. Las segundas derivadas consumen de 5 a N veces más tiempo que las primeras. Mientras que un método basado en segundas derivadas es muy rápido en términos del número total de pasos, cada paso requiere mucho más tiempo de cómputo si se le compara con los métodos que emplean sólo la energía, o la energía y el gradiente, por lo que en la elección del método se deben considerar tanto el número de pasos como el costo por paso. La prueba fundamental para un algoritmo de optimización es que pueda localizar el mínimo de un problema real.

La desventaja más importante de los métodos que involucran derivadas es que el tiempo de cómputo requerido para calcular las derivadas es de 5 a N veces el tiempo empleado en el cálculo del gradiente, por lo que en general se reservan a casos de optimización complejos, como a pozos aplanados y poco profundos.

2.2.4. Guess inicial

El guess inicial dependerá del método que se utilice, por ejemplo, los RHF suelen ser más rápidos que los ROHF y estos a su vez más que los UHF. También existen los métodos que involucran tiempo de cálculo mas costoso.

En muchas ocasiones, se realiza la optimización de la geometría, luego se hace un cálculo puntual con la geometría del mínimo. Si no se es capaz de obtener la función de onda, porque la energía no converge, el problema es el guess, que en un caso lo ha ido aproximando paulatinamente en cada cálculo de optimización, mientras que el inicial que se le da en el cálculo puntual, se encuentra muy alejado de la solución final del mínimo.

Si la convergencia es lenta pero monótona se puede acelerar la convergencia con el aumento del número de ciclos que puede hacer el programa sin parar.

Como en cualquier cálculo numérico es muy importante la convergencia que se presente. Para

una más lenta o rápida convergencia se debe considerar el *guess* inicial, que también influirá en el resultado final.

A continuación se muestran algunos *guess* iniciales que son tomados por diferentes programas de cálculos numéricos.

- **Harris** GAUSSIAN03 usa esta opción siempre y cuando no se le indique lo contrario.
- **Core** Considera como punto de partida el Hamiltoniano monoeléctrico.
- **Mix** Mezcla el HOMO y el LUMO.
- **Read** Lee los Orbitales Moleculares desde el archivo con extensión *rwf*.

Luego un conjunto de posibilidades relativamente menos automáticas, como es leer el *guess* de un cálculo previo, modificar el *guess* de partida para ordenar o mezclar los orbitales y por último, dar los coeficientes de los orbitales moleculares.

Cuando no converge un cálculo, se debe examinar las razones que motivan esa no convergencia. Uno de los motivos por lo que esto no suceda podría ser que se le pide demasiada precisión a los cálculos o simplemente que hacen falta más ciclos para la convergencia deseada. En GAUSSIAN03 conviene poner *SCF=Tight* (fuerte convergencia cuadrática) para asegurar precisión en cálculos puntuales.

2.2.5. Análisis de Población de Orbitales Acotados Naturalmente (NBO)

El análisis natural de población (NBO) se basa en definir orbitales moleculares en términos de la función de onda electrónica de las moléculas. Es un método que se apoya en la analogía con los orbitales naturales definidos.

El procedimiento de este análisis se inicia dividiendo la densidad y las matrices de traslape en subbloques de tipo $(A_{l,m})$ donde *A* describe al átomo, *l* es el momento angular y *m* el elemento de simetría particular de *l*. Después de promediar sobre los $2l + 1$ elementos de simetría, estos se diagonalizan en forma independiente, formando los preorbitales naturales, que proporcionan la descripción de la densidad atómica. Para evitar el traslape entre orbitales, se dividen en dos grupos; los preorbitales naturales con alta ocupación (denominados de base mínima) y los preorbitales (llamados orbitales Rydberg con base natural). Cada grupo de orbitales son diagonalizados por separado usando una ortogonalización simétrica promediada por la ocupación. Los orbitales así obtenidos se reagrupan y se diagonalizan para conseguir los orbitales naturales. Los elementos diagonales de la matriz de densidad obtenidos a partir de orbitales naturales son la población atómica de cada orbital. La suma de la población atómica permite conseguir la población electrónica en un átomo en particular.

El problema de evaluar las cargas atómicas tiene su origen en que no existe un operador de carga atómica (el operador de carga de la molécula es simplemente el negativo del operador de número, ya que la carga del electrón es -1), por lo que cualquier definición resulta arbitraria dado que los postulados de la mecánica cuántica no permiten discernir a los electrones de cada uno de los átomos

de una molécula; esto ocasiona que el grado de arbitrariedad para efectuar la asignación de los electrones a cada átomo varíe con cada método.

El análisis NBO está basado en un método de transformar óptimamente una función de onda en otra cuya forma se conozca, correspondiente a un elemento central y otros dos centrales, la estructura del análisis se hará con la visión de Lewis. En este análisis, los conjuntos de bases orbitales atómicos que se introducen en el archivo de entrada serán convertidos en orbitales atómicos naturales (NAO) y los orbitales híbridos (NHO) se convertirán en otros orbitales atómicos naturales (NBO).

El grupo de Weinhold ofrece versiones actualizadas de programas para cálculos de NBO. Su página web [29] ofrece mucha información acerca de los orbitales y de sus procesos, se considera que es la fuente autorizada para ver todo lo relativo con los NBOs.

En el archivo de salida existe una sección en donde se especifica los resultados del NBO y en esta sección se muestra la memoria que se requiere para llevar a cabo el análisis y se compara cuanta es la memoria disponible para este análisis. Por lo que se tiene que tener muy presente cual es el tamaño de la molécula y cuanta memoria se necesitara para realizar los cálculos exitosamente.

2.2.6. Análisis Poblacional de Mülliken

Es posible definir cargas atómicas dividiendo el espacio de Hilbert en términos de las funciones base $\{\chi_i\}$ con que se construyen las funciones de onda electrónicas, pero es necesario que los orbitales se encuentren centrados en átomos, lo que impide el análisis de funciones de onda conseguidos con mallas numéricas, expansiones de un centro o funciones base localizadas en enlaces o en átomos virtuales. El análisis de población efectuado por partición del espacio debe ser considerado con mucho cuidado.

La idea general sobre la que se sustentan estos métodos es dividir la matriz de densidad mono-electrónica reducida en términos de funciones de base centradas en núcleos.

$$\Gamma(r, r') = \sum_{AB} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} P_{ij} \chi_i^*(r) \chi_j(r')$$

Si se desea determinar la probabilidad de encontrar un electrón en el espacio de volumen dx_1 localizado en x_1 , independientemente de la posición que ocupan otros electrones, es preciso promediar sobre todas las coordenadas de los otros elementos, por ejemplo, integrando sobre x_2, x_3, \dots, x_N , lo que permite obtener la función reducida $\rho(x_1)$ para un solo electrón en un sistema de N electrones.

$$\rho(x_1) = N \int dx_2 \cdots dx_N \Phi(x_1, \dots, x_N) \Phi(x_1, \dots, x_N) \Phi^*(x_1, \dots, x_N)$$

Mülliken propuso que el número de electrones de un sistema es $N_A = \sum_{AB} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} S_{ij} P_{ij}$ para un conjunto de orbitales $\{\chi_i\}$ que incluye las funciones de base normalizadas no ortogonales (u orbitales atómicos), $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = S_{ij}$ donde $S_{ij} = 1$.

Es obvio que el análisis de población de Mülliken es muy sensible a la base del cálculo. La inclusión de las funciones difusas ocasiona un fuerte cambio en el análisis. Este tipo de resultados advierte que se debe de ser crítico y considerar estos análisis con sumo cuidado, pues su interpretación errónea puede llevar a cometer errores significativos, El valor final de la carga se define como $q_k = Z_k - N(k)$, donde Z_k es la carga del núcleo en cuestión.

2.3. Metodología utilizada

Los cálculos han sido hechos por la paquetería computacional GAUSSIAN03 [30, 31]. Utilizando para la visualización de moléculas el programa ChemCraft y Molden. La optimización de la geometría fue hecha por el criterio de convergencia simple y se indicó la no existencia de un número limitado de iteraciones SCF, ya que el default de iteraciones es de 121 y si tenemos molécula muy grandes, como es el caso, este número no es suficiente. Lo mismo se indica a la optimización de la geometría. Se ha usado el conjunto base 6-31G**. De esta manera se completa el nivel de teoría usado B3LYP/6-31G**.

Se usó la variable pop=NBO para imprimir en el archivo de salida los orbitales moleculares, esta misma variable hace el análisis de población y la distribución de carga. El default que tiene integrado GAUSSIAN03 es el de imprimir en pantalla la carga atómica total y las energías orbitales. Las poblaciones son hechas para cálculos de punto simple (son aquellas que cada punto de la iteración se hace una sola vez) y para el primer y último punto de la optimización de la geometría.

Capítulo 3

Superficies moleculares de Carbono

En este capítulo estudiaremos superficies moleculares de Carbono. La motivación principal se debe a que el Carbono es uno de los elementos más versátiles existentes en la naturaleza. Permite con cierta facilidad, la formación de distintos tipos de hibridación. Para cada hibridación existe un alótropo distinto, como sería el grafito, diamante o el Carbono amorfo.

Enfocando nuestra atención al grafito, se tiene que es el alótropo más suave del Carbono, el cual está constituido por hojas formadas con estructuras hexagonales de Carbono. Estas hojas hexagonales se llaman grafeno.

Se sabe que las superficies de Carbono pueden atrapar electrones donados con mucha facilidad. En particular, el grafeno atrapa electrones donados que provengan de átomos alcalinos o moléculas con momentos dipolares inducidos. Típicamente, estos átomos y dipolos son adheridos a la densidad electrónica receptora [40, 41]. Obteniendo a modo de conclusión que este fenómeno ocurre con cierta facilidad [7]. Esta es la razón principal por la que se escogieron átomos de Litio para el desarrollo de esta tesis.

En específico, las superficies moleculares usadas son aquellas formadas por 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 18, 19 y 20 anillos hexagonales de Carbono, extendidas por Hidrógenos en las orillas.

En este capítulo se estudia la adsorción ¹ de átomos de Litio en superficies formadas por grafeno [43, 42]. Las configuraciones que se utilizaron son:

1. Adsorción de 1 Litio. Se colocó un átomo de Litio sobre el plano formado por la superficie de Carbono, tal que el Litio y un átomo de la superficie, formen una línea recta. La selección de la posición del Litio fue hecha en base a que se conservaran las mayores simetrías en el sistema (ver figura 3.1).
2. Adsorción de 2 Litios en el mismo lado de la superficie. Se colocan 2 Litios a distancias iguales del plano y en el mismo lado, teniendo una distancia de separación entre Litios de 2 a 3 Å y una distancia entre superficie y Litios alrededor de 2 Å (ver figura 3.2).
3. Adsorción de 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Se coloca un átomo de Litio arriba

¹Adsorción: proceso por el cual una molécula se une a la superficie de otra fase



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

de la superficie y otro átomo de Litio por debajo de ésta. Ambos átomos están alineados. Las distancias a las que se encuentran los Litios con la superficie es de 2 Å (ver figura 3.3).

4. Adsorción de 2 Litios en el mismo lado de la superficie. Se repite la configuración 2, con la diferencia de que los Litios tienen una distancia de separación de 5 a 6 Å entre Litios (ver figura 3.4).
5. Adsorción de 1 átomo de Litio y 1 molécula de agua. Se coloca un átomo de Litio arriba de la superficie y una molécula de H_2O abajo. El Oxígeno de la molécula de agua se encuentra en la posición de reflexión del Litio y su átomo más alejado de la superficie será el Oxígeno, es decir, el momento dipolar de la molécula de agua (ver figura 3.5).
6. Adsorción de 1 átomo de Litio y 1 molécula de agua. Se coloca un átomo de Litio arriba de la superficie y una molécula de agua abajo. El Oxígeno de la molécula de agua se encuentra en la posición de reflexión del Litio, si se considera que el plano molecular es el plano de reflexión o plano espejo (ver figura 3.6).

3.1. Adsorción de 1 y 2 Litios en superficies de Carbono.

En esta sección se hará el análisis de los cálculos hechos con la metodología mencionada en el capítulo 2. Se utilizó el nivel de teoría B3LYP/6-31G** y el programa computacional Gaussian03.

3.1.1. Análisis Energético.

En la tabla 3.1 se presentan las energías electrónicas totales en eV con respecto al número de anillos, para las superficies sin Litio, 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie (configuración 2), en lados opuestos de la superficie y en el mismo lado (configuración 4).

Se observa, que las energías totales aumentan conforme se aumentan elementos en el sistema. También se ve que sistemas con la misma cantidad de elementos se tienen distintos valores de energía. Esto se debe al hecho de que la posición modifica la correlación electrónica.

Las iteraciones autoconsistentes se detienen cuando se cumple el criterio de convergencia especificado en el código del programa. Se obtiene que el error promedio es de $\pm 1.400955396 \times 10^{-7}$ Hartree ó $\pm 38.121397281 \times 10^{-7}$ eV (1 Hartree son 27.211 eV). El error porcentual será $\pm 0.28\%$.

En la figura 3.7 se observa que las energías totales se incrementan linealmente conforme se extiende el tamaño de la superficie de los sistemas. Es indudable el comportamiento lineal de las energías totales, pudiendo predecir una pendiente y ordenada en el origen con el método de mínimos cuadrados. Se constató que la pendiente tiene un valor aproximado de 2670.6 eV/número de anillo y la ordenada al origen es de 7447.9 eV. De las aproximaciones de mínimos cuadrados se observa que las superficies que presentan una pendiente mayor, son los sistemas con 2 Litios en el mismo lado (configuración 4), mientras la ordenada al origen mayor es en los sistemas con 2 Litios en el mismo lado de la superficie (configuración 4). Lo que nos indica que el incremento de la energía es más abrupto cuando

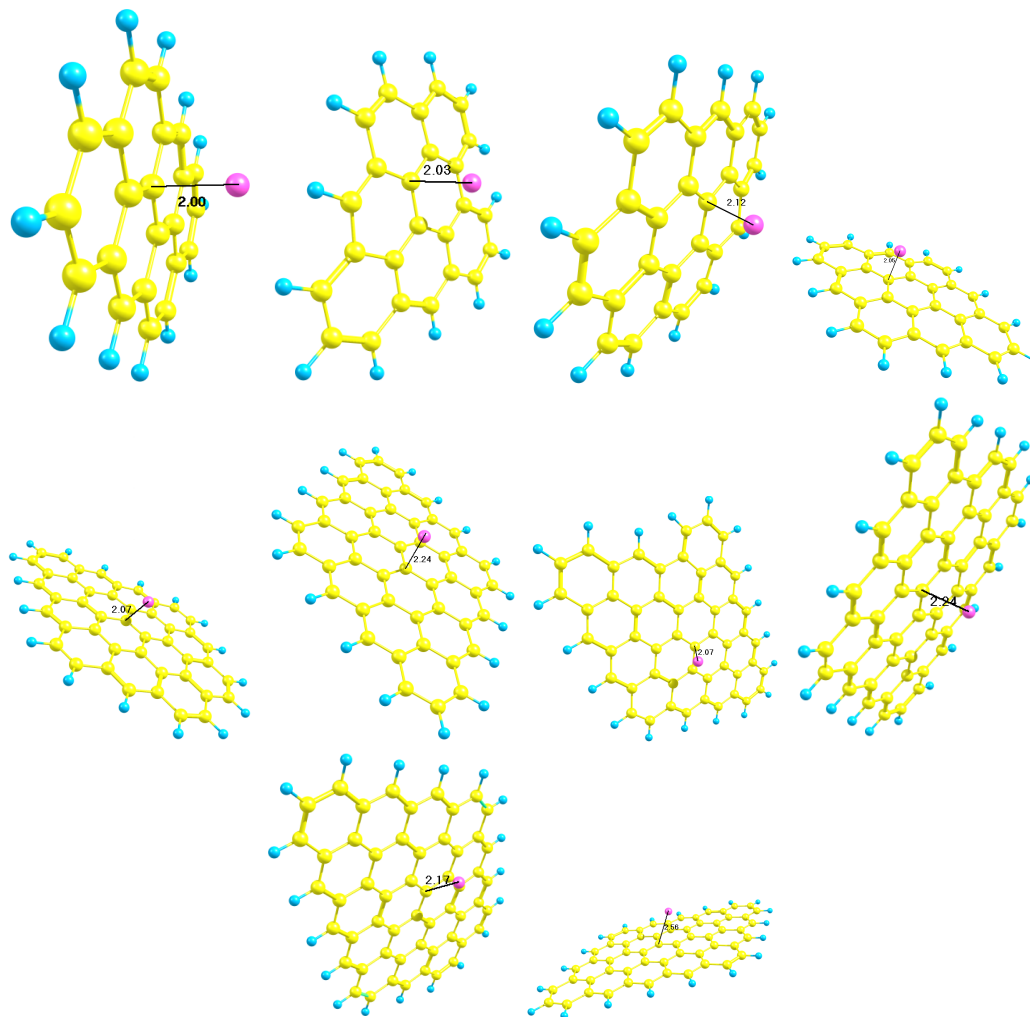


Figura 3.1: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio.

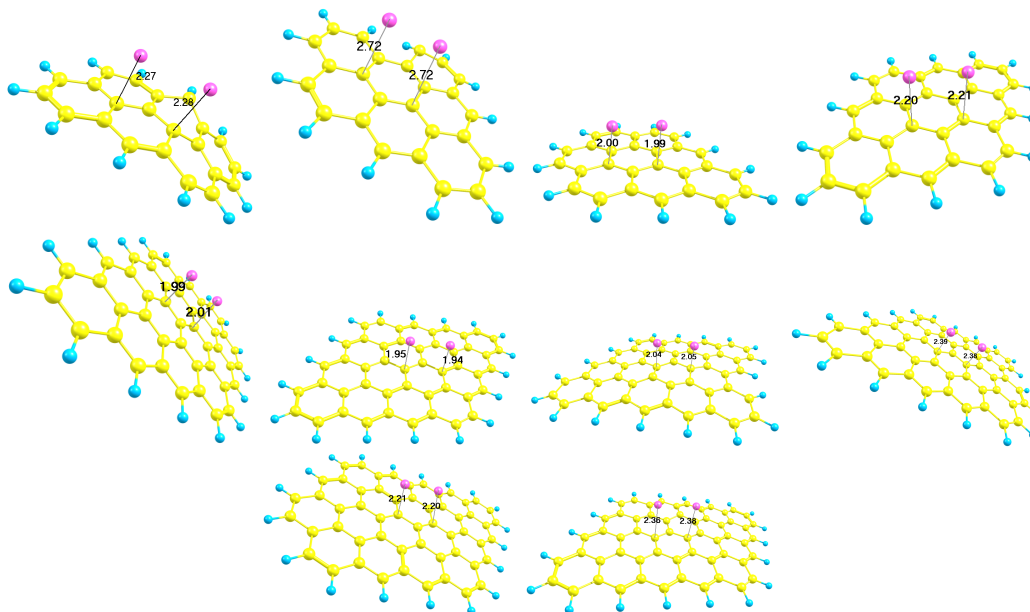


Figura 3.2: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en la configuración 2.

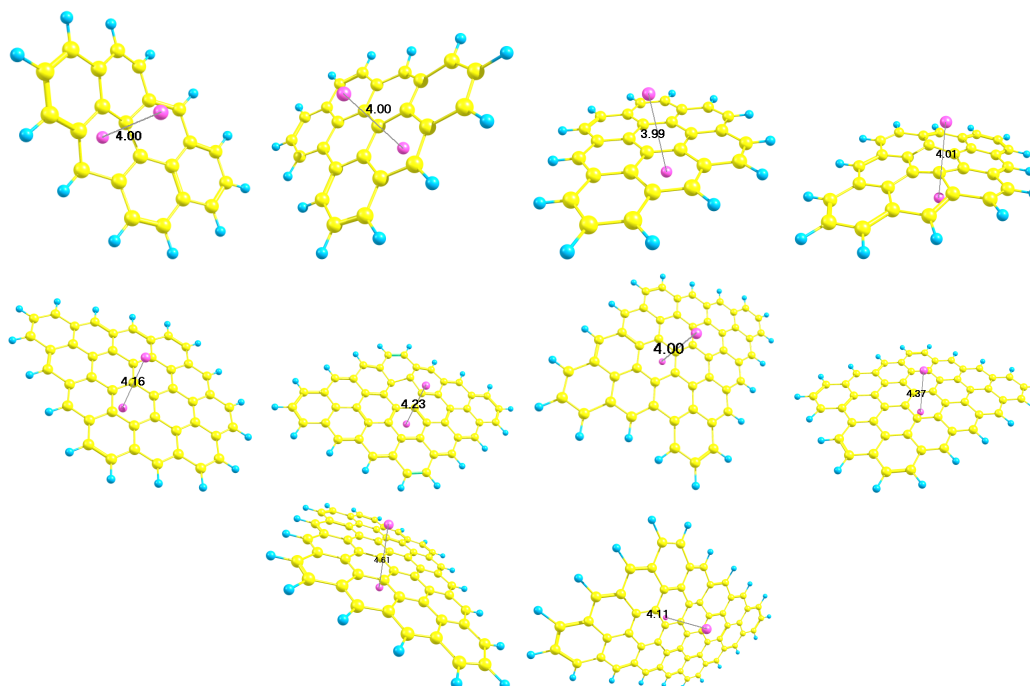


Figura 3.3: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en lados opuestos de la superficie, configuración 3.

los Litios están separados a distancias entre 4 y 5 Å. Sin embargo, el sistema que tiene energías altas para sistemas pequeños es en 2 Litios en el mismo lado a distancias de 2 a 3 Å.

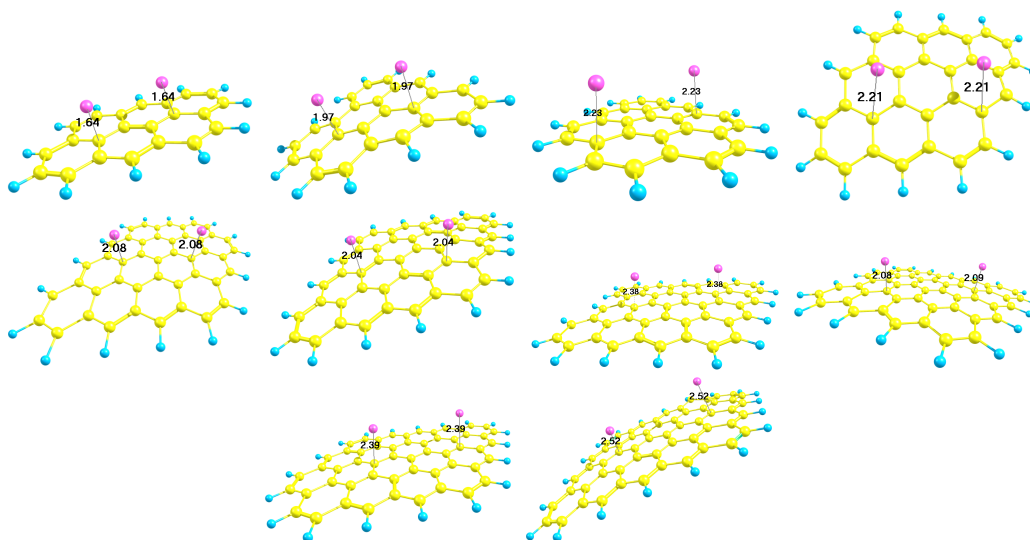


Figura 3.4: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en la configuración 4.

Energías totales (eV)

Anillos	sin Li	1 Li	2 Li ml (2)	2 Li opuestos	2 Li ml (4)
6	-23012.205656879	-23216.907340787	-23421.590828276	-23421.627556149	-23421.590561444
7	-26139.580335889	-26344.655538566	-26549.505300409	-26549.155579432	-26549.668692741
8	-28214.317229376	-28419.437389162	-28624.352399312	-28624.093673802	-28624.258952216
9	-31342.037778484	-31546.822156885	-31751.468194375	-31751.457571082	-31751.732336905
15	-46948.839499692	-47153.749548279	-47358.751144020	-47358.621336521	-47358.676427215
16	-50075.961721957	-50281.049261086	-50486.006932577	-50486.150513158	-50485.690933772
17	-53203.622286021	-53408.291732362	-53613.416298587	-53613.290108380	-53613.582714934
18	-55278.493091012	-55483.395373838	-55687.946239807	-55686.875273723	-55688.703871141
19	-57353.232938797	-57558.133594889	-57762.652315868	-57762.575068075	-57762.921885287
20	-60480.130536070	-60685.318816200	-60890.035965993	-60889.683759445	-60890.654399784

Tabla 3.1: Energías electrónicas totales (eV) de los planos moleculares formados de Carbono, sin Litio, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones. Cálculos obtenidos por el nivel de teoría B3LYP/6-31G**.

En las figuras 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12, se muestran algunas de las superficies. Por razones de espacio y para que la lectura sea más sencilla, se han seleccionado las superficies que se encontraron más representativas.

Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentran a su alrededor. Cuando una molécula es adsorbida sobre una superficie la interacción que se produce puede ser a través de fuerzas de Van der Waals o se puede establecer un verdadero enlace químico dando lugar a los procesos de fisisorción o quimisorción, respectivamente.

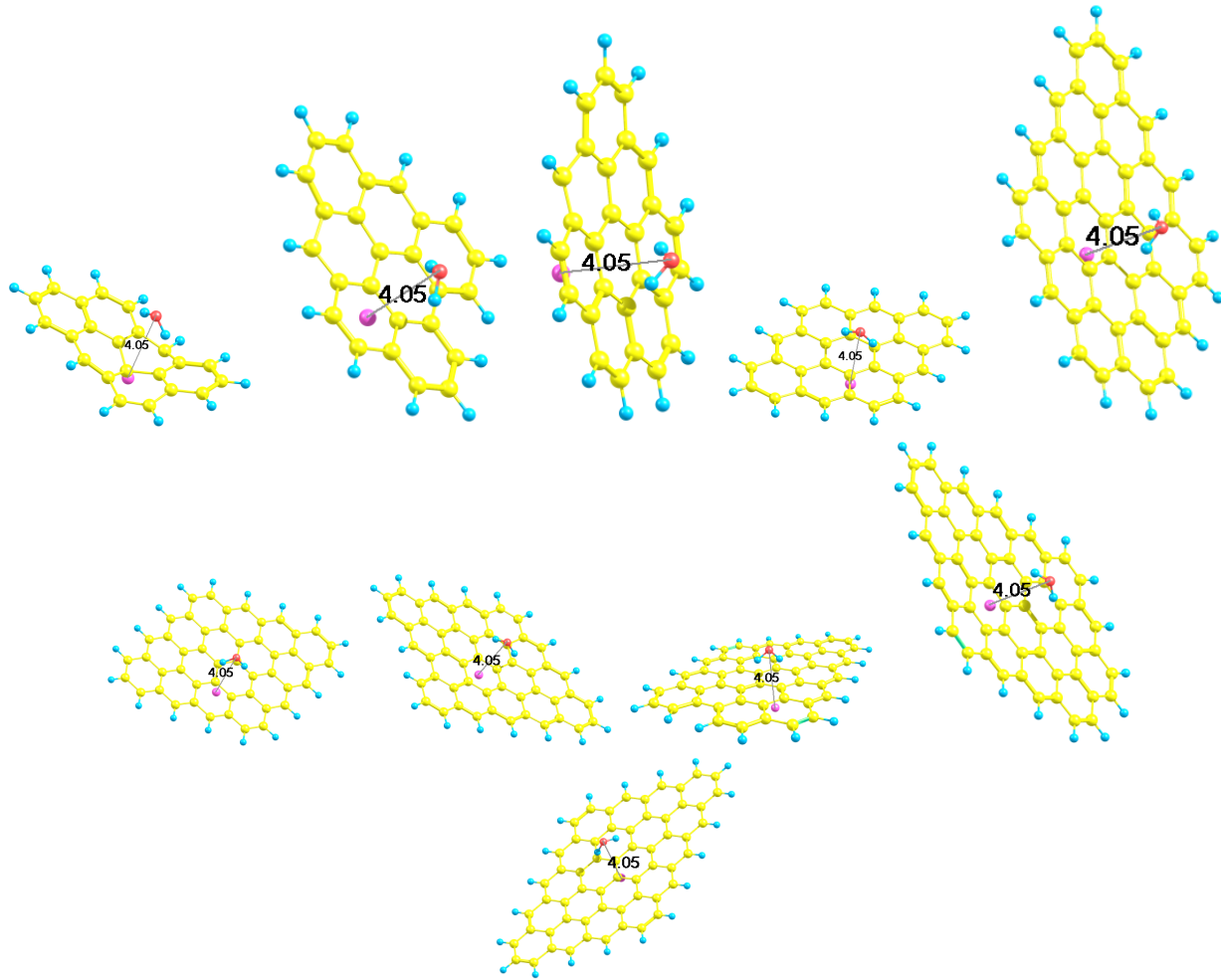


Figura 3.5: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio y una molécula de agua en la configuración 5.

Independiente del tipo de unión que se establezca entre las componentes involucradas en la adsorción, el hecho de que se produzca una interacción entre estas dos superficies provoca una alteración de la estructura electrónica del Litio y de los átomos de la superficie más próximos al sitio de adsorción, pudiendo tener lugar la aparición de nuevos estados electrónicos que son los estados superficiales del conjunto Carbono-Litio

En la tabla 3.2 se muestra la diferencia de energía entre los sistemas completos y la suma de sus componentes. A estas energías se les conoce como energías de adsorción. Ejemplo, para el sistema compuesto por alguna superficie molecular y la adsorción de 1 Litio, la suma de sus componentes se hizo tomando la energía total de la superficie sola más la energía total de un átomo de Litio. La energía individual del Litio fue calculada con el mismo nivel de teoría y su valor fue de -203.844674709 eV.

