



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

CONSECUENCIAS GEOMÉTRICAS Y DINÁMICAS DE LA  
MÚLTIPLE ADSORCIÓN DE LITIO Y OTROS ALCALINOS EN  
POLIACENOS, POLI-PARA-FENILENOS Y HOJUELAS DE  
GRAFENO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:  
YENNI PRISCILA ORTIZ ACERO

DIRECTOR DE TESIS: DR THOMAS H. SELIGMAN SCHURCH  
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS DE LA UNAM  
MIEMBRO DEL COMITÉ TUTORAL: DR CARLOS BUNGE MOLINA  
INSTITUTO DE FÍSICA DE LA UNAM  
MIEMBRO DEL COMITÉ TUTORAL: DR JOSE RECAMIER  
ANGELINI  
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS DE LA UNAM

MEXICO, D.F., MARZO DE 2014



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.



*Gracias a mi madre Mirian Acero Gonzalez,  
pues todo lo que soy se lo debo a mi ella. Atribuyo todos mis éxitos en esta  
vida a la enseñanza moral, intelectual y física que recibí de ella”*



---

## Agradecimientos

Gracias por los apoyos financieros recibidos de CONACyT , con la beca de doctorado y en el marco del proyecto No 79613; y de DGAPA-UNAM en el marco del proyecto PAPIIT No IN 114310.

Gracias a mi tutor, Thomas Seligman, por su orientación en este y otros campos de conocimiento, y por ser el mejor ejemplo en el aspecto social y humano.

Gracias a la Prof. Dr. Ute Kaiser y a su grupo de investigación de la universidad de ULM, Alemania, por darme la oportunidad de tener un acercamiento experimental hacia el grafeno y por la colaboración en estudios de adsorción de Hidrogeno.

Gracias al Prof. Dr. Matthias Troyer y a al Dr. Iztok Pizorn, de la universidad ETH Zürich, Suiza, por la instrucción en el programa CP2K, el cual nos permitió comparar resultados en éste trabajo.

Gracias al Prof. Dr. Douglas Klein de la universidad A&M en Galveston, USA, por sus aportes conceptuales.

Gracias a el Dr. Carlos Bunge, Dr. Francois, Dr. Jose Recamier, Dr. Ascencio, Dr. Hernan Larralde e Isabel por su amistad y gratas conversaciones.

Gracias a Natalia Carriazo por ser tan admirable ejemplo para mí y por su apoyo incondicional.

Gracias a Elda Patricia Rueda por su amistad y cariño, por su apoyo incondicional y por ser admirable ejemplo para mí.

Gracias a mi madre Mirian Acero por su apoyo y amor incondicional, por ser la mujer que más admiro. A mis hermanos Hasbleidy y Anderson por su amor y apoyo. A mi precioso sobrino Sebastian por sacar la mejor parte de mi. A mi madrina Lucero Garzón por sus invaluable consejos y por su confianza y apoyo. A mi adorable abuela Rita Gonzalez y a la familia Acero por su confianza y amor, en especial a mi tío Orlando y su familia.

Gracias a mi novio Diego Espitia por su amor y apoyo constante, por brindarme las mayores alegrías.

Gracias a mis amigos y casi familia en Mexico: Paco, Jose "Pieman", Gabriela Romero y familia, Luisa Muriel, Aaron en Puebla, Silvia Mendez, Jose Soriano y familia, Sara Rodriguez y sus hermosos hijos, a los Salsamaniacos, Christofer Hernandez, Juliio, Luisana.

En Colombia gracias a mis amigos constantes: Rosa Parra, Jacky, Edwin Roa, Jorge Moreno, Mabel Pareja, Iveth Rodriguez, Diana Rodriguez. Jeison Montaña, Diego Mulato, David Palomino, Raul MAuricio.

Gracias a mis recientes amigos, Thomas Stegman, Adriana Fontalvo y Carlos Gonzalez.



---

## Resumen

En este trabajo estudiamos el rompimiento espontáneo de simetría debido a la adsorción de átomos de Litio y otros alcalinos en poliacenos y moléculas aromáticas consistentes de anillos de carbono cerrados en las orillas por enlaces con átomos de hidrógeno. Se realizaron cálculos de Hartree Fock y DFT para poliacenos, poli-para-fenilenos y hojuelas de tamaños que muestran propiedades de grafeno.

Como resultado, en poliacenos encontramos que el rompimiento de simetría por la adsorción múltiple de pares de Litios en lados opuestos tiene que ver con la distorsión de Peierls [1], además encontramos que no hay rompimiento de simetría debido a la adsorción de otros alcalinos en poliacenos y que el único caso que muestra una distorsión del poliaceno es cuando se adsorbe un par de átomos de Sodio.

Aunque existen estudios previos sobre la adsorción de metales en hojas grandes de carbono [2], nosotros quisimos simplificar el problema, reduciendo el sistema a poliacenos, lo que nos permitió obtener una mejor comprensión de las razones de la ruptura de la simetría y luego extendernos a estructuras complejas, en las que encontramos que la distorsión de Peierls es observable en hojuelas pequeñas, con la simetría apropiada, pero no se puede generalizar a hojuelas de tamaño mayor y menos a tiras de grafeno, ya que los estados de mínima energía para éstos casos no corresponden a ésta distorsión.

Como una aplicación de los métodos usados en el presente trabajo se propone un mecanismo para la descomposición de las reacciones de clorometano, diclorometano y el formaldehído de cloro sobre superficie de grafeno. Para esto se hicieron cálculos sobre una hojuela de grafeno con la adsorción de un Litio en el centro de la misma y del lado opuesto a las reacciones, en donde se encontró que se reduce la producción de ciertos radicales intermedios.





## Abstract

We study the spontaneous symmetry breaking due to adsorption of Lithium atoms on polyacenes and aromatic molecules consistent on carbon rings with edges closed by bond of hydrogen atoms. Hartree Fock and DFT calculations were made for polyacenes, poly-para-phenyls and carbon sheets of sizes that show properties of graphene.

As a result, the spontaneous symmetry breaking on polyacenes due to the adsorption of multiple pairs of Lithium atoms on opposite sides find explanation on the Peierls distortion [1]. We also found that there are no spontaneous symmetry breaking due to adsorption of other alkalines in polyacenes and the only case showing a distortion of polyacene is when a pair of Sodium atoms is adsorbed on it.

Although there were previous studies about adsorption of metals on large sheet of carbon [2], we initially wanted to simplify the problem so that allowed us to obtain a better understanding of the reasons for symmetry breaking and then extend it to complex structures, for which, we found that the Peierls distortion is observable in small flakes, with appropriate symmetry, but can not be generalized to larger flakes and neither graphene strips as the minimum energy states of these cases do not correspond to this distortion.

As an application on the methods we have used in the present work, a mechanism for the decomposition reactions of chloromethane, dichloromethane and formyl chloride on graphene surface is proposed. For this, we calculate the reactions on the graphene surface with a Lithium atom absorbed on the center of it at the opposite side and we found intermediate production of radicals is reduced.