En Fullerenos, se observa una distancia de adsorción del Litio similares a las observadas en este trabajo (2.268 \AA y 2.329 \AA) [44, 45]. En el artículo de Chandrakumar [44], se constata que ellos rompen las simetrías del sistema con varios átomos alcalinos en varias posiciones, con lo cual crean un favorecimiento en la adsorción de hidrógenos. Sin embargo, el grupo de Chandrakumar no calcula

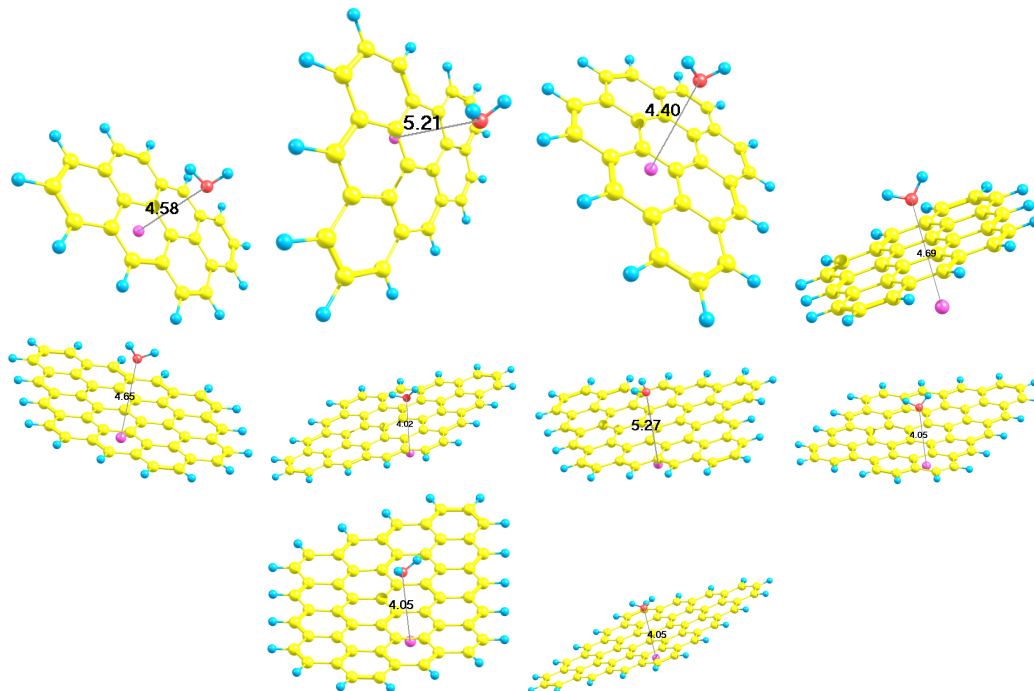


Figura 3.6: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio y una molécula de agua en la configuración 6.

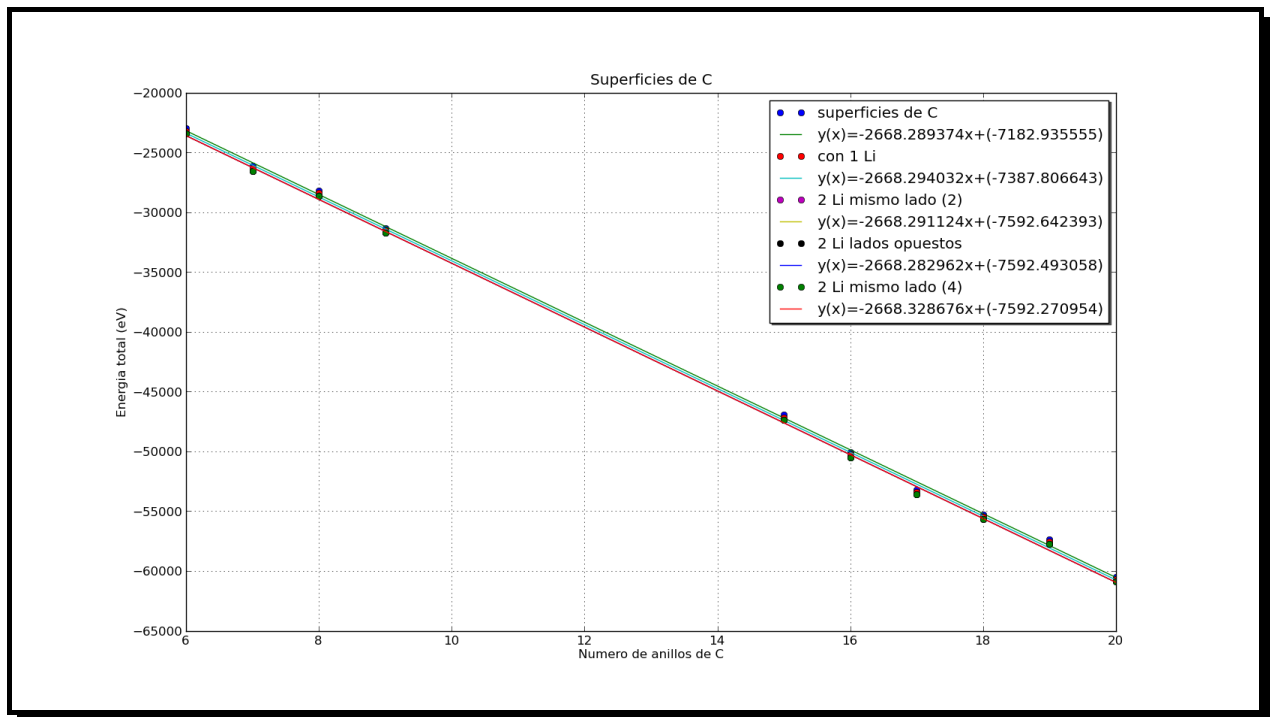


Figura 3.7: Energía total contra número de anillos de las superficies de Carbono.

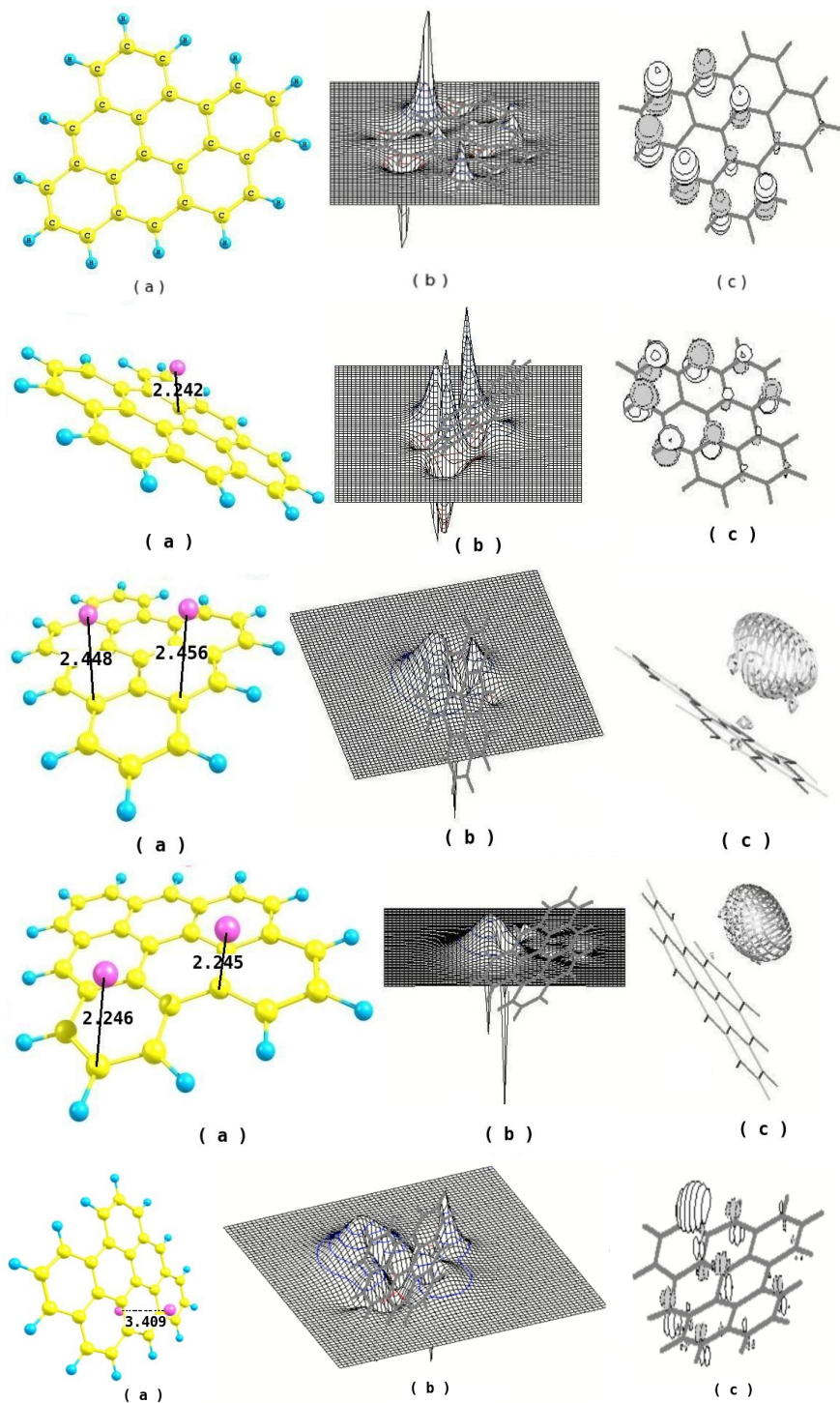


Figura 3.8: a) Superficies formadas de 7 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie a distancias alejadas entre sí, 2 Litios en el mismo lado de la superficie, a distancias más cercanas entre sí y 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se muestra las densidades electrónicas HOMO.

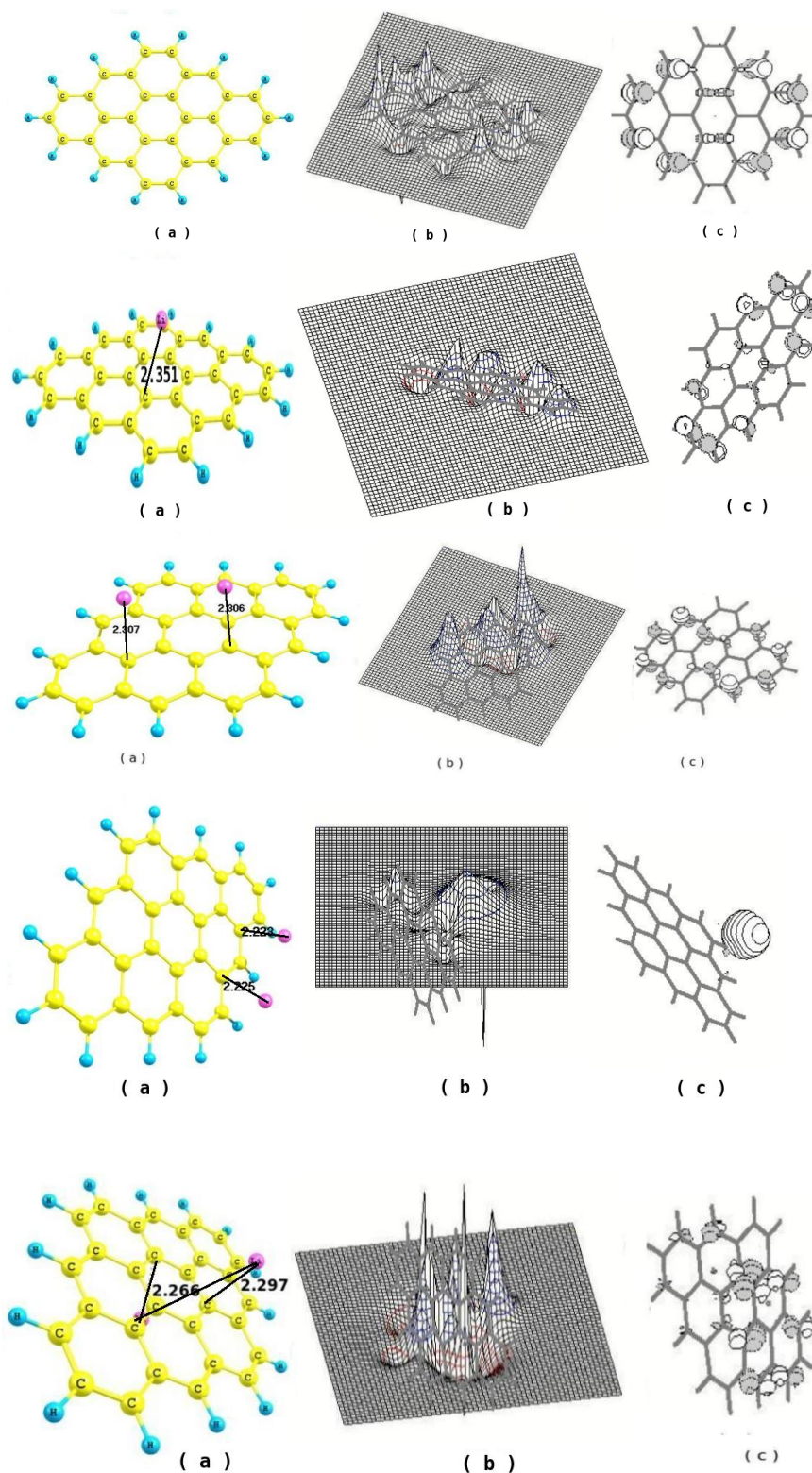


Figura 3.9: a) Superficies formadas por 9 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie a distancias alejadas entre sí, 2 Litios en el mismo lado de la superficie, a distancias más cercanas entre sí y 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.

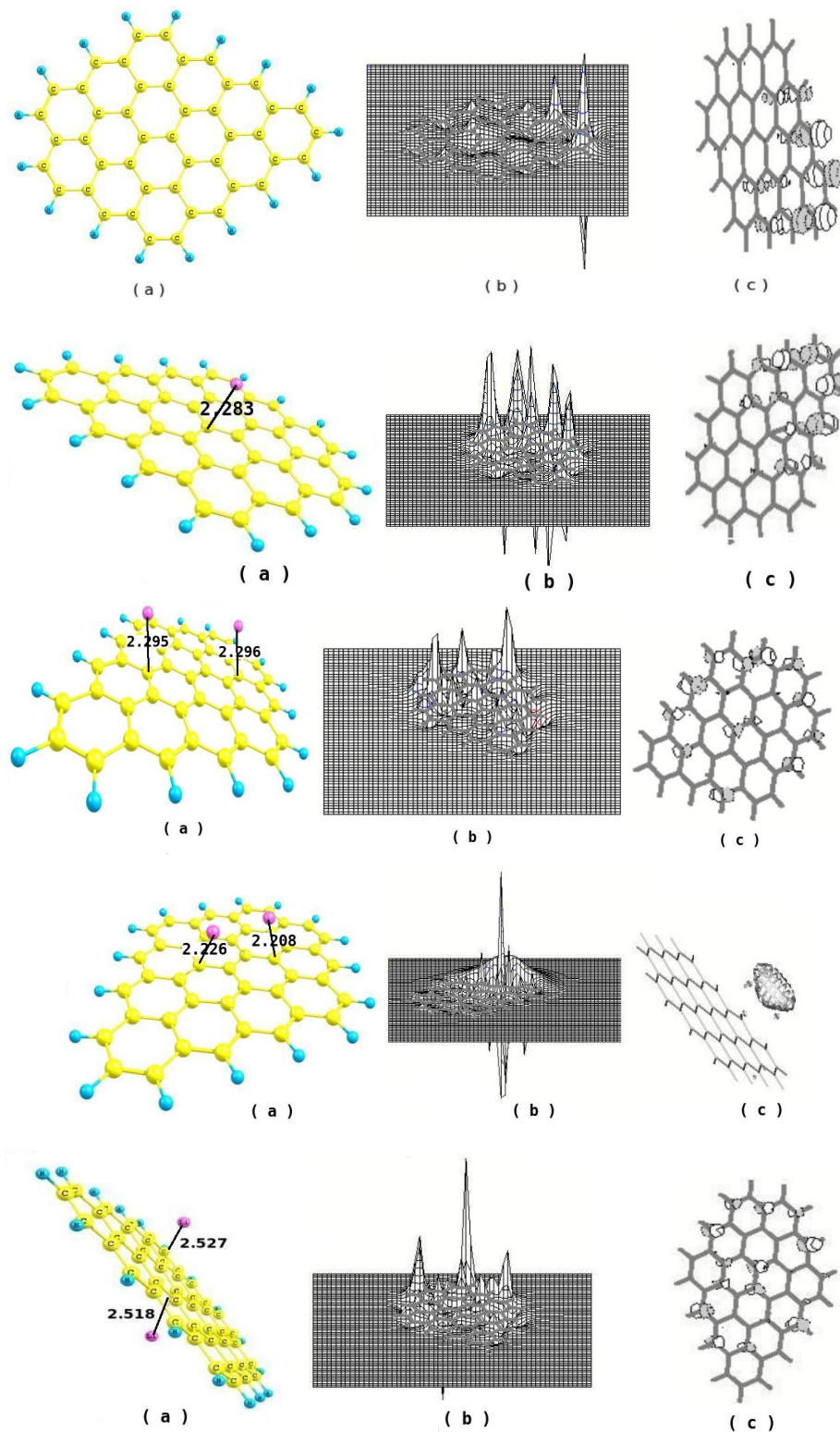


Figura 3.10: a) Superficies formadas por 15 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie a distancias alejadas entre sí, 2 Litios en el mismo lado de la superficie, distancias más cercanas entre sí y 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.

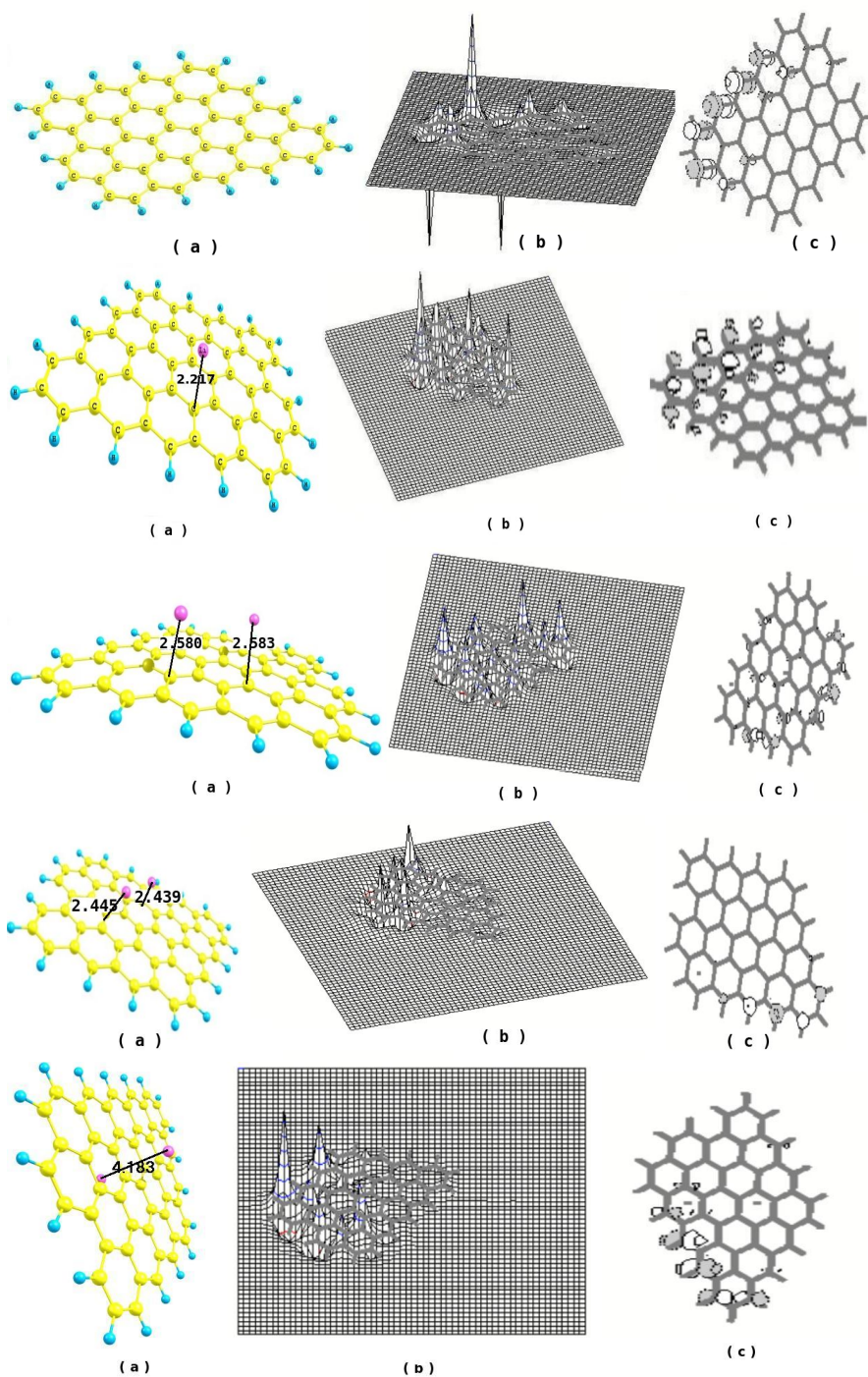


Figura 3.11: a) Superficies formadas por 18 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie a distancias alejadas entre sí, 2 Litios en el mismo lado de la superficie, distancias más cercanas entre sí y 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.

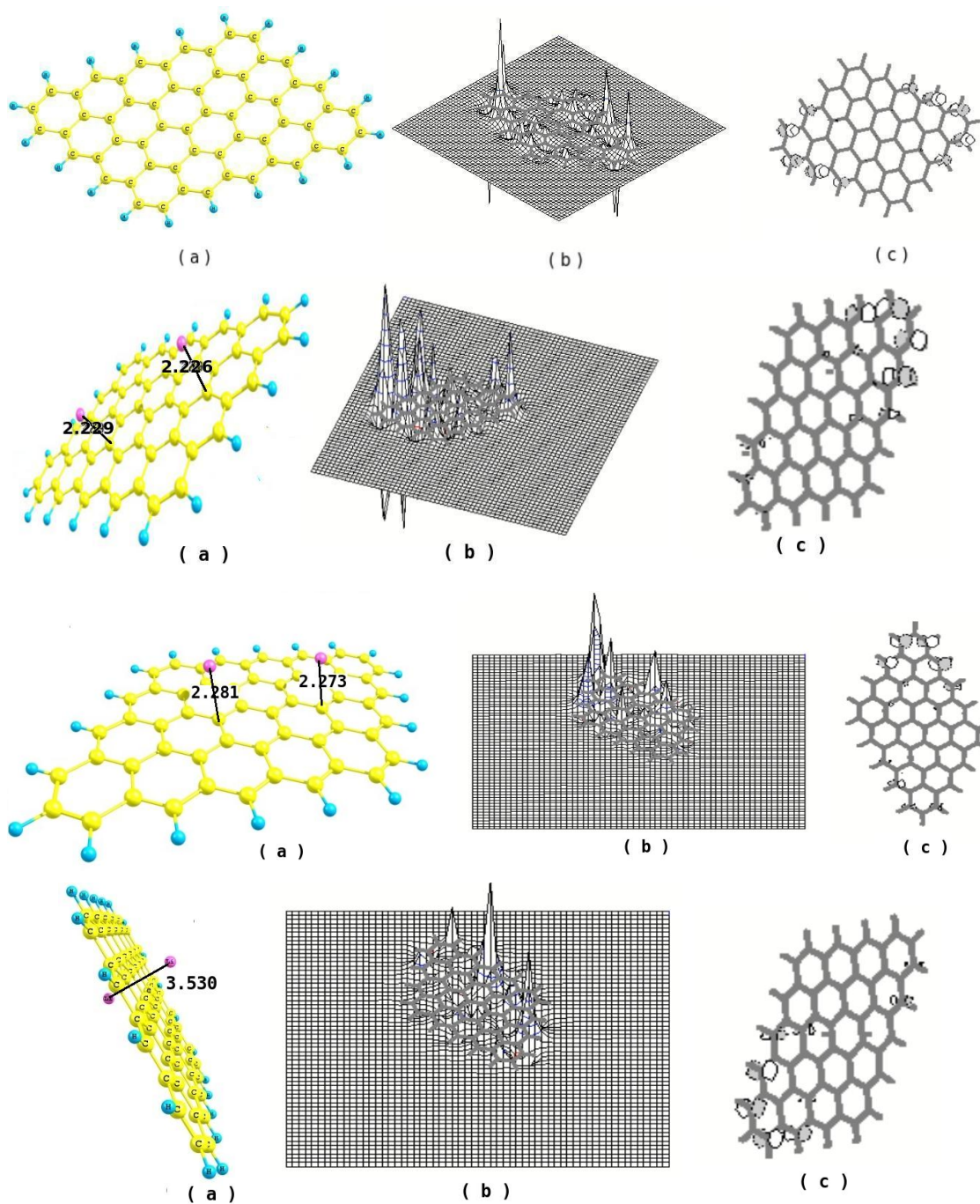


Figura 3.12: a) Superficies formadas por 20 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie a distancias alejadas entre sí, 2 Litios en el mismo lado de la superficie, distancias más cercanas entre sí y 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.

Energías de adsorción totales (eV)

No. anillos	1 Li	2 Li ml (2)	2 Li opuestos	2 Li ml (4)
6	-0.849486720	-1.680777690	-1.717504214	-1.690525567
7	-1.222991764	-2.220550977	-2.270842852	-2.383937305
8	-1.267947220	-2.330752344	-2.087095008	-2.237308681
9	-0.932178174	-1.726020522	-1.715397620	-1.990153345
15	-1.057843742	-2.207231275	-2.077428546	-2.132517215
16	-1.235327762	-2.340792658	-2.484367963	-2.024805465
17	-0.817250339	-2.089603836	-1.963418266	-2.256014067
18	-1.050078267	-1.748752591	-0.677825863	-2.506356083
19	-1.048451593	-1.714982108	-1.637737153	-1.984541621
20	-1.336065061	-2.201017098	-1.848823493	-2.819428162

Tabla 3.2: Energías de adsorción totales en eV de los planos moleculares, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones.

las energías de adsorción de los sistemas, sólo calcula la energía de enlace, siendo ésta de 2.64 eV.

En la tabla 3.3 se muestran las energías de adsorción por Litio en eV para cada superficie molecular utilizada en este trabajo.

Energías de adsorción/Litio (eV)

No. anillos	1 Li	2 Li ml (2)	2 Li opuestos	2 Li ml (4)
6	-0.849486720	-0.840388845	-0.858752107	-0.640262784
7	-1.222991764	-1.110275489	-1.142945426	-1.191968652
8	-1.267947220	-1.165376172	-1.043549754	-1.118654341
9	-0.932178174	-0.863010261	-0.857698810	-0.995076673
15	-1.057843742	-1.103615637	-1.038714273	-1.066258608
16	-1.235327762	-1.170396329	-1.242183981	-1.012402733
17	-0.817250339	-1.044801918	-0.981709133	-1.128007033
18	-1.050078267	-0.874376296	-0.338912932	-1.253178042
19	-1.048451593	-0.857491054	-0.818868577	-0.992270810
20	-1.336065061	-1.100508549	-0.924411746	-1.409714081

Tabla 3.3: Energías de adsorción/Litio en eV de los planos moleculares, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones.

De las 4 posiciones estudiadas en esta sección, se observa que las configuraciones más privilegiadas por el fenómeno de adsorción son aquellas con dos Litios en el mismo lado de la superficie. En particular, la configuración más beneficiada para la adsorción es la número cuatro, la cual indica que a mayor separación de Litios se adsorben mejor.

Este resultado concuerda con las gráficas de la densidad electrónica HOMO, las cuales se perturban

más para los compuestos con dos Litios en el mismo lado. Las superficies favorecidas por la adsorción son aquellas cuya densidad electrónica HOMO queda más distorsionada. También, se observa que la construcción de la superficie y el número de anillos aporta en la adsorción, porque las superficies son muy simétricas, la adsorción se verá favorecida para la configuración 4.

El patrón podría ser, que al romper las simetrías de los sistemas por completo, se tendrá una mejor adsorción. En el caso de fullerenos, la mayor adsorción se presenta cuando la densidad electrónica es lo menos uniforme [43]. Esto tiene sentido físico, ya que las fuerzas electrostáticas son mayores para superficies más polares.

En la tabla 3.4 se muestra el criterio de distinción entre el fenómeno de quimisorción y adsorción física.

Criterio de distinción entre Quimisorción y adsorción física.

Criterio de distinción	Quimisorción	Adsorción Física
Energías de adsorción	-0.4134 a -6.7086 [eV/partícula]	-0.082916 a -0.2059 [eV/partícula]
Energía de activación	Si hay	No hay
Temperatura	Depende de la Energía	Depende del punto de ebullición

Tabla 3.4: Se muestran los criterios principales entre la distinción de Quimisorción y Adsorción Física.

Una de las características principales de la quimisorción es que sólo en algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas. Hay una interacción de los estados electrónicos de la superficie molecular con el Litio, lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Es un proceso activado no espontáneo.

En la quimisorción, los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo cual puede ser fácilmente puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica, como se observa en los gaps de energía. En la fisorción no ocurre tales cambios.

En conclusión, la ruptura de simetría favorece el fenómeno de adsorción. La adsorción ocurrida en estas superficies entra en el criterio de quimisorción ya que las energías de adsorción se encuentran entre valores de 0.414 a 6.7086 eV/partícula.

Se observa que la adsorción de 2 Litios en el mismo lado de la superficie, ocurre de manera fuerte para las superficies de Carbono, la densidad electrónica entre las componentes del sistema cambia sustancialmente. El fortalecimiento en los enlaces se presenta en la región donde se maximiza la densidad electrónica. Como la densidad electrónica queda atrapada entre los Litios, se puede decir que se favorece el proceso de adsorción, como se ve en la tabla 3.3.

Mientras que la adsorción de 1 Litio o 2 Litios de lados opuestos de las superficies de Carbono hace que existan enlaces débiles entre superficie y Litio. En principio, no hay redistribución de carga.

En la mayoría de los sistemas, la adsorción se ve favorecida en la configuración 4. En donde los

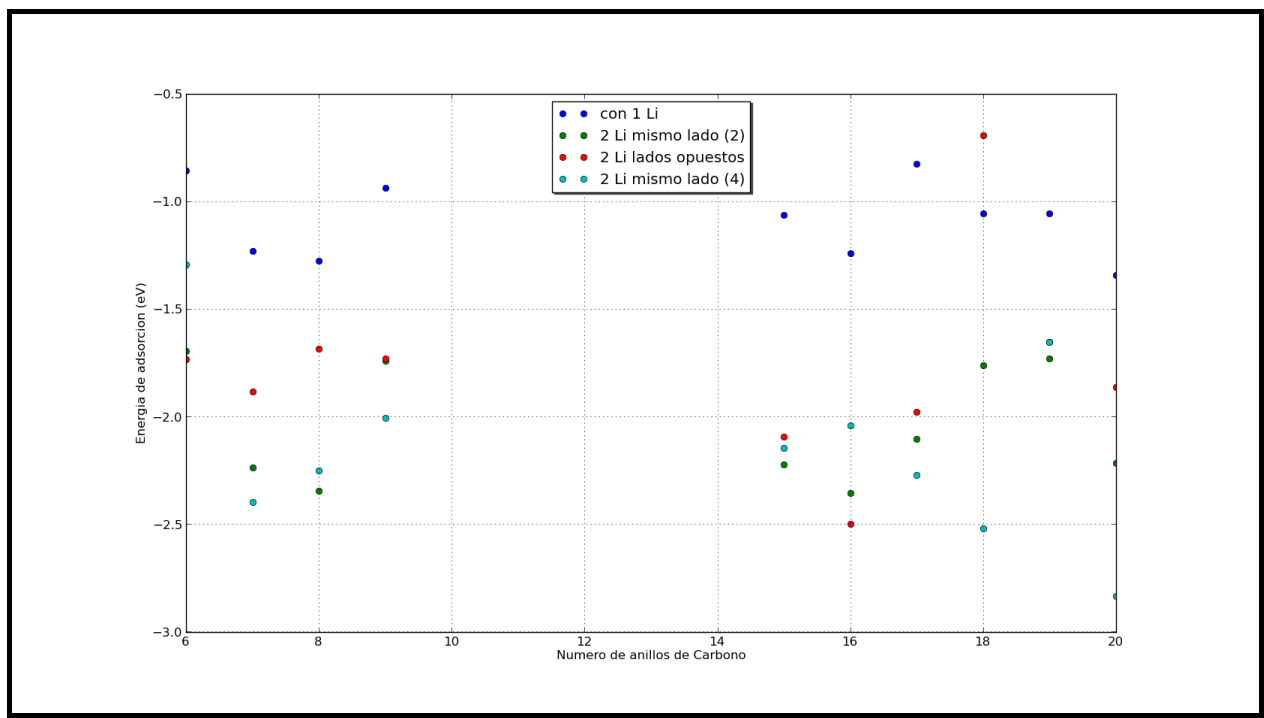


Figura 3.13: Número de anillos contra energía de adsorción de las superficies de Carbono.

Litios se encuentran a distancias relativamente largas. Sin embargo, para superficies creadas muy simétricamente, se observa que la mayor adsorción se da con 2 Litios en la configuración 2 (16 anillos de Carbono).

Dentro de la teoría de orbitales moleculares, se dice que el orbital ocupado con mayor energía es el orbital HOMO, mientras que el orbital con energía más baja desocupado se le denomina LUMO. Estos orbitales de frontera son los principales interactuantes con los orbitales de otras especies durante el curso de una reacción. El tipo de interacción y sus consecuencias dependen principalmente de la naturaleza de dichos orbitales.

De la teoría, se puede concluir que la inclusión del átomo de Litio en el sistema conformado por las superficies moleculares hace que la densidad electrónica fluya del HOMO al LUMO, tal que los nuevos orbitales moleculares queden como una combinación lineal de los orbitales de cada componente del sistema.

Las energías HOMO y LUMO se vuelven importantes ya que proporcionan cierta información sobre la formación ó ruptura de enlaces ocurridos en una reacción. Siendo interesantes en el estudio se procesos de adsorción.

Si los orbitales de frontera son de tipo enlazante o antienlazante, la transferencia de electrones significará ó bien el fortalecimiento o debilitamiento de algún enlace. El debilitamiento de enlaces conlleva a que estos se rompan.

En la tabla 3.5 se observa la diferencia de energía LUMO-HOMO para los sistemas formados por

Diferencia de energía HOMO-LUMO (eV)

No. anillos	sin Li	1 Li	2 Li ml (2)	2 Li opuestos	2 Li ml (4)
6	2.88202	1.85477	1.25475	1.69095	0.62452
7	2.72011	1.87872	1.39434	1.37693	1.37693
8	2.80284	2.19819	1.39434	0.96385	1.66429
9	2.19682	1.60306	0.61390	1.41965	1.44822
15	2.02947	1.21012	1.15705	1.54863	1.56279
16	1.21801	1.24168	1.00875	1.65014	0.74479
17	1.76742	0.42206	0.65254	1.35597	1.01963
18	1.78810	0.85337	1.46564	1.06916	1.53612
19	1.79300	0.94534	0.98861	0.87459	1.37148
20	0.89609	1.04004	0.66887	0.68220	0.86997

Tabla 3.5: Diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO para sistemas compuestos por superficies de Carbono sin Litio, con 1 Litio y 2 Litios en distintas posiciones.

superficies de 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 18, 19 y 20 anillos de Carbono perturbados con 1 Litio y 2 Litios en distintas posiciones.

Sobre el análisis de brechas energéticas en superficies moleculares de Carbono, se ha hecho un estudio por parte del grupo de Son y Cohen [46], en donde estudian múltiples superficies de distintos tamaños, obteniendo que la brecha energética más grande obtenida es de 2.7 eV, con la teoría de amarre fuerte. En esta tesis se encuentra que la mayor brecha energética se da para superficies de 6 anillos de Carbono y tiene un valor de 2.8 eV. También se observa que el comportamiento de las brechas energéticas es inversamente proporcional al ancho de la superficie.

En el artículo de Son-Cohen hacen un agrupamiento de comportamiento como función del número de cintas que tenga la superficie. Sin embargo, nosotros observamos el mismo comportamiento en función al número de anillos que conforman a la superficie.

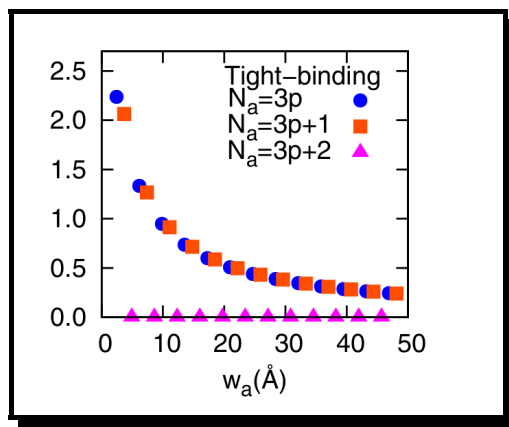


Figura 3.14: Se muestra el comportamiento de predicho [46] para el comportamiento de las brechas energéticas de superficies de Carbono.

De los cálculos ab-initio se observa que el comportamiento de las brechas energéticas se comporta en tres categorías o familias de estructuras, como se muestra en la figura 3.14 $\Delta_{3p+1} > \Delta_{3p} > \Delta_{3p+2} (\neq 2)$.

En específico, se obtiene que la p varía conforme aumentamos el tamaño de la superficie. Y al ir iterando el valor de p , se va aumentando el tamaño de la superficie.

- $p=2$

$$\begin{aligned} 3p &= 6 && \text{anillos} \\ 3p + 1 &= 7 && \text{anillos} \\ 3p + 2 &= 8 && \text{anillos} \end{aligned}$$

- $p=3$

$$\begin{aligned} 3p &= 9 && \text{anillos} \\ 3p + 1 &= 10 && \text{anillos} \\ 3p + 2 &= 11 && \text{anillos} \end{aligned}$$

- $p=5$

$$\begin{aligned} 3p &= 15 && \text{anillos} \\ 3p + 1 &= 16 && \text{anillos} \\ 3p + 2 &= 17 && \text{anillos} \end{aligned}$$

- $p=6$

$$\begin{aligned} 3p &= 18 && \text{anillos} \\ 3p + 1 &= 19 && \text{anillos} \\ 3p + 2 &= 20 && \text{anillos} \end{aligned}$$

Por lo que se concluye que el comportamiento de las brechas energéticas no sólo corresponde a par-impar, sino que se puede separar en tres grupos. Nuestros resultados son consistentes con los resultados obtenidos teóricamente por el grupo son-cohen y que son obtenidos por amarre fuerte. Las brechas energéticas son inversamente proporcionales al tamaño de la superficie. Conforme se agregan elementos, se disminuye la brecha energética. En el caso en que se da la adsorción de 2 Litios, la menor brecha observada se da en el caso en que se tienen dos Litios en el mismo lado de la superficie.

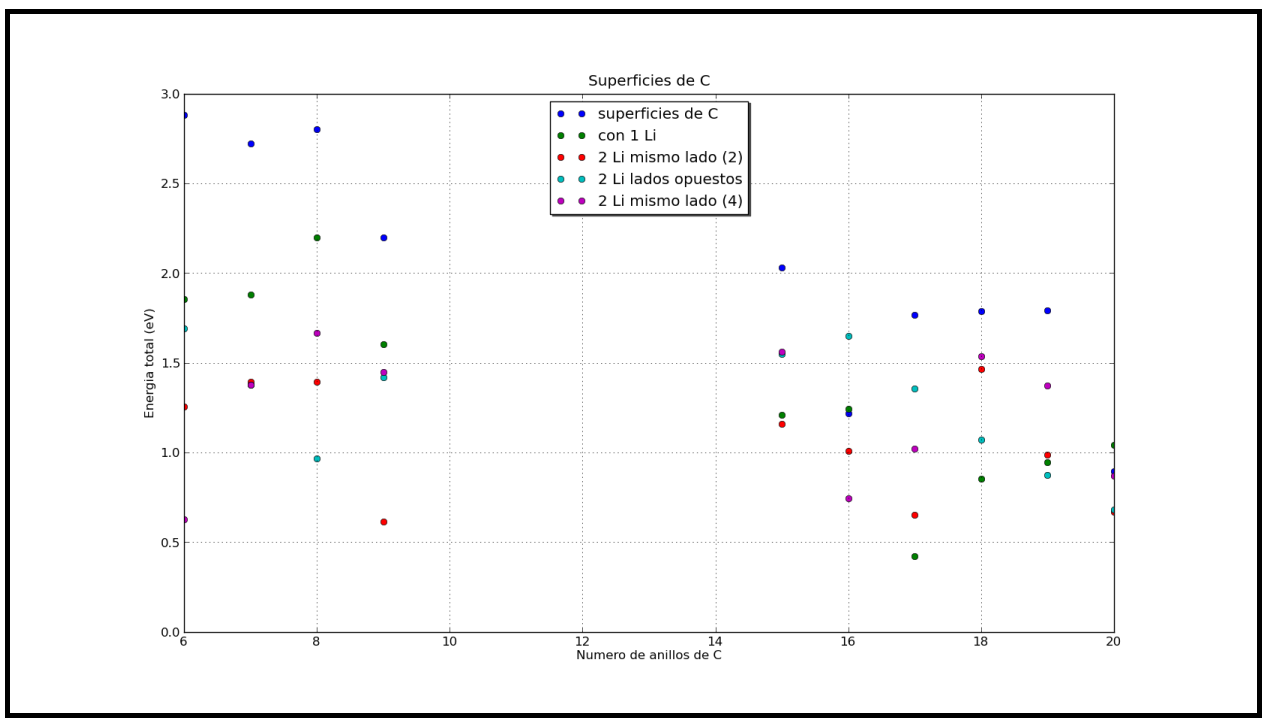


Figura 3.15: Brechas energética de superficies de Carbono.

En la figura 3.17 se muestran las brechas energéticas del material. Se puede observar que el comportamiento de las brechas energéticas es el mismo explicado arriba. También se observa que conforme se aumentan elementos al sistema para ser incluidos en el fenómeno de adsorción, las brechas energéticas disminuyen.

En las figuras se observa que la densidad electrónica se concentra muy cerca del Litio, dejando a la parte de la superficie lejana al Litio con muy poca densidad electrónica, llevando a un completo desbalance de la simetría que existía antes de la adsorción del átomo de Litio en el sistema. Mientras que para sistemas con 2 Litios en lados opuestos, se observa que la densidad electrónica queda casi sin modificarse que en el caso sin adsorción.

La presencia de los átomos ha ser adsorbidos en la superficie, violan la simetría plana. Los electrones de la parte donada forman una parte integral de la estructura electrónica de la superficie molecular.

Se observa (en la mayoría de los casos) que al existir la adsorción de átomos de Litio en superficies moleculares formadas por Carbono, se tiene una ruptura abrupta de las simetrías moleculares.

Los grupos de simetría de las superficies con su respectiva adsorción son mostrados en la tabla 3.6.

Las simetrías fueron calculadas por el programa de visualización GaussView4 y corroboradas con el programa Gaussian03, calculando con mucha exactitud el guess antes de hacer las iteraciones SCF.

No. anillos	sin li	1 li	2 li ml (2)	2 li opuestos	2 li ml (4)
6	D_{2h}	C_1	C_1	C_{2v}	C_1
7	C_{2v}	C_s	C_1	C_s	C_1
8	C_{2v}	C_1	C_1	C_{2v}	C_1
9	D_{2h}	C_1	C_1	C_{2v}	C_1
15	C_{2v}	C_1	C_1	C_2	C_1
16	D_{2h}	C_s	C_1	C_{2v}	C_1
17	C_s	C_1	C_1	C_2	C_1
18	C_s	C_1	C_1	C_1	C_1
19	C_s	C_1	C_1	C_s	C_1
20	D_{2h}	C_1	C_1	C_{2v}	C_1

Tabla 3.6: Grupos puntuales de las estructuras de Carbono

En términos generales, las superficies moleculares de Carbono, al adsorber átomos de Litio, conservan como única simetría a la identidad.

Las superficies que presentan más simetrías son aquellas que al formarse quedaron como un rectángulo perfecto. Las superficies que tienen más simetrías son con 6, 9, 16 y 20 anillos de Carbono. El grupo puntual de estas superficies es D_{2h} . Cuando se adsorbe un átomo de Litio, la única simetría conservada es la identidad. Al igual que las superficies con 1 Litio, las superficies con 2 átomos de Litio en la configuración 2, sólo conservan la identidad como única simetría posible. Para las superficies que adsorben 2 Litios en lados opuestos, se conservan algunas simetrías, el grupo de simetrías se reduce a C_{2v} , donde las simetrías conservadas es la identidad, rotación en C_2 y simetrías de reflexión σ en los planos xz y yz .

Para superficies grandes con muy pocas simetrías, el grupo de simetría es C_s (15, 17, 18 y 19 anillos de C), donde las únicas simetrías son la identidad y una simetría de reflexión. Teniendo como plano secular, al plano que cruza la molécula por la mitad. Al colocar los átomos de Litio en el mismo lado de la superficie para su adsorción, la simetría de reflexión se pierde, ya que la densidad electrónica se aloja entre los Litios.

Para superficies relativamente pequeñas (7 y 8 anillos de C), el grupo de simetría es C_{2v} , tanto en su superficie sin adsorción y ante la adsorción de 2 Litios en lados opuestos. Al igual que en los otros casos, al colocar un átomo de Litio y dos átomos de Litio en el mismo lado, se rompen todas las simetrías del sistema.

En general, se puede observar que los grupos puntuales para los sistemas con 1 y 2 Litios en la configuración 2 y 4, son los mismos. Esto se debe a que sólo conservan a la identidad única simetría.

3.1.2. Análisis de Población de Mülliken

Haciendo el análisis de población de Mülliken, se puede conocer cual es la población de carga con la que contribuye cada átomo a la densidad electrónica total. Los valores obtenidos por este

análisis indican si los átomos que componen nuestra molécula presentan un exceso o defecto de carga. Permiten caracterizar de manera cuantitativa las regiones de la molécula donde se acumula la carga electrónica y las regiones que se encuentran despobladas de carga.

Aunque el análisis de población da la apariencia de dar resultados muy cuantitativos y exactos, esto no es cierto, ya que los electrones se encuentran deslocalizados en toda la molécula, por lo tanto cualquier intento de asociar un electrón a un átomo es bastante ambiguo.

Cargas parciales de Mülliken (Mülliken $\times e [C]$)

no. anillos	1 Li	2Li (2)	2Li (2)	2 Li opuestos	2Li opuesto	2 Li (4)	2 Li (4)
6	0.362099	0.186932	0.201428	0.353706	0.353241	0.134003	0.213684
7	0.399223	0.121922	0.105452	0.101640	0.121493	0.121179	0.101297
8	0.412605	0.133931	0.102798	0.303968	0.275937	0.138056	0.136256
9	0.414621	0.215810	0.152913	0.370952	0.426991	0.331308	0.331286
15	0.434723	0.143600	0.135365	0.378655	0.427574	0.361040	0.364264
16	0.434137	0.345885	0.345696	0.308868	0.308863	0.402601	0.352409
17	0.442849	0.242637	0.364338	0.452081	0.453013	0.406253	0.377547
18	0.443577	0.494655	0.489377	0.390309	0.427331	0.355271	0.417469
19	0.444436	0.480498	0.498372	0.385278	0.442739	0.410336	0.412267
20	0.444462	0.409474	0.408765	0.485389	0.485874	0.370853	0.424852

Tabla 3.7: Cargas parciales de Mülliken para los Litios de los sistemas formados por superficies de 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 18, 19 y 20 anillos de Carbono con 1 Litio y 2 Litios en distintas posiciones.

Se realizó el análisis de cargas parciales (Mülliken) por medio del nivel de teoría B3LYP/6-31G**, en la tabla 3.7 se ven las cargas parciales de los Litios resultantes ante la adsorción de cada sistema, respectivamente. La carga transferida por el Litio será carga excedente en la superficie, ocupando una región deslocalizada en las superficies moleculares.

Para moléculas, el análisis de Mülliken utiliza la aproximación del campo medio para estimar la carga parcial de cada átomo. Además de que considera a las cargas estáticas, por lo que la aproximación del potencial lo realiza con potenciales coulombianos. Cuando dos átomos se aproximan entre sí, el potencial electrostático de cada uno, juega un papel clave en su interacción. La parte de la molécula en que el potencial sea más negativo, tendrá una fuerza predominantemente atractora con los electrones.

Mientras que el potencial electrostático es una cantidad significativa físicamente y bien definida, no hay representación única y bien definida a la pregunta de qué carga hay sobre un átomo particular en una molécula. Una forma muy popular de obtener cargas atómicas razonables Q_α es ajustando el potencial electrostático. Primero, se emplea una función de onda molecular para calcular los valores de ϕ en una malla de muchos puntos en la región fuera de la superficie de van der Waals ² de la molécula. A continuación, se sitúa la carga Q_α en cada núcleo α , y se calcula en cada punto de la malla un posible potencial aproximado ϕ_{aprox} . Entonces, se varían los valores de Q_α , sujetandonos a

²La superficie de Van der Waals es la superficie producida por la unión de las superficies atómicas definidas por el radio de Van der Waals.

la restricción de que sumen cero para la molécula neutra, de tal forma que se minimice la suma de los cuadrados de las desviaciones $\phi_{approx} - \phi$ en los puntos de la malla.

En promedio, se observa en sistemas de superficies moleculares con 1 Litio, que éste tiene una carga parcial de $0.453973e$. Una cosa interesante que se observa de la tabla es que no importa el tamaño de la superficie, el Litio donará casi la misma cantidad de carga. Esto sólo para el caso en que se tiene la configuración de superficies con 1 Litio.

En el caso de adsorber las superficies con 2 Litios, en específico, la configuración 2 (distancias entre 2 a 3 Å) se tiene que las cargas parciales promedio de Mülliken están entre $0.659366e$ y $0.652650e$, para cada Litio. Se observa que uno de los Litios dona un poco más de carga que el otro. Tal parece, que en sistemas sin simetrías, la adsorción no se da uniformemente, pudiendo establecer una relación entre la distribución de carga y las simetrías.

En la configuración 4, se ve que los Litios tienen cargas parciales de Mülliken muy parecidas a la configuración 2, las cargas son $0.325890e$ y $0.342833e$. Estos valores son promedio de los valores que se obtienen en cada caso de la superficie.

Dentro de los sistemas compuestos por la superficie y dos átomos de Litio, colocados en lados opuestos de la superficie. Se observa que las cargas parciales promedios de Mülliken son $0.507785e$ y $0.538906e$. Esto podría explicar porqué este es el caso en que las energías totales tienden a ser menores (comparando los sistemas con 2 Litios).

Se observa que las superficies que tienen cargas parciales de Mülliken iguales para cada Litio son aquellas con más simetrías. Es decir las configuraciones con mayor simetría no favorece la adsorción (6, 9, 16 y 20 anillos de C). Un caso muy especial, es la superficies con 16 anillos de Carbono, ya que presenta que los dos Litios, en el mismo lado y en lados opuestos, ceden carga de igual forma, dejando a la densidad electrónica bastante uniforme. Esto se debe a que esta superficie, al ser construída quedó como un cuadrado, es decir, presenta una alta simetría.

3.2. Adsorción de 1 Li y 1 H₂O en superficies de Carbono

En esta sección se ha seguido el antecedente de estudios previos [7], en donde la molécula de agua puede actuar como estabilizador de electrones donados en superficies moleculares. Se ha escogido agua debido al hecho de que se encuentra fácilmente en la naturaleza, así como ser un elemento bastante económico con fines industriales. Siendo el propósito el de determinar la habilidad de las superficies moleculares de Carbono en adsorber moléculas de agua. También por el hecho de que existe una gran afluencia de artículos en donde estudian las interacciones de nanotubos de carbono con agua salada.

La adsorción se estudia en superficies moleculares compuestas por 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 18, 19 y 20 anillos de Carbono, en la configuración 5 y 6 (planteadas al inicio de este capítulo). Todos los cálculos computacionales fueron hechos mediante la metodología mencionada en el capítulo 2. Como era de esperarse, las energías totales tienen un comportamiento lineal, es decir, las energías son linealmente proporcionales al tamaño de la superficie, como se pudo observar en la figura 3.8.

Otra motivación para usar un Litio y una molécula de agua, sería observar los resultados que se

obtuvieron en la sección anterior, aquellos obtenidos para los sistemas compuestos por una superficie molecular perturbada con átomos no idénticos y qué pasaría si se perturbará con moléculas cuyos momentos dipolares estén bien definidos, como es el caso de la molécula de agua.

3.2.1. Análisis energético

En la tabla 3.8 se presentan las energías totales del sistema, mostradas en eV para las superficies ya mencionadas. Se muestran las superficies sin la adsorción y la adsorción de 1 Litio y 1 molécula de agua, en sus 2 configuraciones (5 y 6).

Energías totales (eV)

Anillos	sin Li	1 Li y H ₂ O (5)	1 Li y H ₂ O (6)
6	-23012.205656879	-25296.621362383	-25296.621471203
7	-26139.580335889	-28424.343006611	-28424.380597812
8	-28214.317229376	-30499.042223614	-30499.132417244
9	-31342.037778484	-33626.492451708	-33626.491362411
15	-46948.839499692	-49233.420959066	-49233.420978931
16	-50075.961721957	-52360.704965379	-52360.684518282
17	-53203.622286021	-55487.963845763	-55487.962119978
18	-55278.493091012	-57563.088011618	-57563.088211626
19	-57353.232938797	-59637.830346035	-59637.809709815
20	-60480.130536070	-62764.894712595	-62764.963628073

Tabla 3.8: Energías totales (eV) de sistemas compuestos por superficies de Carbono sin Litio y 1 Litio y una molécula de agua en las configuraciones 5 y 6.

Se debe notar que los dos sistemas que tienen involucrada agua (5 y 6) tienen los mismos parámetros respecto a tamaño y distancias entre componentes del sistema. Básicamente, el cambio principal es la orientación que tendrá la molécula de agua (ver figura 3.5 y 3.6). Al cambiar la orientación de la molécula de agua, en realidad se cambia la orientación del dipolo eléctrico que tiene inducido la molécula al introducirse al sistema. Se observa que con el simple hecho de cambiar la orientación del dipolo eléctrico se cambia la energía total del sistema y la energía de adsorción.

La energía de adsorción fue calculada de la misma manera que en la sección anterior, donde se calcularon las energías totales del sistema, por separado y luego se calculó la energía total de los componentes del sistema (por separado). Se realizó la diferencia entre estas 2 energías. Para calcular la energía total de una molécula de agua se usó la metodología del capítulo anterior. La energía total para la molécula de agua en la configuración 5 es -2284.125821627 eV, mientras que para una molécula en la configuración 6 tiene una energía total de -2284.125926784 eV. La diferencia energética es debida a la interacción y correlación electrónica de la molécula y que depende íntegramente en como se encuentre la distribución de electrones.

Las iteraciones autoconsistentes se detienen cuando se cumple el criterio de convergencia especificado en el código del programa. Se obtiene que el error promedio es de $\pm 0.5466 \times 10^{-8}$ Hartree

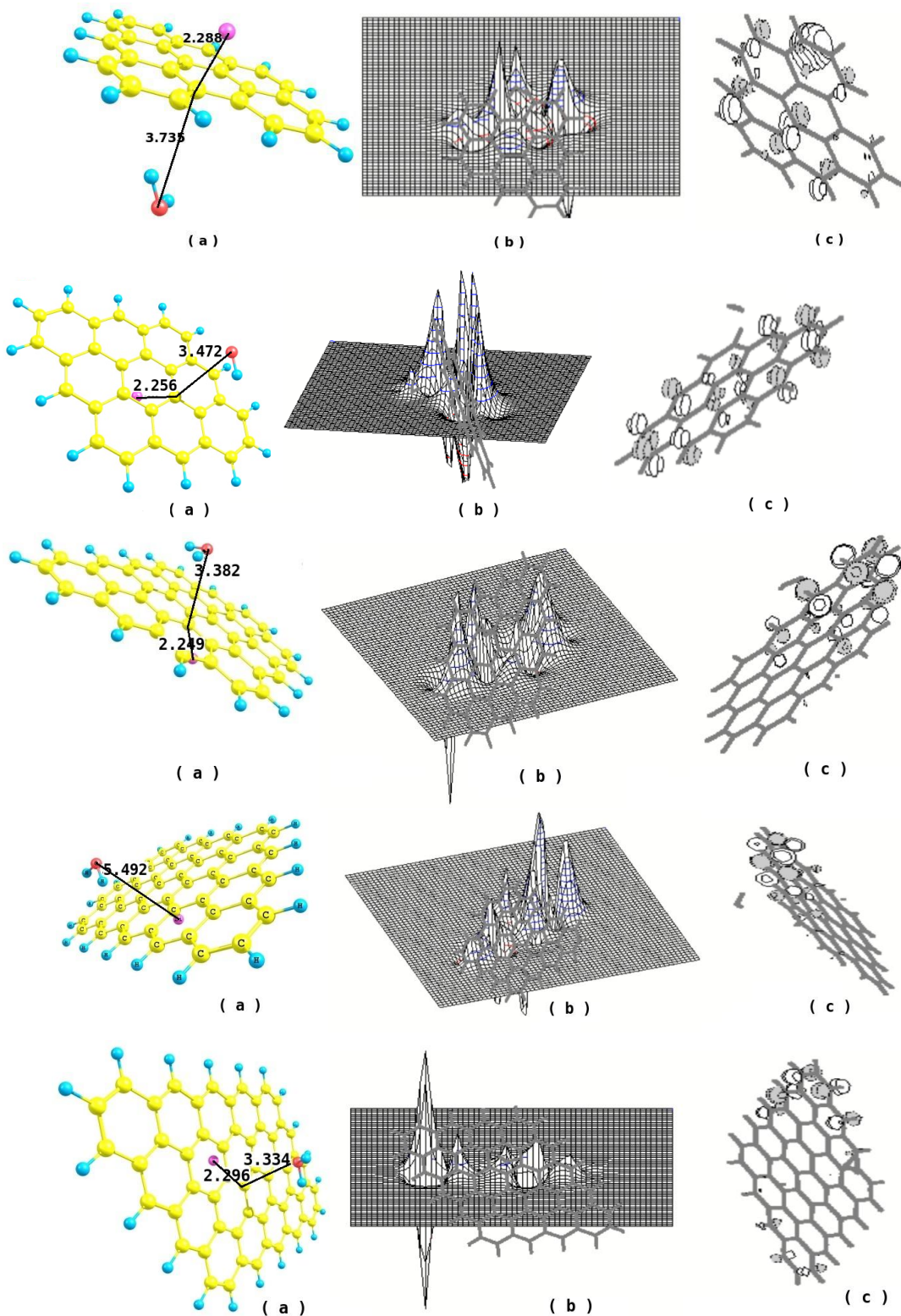


Figura 3.16: a) Superficies formadas de 7, 9, 15, 18 y 20 anillos de Carbono con un Litio con una molécula de agua. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano c) Se muestra las densidades electrónicas HOMO

Energías de adsorción (eV)

No. anillos	1 Li y H2O (5)	1 Li y H2O (6)
6	-1.037145008	-1.037253829
7	-1.384110226	-1.421701428
8	-1.346433743	-1.436627373
9	-1.076112728	-1.075023432
15	-1.202898879	-1.202918743
16	-1.364682927	-1.344235830
17	-0.962999247	-0.961272102
18	-1.216360111	-1.216560119
19	-1.218846743	-1.198210523
20	-1.385616030	-1.454531508

Tabla 3.9: Energías de adsorción (eV) de sistemas compuestos por superficies de Carbono con 1 Litio y una molécula de agua en la configuración 5 y 6.