<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>5</b>
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	6
2.2. Método de Hartree-Fock (HF) . . . . .	9
2.3. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) . . . . .	13
2.3.1. Método de Kohn y Sham . . . . .	15
<b>3. Rompimiento de Simetría en Moléculas</b>	<b>19</b>
3.1. Transición de Peierls . . . . .	19
3.1.1. Teorema de Peierls . . . . .	19
3.1.2. Disminución en la energía electrónica debido a dime- rización de la red. . . . .	23
3.2. Efecto Jahn-Teller . . . . .	24
<b>4. Aspectos Computacionales</b>	<b>27</b>
4.1. Aproximación de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos .	27
4.2. Bases . . . . .	29
4.2.1. Conjuntos de bases de orbitales tipo Slater . . . . .	29
4.2.2. Conjuntos de bases de orbitales tipo Gaussiano . . . . .	29
4.2.3. Conjuntos de bases Pople . . . . .	30
4.2.4. Conjunto de bases Doble Zeta . . . . .	31
4.2.5. Conjunto de bases Triple Zeta . . . . .	31
4.2.6. Conjunto de bases con división de valencia . . . . .	32
4.2.7. Funciones base de Polarización . . . . .	33

4.2.8. Funciones base de Difusión . . . . .	33
4.2.9. Conjunto de funciones de ondas planas . . . . .	33
4.2.10. Pseudopotenciales . . . . .	34
4.3. Funcionales . . . . .	34
4.3.1. Funcionales Híbridos . . . . .	38
4.4. Procedimiento SCF . . . . .	39
4.5. Códigos usados en este trabajo . . . . .	39
<b>5. Resultados</b>	<b>41</b>
5.1. Geometría . . . . .	41
5.1.1. Hojuelas Aromáticas . . . . .	41
5.1.2. Poliacenos . . . . .	45
5.1.3. Poli-para-fenilenos . . . . .	55
5.1.4. Tiras de Grafeno . . . . .	56
5.2. Reacciones . . . . .	66
5.2.1. Efectos Catalíticos . . . . .	66
<b>6. Conclusiones</b>	<b>75</b>
<b>7. Perspectivas</b>	<b>77</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años el grafeno [3] ha recibido gran atención desde el descubrimiento de los fullerenos (*fullerenes*) [4], seguido por el surgimiento de los nanotubos [5], más la atención enfocada a tiras de grafeno [6].

El grafeno es una red cristalina hexagonal de carbonos que puede ser considerada como una molécula aromática indefinidamente larga [7, 8]. Mientras que una película delgada de un material tridimensional tiene un ancho alrededor  $50\text{ nm}$ , para el caso del grafeno se ha mostrado que la estructura electrónica evoluciona rápidamente con el número de capas y se aproxima al grafito (tridimensional) con 10 capas [9], alrededor de  $3.35\text{ nm}$ . La carga en el grafeno es descrita por medio de la ecuación de Dirac [10, 11] que permite la investigación de fenómenos cuánticos relativistas en experimentos de laboratorio [12]-[16]. Su carga exhibe gran movilidad (mayor a  $15000\text{ cm}^2/V.s$ ) por lo que tiene densidades de corriente 6 veces mayores que el cobre[17].

Como el grafeno es un sistema de muchos cuerpos, para su estudio a nivel teórico, son necesarios métodos aproximados. Uno de los métodos más usados para obtener las propiedades de sistemas de muchos cuerpos es la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*), que fue propuesta por Hohenberg y Kohn en 1964 [18], aunque en 1927 Thomas y Fermi [19, 20] ya habían dado indicios del formalismo. La teoría se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn [18], los cuales son una herramienta que permite convertir la ecuación Schrödinger para un sistema de muchos cuerpos en un conjunto de ecuaciones de un sólo cuerpo, cono-

cidas como las ecuaciones de Kohn-Sham [21] (KS) y que son ecuaciones exactas pero que contienen un término desconocido que debe aproximarse. Éste término, llamado funcional de intercambio y correlación, contiene parte de las interacciones electrón-electrón (intercambio dado por el principio de exclusión de Pauli y efecto de correlación dado por la repulsión coulombiana).

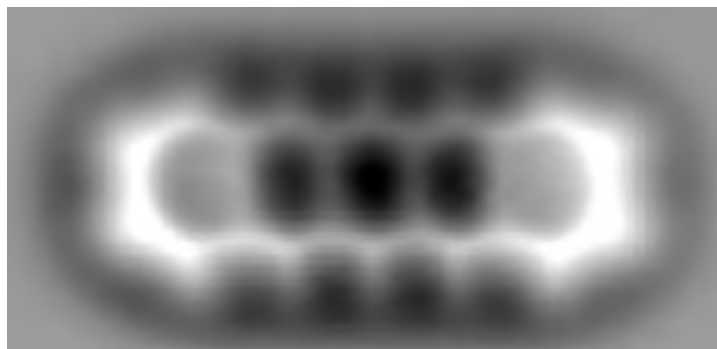
Por otro lado, en el último siglo, gran parte de la física se ha construido estudiando las propiedades de simetría de los sistemas físicos. Ejemplos de ello son la relatividad especial [22] y el ferromagnetismo. Este último en particular se describe a partir del rompimiento espontáneo de simetría [23] (SSB por sus siglas en inglés, *Spontaneous Symmetry Breaking*) [23]. El SSB ocurre cuando la simetría de las leyes que gobiernan un sistema no se manifiestan en el estado real del mismo, en otras palabras, cuando el hamiltoniano de un sistema tiene ciertas simetrías y la solución que da la energía más baja no exhibe tales simetrías. Esto a diferencia del rompimiento de simetría explícito que se debe a la adición de agentes externos que no tengan la misma simetría del sistema.

El primer estudio que se hace en el presente trabajo es el referente al rompimiento de simetría [23] debido a la adsorción de átomos de Litio en hojuelas o laminillas pequeñas de carbono tratadas como moléculas aromáticas con hidrógenos en cada enlace externo, teniendo como antecedente el trabajo realizado en 2009 [2] donde se estudió la transferencia de carga del Litio en laminillas de carbono. Para ello estudiamos la adsorción de Litio particularmente en laminillas de carbono que geoméricamente tienen simetría de reflexión [24] y se observa una deformación de la laminilla que rompe la simetría de reflexión si se adsorbe un solo átomo. A primera vista, se podría esperar recuperar la simetría con la segunda adsorción en el mismo anillo de lado opuesto, pero lo que sucede es que la deformación se acentúa en la misma dirección. La sospecha inicial fué que se trataba del efecto Jahn-Teller [25] conocido también como distorsión de Jahn-Teller. Hermann Arthur Jahn y Edward Teller demostraron, utilizando teoría de grupos [26], que las moléculas no lineales con estados degenerados no pueden ser estables, es decir, cualquier molécula no lineal con un estado fundamental electrónico degenerado sufrirá una distorsión geométrica que elimina la degeneración debido a que la distorsión disminuye la energía total de la molécula.

Con el fin de simplificar el problema y obtener un mejor entendimiento del rompimiento de simetría, se redujo el sistema de hojuelas de grafeno a poliacenos [27]. Los poliacenos son una clase particular de moléculas aromáticas compuestas de anillos de benceno dispuestos linealmente y son de interés por

sus propiedades electrónicas, termodinámicas y ópticas para el desarrollo de nuevos materiales [28]-[32] y aplicaciones en diversas áreas de ciencia de materiales [33]-[35]. Cabe mencionar que el pentaceno se ha observado mediante un microscopio de fuerza atómica [36], como se muestra en la figura 1.1.

Para el estudio en poliacenos de la adsorción de Litio y otros alcalinos se realizaron cálculos computacionales usando los métodos de Hartree-Fock (HF) [37, 38] y la teoría del funcional de la densidad [18] y encontramos que cuando se adsorben dos átomos de Litio dispuestos de lados opuestos en poliacenos de tamaños desde el naftaleno (2 anillos de benceno) hasta heptaceno (7 anillos de benceno) se obtiene un doblamiento del mismo [39]. Al aumentar el número de pares de Litio en anillos no adyacentes, encontramos que la configuración de mínima energía es una configuración tipo zigzag. Nuestros resultados en poliacenos se pueden explicar con la transición de Peierls [1]. También encontramos que no hay rompimiento de simetría debido a la adsorción de otros alcalinos en poliacenos y que el único caso que muestra una distorsión del poliaceno es cuando se adsorbe un par de átomos de Sodio.



*Figura 1.1:* Los investigadores de IBM han logrado esta imagen del pentaceno mediante un microscopio de fuerza atómica [36].

Buscando extender nuestros cálculos a moléculas aromáticas más grandes, específicamente a tiras de grafeno [40], encontramos que algunas propiedades físicas de estas dependen del borde que tengan. Por ésta razón se estudió la adsorción de Litios en poli-para-fenilenos [41], que corresponderían al borde canasta de las tiras de grafeno.

Se realizaron calculos de DFT para la adsorción de un par de Litios en lados



opuestos un anillo desde bifenileno hasta pentafenileno y se encontró que los anillos cercanos al anillo en el que se adsorbe el par de litios se alinean con el mismo, esto teniendo en cuenta que sin la adsorción de Litio los anillos adyacentes no son coplanares.

De igual forma se extendieron nuestros estudios realizados en poliacenos a hojuelas más grandes en forma de tiras de grafeno [40]-[43] y encontramos que la distorsión de Peierls es observable en hojuelas pequeñas, con la simetría apropiada, pero no se puede generalizar a hojuelas de tamaño mayor y menos a tiras de grafeno, ya que los estados de mínima energía para éstos casos no corresponden a ésta distorsión.

Finalmente, como una aplicación de los métodos usados en el presente trabajo se propuso un mecanismo para la descomposición de las reacciones de clorometano y diclorometano sobre superficie de grafeno, éste problema es interesante por el descubrimiento de aromáticos grandes en la atmosfera [44]. Para esto se hicieron cálculos sobre una hojuela de grafeno con la adsorción de un Litio en el centro de la misma del lado opuesto a las reacciones y se encontró que se reduce la producción de radicales intermedios [45].

## CAPÍTULO 2

## MARCO TEÓRICO

En este capítulo se explican los diferentes métodos que se usaron en el presente trabajo. Para fijar notación haremos ciertas consideraciones.

Una molécula consiste de  $K$  núcleos (con masas  $M_k$  y cargas  $Z_k e$ ) y  $N$  electrones (con masa  $m$  y carga  $-e$ ) y con la condición  $|Ne| = \sum_k Z_k$ . El movimiento de dicha molécula en un estado con energía total  $E$  es descrito por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.0.1)$$

donde el hamiltoniano  $H$  es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.0.2)$$

$\hat{T}$  es el operador de la energía cinética de los electrones y los núcleos y  $\hat{V}$  es la energía potencial que explícitamente corresponde a:

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = V_{\text{nuc, nuc}} + V_{\text{nuc, el}} + V_{\text{el, el}} \quad (2.0.3)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{k>k'}^K \sum_{k=1}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{i>i'}^N \sum_{i'=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right] \quad (2.0.4)$$

donde

$$v(\mathbf{r}_i) = \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_{i,k}} \quad (2.0.5)$$

y

$$R_{k,k'} = |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|, \quad r_{i,k} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|, \quad r_{i,i'} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|.$$

El primer término describe la interacción coulombiana entre los núcleos, el segundo la atracción entre núcleos y electrones y el tercero la repulsión entre electrones. Aquí se han ignorado las interacciones relacionadas con el espín nuclear y electrónico ya que el corrimiento de la energía debido a estas interacciones es pequeño comparado con la energía total.

Por simplicidad de ahora en adelante usaremos unidades atómicas que se obtienen definiendo:

$$m_e = 1, \quad \hbar = 1, \quad e = 1, \quad \epsilon_0 = 1.$$

Vale la pena resaltar que usando unidades atómicas las ecuaciones resultantes no tienen las dimensiones en el sentido usual, a cambio se tienen la unidades atómicas de conversión:

La unidad atómica para la longitud es *bohr* que es igual al radio  $a_0$  de la menor órbita de Bohr en el átomo de hidrógeno:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 0.05nm. \quad (2.0.6)$$

La unidad atómica para la energía es *hartree* definido como el doble de la energía de ionización del átomo de hidrógeno ( $-E_{pot}$  para el electrón en la órbita más baja):

$$E_{pot} = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2n^2} \approx 27eV. \quad (2.0.7)$$

## 2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación Born-Oppenheimer [46] (BO) consiste en que, debido a que el núcleo es más pesado que los electrones, a los núcleos se les asignan posiciones fijas, y entonces el movimiento de los electrones en el entorno nuclear fijo se determina a partir de la ecuación de Schrödinger. La distribución electrónica resultante origina un campo actuando sobre los núcleos, y éstos se mueven gobernados por la energía potencial de interacción de los núcleos y el campo de los electrones. En otras palabras, para cada  $\mathbf{R}$  existe una función de onda bien definida  $\phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  para el estado electrónico  $n$ , la cual depende de las variables de posición de los electrones  $\mathbf{r}$  y depende

paramétricamente de las posiciones de los núcleos  $\mathbf{R}$ .

Aunque nosotros no estamos interesados en el estudio del movimiento de los núcleos, realizamos el tratamiento formal de dicha aproximación con lo cual se dejan abiertos posibles estudios del movimiento nuclear. Usando teoría de perturbaciones [47] se ilustrará la conexión entre el movimiento nuclear y el movimiento de los electrones. Teniendo en cuenta que la energía cinética de los núcleos es pequeña comparada con la energía cinética de los electrones la podremos considerar como una perturbación al sistema cuyo núcleo es fijo ( $\mathbf{R} = \text{constante}$ ).

Para el caso del estudio del movimiento de los electrones se usa el principio variacional [47] con el que se calcula el mínimo de la energía tomando como parámetro el vector  $\mathbf{R}$ . Con esto también se encuentra la configuración de mínima energía. Es importante mencionar que este cálculo es válido siempre y cuando las superficies de energía para cada nivel  $n$  no se crucen. La ecuación de Schrödinger no perturbada que describe una molécula en la cual los núcleos se consideran fijos en  $\mathbf{R}$  [48], es:

$$\left( \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,el} + \hat{V}_{nuc, nuc} + \hat{V}_{el, nuc} \right) \phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1.1)$$

$$\hat{H}_0(\mathbf{R}) \phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1.2)$$

de tal manera que  $\phi_n^{el}$  depende sólo de las variables electrónicas  $\mathbf{r}$  y depende de las coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$  como parámetros.

Imponiendo que las soluciones de la ecuación 2.1.2 formen un conjunto completo ortonormal de funciones, entonces toda solución  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  de la ecuación completa 2.0.1 se puede expandir en una serie de tales funciones. Para resolver la ecuación 2.0.1 escogemos como ansatz :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \phi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.1.3)$$

Ahora sustituimos esta función en la ecuación 2.0.1, multiplicando por  $\phi_n^{el*}$  e integrando sobre las coordenadas electrónicas  $\mathbf{r}$  se obtiene

$$\int \left[ \phi_n^{el*}(\mathbf{r}, \mathbf{R})(\hat{H} - E) \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \phi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] d\mathbf{r} = 0. \quad (2.1.4)$$

Sustituyendo  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_{nuc}$  en la ecuación anterior y usando 2.1.2 se obtiene:

$$\left( E_n^{(0)}(\mathbf{R}) - E \right) \chi_n(\mathbf{R}) + \int \left[ \phi_n^{el*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{H}' \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \phi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] d\mathbf{r} = 0 \quad (2.1.5)$$

y el último término es explícitamente:

$$\begin{aligned} \int \phi_n^{el*} \left( \hat{H}' \sum_m \chi_m \phi_m^{el} \right) d\mathbf{r} &= \int \left[ \phi_n^* \sum_m (\hat{H}' \chi_m) \phi_m \right] d\mathbf{r} + \int \left[ \phi_n^* \sum_m (\hat{H}' \phi_m) \chi_m \right] d\mathbf{r} \\ &\quad - \hbar^2 \int \phi_n^* \left[ \sum_k \frac{1}{M_k} \sum_m \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \phi_m \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \chi_m \right] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Reduciendo obtenemos:

$$\left( E_n^{(0)}(\mathbf{R}) + \hat{H}' \right) \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m c_{nm} \chi_m(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}), \quad (2.1.7)$$

donde los coeficientes  $c_{nm}$  son de la forma:

$$c_{nm} = \int \phi_n^* \hat{H}' \phi_m d\mathbf{r} - \frac{\hbar^2}{2} \left[ \int \phi_n^* \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \phi_m d\mathbf{r} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k}. \quad (2.1.8)$$

Las ecuaciones 2.1.2 y 2.1.7 forman un conjunto acoplado de ecuaciones para las funciones de onda electrónica y nuclear acopladas mediante los coeficientes  $c_{mn}(\phi)$  que dependen de  $\phi$ :

$$\hat{H}_0(\mathbf{R}) \phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1.9a)$$

$$\hat{H}' \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m c_{nm} \chi_m(\mathbf{R}) = \left( E - E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \right) \chi_n(\mathbf{R}). \quad (2.1.9b)$$

Las ecuaciones 2.1.9a y 2.1.9b son equivalentes a la ecuación de Schrödinger 2.0.2. La ecuación 2.1.9b describe el movimiento del núcleo con energía cinética  $\hat{H}'$  en el potencial  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$  que es la solución de la ecuación 2.1.9a.