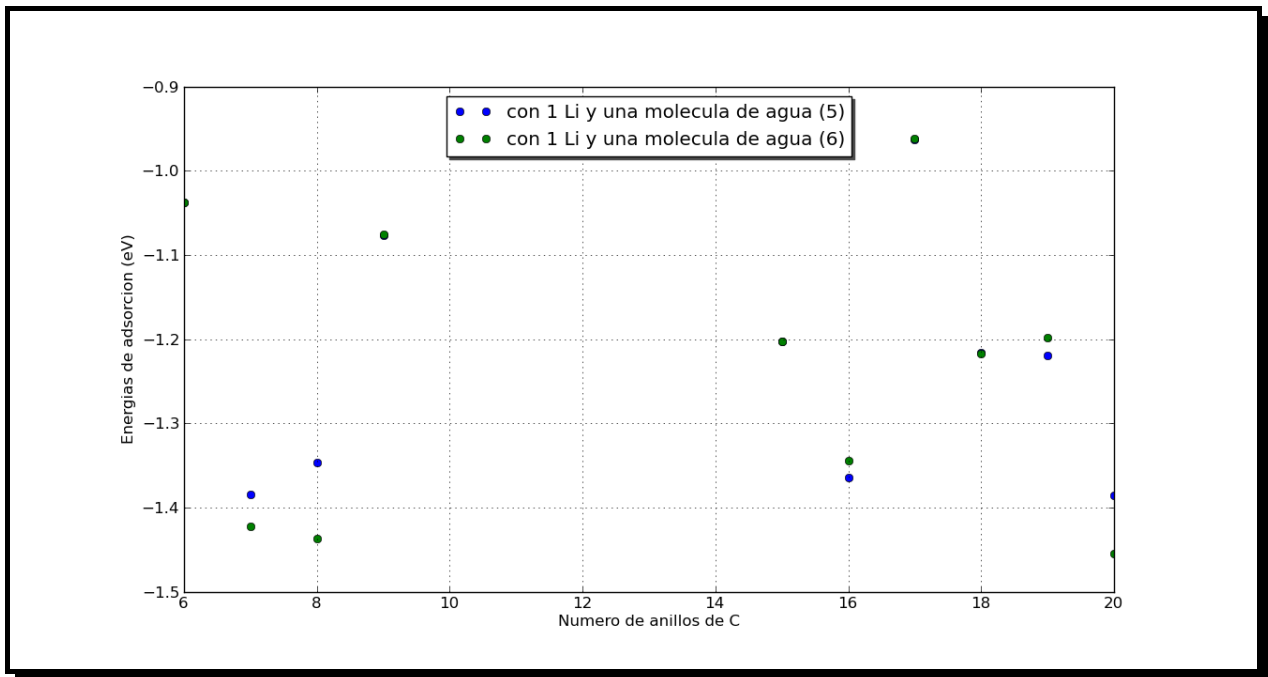


Figura 3.17: Energía de adsorción para superficies de Carbono con 1 Litio y 1 molécula de agua.

(± 14.8735326 eV). El error porcentual será $\pm 0.016\%$. El error promedio de las energías de adsorción es $\pm 1.0932 \times 10^{-8}$ Hartree ($\pm 29.7470652 \times 10^{-8}$ eV), con un error porcentual de $\pm 0.13\%$.

En la tabla 3.10, las partículas que se han considerado son átomos de Litio y moléculas de agua. Aquí se observa que se ve más favorecida la adsorción en sistemas con Litios que en sistemas Litio-agua. Este caso es uno de los más interesantes que se muestra en la tesis, ya que los sistemas con

Energías de adsorción/partícula (eV)

No. anillos	1 Li y H ₂ O (5)	1 Li y H ₂ O (6)
6	-0.518572504	-0.518626915
7	-0.692055113	-0.710850714
8	-0.673216872	-0.718313686
9	-0.538056364	-0.537511716
15	-0.601449439	-0.601459372
16	-0.682341463	-0.672117915
17	-0.481499624	-0.480636051
18	-0.608180055	-0.608280060
19	-0.609423372	-0.599105262
20	-0.692808015	-0.627265754

Tabla 3.10: Energías de adsorción por Litio (eV) de sistemas compuestos por superficies de Carbono con 1 Litio y una molécula de agua en la configuración 5 y 6.

agua presentan una ruptura total en las simetrías del sistema (C_1) y aún así no hay favorecimiento en la adsorción de agua en las superficies. Esto es una consecuencia directa del comportamiento hidrofóbico del benceno. El agua adopta en torno a las superficies moleculares una estructura muy ordenada, forzando que la superficie molecular, que es hidrofóbica, se quede en el interior en forma de estructura de jaula.

Dentro de las dos sistemas que involucran agua, es interesante, pensar cual de ellos favorece a la adsorción. En general, la adsorción se ve favorecida en la configuración 6 (a excepción de las superficie con tamaños grandes y muy altas simétrías), lo que indica que la orientación del dipolo contribuye en gran parte a la energía de adsorción. Sin embargo, las energías de adsorción son muy parecidas entre la configuración 5 y 6, la diferencia se observa hasta la cuarta cifra decimal.

En la tabla 3.11 se calculó la diferencia entre las energías LUMO y HOMO. Las energías HOMO y LUMO proporcionan cierta información sobre la formación o ruptura de enlaces ocurridos en una reacción, por lo que es bastante interesante estudiarlas en el proceso de adsorción.

Se ha visto que el comportamiento de la brecha energética en superficies moleculares sin la adsorción está alrededor de 2.8 eV. En el artículo de Son-Cohen [46] se hace una descripción del comportamiento como función del número de cintas que tenga la superficie estudiada, este comportamiento se hace con la aproximación de amarre fuerte. Sin embargo, nosotros hemos observado que esta aproximación puede extenderse a número de anillos y no cintas (ver figura 3.14 y 3.18).

En la figura 3.11 se ve que las brechas energéticas se comportan agrupandose en tres grupos $\Delta_{3p+1} > \Delta_{3p} > \Delta_{3p+2} \neq 2$, p es un entero cualquiera, que representa el número de cintas que tiene cada superficie (en esta representación cada cinta contiene 3 anillos de Carbono).

A pesar de que las brechas energéticas varían en términos del número de anillos y cintas de la superficie, el comportamiento de las brechas energéticas disminuye ante la adsorción de agua y Litio. Parece que aumenta el comportamiento semiconductor de las superficies ante la adsorción. También se observa que las brechas energéticas son inversamente proporcionales al tamaño de la superficie.

Diferencia de energía LUMO-HOMO (eV)

No. anillos	sin Li	1 Li y H ₂ O (5)	1 Li y H ₂ O (6)
6	2.88202	1.91055	1.91055
7	2.72011	1.89532	1.91137
8	2.80284	2.21723	2.22322
9	2.19682	1.72306	1.72334
15	2.02947	1.23461	1.23461
16	1.21801	1.23624	1.10045
17	1.76742	0.47403	0.47104
18	1.78810	0.87759	0.90480
19	1.79300	0.98562	0.97038
20	0.89609	0.81745	0.81799

Tabla 3.11: Diferencia de energías (eV) entre los orbitales LUMO y HOMO de sistemas compuestos por superficies de Carbono sin Litio y con 1 Litio y una molécula de agua.

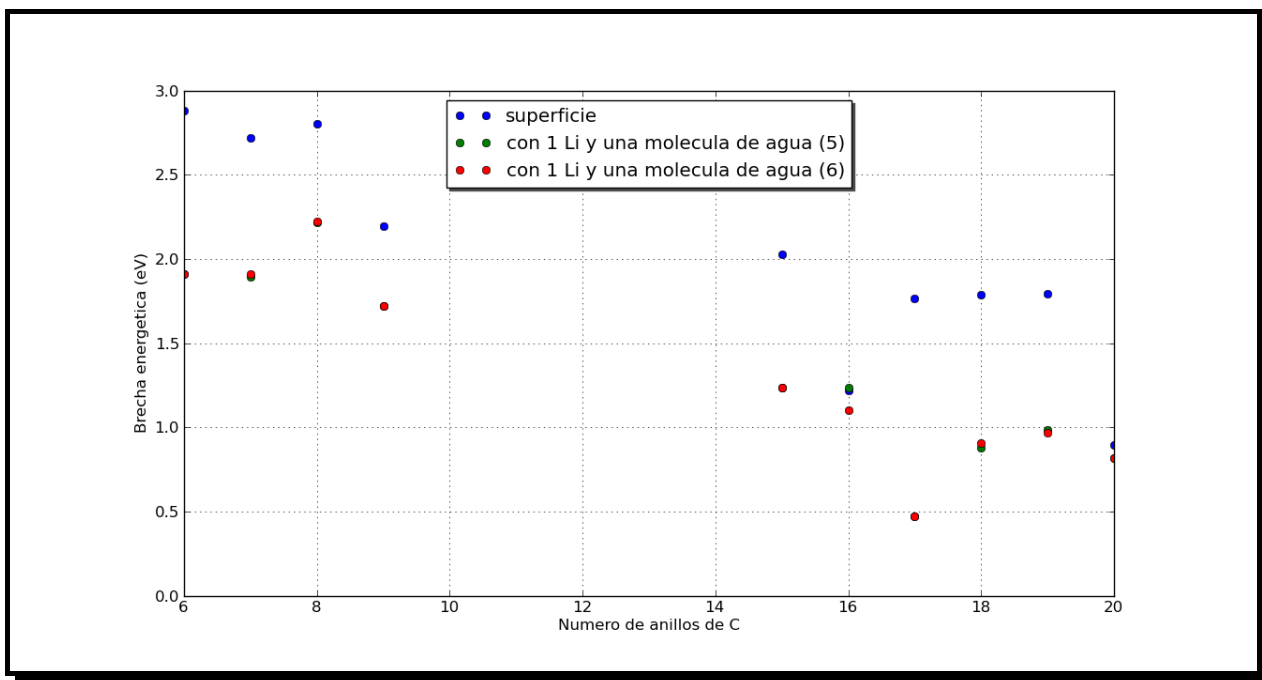


Figura 3.18: Energía de adsorción para superficies de Carbono con 1 Litio y 1 molécula de agua.

3.2.2. Análisis de Población de Mülliken

En la tabla 3.12 se muestran las cargas parciales de Mülliken para los sistemas perturbados con 1 Litio y los sistemas perturbados con 1 Litio y 1 molécula de agua, en la configuración 5. En la tabla 3.13 el correspondiente, pero para la configuración 6. Las tablas 3.12 y 3.13 muestran las cargas parciales de los elementos que son adsorbidos por las superficies moleculares, que son Li, O, H y H.

Cargas parciales de Mülliken (Mülliken $\times e$ [C])

no. anillos	1Li	Li (5)	O (5)	H (5)	H (5)	H ₂ O	Carga Neta
6	0.49109	0.49822	-0.54176	0.24648	0.20667	-0.08861	0.40961
7	0.39922	0.51711	-0.51224	0.27433	0.21338	-0.02453	0.49258
8	0.51060	0.51407	-0.43422	0.23614	0.20254	0.00446	0.51853
9	0.53162	0.39783	-0.62364	0.31000	0.30683	-0.00681	0.39102
15	0.43472	0.41473	-0.61621	0.31146	0.31124	0.00649	0.42122
16	0.43413	0.41591	-0.61819	0.30828	0.30782	-0.00209	0.41382
17	0.40584	0.42124	-0.61456	0.31232	0.31142	0.00918	0.43042
18	0.44357	0.57108	-0.37882	0.16585	0.17395	-0.03903	0.53206
19	0.44443	0.42612	-0.62581	0.30606	0.31073	-0.00902	0.41710
20	0.44446	0.54413	-0.52916	0.30621	0.29011	0.06716	0.61129

Tabla 3.12: Se muestran las cargas parciales de Mülliken para los sistemas con superficies perturbados por 1 Litio y/ó una molécula de agua (configuración 5)

Al igual que en la sección anterior, se ve que las cargas parciales para cada tipo de configuración tienden a conservarse, sin importar el tamaño que tenga la superficie.

Para la molécula de agua, se ve que el Oxígeno tiene carga parcial de Mülliken negativa, indicando que recibe carga, mientras que los Hidrógenos tienen cargas parciales de Mülliken positivas. Una cosa notoria, es que ante la adsorción de agua en las superficies producen que la molécula de agua ya no sea neutra, sino que adquiera una carga neta inducida por la adsorción. Esta carga será igual en magnitud, pero con signo opuesto, sobre la superficie más el Litio. Tal que todo el sistema tenga carga cero.

Para entender, en general, la tendencia de comportamiento que tiene la densidad electrónica en cada configuración, se hace un promedio de la carga parcial de Mülliken para cada configuración. Para la configuración 5, los Litios tienen una carga parcial de Mülliken promedio de $0.472050e$, mientras que el Oxígeno tiene una carga parcial de Mülliken de $-0.549465e$, los Hidrógenos de la molécula de agua tienen cargas parciales Mülliken de $0.277716e$ y $0.269868e$.

Mediante el análisis de las cargas parciales, se puede observar que se da una transferencia de Carga tal que se favorece la adsorción en superficies construídas muy simétricas. Por lo que las simetrías favorecen a la adsorción.

Analizando los sistemas perturbados con molécula de agua, configuración 6, y un Litio. Se observa que la carga parcial de Mülliken para el Litio es menor a la que se observa en la configuración 5, $0.391985e$. El oxígeno tiene una carga parcial de Mülliken de $-0.297220e$, mientras que los Hidrógenos tienen cargas parciales Mülliken de $0.253505e$ y $0.254698e$.

Cargas Parciales de Mülliken (Mülliken $\times e$ [C])

no. anillos	1Li	Li (5)	O (5)	H (5)	H (5)	H_2O	Carga Neta
6	0.49110	0.36989	-0.61890	0.31121	0.31050	0.00282	0.37270
7	0.39922	0.51712	-0.54177	0.27433	0.21338	-0.05406	0.46306
8	0.51061	0.39581	-0.62723	0.30678	0.31087	-0.00958	0.38623
9	0.53162	0.52913	-0.46313	0.16933	0.18711	-0.10668	0.42245
15	0.43472	0.41473	-0.61621	0.31146	0.31124	0.00649	0.42123
16	0.43414	0.46532	-0.46115	0.13073	0.14974	-0.18068	0.28464
17	0.40585	0.42173	-0.61459	0.31219	0.31071	0.00831	0.43004
18	0.44358	0.42586	-0.62446	0.31206	0.30315	-0.00925	0.41661
19	0.44444	0.42612	-0.62581	0.30606	0.31073	-0.00903	0.41710
20	0.44446	0.42026	-0.45540	0.10089	0.13955	-0.21495	0.20531

Tabla 3.13: Se muestran las cargas parciales de Mülliken para los sistemas perturbados por un Litio y una molécula de agua en la configuración 6, en la segunda columna se muestran las cargas parciales para sistemas perturbados con 1 Litio.

Capítulo 4

Superficies Moleculares de Boro-Nitrógeno

Se dice que los materiales B-C-N son emergentes, ya que consisten en nanoestructuras de Carbono y combinación de Boro-Nitrógeno. Estos materiales son llamados con frecuencia, materiales de frontera al Carbono, debido a su flexibilidad en formar materiales de varios tipos de hibridación, muy similares a sistemas con Carbono puro.

Los materiales de Boro-Nitrógeno tienen estructuras muy parecidas a los materiales desarrollados con Carbono. Al igual que el Carbono, se tienen celdas hexagonales, celdas cúbicas y nanotubos de Boro-Nitrógeno, todo haciendo la analogía con grafito, diamante y nanotubos de Carbono, respectivamente (ver [4, 5]). Aunque las estructuras sean muy parecidas, algunas propiedades físicas cambian mucho. Ejemplo, para la estructura hexagonal, el grafito es un buen conductor, mientras que su análoga en BN es aislante. Claramente, la habilidad de controlar la hibridación de enlaces, empaquetamiento molecular y otros compuestos de estos materiales es lo que hace importante la creación de estos nuevos materiales. Permitiendo la creación de dispositivos electrónicos con gran potencia, nanoelectrónicos y nanodispositivos muy sensibles.

Las superficies estudiadas en este capítulo fueron las compuestas por 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 18, 19 y 20 anillos de Boro-Nitrógeno, extendiendo en las orillas la superficie con Hidrógenos. Se estudia la adsorción ¹ de átomos de Litio en superficies formadas por anillos de Boro-Nitrógeno. Las configuraciones que se utilizaron son:

- I. Adsorción de 1 Litio. Se coloca un átomo de Litio sobre el plano formado por la superficie de Boro-Nitrógeno. de tal forma que entre el Litio y un átomo interno de la superficie se formará una línea recta perpendicular al plano (ver figura 4.1).
- II. Adsorción de 2 Litios en el mismo lado de la superficie. Se colocan 2 Litios a la misma distancia del plano y en el mismo lado, teniendo una distancia de separación entre Litios de 2 a 3 Å y una distancia aproximada de 2 Å entre Litios y superficie (ver figura 4.2).
- III. Adsorción de 2 Litios en lados opuestos de la superficie. Se coloca un átomo de Litio arriba de la superficie y otro átomo se Litio por debajo de ésta. Ambos átomos están alineados. Las

¹Adsorción: proceso por el cual una molécula se une a la superficie de otra fase.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

distancias a las que se encuentran los Litios con la superficie es aproximada a 2 \AA (ver figura 4.3).

- IV. Adsorción de 2 Litios en el mismo lado de la superficie. Se repite la configuración 2, con la diferencia de que los Litios tienen una distancia de separación de 5 a 6 \AA entre ellos (ver figura 4.4).
- V. Adsorción de 1 átomo de Litio y 1 molécula de agua. Se coloca un átomo de Litio arriba de la superficie y una molécula de H_2O debajo de la superficie. El Oxígeno de la molécula de agua se encuentra en la posición de reflexión del átomo de Litio. La orientación de la molécula de agua está apuntando hacia adentro del sistema, es decir, el Oxígeno de la molécula de agua será el átomo más alejado a la superficie (ver figura 4.5).
- VI. Adsorción de 1 átomo de Litio y 1 molécula de agua. Se coloca un átomo de Litio en un lado de la superficie y una molécula de agua en el otro lado. El átomo de Oxígeno se encuentra en la posición de reflexión del Litio y éste es el átomo más cercano a la superficie, teniendo que el átomo de agua apunta hacia afuera del sistema (ver figura 4.6).

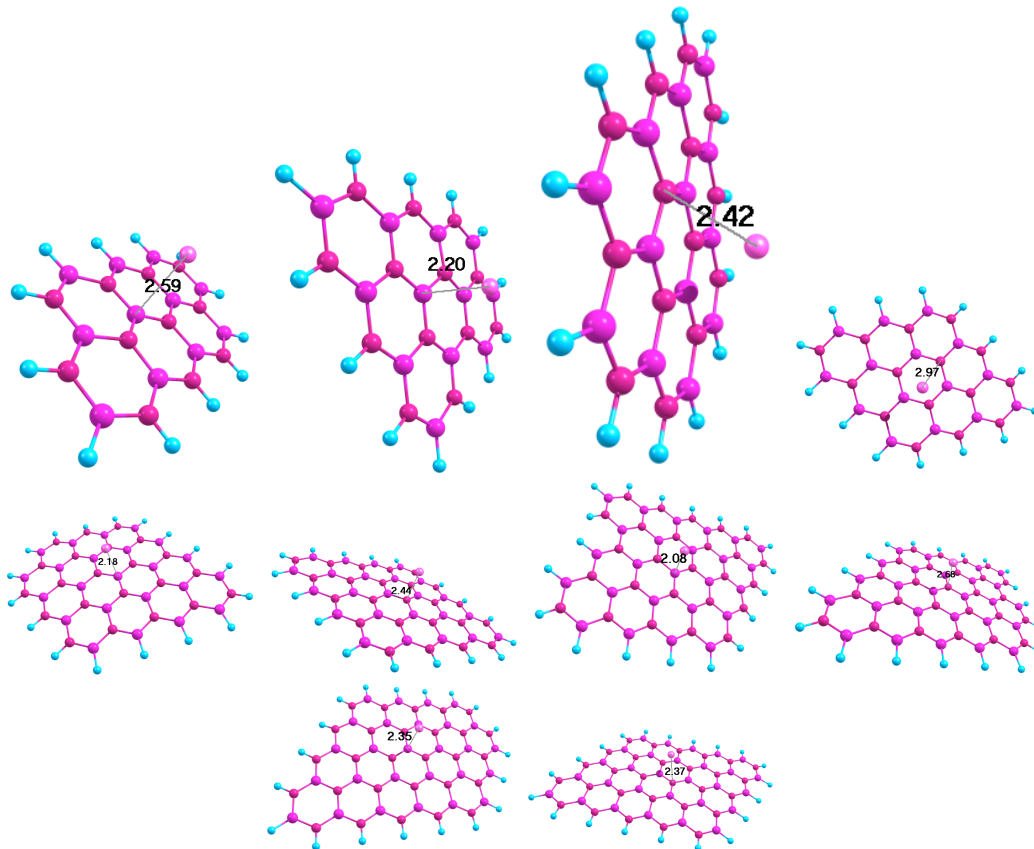


Figura 4.1: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio.

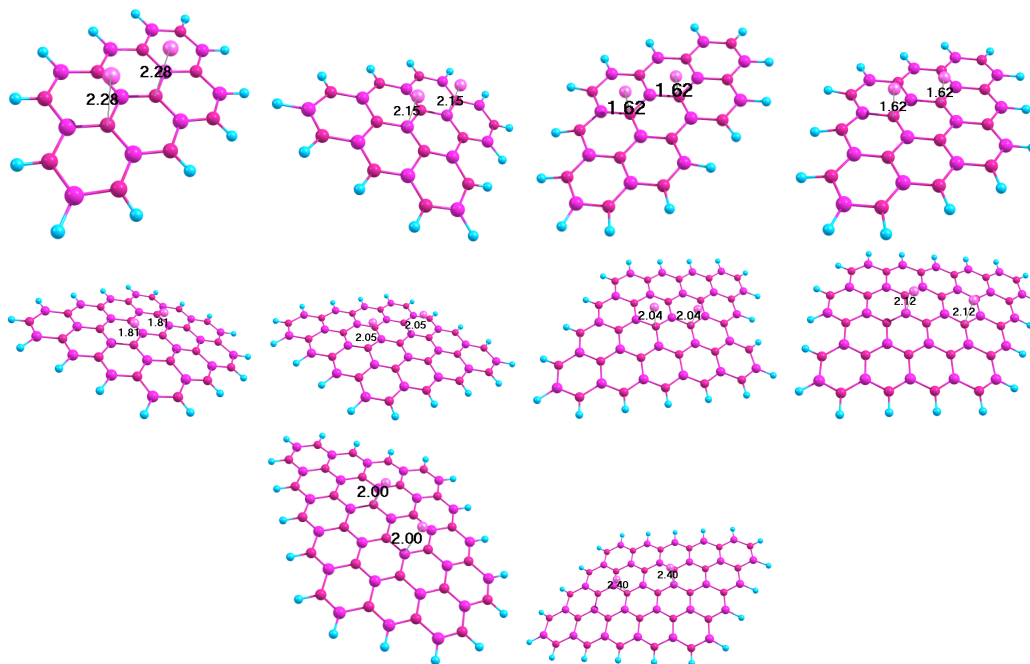


Figura 4.2: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en la configuración II.

4.1. Adsorción de 1 y 2 Litios en superficies de Boro-Nitrógeno

En esta sección se hará el análisis de los cálculos hechos con la metodología mencionada en el capítulo 2. Se utilizó el nivel de teoría B3LYP/6-31G** y el programa computacional Gaussian03.

4.1.1. Análisis Energético

En la tabla 4.1 se presentan las energías electrónicas totales en eV con respecto al número de anillos, para las superficies sin Litio, 2 Litios en el mismo lado de la superficie (configuración II), en lados opuestos de la superficie y en el mismo lado (configuración IV).

Se ve que las energías totales aumentan conforme se aumentan elementos en el sistema. También se ve que sistemas con la misma cantidad de elementos se tienen distintos valores de energía. Esto se debe al hecho de que la posición modifica la correlación electrónica.

Las iteraciones autoconsistentes se detienen cuando se cumple el criterio de convergencia especificado en el código del programa. Se obtiene que el error promedio es de $\pm 1.400955396 \times 10^{-7}$ Hartree ($\pm 38.121397281 \times 10^{-7}$ eV). El error porcentual será $\pm 0.28\%$.

En la figura 4.13 se observa que las energías tienen una dependencia lineal al número de anillos. Así que la energía total del sistema es monótona creciente. Como las energías totales tienen un comportamiento lineal, se puede predecir una pendiente y ordenada al origen con el método de mínimos cuadrados. Se pudo comprobar que la pendiente tiene un valor aproximado a 2778.36 eV/número de

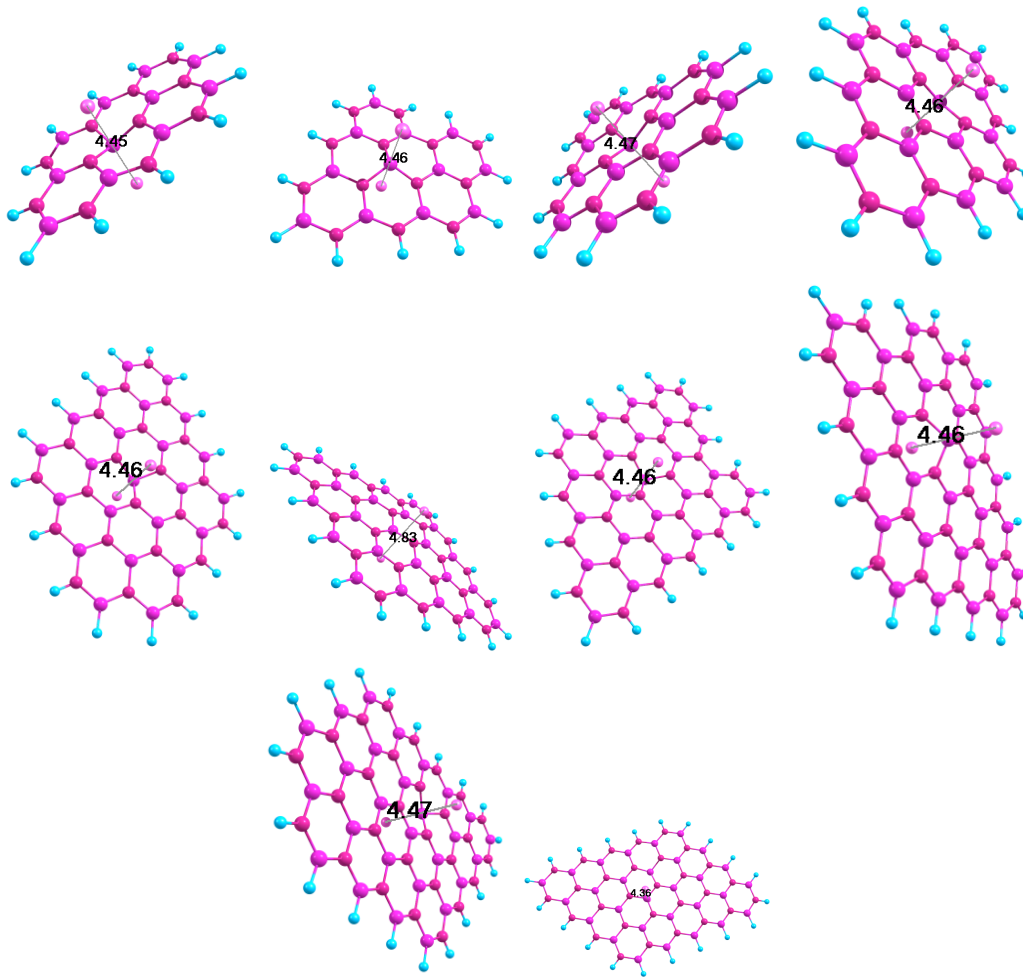


Figura 4.3: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en lados opuestos de la superficie, configuración III.

anillos y la ordenada al origen tiene un valor aproximado a 800 eV. De las aproximaciones de mínimos cuadrados se observa que las superficies que presentan una pendiente mayor, son los sistemas con 2 Litios en el mismo lado de la superficie (configuración II). Al contrario que en el caso de superficies de Carbono, que la pendiente mayor se encuentra en la configuración 4. La ordenada al origen mayor se encuentra en la configuración III, donde se presentan 2 Litio en lados opuestos. Lo que nos indica que el incremento de la energía es más abrupto cuando los Litios están separados a distancias entre 2 y 3 Å. Sin embargo, el sistema que tiene energías altas para sistemas pequeños es en 2 Litios en el mismo lado a distancias grandes de 4 a 5 Å (caso inverso de las superficies de Carbono).