Los coeficientes  $c_{nm}$  son elementos de matriz de acoplamiento y describen cómo se acoplan los estados  $\phi_n$  y  $\phi_m$  a través de movimiento nuclear.

La aproximación de *Born-Oppenheimer* (BO) desprecia el acoplamiento entre el movimiento de los electrones y el movimiento nuclear, los coeficientes  $c_{nm}$  son cero, por lo tanto

$$\left(E_n^{(0)}(\mathbf{R}) + \hat{H}'\right) \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}), \quad (2.1.10)$$

donde

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = \hat{H}' + E_n^{(0)}(\mathbf{R}) = \hat{T}_{\text{nuc}} + U_n(\mathbf{R}). \quad (2.1.11)$$

Notamos justamente que la energía total de la molécula rígida  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$  es la energía potencial  $U_n(\mathbf{R})$  de los núcleos. Entonces la aproximación BO separa la ecuación de Schrödinger 2.0.1 en dos ecuaciones desacopladas:

$$\hat{H}_0 \phi_n^{el}(\mathbf{r}) = E_n^{(0)} \phi_n^{el}(\mathbf{r}), \quad (2.1.12)$$

que corresponde a la parte electrónica y

$$\left(\hat{T}_{\text{nuc}} + E_n^{(0)}\right) \chi_{n,i}(\mathbf{R}) = E_{n,i} \chi_{n,i}(\mathbf{R}), \quad (2.1.13)$$

que corresponde al núcleo acoplado.

## 2.2. Método de Hartree-Fock (HF)

El método de Hartree-Fock data de los años 20, justo después del planteamiento de la ecuación de Schrödinger. En 1927 Douglas Hartree introdujo un procedimiento para aproximar funciones de onda de átomos e iones, conocido como método de campo autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés, *Self-Consistent-Field*).

Utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer, el método de Hartree consiste en aproximar el hamiltoniano electrónico de un sistema atómico de muchos electrones por un hamiltoniano compuesto que sea la suma de muchos hamiltonianos de electrón independiente[49]. Para ello, cada electrón estará bajo la acción de un potencial efectivo para un electrón  $i$  ( $1 < i < N$ ) que contiene el potencial coulombiano del núcleo más el potencial promedio de la distribución de carga de los otros ( $N - 1$ ) electrones.

De acuerdo con la ecuación 2.1.2,  $\hat{H}_0$  además de la energía cinética del electrón incluye la interacción núcleo-electrón, electrón-electrón y la interacción núcleo-núcleo. Como  $V_{\text{nuc,nuc}}$  es una constante para un conjunto de coordenadas nucleares  $\{\mathbf{R}\}$  fijas, lo ignoraremos teniendo en cuenta que éste no cambia las autofunciones y sólo corre los autovalores de la energía. Usando como notación  $\mathbf{r}_i$  las posiciones de los electrones y  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , los operadores:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2.1)$$

con

$$\hat{h}_i = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - v(\mathbf{r}_i). \quad (2.2.2)$$

y  $v(\mathbf{r}_i)$  dado por la ecuación 2.0.5. Ahora, el método de Hartree- Fock [38] introduce consideraciones mecánico cuánticas en el análisis del problema de muchos electrones, tales como la condición de antisimetría aplicada a la función de onda. Debido a que los electrones son fermiones, la función de onda total debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de cualquier par de electrones. Esto es equivalente a exigir que los electrones cumplan el principio de exclusión de Pauli. Una función de onda con estas características se puede representar por medio del determinante de Slater [49]. Como notación se usan kets en la representación de coordenadas:

$$|\Phi_{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.2.3)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N]. \quad (2.2.4)$$

El valor esperado de la energía es [51]

$$E_{HF} = \langle \phi_{HF} | \hat{H}_0 | \phi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.2.5)$$

donde

$$H_i = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.2.6)$$

$$J_{ij} = \int \int \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.2.7)$$

$$K_{ij} = \int \int \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.2.8)$$

Estas integrales son reales y  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ . Las  $J_{ij}$  son llamadas *integrales Coulombianas* y las  $K_{ij}$  son *integrales de intercambio*.

Sujeta a la condición de ortonormalización

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (2.2.9)$$

se minimiza la energía 2.2.5 y se obtienen las ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock:

$$\hat{F} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.2.10)$$

donde el operador de Fock,  $\hat{F}$ , es

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v + \hat{g} \quad (2.2.11)$$

y el operador Coulombiano-Intercambio,  $\hat{g}$ , es dado por

$$\hat{g} = \hat{j} - \hat{k} \quad (2.2.12)$$

tal que la forma en la que actúan sobre una función arbitraria  $m(\mathbf{r})$  es

$$\hat{j}(\mathbf{r}_1) m(\mathbf{r}_1) = \sum_{k=1}^N \int \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} m(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 \quad (2.2.13)$$

y

$$\hat{k}(\mathbf{r}_1) m(\mathbf{r}_1) = \sum_{k=1}^N \int \phi_k^*(\mathbf{r}_2) m(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2. \quad (2.2.14)$$

La matriz  $\epsilon$  está compuesta de los multiplicadores de Lagrange asociados con la condición 2.2.9 y es una matriz hermitiana. Ahora multiplicando la ecuación 2.2.10 por  $\phi_i^*$  e integrando se obtiene la ecuación para las energías orbitales:



$$\epsilon_i = \epsilon_{ii} = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.2.15)$$

Sumando sobre  $i$  y comparando con la ecuación 2.2.5, se obtiene:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - V_{\text{el,el}}, \quad (2.2.16)$$

donde  $V_{\text{el,el}}$  es la energía total de repulsión electrón-electrón

$$V_{\text{el,el}} = \int \Phi_{HF}^*(\mathbf{r}^N) \left( \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Phi_{HF}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N \quad (2.2.17)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.2.18)$$

Sea  $W_{HF}$  la energía total molecular incluyendo la repulsión nuclear-nuclear:

$$W_{HF} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - V_{\text{el,el}} + V_{\text{nuc,nuc}} \quad (2.2.19)$$

$$= \sum_{i=1}^N H_i + V_{\text{el,el}} + V_{\text{nuc,nuc}}. \quad (2.2.20)$$

Es de resaltar que ni  $E_{HF}$  ni  $W_{HF}$  es igual a la suma de las energías orbitales. Las ecuaciones de Hartree-Fock no son lineales por lo tanto no cumplen con el principio de superposición, entonces el procedimiento necesario para solucionar las ecuaciones de Hartree-Fock 2.2.10 numéricamente es usando funciones de prueba en el principio variacional. A partir de las funciones de onda de un sólo electrón  $\phi_i^{(0)}$  ( $1 \leq i \leq N$ ) que se dan como funciones de prueba se computa el potencial efectivo. Con esto se construye la matriz de Fock y se diagonaliza para obtener la energías  $\epsilon_i$ . Luego usando el principio variacional [47] se minimizan las energías para conseguir funciones de onda de un electrón mejoradas  $\phi_i^{(1)}$ . Este proceso se repite el número  $k$  de iteraciones hasta que las  $\phi_i^{(k)}$  no difieran mucho de las  $\phi_i^{(k-1)}$ . Estas funciones de onda optimizadas se denominan funciones de onda de *campo autoconsistente*. Dicho procedimiento se conoce como método de campo autoconsistente .

### 2.3. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Después de usar la aproximación de Bohr-Oppenheimer el problema de muchos cuerpos es más simple de tratar pero aún es difícil de resolver. La teoría del funcional de la densidad consiste en trabajar, sin pérdida de rigor, con la densidad de electrones  $\rho(\mathbf{r})$  como una variable básica, en vez de la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_n, s_n)$ . La densidad  $\rho$  es simplemente la densidad tridimensional de una sola partícula que se evidencia en experimentos de difracción. Por otro lado la teoría cuántica del estado base se puede poner en términos de  $\rho$ . En la teoría del funcional se trabaja con las ecuaciones de Kohn-Sham [21] que son similares a las ecuaciones de Hartree-Fock, incluyen efectos de intercambio y efectos de correlación. Este método es empleado en muchos cálculos realizados para sólidos [50] y ha ido creciendo su aplicación en átomos y moléculas [51]. El método del funcional de la densidad se vuelve teoría con las publicaciones de Kohn y Hohenberg [18] (1964), en donde establecen con dos teoremas: la existencia de un funcional  $E[\rho]$  y el un principio variacional para dichos funcionales.

*Primer teorema (1964): El potencial externo  $v(\mathbf{r})$  es determinado, hasta una constante, por la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ .  $\rho$  determina también el número de electrones  $N$  y con éste la función de onda del estado base  $\Psi$  y por lo tanto todas las propiedades electrónicas del sistema. Es de resaltar que  $v$  no se restringe al potencial coulombiano.*

La prueba de este teorema es bastante intuitiva. Si hubiesen dos potenciales  $v$  y  $v'$  que difieren por más que una constante, a partir de los cuales se obtiene la misma  $\rho$  para el estado base, entonces se tendrían dos hamiltonianos  $H$  y  $H'$  cuyas densidades del estado base son la misma obtenida a partir de diferentes funciones de onda  $\Psi$  y  $\Psi'$ . Si se toma  $\Psi'$  como la función de prueba para el problema de  $\hat{H}$ , se tendría entonces:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.3.1)$$

$$= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.3.2)$$

donde  $E_0$  y  $E'_0$  son las energías del estado base para  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$  respectivamente. De la misma manera usamos  $\Psi$  como función de prueba para el problema de  $\hat{H}'$ :

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.3.3)$$

$$= E_0 - \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.3.4)$$

Sumando las ecuaciones 2.3.2 y 2.3.4 se obtiene una contradicción:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.3.5)$$

Por lo tanto no pueden haber dos diferentes potenciales que den el mismo  $\rho$  para sus estados base.

Como  $\rho$  determina  $N$  y  $v$  a partir de éstos se pueden determinar las propiedades del estado base así como la energía cinética  $T[\rho]$ , la energía potencial  $V[\rho]$  y la energía total  $E[\rho]$  que ahora escribiremos como  $E_v[\rho]$  para hacer explícita su dependencia con  $v$

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.3.6)$$

donde  $F_{HK}$  es

$$F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.3.7)$$

escribimos

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{términos no clásicos} \quad (2.3.8)$$

donde  $J[\rho]$  es la repulsión clásica.

*Segundo teorema HK: Para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , tal que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$*

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (2.3.9)$$

donde  $E_v[\tilde{\rho}]$  es el funcional energía de la ecuación 2.3.6. Este es análogo al principio variacional para las funciones de onda.

Para probar este teorema, teniendo en cuenta que  $\tilde{\rho}$  determina su propio  $\tilde{v}$  y la función de onda  $\tilde{\Psi}$  puede ser tomada como función de prueba para el problema de interés que tenga el potencial externo  $v$ :

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho]. \quad (2.3.10)$$

Asumiendo la diferenciabilidad de  $E_v[\rho]$  y recordando que el principio variacional requiere que la densidad del estado base satisfaga:

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.3.11)$$

de las que obtenemos las ecuaciones de Euler Langrange [52]

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.3.12)$$

Es de notar que si conocemos  $F_{HK}[\rho]$ , la ecuación 2.3.11 sería una ecuación exacta para la densidad del estado electrónico. Como  $F_{HK}[\rho]$  en 2.3.7 es definida independiente del potencial externo  $v(\mathbf{r})$  por lo que a  $F_{HK}[\rho]$  se conoce como *potencial universal de  $\rho(\mathbf{r})$* , una vez se tenga la forma explícita de  $F_{HK}[\rho]$ , bien sea aproximada o exacta, se puede aplicar este método a cualquier sistema.

### 2.3.1. Método de Kohn y Sham

Los teoremas de Hohenberg y Kohn nos garantizan que si conocemos la densidad electrónica para el estado base de un sistema  $\rho_0(\mathbf{r})$ , es posible calcular todas las propiedades del sistema a partir de ésta sin tener que usar la función de onda. Sin embargo no nos dicen cómo calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ , (pues 2.3.7 es desconocido) y tampoco sabemos como obtener  $\rho_0$  sin primero encontrar la función de onda.

Kohn y Sham en 1965, especulando si  $\rho(\mathbf{r})$  puede ser descompuesta de manera única en términos de orbitales monoeléctronicos tal que dé un único valor  $T[\rho]$ , introdujeron un sistema auxiliar o ficticio llamado *sistema Kohn-Sham*, compuesto por  $N$  partículas no interactuantes, tal que experimenta el mismo potencial externo que el sistema de interés  $v(\mathbf{r})$ .

En DFT la energía cinética del sistema se expresa en términos del funcional de la densidad electrónica. Como notación se usa, en la representación de coordenadas,  $\psi_i(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle$ :

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{T} | \psi_i \rangle = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.3.13)$$

y

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3.14)$$

Kohn y Sham reescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn 2.3.6 introduciendo las siguientes definiciones:

$$\Delta\bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.3.15)$$

siendo  $\Delta\bar{T}$  la diferencia entre el promedio de la energía cinética del estado base del sistema de interés y el sistema de referencia ficticio. Sea:

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.3.16)$$

siendo la última parte de la ecuación, la expresión de la repulsión electrónica en unidades atómicas considerando una distribución de carga uniforme, con  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Ahora reescribimos 2.3.6 usando las definiciones anteriores:

$$E_v[\rho] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.3.17)$$

Los funcionales  $\Delta\bar{T}$  y  $\Delta\bar{V}_{ee}$  son desconocidos. A partir de éstos se puede definir el *funcional de la energía de correlación e intercambio*  $E_{xc}[\rho]$  como:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.3.18)$$

por lo tanto:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.3.19)$$

La clave para obtener una buena precisión en el método de Kohn-Sham está también en el aproximar bien a  $E_{xc}$ . Finalmente, el teorema variacional de Hohenberg-Kohn dice que se puede encontrar la energía del estado base variando  $\rho$  sujeto a la condición  $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$  tal que minimize el funcional  $E_v[\rho]$ . Esto es equivalente a, en vez de variar  $\rho$ , variar los orbitales  $\psi_i$  que determinan  $\rho$  en donde además se adiciona la siguiente condición para que el funcional de la energía cinética 2.3.13 siga siendo válido:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.3.20)$$

Por lo tanto, así como se puede mostrar que los orbitales ortonormales que minimizan la energía de Hartree-Fock 2.2.5 satisfacen la ecuación de Fock 2.2.10, se puede mostrar que los orbitales que minimizan la ecuación 2.3.19 satisfacen (ver prueba en sección 7.2 [51]):

$$\left[ T_s + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{i2}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.3.21)$$

que es la ecuación de Kohn y Sham y  $\psi_i$  los orbitales de Kohn-Sham,  $v_{xc}$  es el *potencial de intercambio y correlación* obtenido de:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.3.22)$$

Como el funcional  $E_{xc}$  es desconocido se usan diversas aproximaciones, cuya precisión ha sido estudiada usándolos para el cálculo de propiedades que puedan ser comparadas con datos experimentales en diferentes moléculas. Los orbitales de Kohn-Sham  $\psi_i$ , son orbitales para el sistema ficticio de electrones no interactuantes, por lo tanto estrictamente hablando, no tienen significado físico más allá de permitir obtener la densidad 2.3.14.