Se muestran algunas de las superficies tratadas 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12 por razones de espacio y para que la lectura sea más sencilla, se han seleccionado las superficies que se encontraron más representativas.

Como bien se conoce, los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentran a su alrededor. Cuando una molécula es adsorbida sobre una superficie la interacción que se produce puede ser a través de fuerzas de Van der Waals (fisorción) o

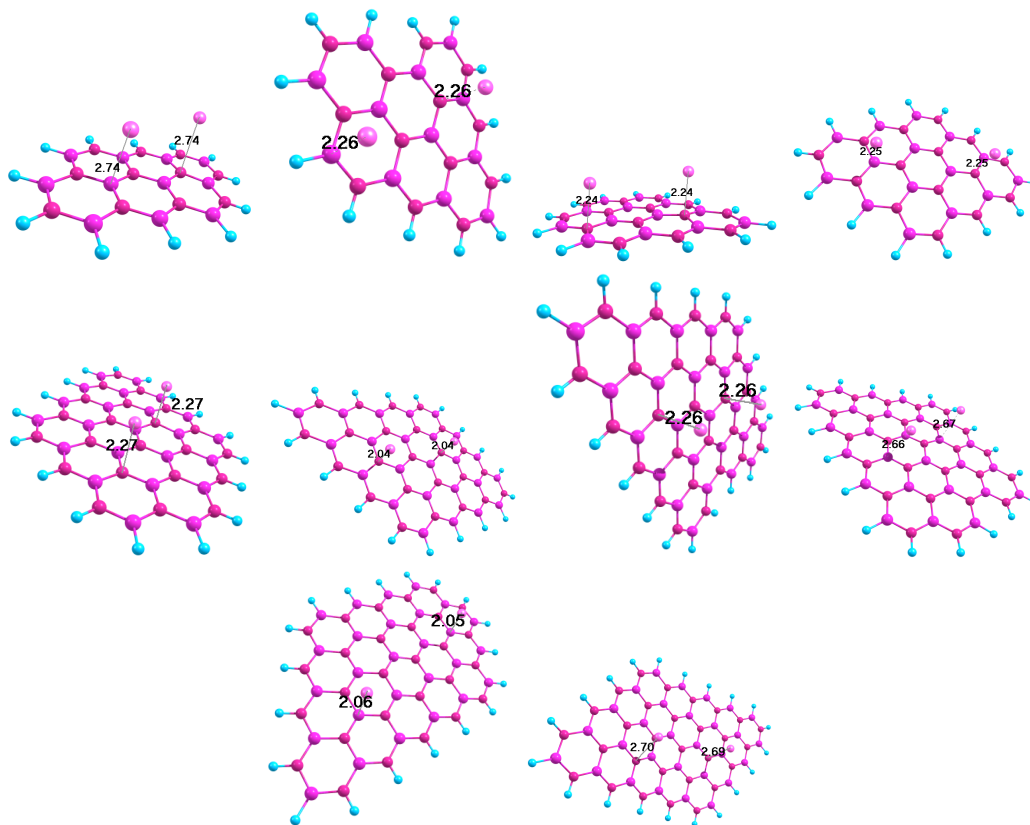


Figura 4.4: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 2 Litio en la configuración IV.

Anillos	Energía totales (eV)				
	sin Li	1 Li	2 Li (II)	2 Li opuestos	2 Li (IV)
6	-24056.131572849	-24260.031440863	-24464.998707524	-24465.108104744	-24464.975785523
7	-27733.733981781	-27937.637804352	-28141.588281081	-28142.605680071	-28142.604632682
8	-29903.466185590	-30107.374051320	-30312.301187227	-30312.405786800	-30312.352629246
9	-32766.480798662	-32970.365657462	-33175.326946879	-33175.382777377	-33175.349766772
15	-48679.470573746	-48883.383070414	-49088.171856976	-49088.157398878	-49088.117228796
16	-52356.897185321	-52560.769796000	-52765.430172027	-52765.679912889	-52765.680009219
17	-56034.679041120	-56238.591537788	-56443.321970665	-56443.338959843	-56443.299805313
18	-57389.700759358	-57593.492220860	-57798.529241273	-57798.538313120	-57798.495808520
19	-60373.973232507	-60578.062429208	-60782.800277356	-60782.841654744	-60782.809862148
20	-63236.960963933	-63440.871367998	-63645.798670715	-63645.995332294	-63645.571041157

Tabla 4.1: Energías electrónicas totales (eV) de los planos moleculares formados por Boro y Nitrógeno, sin Litio, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones.

se puede establecer un enlace químico (quimisorción). Sin importar el tipo de unión que se establezca entre las componentes del sistema en el momento en que se produce la adsorción, el hecho de que se produzca una interacción entre estas dos superficies provoca una alteración a la densidad electrónica

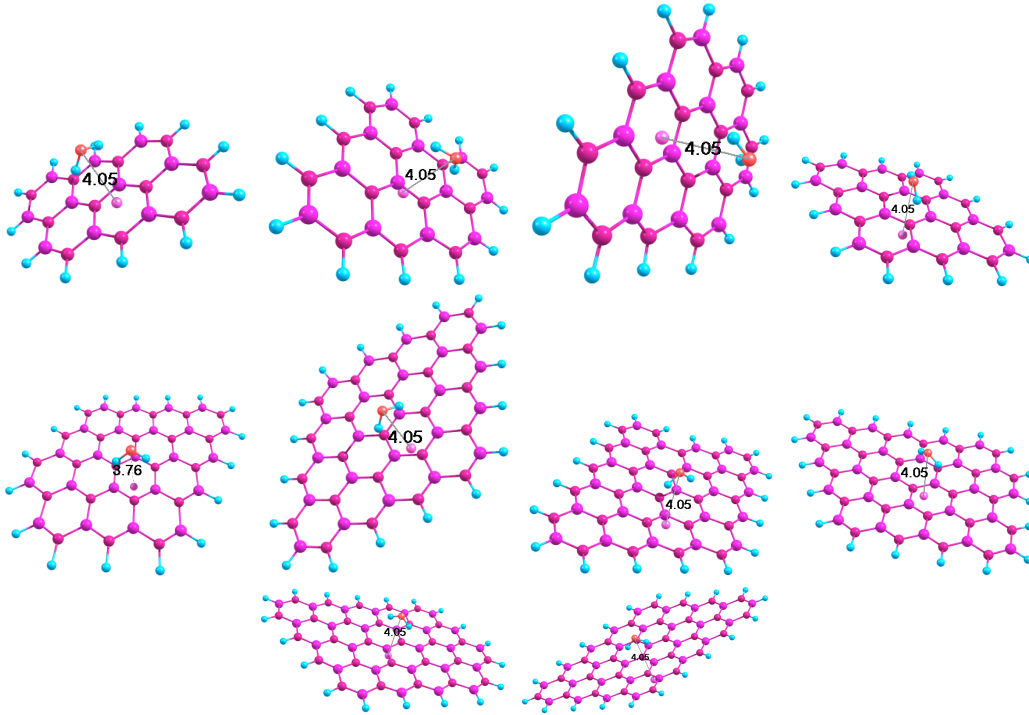


Figura 4.5: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio y una molécula de agua en la configuración V.

del Litio y de los átomos de la superficie más próximos al sitio de adsorción, pudiendo tener lugar la aparición de nuevos estados electrónicos.

Energías de adsorción (eV)

No. anillos	1 Li	2 Li (II)	2 Li opuestos	2 Li (IV)
6	-0.055193305	-1.177785257	-1.287182477	-1.154863256
7	-0.059147862	-1.164949882	-1.182348872	-1.181301483
8	-0.063191021	-1.145652219	-1.250251792	-1.197094238
9	-0.040184091	-1.156798799	-1.212629297	-1.179618692
15	-0.067821959	-1.011933812	-0.997475714	-0.957305632
16	-0.027935970	-0.843637288	-1.093378150	-1.093474480
17	-0.067821959	-0.953580127	-0.970569305	-0.931414775
18	-0.056786793	-1.139132497	-1.148204344	-1.105699744
19	-0.061801076	-1.137695431	-1.179072819	-1.147280223
20	-0.065729356	-1.148357364	-1.345018943	-0.920727806

Tabla 4.2: Energías de adsorción (eV) de los planos moleculares formados por Boro y Nitrógeno, sin Litio, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones.

En la tabla 4.2 se muestra la diferencia de energía entre los sistemas completos y la suma de sus componentes. A estas energías se les conoce como energías de adsorción. Un ejemplo sería la adsorción de un sistema compuesto por alguna superficie molecular y la adsorción de 1 Litio, la suma

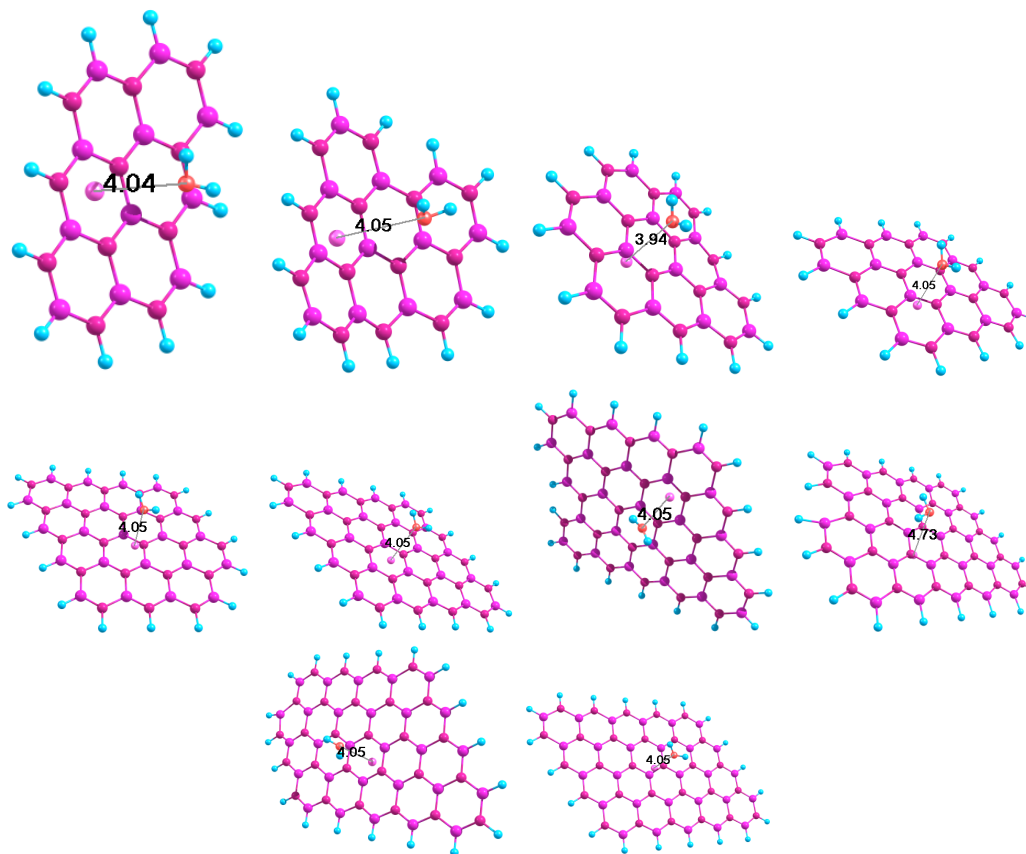


Figura 4.6: Se muestran las configuraciones iniciales para superficies de Carbono con la adsorción de 1 Litio y una molécula de agua en la configuración VI.

de sus componentes se hizo tomando la energía total de la superficie sola más la energía total de un átomo de Litio. La energía individual del Litio fue calculada con el mismo nivel de teoría y su valor fue de -203.844674709 eV.

Las distancias de adsorción se encuentran entre los 2 y 3 Å. El menor valor de la distancia de adsorción para el Litio es de 2.004 Å (configuración IV) y la máxima distancia de adsorción del Litio se encuentra que es 3.038 Å (configuración III).

En la tabla 4.3 se muestran las energías de adsorción por Litio en eV para cada superficie molecular utilizada en este trabajo.

De las 4 configuraciones estudiadas en esta sección, se observa que las configuraciones más privilegiadas por el fenómeno de adsorción son aquellas con dos Litios en el mismo lado de la superficie. En particular, la configuración más beneficiada para la adsorción es la configuración II (2 Litios en el mismo lado de la superficie, distancias entre 2 y 3 Å).

Este resultado concuerda con las gráficas de la densidad electrónica HOMO, las cuales se perturban más para la configuración II. Las superficies favorecidas por la adsorción son aquellas cuya densidad electrónica HOMO queda más distorsionada. También, se observa que la construcción de la superficie y el número de anillo aporta en la adsorción, las superficies que eran muy simétricas antes de la

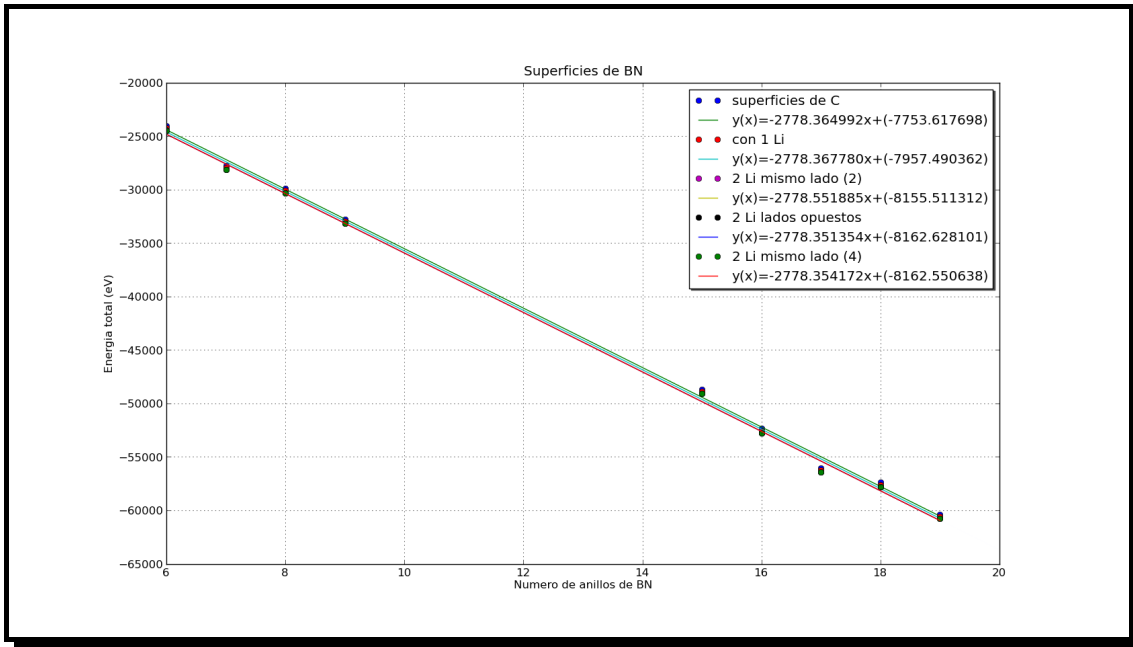


Figura 4.7: Energías totales de superficies de Boro-Nitrógeno.

Energías de adsorción/Litio (eV)

No. anillos	1 Li	2 Li (II)	2 Li opuestos	2 Li (IV)
6	-0.055193305	-0.588892629	-0.643591239	-0.577431628
7	-0.059147862	-0.582474941	-0.591174436	-0.590650742
8	-0.063191021	-0.572826110	-0.625125896	-0.598547119
9	-0.040184091	-0.578399400	-0.606314649	-0.589809346
15	-0.067821959	-0.505966906	-0.498737857	-0.478652816
16	-0.027935970	-0.421818644	-0.546689075	-0.546737240
17	-0.067821959	-0.476790064	-0.485284653	-0.465707388
18	-0.056786793	-0.569566249	-0.574102172	-0.552849872
19	-0.061801076	-0.568847716	-0.589536410	-0.573640112
20	-0.065729356	-0.574178682	-0.672509472	-0.460363903

Tabla 4.3: Energías de adsorción/Litio (eV) de los planos moleculares formados por Boro y Nitrógeno, sin Litio, con 1 Litio, 2 Litios en distintas posiciones.

adsorción se ven favorecidas por la introducción de átomos asimétricos al sistema.

En conclusión, al existir una ruptura abrupta de simetrías, se tendrá una mejor adsorción. En general, la mayor adsorción se presenta cuando la densidad electrónica es lo menos uniforme, dado que las fuerzas electrostáticas son mayores para superficies polares.

Recordando un poco el criterio de distinción entre la quimisorción y la fisorción, se tiene la tabla 3.4. Donde se plantea un criterio energético para que ocurran los dos fenómenos. Se puede constatar que la adsorción de 1 Litio no alcanza la energía de adsorción mínima (-0.082916 a 0.2059

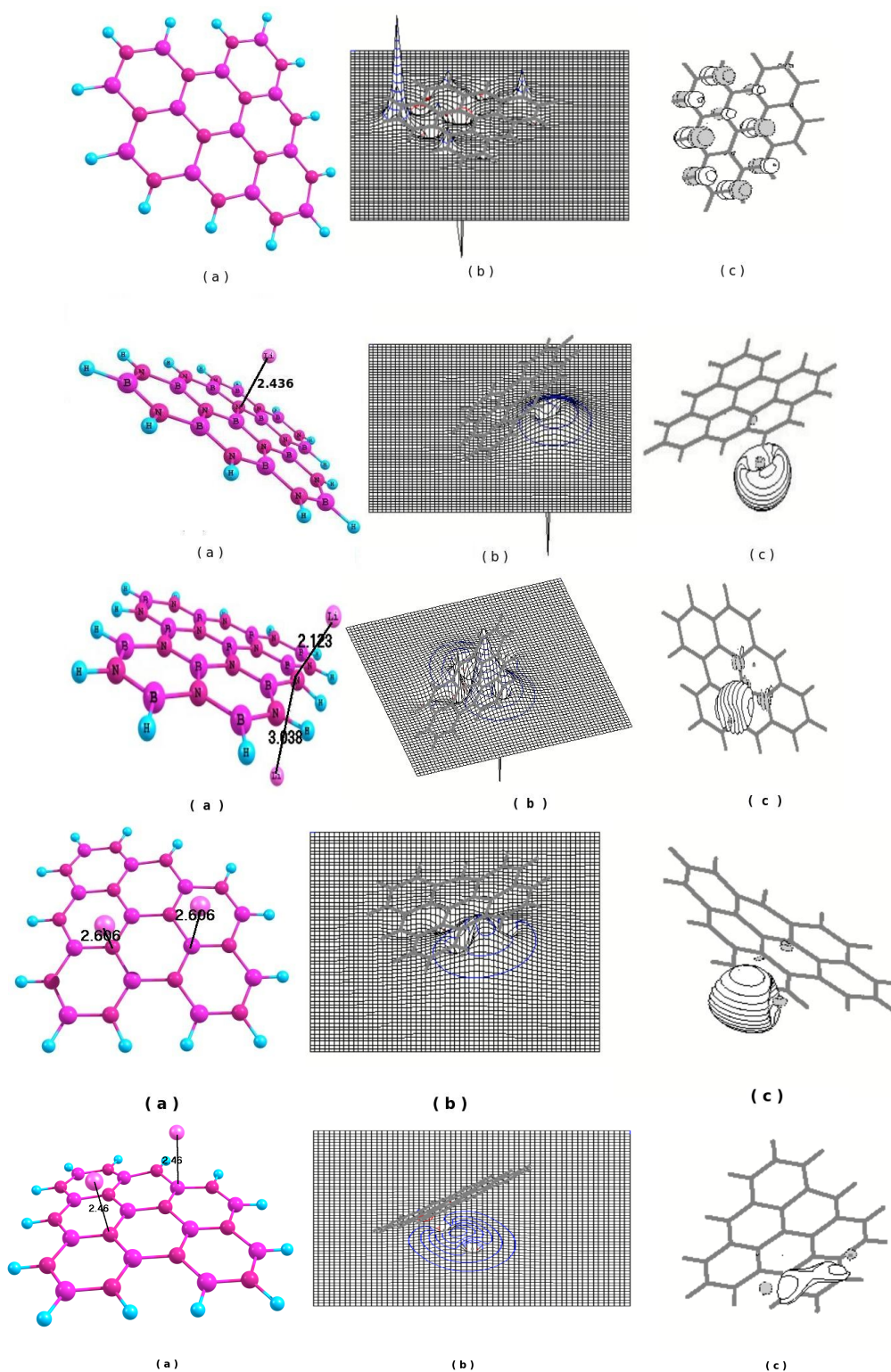


Figura 4.8: a) Se muestra superficie formada por 7 anillos de Boro Nitrógeno, con la adsorción de un átomo de Litio, dos átomos de Litio en lados opuestos del plano formado por la superficie. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.

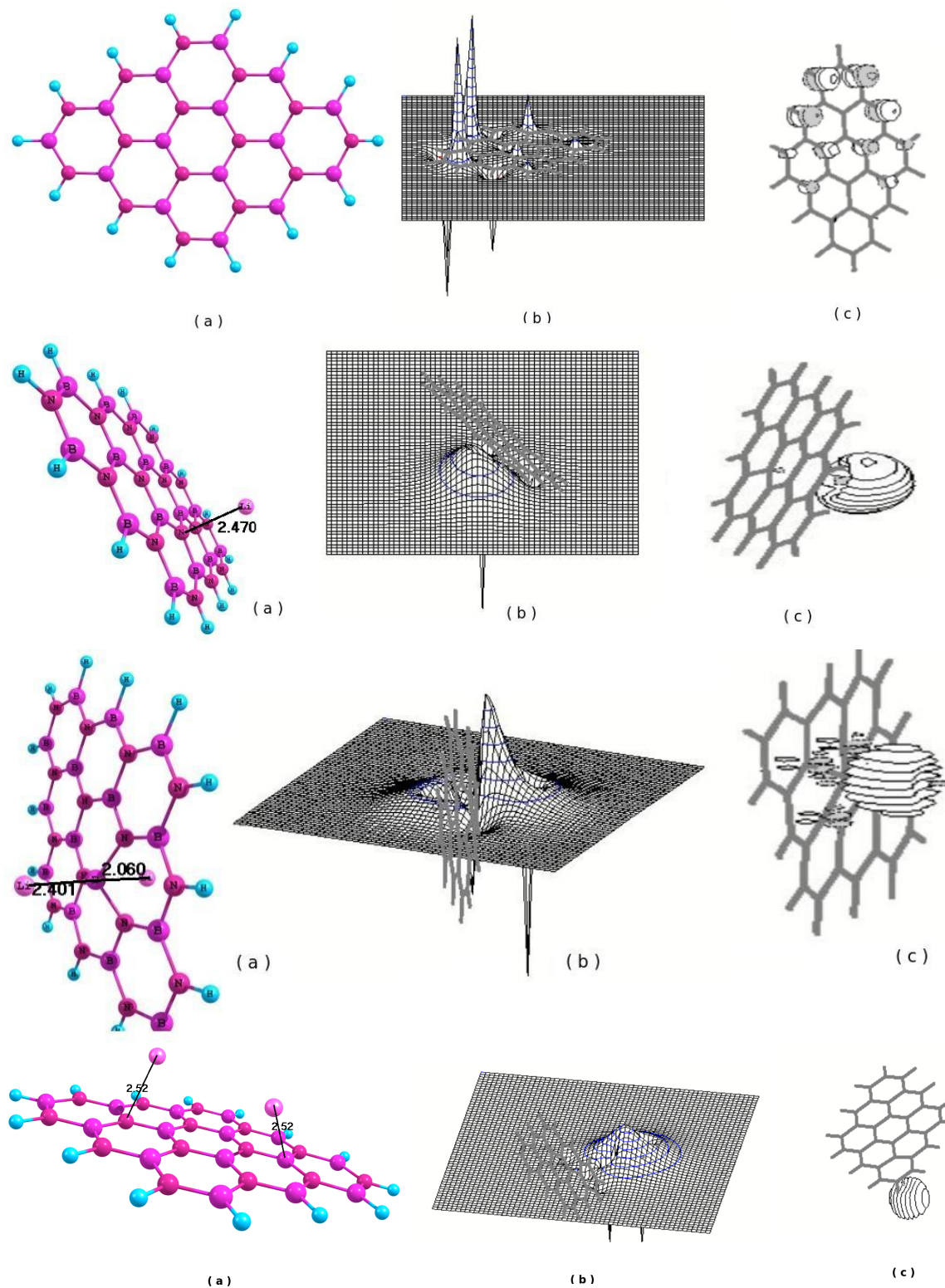


Figura 4.9: a) Se muestra superficie formada por 9 anillos de Boro Nitrógeno, con la adsorción de 1 Litio, con la adsorción de dos átomos de Litio en lados opuestos del plano formado por la superficie. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.

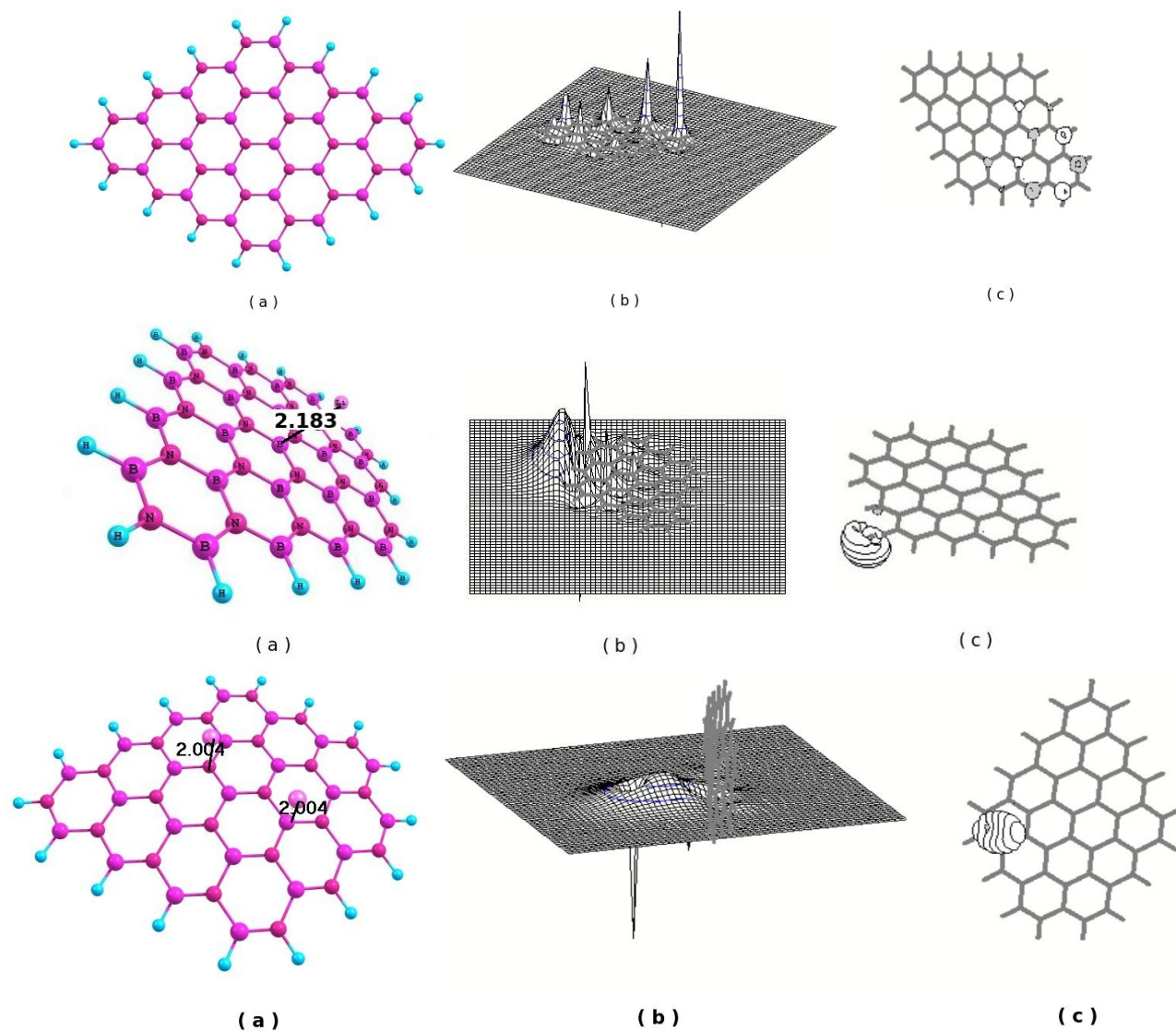


Figura 4.10: a) Se muestra superficie formada por 15 anillos de Boro Nitrógeno, con la adsorción de un átomo de Litio, dos átomos de Litio en lados opuestos del plano formado por la superficie y dos átomos de Litio en el mismo lado. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.

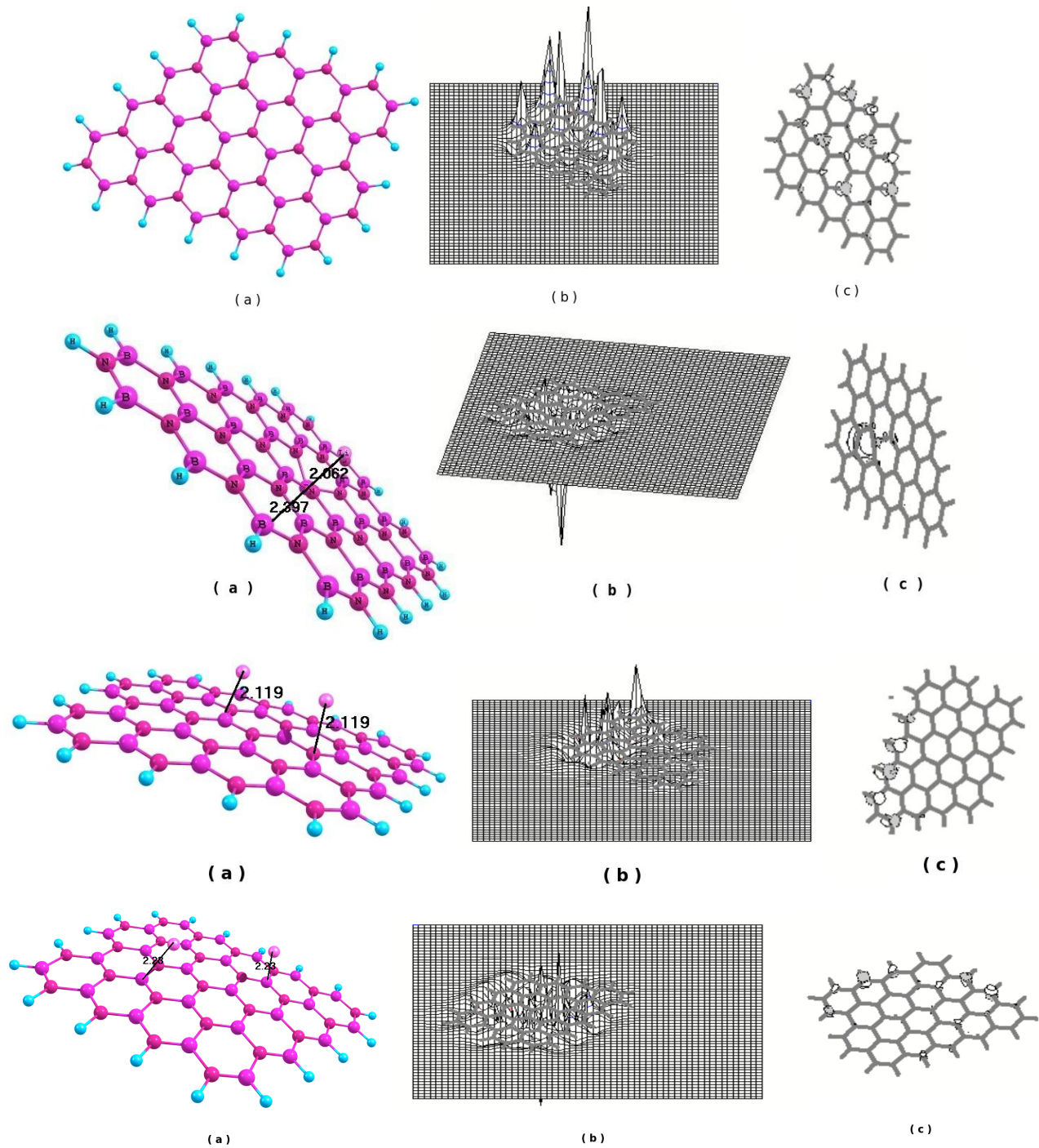


Figura 4.11: a) Se muestra superficie formada por 18 anillos de Boro Nitrógeno, con la adsorción de dos átomos de Litio en lados opuestos del plano formado por la superficie, en el mismo lado de la superficie a distintas distancias. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.

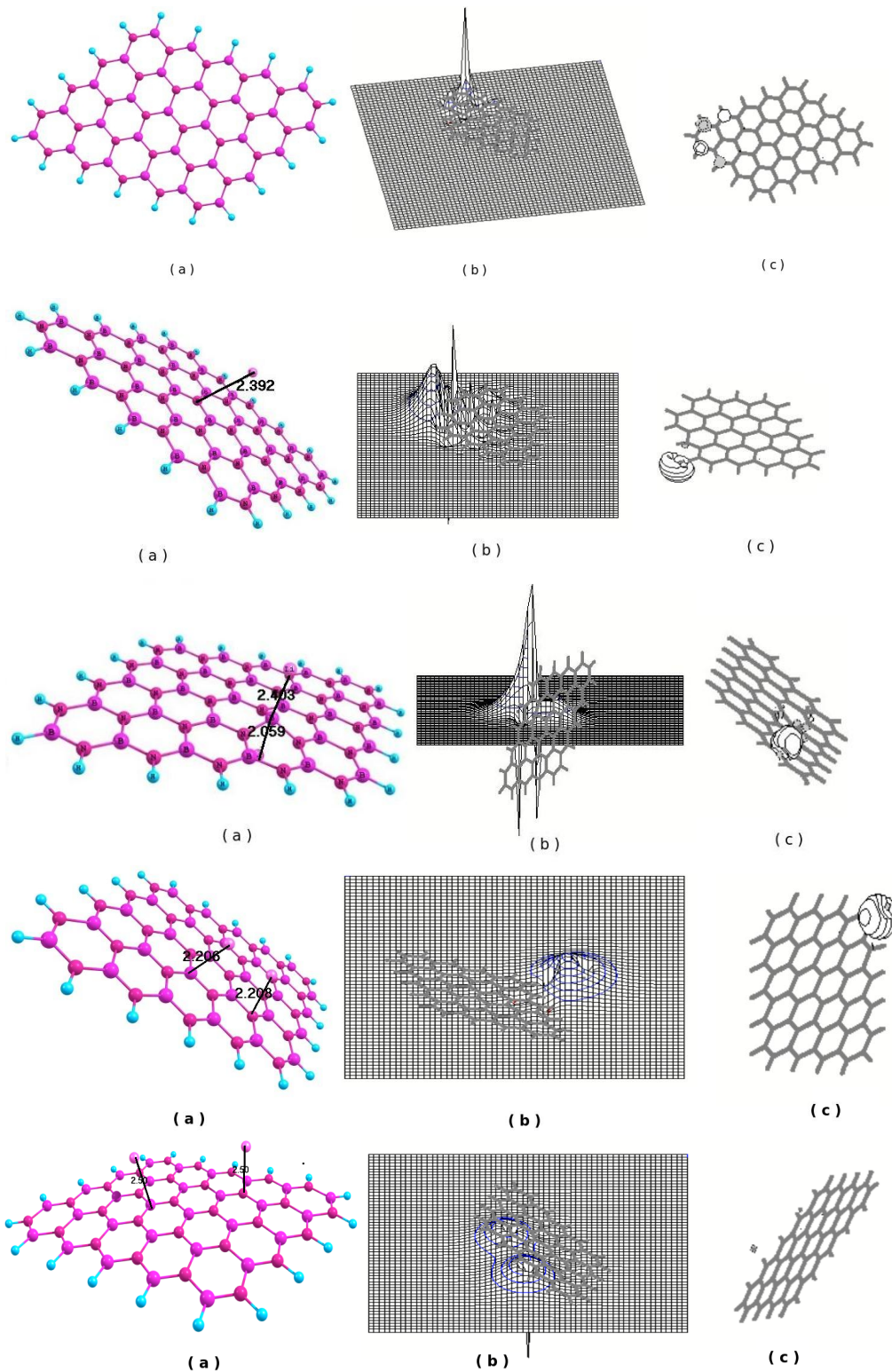


Figura 4.12: a) Se muestra superficie formada por 20 anillos de Boro Nitrógeno, con la adsorción de un átomo de Litio, dos átomos de Litio en lados opuestos del plano formado por la superficie, dos litios en el mismo lado de la superficie a distancias entre los 2 y 3 Å y la adsorción de dos átomos de Litio en el mismo lado de la superficie con distancia entre Litios de entre 5 y 6 Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se presentan las densidades electrónicas HOMO.

eV/partícula) para que ocurra fisisorción. Lo que implica que el átomo de Litio tenderá a no quedarse pegado en la superficie

Para superficies con 2 Litios en el mismo lado y en lados opuestos de la superficie, se cumple criterio de energía (0.4134 a 6.7086 eV). En estos casos se tiene quimisorción, lo cual implica que se tiene la creación de enlaces químicos. Como el enlace no es tan potente y los electrones son compartidos por la superficie molecular y el Litio, se tienen que enlace es covalente. Como una consecuencia de la creación del enlace (o en la ruptura del enlace) se libera una gran cantidad de calor. Se requiere una cierta cantidad de energía para activar el proceso. Es un proceso activado no espontáneo.

Se observa que la adsorción de 2 Litios en lados opuestos de la superficie, ocurre de manera fuerte para las superficies de Boro-Nitrógeno, la densidad electrónica entre las componentes del sistema cambia sustancialmente. El fortalecimiento en los enlaces se presenta en la región donde se maximiza la densidad electrónica. Como la densidad electrónica queda atrapada entre los Litios, se puede decir que se favorece el proceso de adsorción (ver tabla 4.3).

Es interesante observar que en el fenómeno de adsorción de 1 Litio no ocurre, ya que no se dan energías de adsorción tan fuertes para esto. Sin embargo, sí ocurre la adsorción para 2 Litios y no sólo eso, la adsorción que ocurre es fuerte e implica la creación de enlaces químicos. En este punto, queda cuestionarnos, cómo es posible que un átomo cambie tanto el sistema. Quiere decir, que al introducir 2 átomos en la superficie se desbalancea la densidad electrónica, quedando muchos máximos y mínimos en esta densidad que hacen muy susceptibles a la captura de los dos átomos de Litio, mientras que la adsorción de 1 Litio no distorciona lo suficiente la densidad electrónica para hacer a la superficie lo polar necesaria.

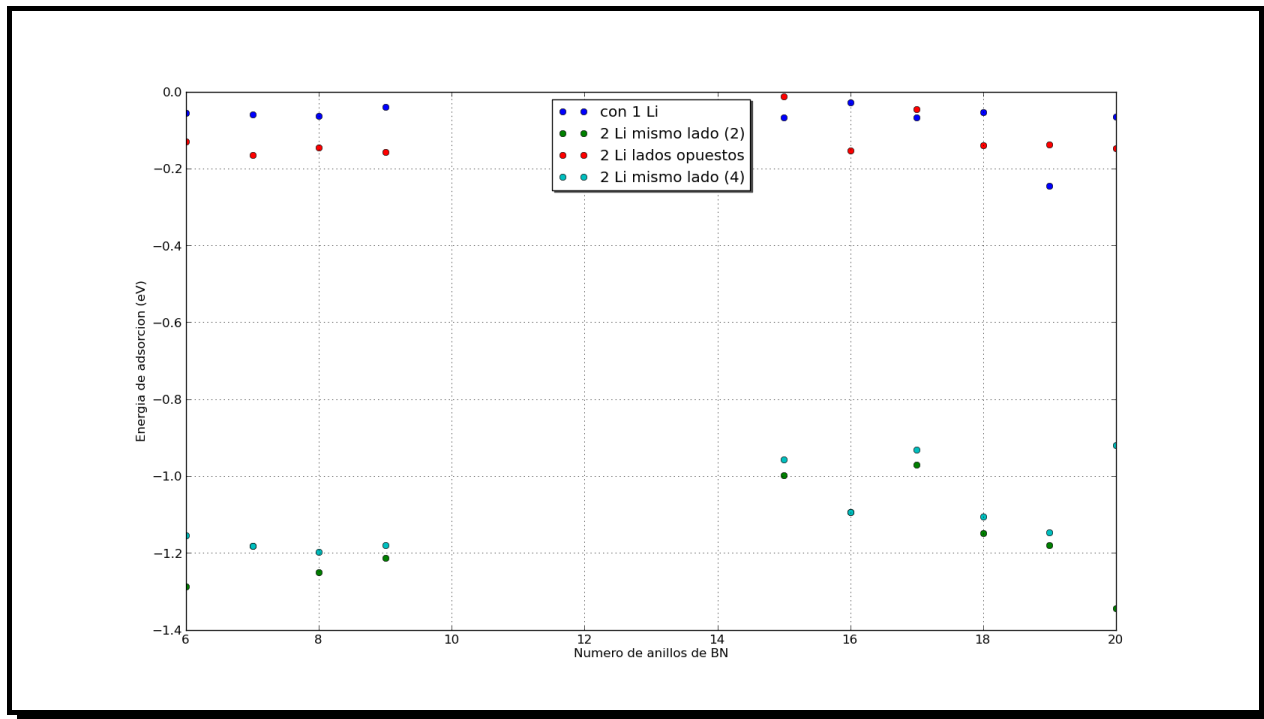


Figura 4.13: Energías totales de superficies de Boro-Nitrógeno.

Las energías de adsorción más altas que aparecen son dentro de la configuración III (Litios en lados opuestos), que no tiene similitud para las superficies de Carbono. En el capítulo anterior, se observa que los sistemas con energía más grandes son los que tienen los Litios más separados entre sí, en los sistemas de Boro-Nitrógeno, se observa que las energías más grandes son las superficies que sufren de adsorción de 2 Litios en lados opuestos de la superficie.

De la tabla 4.1 se ve que las energías totales aumentan linealmente conforme el tamaño de la superficie aumenta. Otra cosa notoria es observar que las energías de los sistemas aumentan para los casos en que la adsorción de los Litios ocurre en lados opuestos de la superficie. En otras palabras, en los sistemas que tienen más simetrías (creados como un rectángulo perfecto 6,9,16 y 20 anillos de Boro-Nitrógeno) se ha observado mayor energía.

Diferencia energética entre los orbitales LUMO y HOMO (eV)

No. anillos	sin Li	1 Li	2 Li mismo lado (II)	2 Li opuestos	2 Li mismo lado (IV)
6	6.50942	2.21089	2.50436	0.98912	2.41008
7	6.38152	2.24464	2.50382	1.87184	2.40328
8	6.61391	2.40137	2.50302	1.86640	2.40328
9	6.34751	2.19130	2.51242	1.91103	2.41144
15	6.15839	2.20083	2.46273	1.98967	2.35157
16	5.91837	2.16627	2.46436	3.64655	2.36436
17	6.13254	2.22423	2.49103	1.93416	2.34314
18	6.13254	1.41252	2.50364	1.97933	2.40164
19	6.28193	2.22749	2.50328	0.88953	2.40464
20	6.09390	2.11457	2.63375	1.93443	2.63891

Tabla 4.4: Diferencia de energía entre los orbitales LUMO y HOMO para sistemas compuestos por superficies de Boro-Nitrógeno sin Litio, con un Litio y dos Litios en distintas posiciones.

Se dice que el orbital ocupado con mayor energía es el orbital HOMO, mientras que el orbital con energía más bajo desocupado es llamado LUMO. Estos son los principales orbitales que interactúan con los orbitales de otras especies durante el curso de una reacción. El tipo de interacción y sus consecuencias dependen, en gran medida, de la naturaleza de dichos orbitales.

Se conoce que la inclusión de un átomo de Litio en el sistema conformado por las superficies moleculares hace que la densidad electrónica tienda a fluir desde el HOMO al LUMO, tal que los nuevos orbitales moleculares queden como una combinación lineal de los orbitales de cada componente del sistema. La diferencia de energías HOMO y LUMO proporciona la brecha energética que tienen por cruzar los electrones de valencia para interactuar con componentes externos. Nos interesan las brechas energéticas ya que proporcionan cierta información sobre la creación y aniquilación de enlaces ocurridos en una reacción. Siendo esto bastante interesante para entender el proceso de adsorción.

En la tabla 4.4 se observa la brecha energética para los sistemas formados por 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 18, 19 y 20 anillos de Boro-Nitrógeno perturbados con 1 Litio y 2 Litios en distintas posiciones.

En el artículo de Son-Cohen, hacen un agrupamiento de comportamiento como función del número de cintas que tenga la superficie. Sin embargo, nosotros observamos el mismo comportamiento en

función al número de anillos que conforman a la superficie.

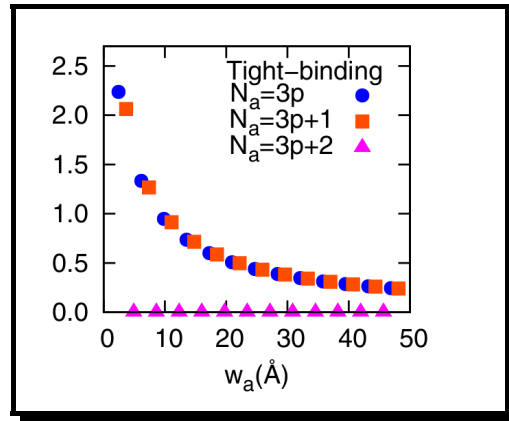


Figura 4.14: Se muestra el comportamiento de predicho [46] para el comportamiento de las brechas energéticas de superficies de Carbono.

De los cálculos ab-initio se observa un comportamiento en tres categorías o familias de estructuras en la figura 4.14. Las tres categorías son: $\Delta_{3p+1} > \Delta_{3p} > \Delta_{3p+2} \neq 2$. En nuestros cálculos se observa que al aumentar el tamaño de la superficie p , las brechas energéticas disminuirán.

- $p=2$

$$\begin{aligned} 3p &= 6 \text{ anillos} \\ 3p + 1 &= 7 \text{ anillos} \\ 3p + 2 &= 8 \text{ anillos} \end{aligned}$$

- $p=3$

$$\begin{aligned} 3p &= 9 \text{ anillos} \\ 3p + 1 &= 10 \text{ anillos} \\ 3p + 2 &= 11 \text{ anillos} \end{aligned}$$

- $p=5$

$$\begin{aligned} 3p &= 15 \text{ anillos} \\ 3p + 1 &= 16 \text{ anillos} \\ 3p + 2 &= 17 \text{ anillos} \end{aligned}$$

- $p=6$

$$\begin{aligned} 3p &= 18 \text{ anillos} \\ 3p + 1 &= 19 \text{ anillos} \\ 3p + 2 &= 20 \text{ anillos} \end{aligned}$$

Entonces, el comportamiento de las brechas energética no solo corresponde a números pares o impares de anillos, sino que se puede encasillar a tres grupos. Nuestros resultados son bastantes consistentes con los planteados por la teoría de Son-Cohen. Las brechas energéticas son inversamente proporcionales al tamaño de la superficie. Al aumentar elementos a la superficie, se disminuye la brecha energética.

En la tabla 4.4 se muestra la diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO. Los orbitales de los sistemas compuestos son combinaciones lineales de los orbitales de los sistemas independientes. Lo interesante de esta combinación lineal es como se describe el salto entre los orbitales ocupados y los desocupados. Por esta razón es muy interesante fijarnos en como se comportan las energías HOMO y LUMO, así como saber cual es el gap energético entre estos 2 orbitales. Se puede decir que los electrones fluyen del orbital HOMO de algún componente del sistema a un orbital LUMO, sin mencionar a otros posibles orbitales que pueden estar involucrados en el intercambio electrónico. Esto genera que el sistema completo tenga orbitales nuevos, los cuales tienen energías mayores a los orbitales de las componentes individuales [48] y [47].

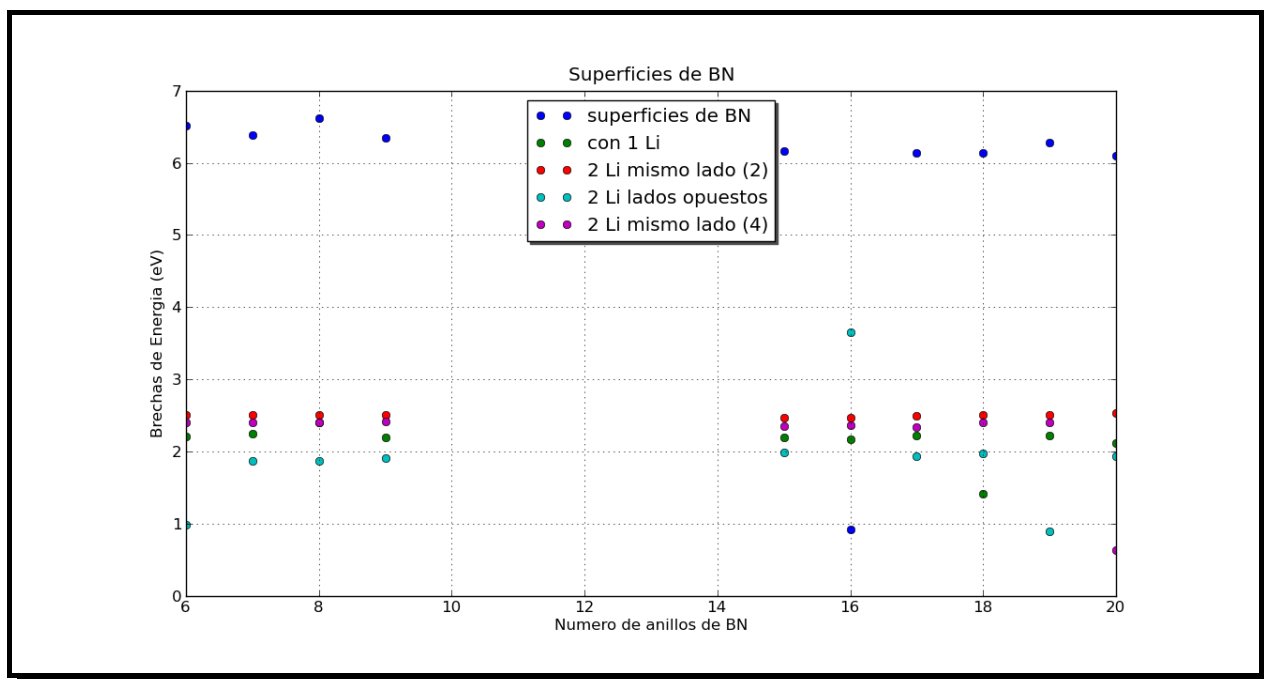


Figura 4.15: Brechas energética de superficies de Boro-Nitrógeno.

En los artículos de Arnaud [47] se hacen cálculos computacionales para obtener las brechas de

energía en un anillo de B-N. Arnaud sólo toma un anillo de Boro-Nitrogeno y encuentra que la brecha energética tiene un valor aproximado de 6 eV. En el 2009, Kenji Watanabe [48] aísla una celda hexagonal de B-N, y calcula experimentalmente la brecha energética, coincidiendo con el resultado de Arnaud. Estos son los 2 estudios de B-N, que presentan más precisión.

Nosotros hemos calculado las brechas energéticas de diversas superficies moleculares. Observamos que la brecha de energía para superficies solas, tienen un comportamiento aislante. Teniendo un valor aproximado de 6 eV. Sin embargo, para superficies que son sometidas al fenómeno de adsorción, se presenta que los una disminución abrupta de la brecha energética. Concluyendo, superficies moleculares de B-N pueden tener comportamiento semiconductor si adsorben átomos de Litio, el mejor resultado observado fué superficies moleculares de BN con la adsorción de 2 Litios en lados opuestos de la superficie a distancias pequeñas. Así que para estudios posteriores, podrían estudiarse los complejos creados por Boro-Nitrógeno como una alternativa a industrial al uso de superficies de Carbono, siendo más estable a grandes temperaturas.

La menor brecha energética se encuentra cuando se introducen los átomos de Litio en lados opuestos de la superficie. La brecha energética disminuye tanto que se puede pensar en simular el comportamiento de superficies de Carbonos con Boro-Nitrógeno.

En las figuras se observa que la densidad electrónica se concentra muy cerca del Litio, dejando la parte de la superficie lejana al Litio con muy poca densidad electrónica, desbalanceando las simetrías que existían en los sistemas antes de la adsorción.

A diferencia del caso de Carbono, se tiene que al introducir dos Litios en lados opuestos de la superficie, la densidad electrónica no se parece en nada a la densidad electrónica de sistemas sin adsorción. Esta es la principal razón de la disminución de la brecha energética en el Boro-Nitrógeno-2Litios-opuestos, que la densidad electrónica deja de ser uniforme y el compuesto se hace muy susceptible a cualquier carga externa, elevando su característica de semiconductor.

En general, la presencia de los átomos ha ser adsorbidos por la superficie, viola la simetría de reflexión. Induciendo un momento eléctrico a las superficies, volviéndose polares.

4.1.2. Análisis de Población de Mülliken

El análisis de población de Mülliken da a conocer, de manera cualitativa, la población de carga con la que contribuye cada átomo a la densidad electrónica total. Los valores obtenidos por este análisis indican si los átomos que componen nuestra molécula presentan un exceso o falta de carga. Con lo cual, se puede caracterizar de las regiones de la molécula donde se acumula la carga electrónica y las regiones en que se encuentra despoblada de carga.

Se debe tener presente que el análisis de población de Mülliken no da resultados muy cuantitativos ni exactos, ya que los electrones se encuentran deslocalizados en toda la molécula, así que cualquier intento de asociar un electrón a un átomo es muy ambiguo.

El análisis de población de carga (Mülliken) por el nivel de teoría B3LYP/6-31G**, en la tabla se ven las cargas parciales de los Litios producidos ante la adsorción de Litio-superficie será la carga excedente en la superficie, ocupando una región deslocalizada en las superficies moleculares.

Para el estudio de moléculas, el análisis de población de Mülliken utiliza la aproximación del campo medio para estimar la carga parcial de cada átomo. Las cargas son consideradas como estáticas, la aproximación del potencial será con potenciales coulombianos. Cuando dos átomos se aproximan entre sí, el potencial de casa uno es muy importante para la interacción electrónica.

No existe una representación única y bien definida a la distribución de carga sobre un átomo particular en una molécula, contrastando con la existencia de la representación bien definida de potencial electrostático en moléculas. Por lo que sólo quedan las representaciones populares para ajustar la carga atómica. Una representación muy popular de obtener la carga parcial de cada átomo Q_α es ajustando el potencial electrostático. El primer paso es emplear una función de onda molecular para calcular los valores de ϕ en una malla de muchos puntos en la región fuera de la superficie de Van der Walls ² de la molécula. A continuación, se sitúa la carga Q_α en cada núcleo α , y se calcula en cada punto de la malla un posible potencial aproximado ϕ_{approx} . Se varían los valores de Q_α , sujetandose a la restricción de que sumen cero para moléculas neutra, tal que se minimice la suma de los cuadrados en las desviaciones $\phi_{approx} - \phi$ en los puntos de la malla.

Se puede observar que para superficies que adsorben átomos de Litio, las cargas parciales tienen valores negativos. Esto indica que el Litio tiene una tendencia a ganar electrones provenientes de la superficie. Esto contradice la naturaleza del Litio, que es un átomo que tiende a perder su electrón de la capa externa con mucha facilidad. Una posible explicación sería por la distribución de carga inhomogénea que tiene las superficies de Boro-Nitrógeno, por sí solas, haciendo que los electrones de la superficie sean compartidos con el Litio, cargando a éste negativamente.

Para las superficies que adsorben 1 Litio, se tiene que el promedio de la carga parcial de Mülliken para el Litio es de $-0.244708e$. Es decir, el Litio tiene que recibir una alta cantidad de carga de la superficie molecular, lo cual no pasa (por la naturaleza donante del Litio), lo que hace que la adsorción no ocurra y sólo sea ficticia.

Cargas Parciales de Mülliken (Mülliken $\times e$ [C])

No. anillos	1Li	2 Li (1)	2 Li (1)	2 Li opuesto	2 Li opuesto	2 Li (2)	2 Li (2)
6	-0.239349	-0.140829	0.123387	-0.046164	-0.075170	0.019175	-0.383542
7	-0.248539	-0.383423	0.007640	-0.082440	-0.019381	-0.387605	0.011788
8	-0.250606	-0.382985	0.024390	-0.081333	-0.089249	0.018663	-0.392279
9	-0.239395	-0.394893	0.027428	-0.076703	-0.074161	-0.393808	0.023843
15	-0.235599	0.023854	-0.391639	-0.030594	-0.076546	-0.389324	0.021049
16	-0.244189	-0.388546	0.017406	-0.802200	0.184661	0.017516	-0.388602
17	-0.243302	-0.393919	0.010256	-0.050749	-0.081572	0.013106	-0.387934
18	-0.243302	-0.014740	-0.400550	-0.077281	-0.037423	-0.396079	0.020534
19	-0.244090	0.017530	-0.400379	-0.198329	-0.395402	-0.393889	0.009468
20	-0.258712	0.017530	-0.400379	-0.060840	-0.079770	0.274098	-0.306772

Tabla 4.5: Cargas parciales de Mülliken para superficies de B-N.

Para superficies que adsorben 2 Litios en el mismo lado de la superficie (configuraciones II y IV),

²Superficie de Van der Walls es la superficie obtenida por la unión de superficies atómicas dadas en función del radio de Van der Walls.

la tendencia será en que uno de los Litios tenga carga de Mülliken positiva y el otro sea negativa. Indicando que uno de los Litios cede carga, mientras que el otro Litio recibe carga.

Para las superficies que adsorben a 2 Litios en lados opuestos de la superficie, se tiene que los dos Litios tienen carga parcial de Mülliken, diciendo que los 2 Litios ceden su electrón de la capa de valencia a la densidad electrónica.

Comparando las superficies de Carbono con las superficies de Boro-Nitrógeno, se tiene que B-N no favorece la adsorción de átomos de Litio como el Carbono, aunque la adsorción de estos átomos inducen un comportamiento semiconductor. Para trabajos futuros, se propone seguir estudiando estos sistemas, sólo que en su estado cristalino, ya que presentan un comportamiento muy interesante.