## CAPÍTULO 3

# ROMPIMIENTO DE SIMETRÍA EN MOLÉCULAS

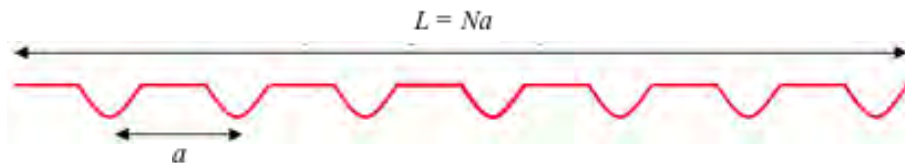
### 3.1. Transición de Peierls

La transición de Peierls es cualitativamente una distorsión de la red periódica de un cristal unidimensional. El presente tratamiento se sigue de [53].

#### 3.1.1. Teorema de Peierls

Rudolf Peierls descubrió en 1930 que una cadena 1-dimensional de iones igualmente espaciados es *inestable*[1].

Para entender la distorsión de Peierls se considera el modelo simple de una cadena de  $N$  iones igualmente distanciados por  $a$ . La longitud total de la cadena es  $L = Na$ :





Para dicho sistema consideramos el siguiente hamiltoniano:

$$H = H_0 + V = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (3.1.1)$$

donde  $H_0$  es el hamiltoniano de un gas de electrones no interactuantes en una línea de longitud  $L$  y  $V$  es un potencial periódico debido a los iones, es decir,  $V(x+a) = V(x)$ .

Las autofunciones de  $H_0$  son ondas planas, imponiendo condiciones de frontera periódicas:

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad \text{con} \quad k = \frac{2\pi n}{L}, \quad (3.1.2)$$

siendo  $n$  un entero. Donde la energía :

$$H_0 |k\rangle = E_0 |k\rangle, \quad \text{con} \quad E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (3.1.3)$$

Suponiendo que hay dos electrones por cada ión, será un total de  $2N$  electrones y de acuerdo a los posibles valores de  $k$  la densidad en el espacio de las  $k$  debe ser de  $L/2\pi$ . Para este sistema sabemos que a la temperatura de Fermi [54] existe un máximo valor de la energía que corresponde a los valores  $+k_F$  y  $-k_F$ . De acuerdo a la ecuación 3.1.2, los posibles valores de  $k$  están espaciados  $2\pi/L$ , por lo tanto, el número de  $k$  permitidas entre  $-k_F$  y  $+k_F$  es  $Lk_F/\pi$ . Como dos electrones pueden tener el mismo valor de  $k$  con diferente espín por lo tanto  $N = Lk_F/\pi = L/a$ , así  $k_F = \pm\pi/a$ .

Por otro lado usando el teorema de Fourier, el potencial, considerandolo como una función periódica continua, puede ser expresado como:

$$V(x) = \sum_{q=0}^{\infty} u_q e^{i\frac{2\pi}{a}qx} \quad (3.1.4)$$

Ahora usaremos la teoría de perturbaciones:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (3.1.5)$$

Los elementos de matriz del potencial en la base de los kets propios del hamiltoniano no perturbado son:

$$V_{kk'} = \langle k | V | k' \rangle \quad (3.1.6)$$

$$V_{kk'} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{i(k-k')x} V(x) dx \quad (3.1.7)$$

$$V_{kk'} = \frac{1}{L} \sum_{q=0}^{\infty} u_q \int_0^L e^{i(k-k'-\frac{2\pi}{a}q)x} dx \quad (3.1.8)$$

En donde los únicos términos que sobreviven son aquellos que cumplen

$$q = a(k - k')/2\pi = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.1.9)$$

De esta manera podemos calcular la correcciones a la energía:

i) A primer orden  $k = k'$  tenemos el potencial promediado en el espacio cuya constante  $u_0$  se puede hacer cero y no obtenemos corrección a la energía a primer orden.

ii) A segundo orden:

De la ecuación 3.1.6 debemos considerar los elementos de matriz con  $k \neq k'$ . La diferencia entre los correspondientes estados es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \left( k - \frac{2\pi q}{a} \right)^2 - k^2 \right\} = \frac{2\pi \hbar^2 q}{ma} \left( \frac{\pi q}{ma} - k \right) \quad (3.1.10)$$

éste término se anula cuando  $k = \pi q/a$  y en tal caso  $k' = -\pi q/a$ , por lo tanto en la vecindad de esos estados la teoría de perturbaciones no converge. Por otro lado para estados lejanos a estos casos excepcionales la cantidad 3.1.10 es finita, por lo tanto en esa zona la corrección a la energía a segundo orden en  $V$ , asumiendo que la diferencia de energías de los estados  $k$  y  $k'$  es mayor que  $V_{kk'}$ , es:

$$E_k^2 = \sum_q \frac{|V_{k(k-(2\pi q/a))}|^2}{E_k^0 - E_{k-(2\pi q/a)}^0} \quad (3.1.11)$$

En la vecindad de los estados degenerados usaremos la teoría de perturbaciones para el caso degenerado, para ello diagonalizamos el hamiltoniano completo o perturbado en el subespacio expandido por  $|k\rangle^0$  y  $|k - K\rangle^0$ , con  $K = 2\pi/a$

$$\begin{pmatrix} E_k^0 & V_K^* \\ V_K & E_{k-K}^0 \end{pmatrix} \quad (3.1.12)$$

Diagonalizando obtenemos los valores propios:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_k^0 + E_{k-K}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{E_k^0 - E_{k-K}^0}{2}\right)^2 + |V_K|^2} \quad (3.1.13)$$

Si  $|E_k^0 - E_{k-K}^0| \gg |V_K|$  las correcciones resultantes son cercanas a  $E_k^0$  y  $E_{k-K}^0$  respectivamente. Por otro lado si  $k$  se aproxima a  $\pi/a$  entonces  $|E_k^0 - E_{k-K}^0|$  es del orden de  $|V_K|$  y las energías se alejan de los valores no perturbados, es decir, si  $k \rightarrow \pi/a$  por debajo,  $E_k^0 < E_{k-K}^0$  y la energía más pequeña baja por la perturbación  $E_k = E_- < E_k^0$  por lo tanto se dice que la perturbación causa que los niveles de energía se repelen.

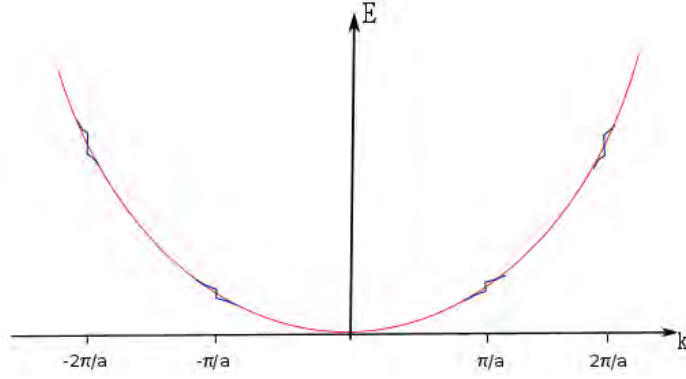
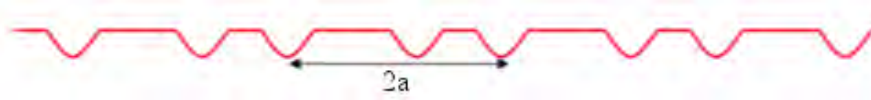


Figura 3.1: Ilustra el cambio en la energía de los electrones libre no interactuantes debido a la perturbación periódica. Se muestran los casos  $q = \pm 1, \pm 2$

Para  $k = \pi/a$ ,  $E_{k-K}^0 = E_k^0$ , se levanta la degeneración para dar  $E_{\pm} = E_{\pi/a}^0 \pm |V_K|$  como lo muestra la figura 3.1 con una brecha o gap de  $2|V_K|$ . La banda más baja, es decir, el conjunto de energías permitidas más bajas, está en el rango de  $k = -\pi/a$  a  $k = \pi/a$ . Recordando que los valores permitidos de  $k$  son  $k = 2\pi n/L$ , el espaciamiento entre los diferentes valores de  $k$  es de  $2\pi/L$  por lo tanto en la banda de energía más baja el número total de valores permitidos de  $k$  es  $L/a$  que es igual al número de iones. Para el caso en consideración de un cristal uni-dimensional divalente (con dos electrones por ión) ésta banda se llenaría completamente teniendo en cuenta los dos estados de spin posibles por cada electrón. Si se considera un cristal monovalente (con un electrón por ión), la banda de energía más baja sólo se llenará a la mitad, por lo tanto se esperaría que a temperatura  $T=0K$  un material monovalente unidimensional sería un conductor. Contrario a esto, en 1976 se sintetizaron varios materiales orgánicos [55] que dispuestos de

cierta manera, reproducían un conductor unidimensional y al enfriarlo sorprendente el material se volvió un aislante. La explicación a este fenómeno lo da Peierls [1] con la dimerización en donde los átomos pasan de una red igualmente espaciada a una red donde los átomos se acomodan en pares, duplicando así el periodo de la misma.

### 3.1.2. Disminución en la energía electrónica debido a dimerización de la red.



La mayor contribución en el cambio de la energía viene de valores cercanos a  $k = \pi/2a$  y simétricamente a  $k = -\pi/2a$  para el caso de  $q = 1$  en la ecuación 3.1.9 teniendo en cuenta que el periodo ahora es  $2a$ . Se hace el mismo tratamiento para los demás valores de  $q$ .

$$\Delta E = 2 \int_0^{\pi/2a} (E_k^0 - E_{k-K}) g(k) dk \quad (3.1.14)$$

donde el 2 se debe a que se incluye la contribución simétrica de la brecha,  $g(k)$  es la densidad de estados en el espacio  $k$  que es  $L/\pi$  teniendo en cuenta el espín y siendo  $K = \pi/a$  para este caso:

$$\Delta E = 2 \int_0^{\pi/2a} \left( \frac{1}{2}(E_k^0 - E_{k-K}) + \sqrt{\left(\frac{E_k^0 - E_{k-K}}{2}\right)^2 + |V_K|^2} \right) \frac{L}{\pi} dk \quad (3.1.15)$$

$$E_k^0 - E_{k-K} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 (k-K)^2}{2m} \quad (3.1.16)$$

$$E_k^0 - E_{k-K} = bk - c \quad (3.1.17)$$

donde  $b = \hbar^2 \pi / ma$  y  $c = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$ . Ahora definiendo la variable  $s = bk - c$  que es una variable negativa dentro de rango considerado para  $k$ , se tiene:

$$\Delta E = \frac{2L}{\pi b} \int_{-c}^0 \left( s + \sqrt{s^2 + |V_K|^2} \right) ds \quad (3.1.18)$$

Cabe resaltar que en ausencia de potencial  $\Delta E$  es cero. Resolviendo la integral se obtiene:

$$\Delta E = \frac{c^3}{3} + \frac{c}{2} \sqrt{c^2 + V_K^2} + \frac{V_K^2}{2} \log \left[ \frac{V_K}{-c + \sqrt{c^2 + V_K^2}} \right] \quad (3.1.19)$$

Para valores de  $V_K$  pequeños notamos que el término logarítmico es grande (negativo) y por lo tanto el último término de la ecuación 3.1.19 también lo es. Por otro lado el costo energético para llevar a cabo la dimerización se modela como energía elástica que debe ser proporcional a  $V_K^2$ . Comparando la disminución de energía debido al doblamiento del período con la energía elástica para poder efectuar dicho doblamiento, se puede concluir que es mucho más lo que disminuye la energía con la dimerización que lo que tiene que invertir la molécula para realizarla, por lo tanto la dimerización tiene mayor probabilidad de ocurrir y es así como una cadena de iones igualmente espaciada con un electrón por ión es inestable.

## 3.2. Efecto Jahn-Teller

El efecto Jahn-Teller describe la distorsión de una molécula no lineal si sus estados electrónicos son degenerados. Dicho efecto nombrado en honor a Herman Arthur Jahn y Edward Jahn Teller quienes lo probaron usando teoría de grupos. En 1934 E. Teller y Lev Landau estudiaban la estabilidad de la molécula  $CO_2$  [56]. El estudiante de Teller, Rudolph Renner demostró que una molécula lineal que tiene estados electrónicos degenerados, debe ser estable, a lo cual Landau objetó argumentando que en los estados degenerados la simetría sobre la cual la degeneración está basada se destruye. Jahn y Teller empezaron a trabajar en ello demostrando que el único caso en el que no se cumple es en el caso de la molécula lineal.

El efecto Jahn Teller puede ser visto como un ejemplo de la interacción electrón-fonón, que es la interacción entre electrones y iones los cuales intercambian energía destruyendo o creando fonones. Esto quiere decir que mientras el conjunto de iones pasa de un estado vibracional a otro, un electrón pasa de un estado electrónico a otro (de una banda a otra) agregando o restando energía y momento de tal manera que la energía total del sistema permanezca constante. En el efecto Jahn-Teller debe haber una multiplicidad entre los estados electrónicos con uno o más modos normales de vibración y el teorema de Jahn-Teller dice que casi cualquier conjunto de estados electrónicos degenerados asociados con una configuración electrónica

habrá alguna interacción de rompimiento de simetría en la cual la distorsión se asocia con la eliminación de la degeneración en los estados electrónicos. La prueba de éste teorema está basada en teoría de grupos que afirma que tomando en cuenta todos los posibles puntos de grupo de simetrías bajo los cuales un sistema tal como una molécula puede ser invariante y también tomando en cuenta todos los modos normales de cada sistema, clasificados por su simetría. Como todos los estados electrónicos de tal sistema pueden ser clasificados por su simetría y cada uno identificado por una representación irreducible del punto de grupo para una configuración iónica simétrica. Se puede mostrar que la interacción electrón-fonón es permitida por consideraciones de simetría en casi todos los casos. Las excepciones son moléculas lineales y moléculas con estados electrónicos degenerados de Kramers.

La interacción es permitida pero se hace la siguiente suposición: que cualquiera que sea permitido puede realmente ocurrir. La distorsión capaz de levantar la degeneración puede ser clasificada por simetría usando representaciones irreducibles, la teoría de grupos nos dice cuales son. Para sistemas con número par de electrones la representación irreducible de simetría se identifica por la distorsión que debe ocurrir en el cuadro simétrico formado usando los estados electrónicos de la representación irreducible; para sistemas con número impar de electrones se usa el cuadro antisimétrico.



# CAPÍTULO 4

---

## ASPECTOS COMPUTACIONALES

Hemos visto que los métodos a usar son básicamente métodos variacionales que usan estados o funciones iniciales de prueba. La exactitud de dichos métodos depende en gran parte de la buena elección de dichas funciones, pero es difícil saber cuando se ha hecho una buena elección.

### 4.1. Aproximación de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

En la aproximación de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO por sus siglas en inglés *Linear Combination of Atomic Orbitals*) se aproxima la función de onda molecular  $\phi$ , que representa el estado de una molécula, por medio de una combinación lineal de las funciones de onda cuyo módulo al cuadrado representa la densidad electrónica de cada átomo, dichas funciones de onda se llaman orbitales atómicos. Cuando se realizan cálculos moleculares, es común el uso de una base compuesta por un número finito de orbitales atómicos, centrado en cada núcleo atómico dentro de la molécula (combinación lineal de orbitales atómicos de prueba o *ansatz*). Inicialmente, estos orbitales atómicos eran típicamente orbitales tipo Slater, introducidos por John Slater en 1930 [57], que corresponde a un conjunto de funciones que decae exponencialmente con la distancia de los núcleos. Más tarde Samuel Francis Boys en 1950 [58] demostró que es conveniente que estos orbitales de tipo Slater sean aproximados como combinaciones lineales de orbitales gaussianos, debido a que es más fácil calcular integrales con funciones de



base gaussiana u orbitales de tipo gaussiano (GTO por sus siglas en inglés, *Gaussian Type Orbitals*), lo condujo a un enorme ahorro de esfuerzo computacional [59]. Existen varios conjuntos de bases tipo GTO, el más pequeño de éstos se llama conjunto de bases mínimas, y son normalmente compuestos por el número mínimo de funciones de base necesarios para representar todos los electrones de cada átomo. El mayor de ellos puede contener docenas a cientos de funciones de base en cada átomo.