4.2. Adsorción de 1 Li y 1 H_2O en superficies moleculares.

En esta parte se ha seguido el antecedente de estudios previos [7], en donde la molécula de agua puede actuar como estabilizador de electrones donadores en superficies moleculares. Se ha escogido agua debido al hecho de que se encuentra fácilmente en la naturaleza, así como ser un elemento bastante económico con fines industriales. El propósito consiste en determinar la habilidad que tienen las superficies moleculares de Boro-Nitrógeno en adsorber moléculas de agua y para hacer un análogo completo con las superficies de Carbono.

Otra de las razones para usar una molécula de agua se debe a que en la adsorción de 2 átomos iguales en lados opuestos, no se presenta una ruptura significativa de simetrías, por lo que es de suponerse que si se cambia uno de estos átomos, sin cambiar las posiciones se presentará la ruptura de simetría.

La adsorción se estudia en superficies moleculares compuestas por 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 18, 19 y 20 anillos de Boro-Nitrógeno, en la configuración V y VI. Todos los cálculos computacionales fueron realizados por la metodología del capítulo 2. Como es bien sabido, las energías totales tienen un comportamiento lineal, proporcional a su tamaño (ver figura 4.7).

4.2.1. Análisis Energético

En la tabla 4.6 se presentan las energías totales del sistema, mostradas en eV. Se analizan las superficies sin la adsorción, con la adsorción de 1 Litio y la adsorción de 1 Litio y 1 molécula de agua, en sus 2 configuraciones (V y VI).

Los dos sistemas que tienen involucrada agua (configuraciones V y VI) tienen los mismos parámetros respecto a tamaño y distancias entre componentes del sistema. El cambio principal es la orientación que tendrá la molécula de agua, ver figura 4.5y 4.6. El cambio de orientación de la molécula hace que se cambie la orientación del dipolo eléctrico que tiene inducido la molécula de agua al ser adsorbida por la superficie. Se observa que con el simple hecho de cambiar la orientación del dipolo eléctrico se cambia la energía total del sistema y la energía de adsorción.

La energía de adsorción fue calculada de la misma manera que en la sección anterior. Se calcularon

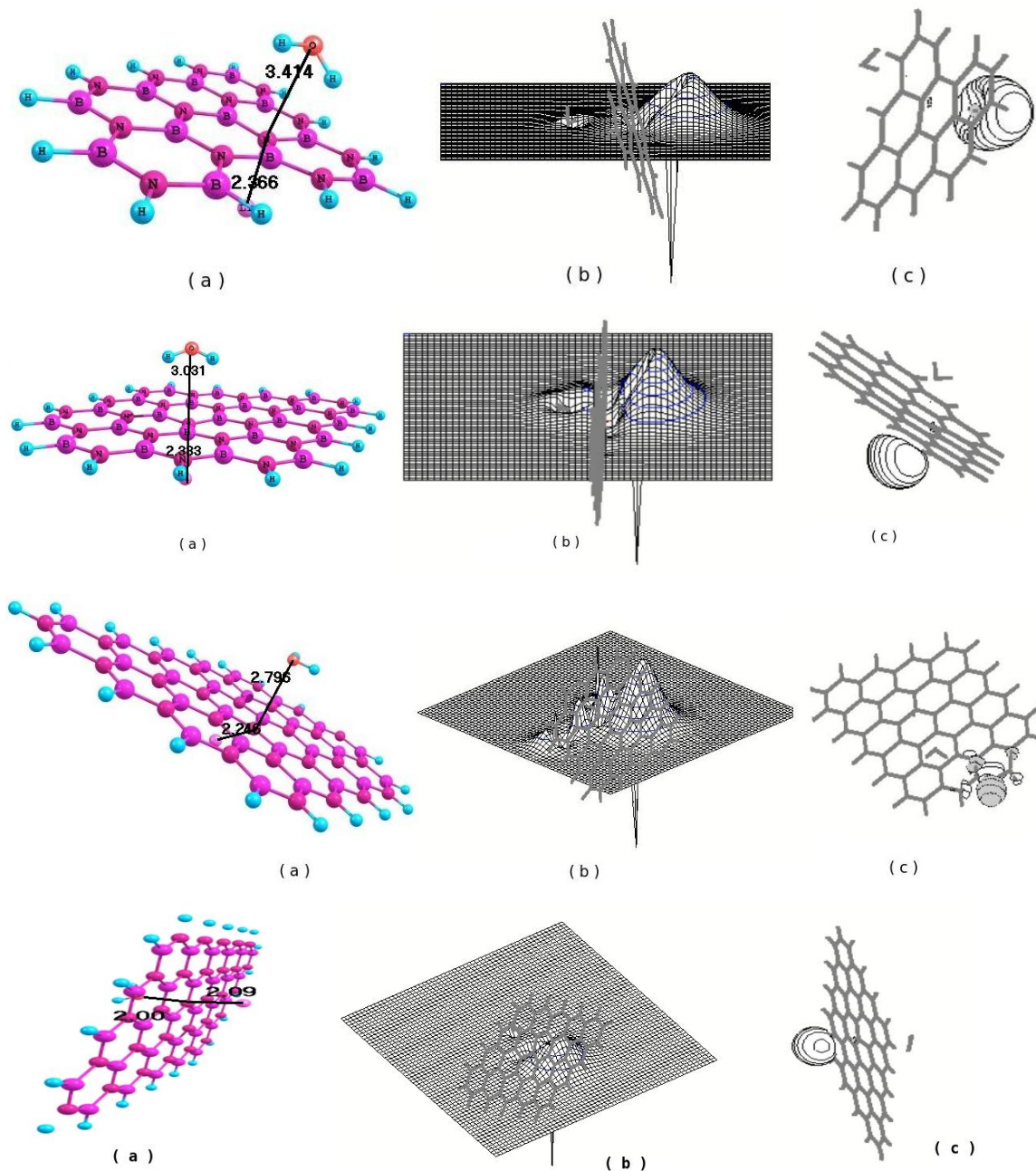


Figura 4.16: a) Superficies formadas de 7, 15, 18 y 20 anillos de Carbono, con 1 Litio, 2 Litios en lados opuestos de la superficie y un Litio con una molécula de agua en la configuración III. Las distancias están dadas en Å. b) Grafica de densidad electrónica proyectada en el plano. c) Se muestra las densidades electrónicas HOMO.

Energías totales (eV)

No. anillos	sin li	1 li y H ₂ O (V)	1 li y H ₂ O (VI)
6	-24056.13157	-26339.71759	-26339.87626
7	-27733.73398	-30017.37798	-30017.37802
8	-29903.46619	-32187.09210	-32187.08889
9	-32766.48080	-35050.03287	-35050.21355
15	-48679.47057	-50962.91998	-50962.93886
16	-52356.89719	-54640.49360	-54640.48332
17	-56034.67904	-58318.11554	-58318.10484
18	-57389.70076	-61825.24510	-61825.25214
19	-60373.97323	-62657.57121	-62657.58720
20	-63236.96096	-65520.54750	-65520.54431

Tabla 4.6: Energías totales (eV) de superficies moleculares sin adsorción, con adsorción de 1 Litio y 1 Litio-agua.

las energías totales del sistema y luego se calculó la energía total de las componentes del sistema por separado. En seguida, se hizo la diferencia de estas 2 energías. Para calcular la energía total de una molécula de agua se usó la metodología ya mencionada. La energía total para la molécula de agua en la configuración V es -2284.125821627 eV, mientras que para una molécula en la configuración VI tiene una energía total de -2284.125926784 eV. La diferencia energética es debida a la interacción y correlación electrónica de la molécula y que depende integralmente en como se encuentre la distribución de electrones.

Energía de Absorción (eV)

No. anillos	1 li y H ₂ O (V)	1 li y H ₂ O (VII)
6	-0.20746	-0.36613
7	-0.26543	-0.26548
8	-0.26543	-0.26548
9	-0.27351	-0.35419
15	-0.07084	-0.08972
16	-0.21786	-0.20757
17	-0.05794	-0.04724
18	-0.18531	-0.22385
19	-0.21941	-0.23541
20	-0.20798	-0.20479

Tabla 4.7: Energías de adsorción (eV) de los planos moleculares formados por Boro y Nitrógeno con 1 litio, 1 litio y 1 molécula de agua en la configuración V y VI, respectivamente.

Las iteraciones autoconsistentes se detienen cuando se cumple el criterio de convergencia especificado en el código del programa. Se obtiene que el error promedio es de $\pm 0.016\%$. El error porcentual es $\pm 0.016\%$. El error promedio de las energías de adsorción es $\pm 1.0932 \times 10^{-8}$ Hartrees

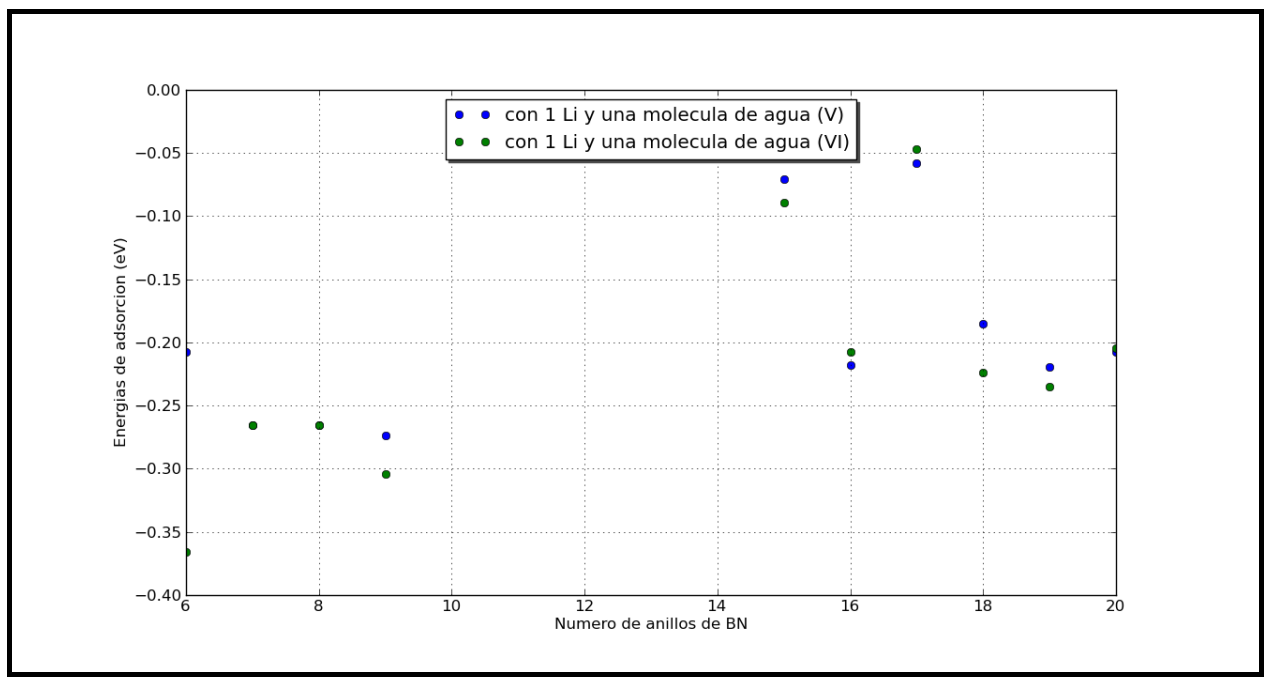


Figura 4.17: Energías de adsorción para superficies moleculares de Boro-Nitrógeno con la adsorción de 1 Li y 1 molécula de agua.

($\pm 29.7470652 \times 10^{-8}$), con un error porcentual de $\pm 0.13\%$.

En la tabla 4.8, las partículas que se han considerado son átomos de Litio y moléculas de agua. Se observa que se ve favorecida la adsorción en la configuración V. Se observa que la adsorción en estas configuraciones tiene energías entre -0.082916 a -0.2059 eV/partícula, teniendo fisisorción en estos casos. En otras palabras, las fuerzas que unen a las partículas superficies son fuerzas de Van der Waals. Una de las características de las atracciones de Van der Waals es que las componentes del sistema necesitan muy poca energía para descomponerse en otras sustancias, y también se necesita poca energía para reunirlos de nuevo.

Que exista un favorecimiento de la adsorción en la configuración V, implica que la orientación del dipolo contribuye en gran parte a la energía de adsorción. Sin embargo, las energías de adsorción son muy parecidas entre las configuraciones V y VI, en la mayoría de los casos la diferencia se observa en la tercer cifra decimal.

En la tabla 4.9 se calculó la diferencia entre las energías LUMO y HOMO. Las energías HOMO y LUMO proporcionan cierta información sobre la formación o ruptura de enlaces ocurridos en una reacción, así que resulta bastante interesante el estudio de las brechas energéticas.

A lo largo de esta tesis, se ha visto el comportamiento de las brechas energéticas en superficies moleculares de Carbono. En el artículo de Son-Cohen [46] se hace una inspección incisiva sobre el comportamiento de las brechas energéticas como función de cintas que tengan la superficie estudiada. La teoría de este comportamiento es comprobado por la aproximación de amarre fuerte.

Energía de Absorción/partícula

No. anillos	1 li y H2O (V)	1 li y H2O (VI)
6	-0.103730000	-0.183065000
7	-0.132715000	-0.132740000
8	-0.132715000	-0.132740000
9	-0.086755000	-0.177095000
15	-0.035420000	-0.044860000
16	-0.108930000	-0.103785000
17	-0.028970000	-0.023620000
18	-0.092655000	-0.111925000
19	-0.109705000	-0.117705000
20	-0.103990000	-0.102395000

Tabla 4.8: Energías de adsorción por partícula (eV) de los planos moleculares formados por Boro y Nitrógeno con 1 litio, 1 litio y 1 molécula de agua en la configuración V y VI, respectivamente.

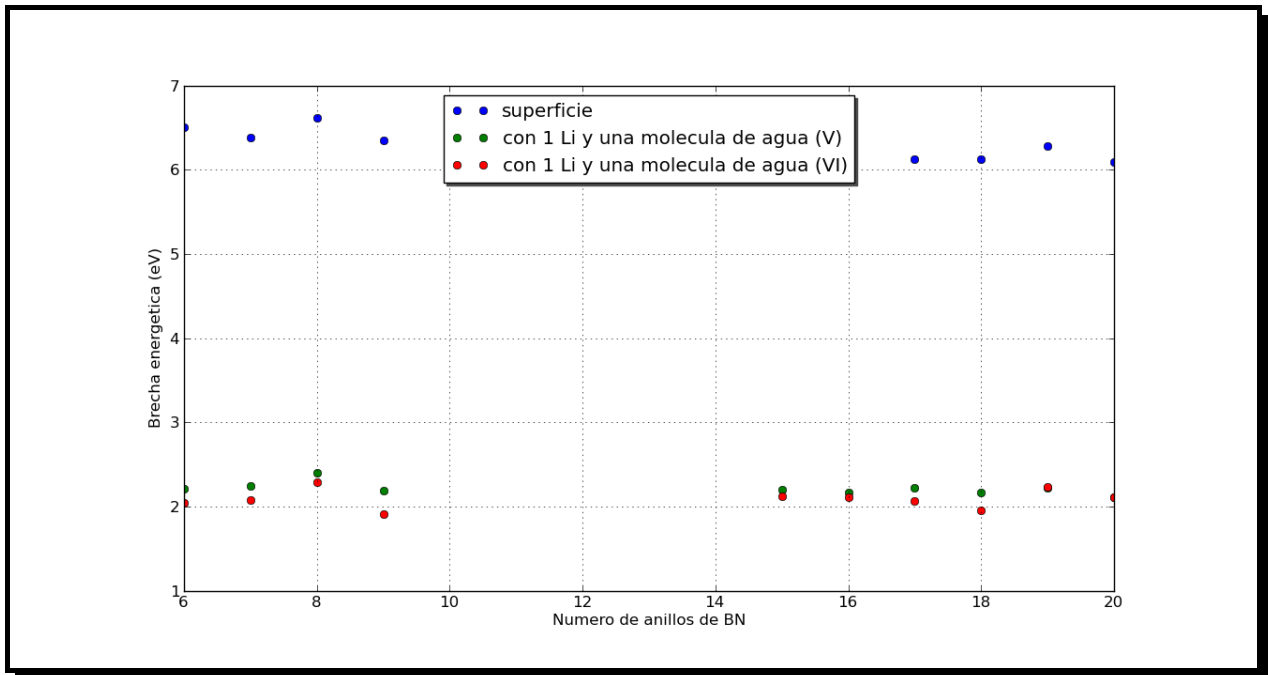


Figura 4.18: Energías de adsorción para superficies moleculares de Boro-Nitrógeno con la adsorción de 1 Li y 1 molécula de agua en la configuración V y VI.

Es interesante comprobar que las brechas de las superficies de Boro-Nitrógeno también se comportan como las brechas energéticas del Carbono. La gran diferencia es que ante la adsorción de Litio y agua se tienen brechas energéticas menores que en el caso de 2 Litios en lados opuestos. Lo que implica una mejora en el comportamiento semiconductor de las superficies de Boro-Nitrógeno. Así que se puede simular el comportamiento semiconductor que poseen las superficies de Carbono

Diferencia de energía entre HOMO y LUMO

No. anillos	sin li	1 li y H ₂ O (V)	1 li y H ₂ O (VI)
6	6.50965	2.21098	2.04172
7	6.38176	2.24472	2.07383
8	6.61415	2.40146	2.29533
9	6.34774	2.19138	1.91110
15	6.15862	2.20091	2.12635
16	6.01841	2.16635	2.11492
17	6.13277	2.22431	2.06240
18	6.13277	2.16744	1.96074
19	6.28216	2.22757	2.24036
20	6.09413	2.11464	2.11383

Tabla 4.9: Brechas energéticas para superficies de B-N con adsorción de 1 Litio y 1 molécula de agua.

con superficies de Boro-Nitrógeno.

Las brechas energéticas son inversamente proporcionales al tamaño de la superficie, además de que el comportamiento se agrupa en tres grupos $\Delta_{3p+1} > \Delta_{3p} > \Delta_{3p+2} \neq 2$, p es un entero cualquiera, que representa el número de cintas que tiene cada superficie.

4.2.2. Análisis de Población de Mülliken

En la tabla 4.10 se muestran las cargas parciales de Mülliken para los sistemas perturbados con 1 Litio y con 1 Litio y una molécula de agua, en la configuración V. En la tabla 4.11 el correspondiente para la configuración VI. Las tablas 4.10 y 4.11 muestran las cargas parciales de los elementos que son adsorbidos por las superficies moleculares, que son Li, O, H y H. Al igual que en la sección anterior, se ve que las cargas parciales para cada tipo de configuración tienden a conservarse, sin importar el tamaño de la superficie.

Para la molécula de agua, se ve que el Oxígeno tiene una carga parcial de Mülliken negativa, indicando que recibe carga, mientras que los Hidrógenos tienen cargas parciales de Mülliken positivas. Siendo notorio, que la adsorción de agua en las superficies producen que la molécula de agua ya no sea neutra, sino que adquiere una carga neta inducida para la adsorción. La carga parcial de la molécula de agua, será la misma en magnitud y con sentido opuesto de la carga parcial de la superficie más el Litio. Todo para que la carga total del sistema sea cero.

En comparación con el capítulo anterior (superficies de Carbono), se ve que las cargas parciales Mülliken de los átomos de Litio tienen valores negativos, representando estos valores como que los Litios son los que absorben los electrones, donde la parte donadora de electrones es la superficie.

Para entender la tendencia de comportamiento que tiene la tendencia electrónica en cada configuración, se hace un promedio de la carga parcial de Mülliken para cada configuración. Para la

Cargas Parciales de Mulliken, configuración V (Mülliken $\times e$ [C])

No. de anillos	1Li	Li—(V)	O—(V)	H—(V)	H—(V)	H_2O	Carga Neta
6	-0.239349	-0.273433	-0.563375	0.229992	0.243110	0.090273	-0.183160
7	-0.248539	-0.263051	-0.606472	0.311614	0.308241	0.013383	-0.249668
8	-0.250606	-0.262907	-0.602232	0.313538	0.313959	0.025265	-0.237642
9	-0.239395	-0.432842	-0.509229	0.271596	0.277185	0.039552	-0.393290
15	-0.235599	-0.253753	-0.599690	0.314053	0.314609	0.028972	-0.224781
16	-0.244189	-0.258895	-0.602546	0.313746	0.315275	0.026475	-0.232420
17	-0.243302	-0.263930	-0.604386	0.313234	0.315718	0.024566	-0.239364
18	-0.243302	-0.229834	-0.593620	0.326675	0.323667	0.056722	-0.173112
19	-0.244090	-0.259878	-0.603261	0.315423	0.313557	0.025719	-0.234159
20	-0.258712	-0.257503	-0.601791	0.315383	0.313531	0.027123	-0.230380

Tabla 4.10: Cargas parciales obtenidas por el análisis de población Mülliken para los sistemas perturbados por 1 litio y 1 litio con una molécula de agua en lados opuestos en la configuración V.

configuración V, los Litios tienen una carga parcial de $-0.273433e$, mientras que el Oxígeno tienen una carga parcial de $-0.608603e$. Los Hidrógenos tienen carga parcial de Mülliken positivas, lo que indica que los Hidrógenos donan parte de su carga a la densidad electrónica de la superficie. En promedio la carga parcial Mülliken de los hidrógenos es $0.318897e$ y $0.324956e$ respectivamente. La misma tendencia se observa para la configuración VI, con valores iguales de las cargas parciales promedio.

Cargas Parciales de Mülliken, configuración VI (Mülliken $\times e$ [C])

No. de anillos	1Li	Li—(VI)	O—(VI)	H—(VI)	H—(VI)	H_2O	Carga Neta
6	-0.239349	-0.239927	-0.607769	0.312228	0.312707	0.017166	-0.222761
7	-0.248539	-0.263019	-0.606502	0.311641	0.308284	0.013423	-0.249596
8	-0.250606	-0.259967	-0.608870	0.314897	0.313828	0.019855	-0.240112
9	-0.239395	-0.237344	-0.614754	0.311015	0.317073	0.013334	-0.224010
15	-0.235599	-0.574304	-0.635764	0.328402	0.343458	0.036096	-0.538208
16	-0.244189	-0.354008	-0.584431	0.361696	0.363610	0.140875	-0.213133
17	-0.243302	-0.452425	-0.624187	0.303566	0.349811	0.029190	-0.423235
18	-0.243302	-0.246897	-0.598666	0.314694	0.313724	0.029752	-0.217145
19	-0.244090	-0.260003	-0.603271	0.315432	0.313541	0.025702	-0.234301
20	-0.258712	-0.257490	-0.601817	0.315397	0.313524	0.027104	-0.230386

Tabla 4.11: Cargas parciales obtenidas por el análisis de población Mülliken para los sistemas perturbados por 1 litio y 1 litio con una molécula de agua en lados opuestos en la configuración VI.

Capítulo 5

Conclusiones

Se ha estudiado el comportamiento de varias superficies moleculares ante la adsorción de átomos de Litio y moléculas de agua. En general, la adsorción tienen un comportamiento muy similar en superficies de Carbono y en superficies de Boro-Nitrógeno.

Se constató, a la energía total de los sistemas como una función monótona decreciente. En realidad, se puede relacionar la energía total contra el número de anillos de una superficie con una aproximación lineal. De los 140 sistemas analizados, se vio el mismo comportamiento en la energía total, pudiendo establecerse una pendiente y ordenada al origen (con la aproximación de mínimos cuadrados). También se ve que sistemas con la misma cantidad de elementos tienen distintos valores de energía. Esto se debe al hecho de que la posición modifica la correlación electrónica.

Para sistemas con 1 y 2 Litios, en distintas configuraciones, las iteraciones autoconsistentes se detienen cuando se cumple el criterio de convergencia especificado en el código del programa. Se obtiene que el error promedio es de $\pm 1.400955396 \times 10^{-7}$ Hartrees ó $\pm 38.121397281 \times 10^{-7}$ eV (1 Hartree es 27.211 eV). El error porcentual será $\pm 0.28\%$. Para sistemas con la adsorción de 1 Litio y 1 molécula de agua, se obtiene que el error promedio es de $\pm 0.5466 \times 10^{-8}$ Hartrees (± 14.8735326 eV). El error porcentual será $\pm 0.016\%$.

En Fullerenos, se observa una distancia de adsorción del Litio similares a las encontradas en este trabajo (2.268 Å y 2.329 Å) [44, 45]. Las distancias, que encontramos, van desde 2.2008 Å (configuración de lados opuestos) hasta 2.580 Å (2 Litios en el mismo lado a distancias pequeñas entre Litios). En el artículo de Chandrakumar [44], se constata que ellos rompen las simetrías del sistema con varios átomos alcalinos en varias posiciones, con lo cual crean un favorecimiento en la adsorción de hidrógenos.

La adsorción podría ser predicha del análisis de las densidades electrónicas HOMO, las cuales se perturban más para los compuestos con dos Litios en el mismo lado. Las superficies favorecidas por la adsorción son aquellas cuya densidad electrónica HOMO queda más distorsionada.

En esta tesis, se ha observado que la adsorción en la mayoría de las superficies es quimisorción (los valores de la energía se encuentran entre -0.414 a -6.7086 eV/partícula). Se observa que la adsorción ocurre de manera fuerte, permitiendo la creación de verdaderos enlaces químicos entre la superficie y la partícula.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Se observa que la adsorción de 2 Litios en el mismo lado de la superficie, ocurre de manera fuerte para las superficies de Carbono. La densidad electrónica entre las componentes del sistema cambia sustancialmente. El fortalecimiento de los enlaces se presenta en la región donde se maximiza la densidad electrónica. Como la densidad electrónica queda atrapada entre los Litios, se puede decir que se favorece el proceso de adsorción, como se ve en la tabla 3.3.

Mientras que la adsorción de 1 Litio o 2 Litios de lados opuestos de las superficies de Carbono hace que existan enlaces débiles entre superficie y Litio. En principio, no hay redistribución de carga.

Las configuraciones más privilegiadas por el fenómeno de adsorción son aquellas con dos Litios en el mismo lado de la superficie. En particular, la configuración más beneficiada para las superficies de Carbono es la número cuatro, la cual indica que a mayor separación de Litios se adsorben mejor en la superficie. Mientras que en las superficies de Boro-Nitrógeno, la mayor adsorción se da en la configuración con 2 Litios a distancias cercanas.

El patrón podría ser, que al romper las simetrías de los sistemas por completo, se tendrá una mejor adsorción. Esto tiene sentido físico, ya que las fuerzas electrostáticas son mayores para superficies más polares.

Un caso sumamente interesante a mencionar, es la adsorción de moléculas en superficies de Carbono. Se observa un favorecimiento de la adsorción en sistemas con Litio-agua. Los sistemas con agua presentan una ruptura total en las simetrías del sistema (grupo puntual C_1) y aún así no hay favorecimiento contundente en la adsorción de agua en las superficies. Esto es una consecuencia directa del comportamiento hidrofóbico de las superficies de Carbono. El agua adopta, en torno a las superficies moleculares, una estructura muy ordenada, forzando a que la superficie molecular, siendo hidrofóbica, se quede en el interior en forma de estructura de jaula. Aún así, la adsorción que ocurre es quimisorción.

Dentro de las dos sistemas que involucran agua, es interesante, pensar cual de ellos favorece a la adsorción. En general, la adsorción se ve favorecida en la configuración 6 (a excepción de las superficie con tamaños grandes y muy altas simetrías), lo que indica que la orientación del dipolo contribuye en gran parte a la energía de adsorción. Sin embargo, las energías de adsorción son muy parecidas entre la configuración 5 y 6, la diferencia se observa hasta la cuarta cifra decimal.

En cuanto a la adsorción de Litio-agua en superficies de Boro-Nitrógeno. Se observa que se ve favorecida la adsorción en la configuración V. Constatando que la adsorción en estas configuraciones tiene energías entre -0.082916 a -0.2059 eV/partícula, teniendo fisorción en estos casos. En otras palabras, las fuerzas que unen a las partículas en las superficies son fuerzas de Van der Waals. Una de las características de las atracciones de Van der Waals es que las componentes del sistema necesitan muy poca energía para descomponerse en otras sustancias, y también se necesita poca energía para reunirlos de nuevo.

Sobre el análisis de brechas energéticas en superficies moleculares de Carbono, se ha hecho un estudio por parte del grupo de Son y Cohen [46], en donde estudian múltiples superficies de distintos tamaños, obteniendo que la brecha energética más grande obtenida es de 2.7 eV, con la teoría de amarre fuerte. En esta tesis, se encuentra que la mayor brecha energética se da para superficies de 6 anillos de Carbono y tiene un valor de 2.8 eV. También se observa que el comportamiento de las brechas energéticas es inversamente proporcional al ancho de la superficie.

El comportamiento de las brechas energéticas es función del número de anillos que tenga la superficie de Carbono y Boro- Nitrógeno. De los cálculos ab-initio se ve un comportamiento en tres categorías o familias de estructuras. Las tres categorías son: $\Delta_{3p+1} > \Delta_{3p} > \Delta_{3p+2} \neq 2$. En nuestros cálculos se observa que al aumentar el tamaño de la superficie p , las brechas energéticas disminuirán, es decir, las brechas energéticas con inversamente proporcionales al tamaño de las superficies.

Entonces, el comportamiento de las brechas energética no solo corresponde a números pares o impares de anillos, sino que se puede encasillar a tres grupos. Nuestros resultados son bastantes consistentes con los planteados por la teoría de Son-Cohen, no sólo eso, se ve que la teoría de Son-Cohen también se aplica para superficies de Boro-Nitrógeno. Las brechas energéticas son inversamente proporcionales al tamaño de la superficie. Al aumentar elementos a la superficie, se disminuye la brecha energética.

En el artículo de Arnaud [47], se hacen cálculos computacionales para obtener la brecha de energía de un anillo de Boro-Nitrógeno, encuentra que la brecha energética tiene un valor aproximado de 6 eV. En el 2009, Kenji Watanabe [48] aísla una celda hexagonal de Boro-Nitrógeno, y calcula experimentalmente la brecha energética, coincidiendo con el resultado de Arnaud. Estos son los 2 estudios de Boro-Nitrógeno, que presentan más precisión.

Nosotros hemos observado que la brecha de energía para superficies solas, tienen un comportamiento aislante. Teniendo un valor aproximado de 6 eV. Sin embargo, para superficies que son sometidas al fenómeno de adsorción, se presenta una disminución abrupta de la brecha energética. Concluyendo, superficies moleculares de Boro-Nitrógeno pueden tener comportamiento semiconductor si adsorben átomos de Litio, el mejor resultado observado fué superficies moleculares de Boro-Nitrógeno con la adsorción de 2 Litios en lados opuestos de la superficie a distancias pequeñas. Así que para estudios posteriores, podrían estudiarse los complejos creados por Boro-Nitrógeno como una alternativa industrial al uso de superficies de Carbono, siendo más estable a grandes temperaturas.

La menor brecha energética se encuentra cuando se introducen los átomos de Litio en lados opuestos de la superficie. La brecha energética disminuye tanto que se puede pensar en simular el comportamiento de superficies de Carbonos con Boro-Nitrógeno.

Para moléculas, el análisis de Mülliken utiliza la aproximación del campo medio para estimar la carga parcial de cada átomo. Además de que considera a las cargas estáticas, por lo que la aproximación del potencial lo realiza con potenciales coulombianos. Cuando dos átomos se aproximan entre sí, el potencial electrostático de cada uno, juega un papel clave en su interacción. La parte de la molécula en que el potencial sea más negativo, tendrá una fuerza predominantemente atractora con los electrones.

Mientras que el potencial electrostático es una cantidad significativa físicamente y bien definida, no hay representación única y bien definida a la pregunta de qué carga hay sobre un átomo particular en una molécula. La manera en que se obtendrán las cargas atómicas Q_α es ajustando el potencial electrostático. Primero, se empleamos una función de onda molecular para calcular los valores de ϕ en una malla de muchos puntos en la región fuera de la superficie de van der Waals de la molécula. A continuación, situamos la carga Q_α en cada núcleo α , y calculamos en cada punto de la malla un posible potencial aproximado ϕ_{approx} . Entonces, se varían los valores de Q_α , sujetándonos a la restricción de que sumen cero para la molécula neutra, de tal forma que minimicemos la suma de los cuadrados de las desviaciones $\phi_{approx} - \phi$ en los puntos de la malla.

Se observa que las superficies que tienen cargas parciales de Mülliken iguales para cada Litio son aquellas con más simetrías. Es decir las configuraciones con mayor simetría no favorece la adsorción (6, 9, 16 y 20 anillos de C). Un caso muy especial, es la superficies con 16 anillos de Carbono, ya que presenta que los dos Litios, en el mismo lado y en lados opuestos, ceden carga de igual forma, dejando a la densidad electrónica bastante uniforme. Esto se debe a que esta superficie, al ser construída quedó como un cuadrado, es decir, presenta una alta simetría.

Para la molécula de agua, se ve que el Oxígeno tiene carga parcial de Mülliken negativa, indicando que recibe carga, mientras que los Hidrógenos tienen cargas parciales de Mülliken positivas. En su estado normal, antes de la adsorción, la molécula de agua es neutro. Después de la adsorción, la molécula de agua adquiere una carga neta inducida. Esta carga será igual en magnitud, pero con signo opuesto, a la superficie más el Litio. Tal que todo el sistema tenga carga cero.

Para las superficies de Boro-Nitrógeno, se ve que las cargas parciales Mülliken de los átomos de Litio tienen valores negativos, representando estos valores como que los Litios son los que absorben los electrones, donde la parte donadora de electrones es la superficie.

En resumen, por medio de distintos análisis, se ha visto que la ruptura de simetrías hace que la adsorción se vea favorecida. Esta es una tendencia para superficies moleculares de Carbono y Boro-Nitrógeno ante la adsorción de Litios. Para la adsorción de moléculas de agua, se ve que si satisface los criterios de adsorción, pero es débil (sin importar las simetrías de los sistemas). La debilidad de la adsorción del agua en las superficies se debe, principalmente, al comportamiento hidrofóbico que presentan las superficies.

También se puede ver que las brechas energéticas son inversamente proporcionales al tamaño de la superficie. Y que se puede simular el comportamiento semiconductor del grafeno con superficies de Boro-Nitrógeno-Litio, en específico en la configuración II.

Apéndice A

Grupos puntuales

El prisma recto de la figura A, cuyas bases son triángulos equiláteros, posee algunas de las propiedades de simetría puntual, como sería la simetría de rotación o reflexión. Por ejemplo, una línea que pase por el centro de las bases es un eje de rotación ternario. Se suele designar a tales ejes por la letra C , con un subíndice para indicar la multiplicidad; el eje se designa por ello en la figura por C_3 . Una rotación de 120 grados en la dirección que lleva A a reemplazar a B , B a reemplazar a C y C a reemplazar a A es una operación de simetría que también se denomina C_3 (el doble uso de este símbolo no debería causar confusión, ya que resulta práctico recordar que una operación C_3 es una rotación alrededor de un eje C_3). Una segunda rotación en la misma dirección -equivalente a 240 grados en total se designa por $(C_3)^2$, o C_3^2 para simplificar, y la tercera aplicación de esta operación vuelve al prisma a su posición original. Tres rotaciones consecutivas de 120 grados equivalen por lo tanto, a dejar el prisma como estaba; a esto se le llama la operación de identidad E .

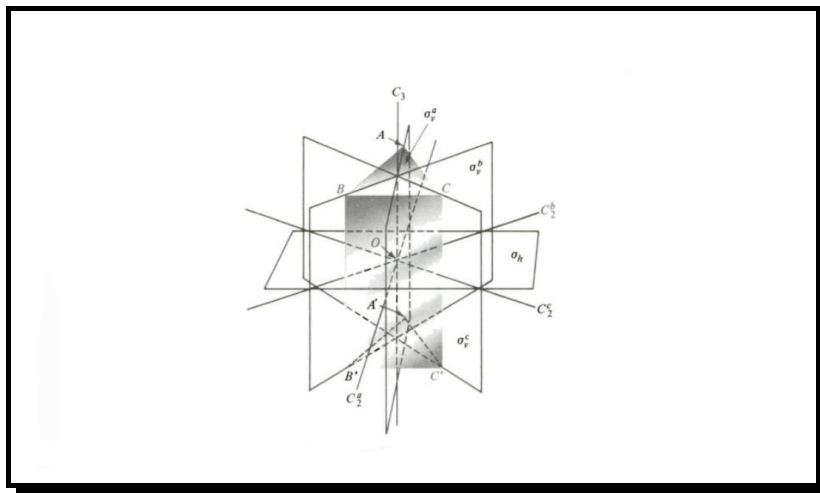


Figura A.1: Grupo puntual

La figura muestra también que hay un plano de reflexión paralelo a las bases superior e inferior que divide el prisma horizontalmente. Este plano es llamado σ_h , donde σ es el símbolo que se acostumbra usar para cualquier plano de reflexión y el subíndice h indica que el plano es horizontal (un eje principal de rotación tal como el C_3 , se orienta siempre verticalmente). Otros elementos de simetría



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

mostrados en la figura son los tres planos de reflexión σ_v^a , σ_v^b , σ_v^c y los tres ejes binarios C_2^a , C_2^b y C_2^c , donde los índices a , b y c distinguen cada uno de los tres elementos del conjunto.

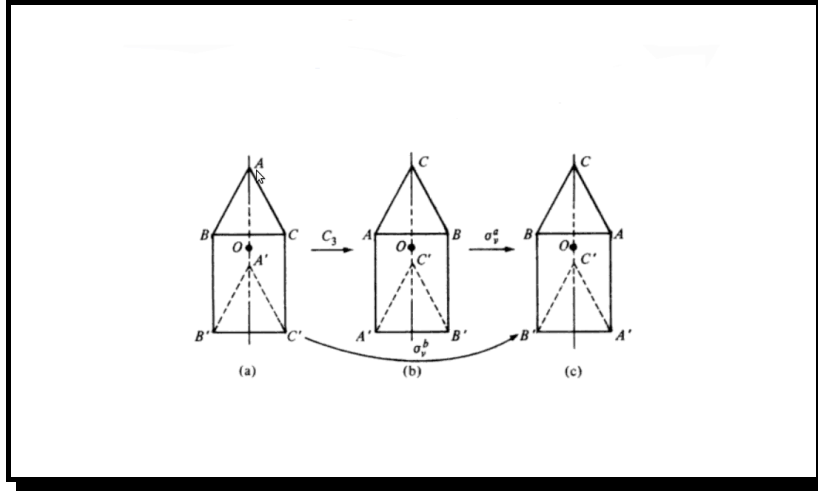


Figura A.2: Una rotación seguida de una reflexión

Considérese ahora el conjunto de las seis operaciones E , C_3 , C_3^2 , σ_v^a , σ_v^b , σ_v^c y combinando dos cualquiera de ellas. Por ejemplo, una rotación C_3 de 120 grados produce el efecto indicado en la figura A-a. Si a ésta le sigue una reflexión σ_v^a , que es una reflexión en el plano original σ_v^a y no en el plano $AA'O$ de la figura A-b, el resultado indicado en la figura A-c, es equivalente a la operación sencilla σ_v^b y se simboliza escribiendo

$$\sigma_v^a C_3 = \sigma_v^b$$

donde, la primera operación C_3 se escribe siempre a la derecha de la segunda σ_v^a indicando que C_3 se realiza primero y σ_v^a después.

El conjunto de las seis operaciones E , C_3 , C_3^2 , σ_v^a , σ_v^b , σ_v^c se dice que forman un grupo. Un grupo es cualquier colección de elementos que obedecen las siguientes reglas:

- Un producto de dos elementos cualesquiera de la colección es también un miembro de la colección.

$$\sigma_v^a C_3 = \sigma_v^b$$

- La colección debe contener una operación de unidad o identidad E .

$$EC_3 = C_3E = C_3$$

- Se cumple la ley asociativa en la multiplicación.

$$(C_3 C_3^2) \sigma_v^a = C_3 (C_3^2 \sigma_v^a)$$

- Cada elemento posee un único inverso que es también un miembro de la colección.

$$C_3 C_3^{-1} = C_3^{-1} C_3 = E$$

E	E	C_3	C_3^2	σ_v^a	σ_v^b	σ_v^c
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v^c	σ_v^a	σ_v^b
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v^b	σ_v^c	σ_v^a
σ_v^a	σ_v^a	σ_v^b	σ_v^c	E	C_3	C_3^2
σ_v^b	σ_v^b	σ_v^c	σ_v^a	C_3^2	E	C_3
σ_v^c	σ_v^c	σ_v^a	σ_v^b	C_3	C_3^2	E

Tabla A.1: Tabla de Cayley para el grupo C_{3v}

Se puede establecer una tabla de multiplicación, o de Cayley, para este grupo de seis elementos, ver tabla A.

La tabla de Cayley muestra una propiedad interesante de este grupo: los tres elementos E , C_3 y C_3^2 se llama un subgrupo del grupo de seis elementos; un subgrupo es cualquier conjunto de elementos de un grupo que cumplen también las reglas de los grupos. Además, este subgrupo es un grupo cíclico; puede ser generado por completo a partir del elemento C_3 , ya que $C_3^3 = E$, $C_3^4 = C_3$ y así sucesivamente.

Al grupo E , C_3 , C_3^2 se le designa usualmente por C_3 , de modo que este símbolo describe los tres conceptos siguientes:

- Un eje ternario de simetría rotacional.
- Una rotación de 120° alrededor del eje ternario.
- El grupo cíclico formado por C_3 , C_3^2 y $C_3^3 = E$.

Sin embargo, este múltiplo uso del símbolo no produce confusión, ya que el significado particular en cada caso resulta claro por el contexto.

Para el grupo de seis elementos de la tabla A, se usa el símbolo C_{3v} , que indica que se añade un único plano de reflexión (σ_v^a , por ejemplo) al grupo C_3 . Al añadir un único plano, automáticamente se generan los otros dos, ya que de no ocurrir así la simetría ternaria quedaría destruida. Se puede comprobar en la tabla de Cayley, observando que las operaciones $C_3\sigma_v^a$ y $\sigma_v^a C_3$ no serían miembros del grupo si σ_v^b y σ_v^c estuvieran sin definir.

Se puede extender ahora el grupo C_{3v} , incorporándole los elementos de simetría σ_h y C_2^a , C_2^b y C_2^c de la figura A. Para que σ_h quede incluido en un grupo mayor que contenga los seis elementos del grupo C_{3v} se ha de definir una nueva operación de simetría S_3 llamada rotación impropia. Esta operación consiste en una rotación de 120° combinada con una reflexión en el plano horizontal σ_h . La razón de este nombre es la siguiente: si se elige el centro geométrico O del prisma como el origen de un sistema de coordenadas $OXYZ$ orientado hacia la derecha, con OZ a lo largo del eje C_3 y

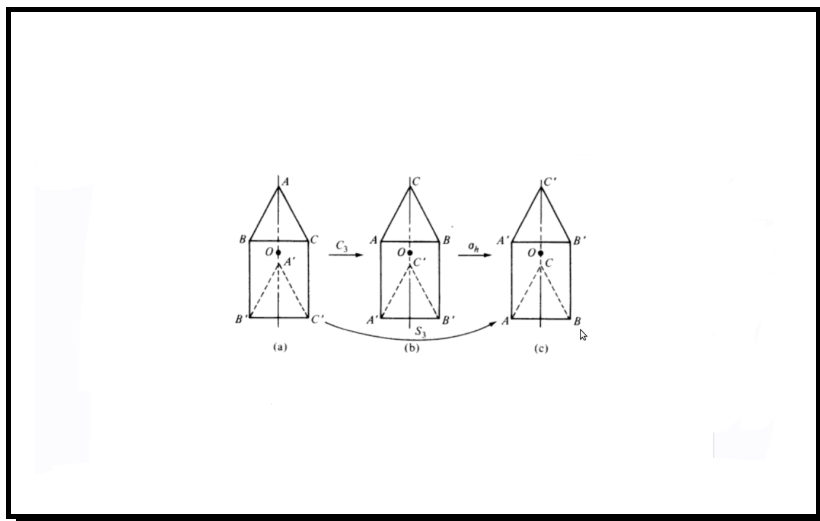


Figura A.3: Generación de la operación S_3

OX y OY en cualquier posición en el plano σ_h , la operación S_3 simplemente girará OX y OY 120° , pero la dirección OZ se invertirá. Ello transforma el sistema de ejes orientados hacia la derecha en uno orientado hacia la izquierda. Definiendo S_3 como $\sigma_h C_3$, se debe también definir S_3' como $\sigma_h C_3^2$ es decir, una rotación de 240° combinada con una reflexión horizontal.

Usando las definiciones de S_3 y S_3' combinadas con las relaciones; $S_3^2 = C_3^2$, $S_3'^2 = C_3$, se puede establecer la tabla de Cayley para este grupo de doce elementos. El símbolo para este grupo es D_{3h} , donde D indica la existencia de ejes diedricos. Un eje diedrico es un eje binario normal a un eje principal, C_3 en este caso. Como antes, sólo se necesita añadir un único eje diedrico C_2^a y los otros dos se general automáticamente.

Nuevamente, se observa que el grupo D_{3h} contiene los grupos C_{3v} y C_3 como subgrupos (así como otros). También se ve que todos los ejes y planos de simetría pasan por el punto O . Este punto permanece estacionario durante cualquiera de las doce operaciones; es decir, es invariante. Un grupo que contiene un punto invariante se denomina un grupo puntual. Realmente el grupo puntual asociado a un prisma triangular real es el grupo diédrico D_{3v} , formado solo por ejes C_3 , C_2^a , $C_2^b C_2^c$ y no el grupo D_{3h} . La razón de ello es que las operaciones de reflexión no pueden llevarse a cabo en un prisma sólido. El grupo completo de doce operaciones representa todos los modos posibles de redistribución simultánea de los puntos A, B, C, A', B', C' . Es el grupo de mayor simetría asociada a estos puntos y se denomina el grupo holoédrico del prisma. Si se pintan los vértices del prisma como se indica en la figura A, podemos disminuir su simetría propia e ilustrar algunos de los subgrupos.

- El eje de simetría (C_n) es un eje alrededor del cual una rotación por $\frac{360^\circ}{n}$ resulta en una molécula indistinguible de la original. El C_2 en el agua y el C_3 en el amoníaco son dos ejemplos. Una molécula puede tener varios ejes de simetría. Aquel con un n más alto se denomina eje principal, y se le asigna el eje z en el sistema de coordenadas cartesiano.
- El plano de simetría o plano especular (σ) es un plano de reflexión a través del cual se obtiene una copia idéntica a la molécula original. El agua tiene dos: uno en el plano de la misma molécula y otro perpendicular a él. Un plano de simetría puede identificarse también por su

Grupo puntual	Operaciones de simetría
C_1	E
C_s	$E \sigma_h$
C_2	$E C_2$
C_{2h}	$E C_2 i \sigma_h$
C_{2v}	$E C_2 \sigma_v(xz) \sigma'_v(yz)$
C_{3v}	$E 2C_3 3\sigma_v$
C_{4v}	$E 2C_4 C_2 2\sigma_v 2\sigma_d$
D_{2h}	$E C_2(z) C_2(y) C_2(x) i \sigma(xy) \sigma(xz) \sigma(yz)$
D_{3h}	$E 2C_3 3C_2 \sigma_h 2S_3 3\sigma_v$
D_{4h}	$E 2C_4 C_2 2C'_2 2C_2 i 2S_4 \sigma_h 2\sigma_v 2\sigma_d$
D_{5h}	$E 2C_5 2C_{52} 5C_2 \sigma_h 2S_5 2S_{53} 5\sigma_v$
D_{6h}	$E 2C_6 2C_3 C_2 3C'_2 3C_2 i 3S_3 2S_{63} \sigma_h 3\sigma_d 3\sigma_v$
D_{2d}	$E 2S_4 C_2 2C_h 2C'_2 2\sigma_d$
D_{3d}	$E 2C_3 3C_2 i 2S_6 3\sigma_d$
D_{4d}	$E 2S_8 2C_4 2S_{83} C_2 4C'_2 4\sigma_d$
D_{5d}	$E 2C_5 2C_{52} 5C_2 i 3S_{103} 2S_{10} 5\sigma_d$
T_d	$E 8C_3 3C_2 6S_4 6\sigma_d$
O_h	$E 8C_3 6C_2 6C_4 3C_2 i 6S_4 8S_6 3\sigma_h 6\sigma_d$
$C_{\infty v}$	$E 2C_{\infty} \sigma_v$
$D_{\infty h}$	$E 2C_{\infty} \infty\sigma_i i 2S_{\infty} \infty C_2$
I_h	$E 12C_5 12C_{52} 20C_3 15C_2 i 12S_{10} 12S_{103} 20S_6 15\sigma$

Tabla A.2: Simetrías totales de grupos puntuales

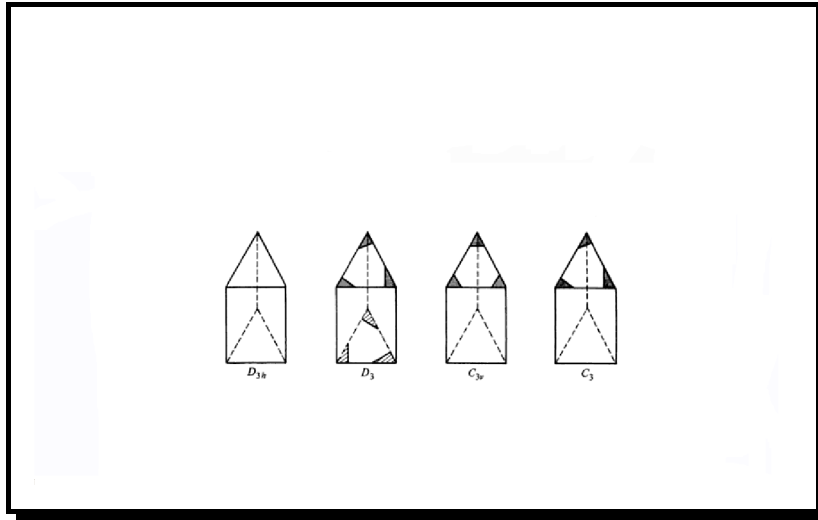


Figura A.4: Algunos subgrupos de D_{3h}

orientación cartesiana: (xz) o (yz).

- El centro de simetría (i) es aquel por el que, para cualquier átomo en la molécula, existe un átomo idéntico diametralmente opuesto.
- El eje de rotación-reflexión (S_n) es un eje alrededor del cual, una rotación por $\frac{360^\circ}{n}$, seguida de una reflexión en el plano perpendicular a él, deja la molécula sin cambio.
- La identidad (E) consiste en ningún cambio. Toda molécula tiene este elemento, y aunque parece físicamente trivial, su consideración es necesaria para la teoría de grupos.

Bibliografía

- [1] Editores de la Revista Scientific American; *The next 20 years of microchips*, Scientific American, Enero (2010).
- [2] Alca Quispe Fernando; *Estructura y Síntesis de Nanotubos de Carbono*. Elaboración y diseño en formato PDF por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central de la UNMSM (2006)
- [3] D. Tománek; *Science and Application of Nanotubes*, Springer, USA, 2002
- [4] Ed. Yoke Khin Yap; *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructure. Lectures Notes in Nanoscale Science and Technology*, Vol. 6, Springer, USA, 2009
- [5] Min Zhang, Zhong-Min Su, Li-Kai Yan, Yong-Qing Qiu, Guan-Hua Chen b, Rong-Shun Wang *Theoretical interpretation of different nanotube morphologies among Group III (B, Al, Ga) nitrides* Chemical Physics Letters 408 145–149, 2005
- [6] et.al, A.G.; *The rise of graphene* Nature Material 6, 183-191 (2007).
- [7] A.F. Jalbout, R. del Castillo, L. Adamowicz; *Hydration of excess electrons trapped in charge pockets on molecular surfaces* Chem. Phys. Lett. 445 p. 89, 2007.
- [8] M. Pavanello, A.F. Jalbout, B. Trzaskowski, L. Adamowicz; *Fullerene as an Electron Buffer: Charge Transfer in Li@C60* Chem. Phys. Lett. 442 p. 339, 2007.
- [9] A. de Leon, A.F. Jalbout, Chem. Phys. Lett. 457 (2007), p. 179.
- [10] C.C. Chancey y M.C.M O'Brien; *The Jahn-Teller effect in C₆₀ and other icosahedral complexes*, Princeton University Press, New Jersey, 1997
- [11] H.Bruus y K. Flensberg; *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics*, Oxford University Press, Oxford, 2004
- [12] Bersuker, Isaac B; *The Jahn-Teller effect*, Cambridge University Press, Cambridge 2006
- [13] cabierta.uchile.cl/revista/19/articulos/pdf/edu8.pdf (Noviembre-Diciembre, 2009)
- [14] <http://www.phys.uit.no/inge/ttp5/concept-of-pes.htm> (Noviembre-Diciembre, 2009)
- [15] <http://www.chem.wayne.edu/hbs/chm6440/PES.html>, Figura obtenida de 'Geometry Optimization artículo en Encyclopedia of Computational Chemistry (Noviembre-Diciembre, 2009)



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

- [16] Attila Szabo y Neil S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications INC, Mineola NY, 1996
- [17] C.C.J Roothan; *New Developments in Molecular Orbital Theory*, Rev. Mod. Phys. **23**, 69, 1951.
- [18] G.Cuevas y F.Cortés; *Introducción a la Química Computacional*, Fondo de Cultura Económica, México 2003.
- [19] Axel D. Becke; *Density Functional thermochemistry. III. The role of exchange* J. Chem. Phys. 98 (7), 1 April, 1983
- [20] Chengteh Lee, Weitao Yang y Robert G. Parr; *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density* Physical Review B. Vol. 37,2. 15 Enero, 1981
- [21] Joachim Paier, Martijn Marsman, y Georg Kresse; *Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?* The Journal of Chemical Physics 127, 024103, 2007
- [22] Rudolf Janoschek; *Quantum Chemicaio B3LYP/cc-pvqz computation of ground-state structure and properties of small molecules whith atoms of $Z \leq 18$* Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 9, pp. 1521–1553, 2001.
- [23] James P. Finley; *Using the local density approximation and the LYP, BLYP y B3LYP funcional within reference-state one-particle density-matrix theory* MOLECULAR PHYSICS, VOL. 102, NO. 7, 627–639, 10 APRIL 2004.
- [24] R. Carbo y J.M. Riera; *A General SCF Theory in Lectures Notes in Chemistry*, Editores: G. Berthier, MJS Dewar, H. Fischer, K. Fukui, H. Hartmann, HH Jaffé, J. Jortner, W. Kutzelnigg, K. Ruedengerg, Es Scrocco. Vol 5. Springer Verlang Berlin107, 1978.
- [25] Ira N. Levine; *Quantum Chemistry*, Prentice Hall INC, 4ta edición, 1991
- [26] J.A. Pople, R. Krishnan y J.S. Binkley. *Int J. Quantum Chem* Quantum Chem Symp, 13, p. 225, (1977)
- [27] W. J. Hehre, R. F. Stewart y J. A. Pople; *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals* J. Chem. Phys. 51 p.2657, 1969.
- [28] <https://bse.pnl.gov/bse/portal> (Mayo-Agosto 2009)
- [29] <http://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/pop/nbo2.html> (Mayo 2009)
- [30] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I.

- Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [31] http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/1keywords09.htm (Enero-Julio 2009)
- [32] http://en.wikipedia.org/wiki/Spontaneous_symmetry_breaking (Junio-Diciembre 2009)
- [33] John C. Tully; *Nonadiabatic Dynamics*, Editor Donald L. Thompson, Modern Methods for Multidimensional Dynamics computations in Chemistry, World Scientific, 1999.
- [34] H. Jahn y E. Teller; *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States*, Proc. Royal Soc. Lond. Series A, Math. Phys. Sci. 161 p. 220, 1937.
- [35] <http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-d2h.html> (Junio-Diciembre 2009)
- [36] <http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-c2v.html> (Junio-Diciembre 2009)
- [37] <http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-c2h.html> (Junio-Diciembre 2009)
- [38] Heine Volker; *Group Theory in Quantum Mechanics*. Dover Publications, INC, NY 1993.
- [39] J.J.Sakurai; *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1994.
- [40] B. Trzaskowski A. F. Jalbout, L. Adamowicz; *Functionalization of carbon nanocones by free radicals. A theoretical study* Chem. Phys. Lett. 444 p. 314 2007
- [41] D. V. Khveshchenko; *Coulomb interacting Dirac fermions in disordered graphene* Phys. Rev. B 75 p.89, 2007
- [42] <http://www.ua.es/cuantica/docencia/ccem/teoria/node1.html> (Septiembre-Diciembre 2009)
- [43] <http://www3.uji.es/calatayu/adsorcion.html> (Julio-Septiembre 2009)
- [44] K.R.S Chandrakumar y Swapar K. Ghosh; *Alkali-Metal Induced Enhancement of Hydrogen Adsorption in C60 Fullerene: An ab Initio Study* Nano Letters Vol. 8, No.1 13-19, 2008.
- [45] Yong-Tao Shen, Ke Deng, Qing-Dao Zeng y Chen Wang; *Size-Selective Effects on Fullerene Adsorption by Molecular Networks*, Wiley Inter Science, small6, No.1, 76-80 2010
- [46] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen y Steven G. Louie; *Energy Gaps in Graphene Nanoribbons* Physical Review Letters 97, 2006
- [47] B. Arnaud, S. Lebegue, P. Rabiller y M. Alouani; *Huge Excitonic Effects in Layered Hexagonal Boron Nitride* Physical Review Letters 96, 2006
- [48] Kenji Watanabe y Takashi Taniguchi, *Jahn-Teller on exciton states in hexagonal boron-nitride single crystal* Physical Review B 79, 193104 2009.
- [49] S. Gasiorowicz; *Quantum Physics*. Jon Wiley and Sons, Inc. 1974.
- [50] Zhiming M. Wang, Andreas Waag, Gregory Salamo, Naoki Kishimoto *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology* Vol. 6 Springer 2009.
- [51] http://www.ccqc.uga.edu/lec_top/rltvt/node22.html (Mayo-Julio 2009)

- [52] <http://www.emsl.pnl.gov/docs/nwchem/doc/user/node10.html> (Abril-Agosto 2009)
- [53] David K. Ferry, Stephen M. Goodnick y Jonathan Bird; *Transport in Nanostructures*, Cambridge University Press (2009).
- [54] Wilhelm T. S. Huck; *Nanoscale Assembly Techniques* Springer (2005).
- [55] Marisel Maubert, Laura Soto; *Nanotubos de Carbono - La era de la Nanotecnología* Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana, (2009)
- [56] S. Datta; *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* Cambridge University Press (1995).