Matemáticamente, para moléculas poliatómicas con  $n$  átomos, los orbitales moleculares de Kohn-Sham  $\psi$ , de la ecuación 2.3.21, se pueden aproximar formalmente como:

$$\psi = \sum_i^n c_i \varphi_i \quad (4.1.1)$$

en donde las funciones  $\varphi$  son en general funciones de un sólo electrón. Usando el método variacional, se optimiza  $\psi$  usando las condiciones para obtener la mínima energía:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left( \int \psi^* H \psi d\tau \right) = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.1.2)$$

De dónde se obtiene un sistema de  $n$  ecuaciones con  $n$  parámetros:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + \dots + c_n(H_{1n} - ES_{1n}) &= 0, \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + \dots + c_n(H_{2n} - ES_{2n}) &= 0, \\ &\vdots \\ c_1(H_{n1} - ES_{n1}) + c_2(H_{n2} - ES_{n2}) + \dots + c_n(H_{nn} - ES_{nn}) &= 0 \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

en donde:

$$H_{ik} = \int \varphi_i^* H \varphi_k d\tau \quad \text{y} \quad S_{ik} = \int \varphi_i^* \varphi_k d\tau \quad (4.1.4)$$

Buscando las raíces del determinante de la matriz formada por los coeficientes del sistema de ecuaciones 4.1.3 se obtienen los  $n$  valores de la energía, para lo cual se deben calcular las integrales 4.1.4 previamente y finalmente se pueden calcular los coeficientes  $c_i$ .

## 4.2. Bases

Siguiendo [60] haré un resumen de las bases estándar que han sido desarrolladas, no sin antes mencionar que éste en un campo en desarrollo constante, pues diferentes grupos de investigación se dedican a optimizar y desarrollar nuevas bases optimizando diferentes parámetros de dichas bases asociados con la contracción de la distribución electrónica, polarización, entre otros [48].

### 4.2.1. Conjuntos de bases de orbitales tipo Slater

STO por sus siglas en inglés *Slater type orbital*. Son conjuntos de bases mínimas denotados por STO- $n0g$  donde  $n$  primitivos orbitales Gauss se montan en un sólo orbital tipo Slater (STO),  $n$  inicialmente toma los valores 2-6.

Armónicos esféricos Slater, caracterizados por dos enteros  $L, M$  ( $-L \leq M \leq L$ ):

$$\psi(\mathbf{r}) = Ar^L e^{-\zeta r} Y_L^M(\theta, \phi), \quad (4.2.1)$$

donde  $A$  es una constante de normalización. En coordenadas cartesianas:

$$\psi(\mathbf{r}) = x^l y^m z^n e^{-\zeta r}, \quad (4.2.2)$$

caracterizado por 3 enteros  $l, m, n$ ;  $L = l + m + n$

### 4.2.2. Conjuntos de bases de orbitales tipo Gaussiano

El uso de orbitales Gaussianos en teoría de la estructura electrónica fue propuesto por Boys [58] en 1950. La razón principal por la cual se usan bases con funciones Gaussianas se debe al *Teorema del producto gaussiano* [61], que garantiza que el producto de dos GTO centrados en dos diferentes átomos es una suma finita de Gaussianas centradas a lo largo del eje que une los dos centros. De esta manera, integrales con cuatro se pueden reducir a la suma de dos integrales con dos centros y luego a la suma finita de integrales de un centro.

Armónicos esféricos Gaussianos, caracterizados por dos enteros  $L, M$  ( $-L \leq M \leq L$ ):

$$\psi(\mathbf{r}) = Br^L e^{-\zeta r^2} Y_L^M(\theta, \phi), \quad (4.2.3)$$

donde  $B$  es una constante de normalización. GTO en coordenadas cartesianas, centrado en un átomo de coordenadas  $\mathbf{C}$ :

$$\psi(\mathbf{r}) = D(x - C_x)^l (y - C_y)^m (z - C_z)^n e^{-\zeta(\mathbf{r}-\mathbf{C})^2} \quad (4.2.4)$$

donde  $D$  es una constante de normalización. Cuando  $l = m = n = 0$  se tiene un orbital  $s$ -GTO, cuando  $l = m = n = 1$  se tiene un orbital  $p$ -GTO y así sucesivamente.

### 4.2.3. Conjuntos de bases Pople

En este conjunto de bases se aproximan los orbitales tipo Slater por funciones Gaussianas primitivas que tienen la forma:

$$g_l(x, y, z) = N_l x^a y^b z^c e^{\alpha_l r^2} \quad (4.2.5)$$

Donde  $N_l$  y  $\alpha_l$  son constantes y  $a, b$  y  $c$  son enteros. Cada función base en  $\varphi_i$  de la ecuación 4.1.1 es representada como una combinación lineal de un número pequeño de estas gaussianas primitivas.

$$\varphi_i = \sum_{l=1}^{M_i} g_l(x, y, z) d_{li} \quad (4.2.6)$$

donde  $d_{li}$  es un coeficiente fijo y  $M_i$  es el número de gaussianas primitivas usadas para representar las funciones base.

La nomenclatura para las bases Pople es  $K-L1G$  o  $K-L11G$  donde  $K$  y  $L$  son enteros. El primer conjunto representa el conjunto de bases con división de valencia doble zeta y el segundo el conjunto de bases con división de valencia triple zeta.  $G$  indica simplemente que se están usando gaussianas primitivas.  $K$  indica el número de gaussianas primitivas que se van a usar para construir los orbitales internos, es decir, para los orbitales internos  $M_i = K$ .  $L$  indica el número de gaussianas primitivas que se van a usar para construir los orbitales de valencia, es decir, para los orbitales de valencia,  $M_i = L$ . Para el caso doble zeta, el primer número 1 indica que con una función se construirán los orbitales adicionales de valencia con diferentes parámetros. Finalmente para el caso triple zeta, el segundo número 1, indica que con una función gaussiana primitiva se construirán los segundos orbitales adicionales. Un ejemplo para ilustrar, es el átomo de carbono usando la base 6-311G: Se usarán 6 gaussianas primitivas para construir el orbital  $1s$ , 3 gaussianas primitivas para construir, en cada caso, los orbitales  $2s$  y  $2p(3)$ ; una función gaussiana primitiva para construir, en cada caso, los orbitales

$2s'$  y  $2p'(3)$ ; finalmente, una función gaussiana primitiva para construir, en cada caso, los orbitales  $2s''$  y  $2p''(3)$

### Conjunto mínimo de bases

Este conjunto se construye usando una función base por cada orbital de cada átomo que compone la molécula. Así un orbital no esté completamente ocupado se incluyen todas la funciones de dicho orbital, por ejemplo, si se ocupa parcialmente el orbital tipo  $p$  se deben incluir las 3 funciones tipo  $p$ . Para ilustrar mejor, usaré el ejemplo de la molécula de metano  $\text{CH}_4$ :

Átomo $\rightarrow$ Funciones Base	No. de Funciones Base	No. de Átomos	Total No. de Funciones Base
C $\rightarrow 1s2s2p(3)$	5	1	5
H $\rightarrow 1s$	1	4	4

*Tabla 4.1:* En el conjunto de bases mínima, para la molécula de metano, se usan: una función base para cada orbital del átomo de carbono y una para el átomo de hidrógeno, en total 9 funciones base para la molécula.

#### 4.2.4. Conjunto de bases Doble Zeta

Entre más funciones base se usen en la LCAO mejor resultado obtendremos. Las bases doble zeta (DZ) incrementan el número de funciones usando dos funciones base por cada tipo de orbital encontrado en los átomos por separado.

Este tipo de bases usa el mejoramiento en LCAO que tiene que ver con modificar la densidad electrónica alrededor de los átomos, pues ésta no es la misma en caso de la molécula que el caso de los átomos aislados debido a la interacción interatómica.

Continuando con nuestro ejemplo, para la molécula de metano, usando el conjunto de bases DZ se tienen las funciones mostradas en la tabla 4.2.

#### 4.2.5. Conjunto de bases Triple Zeta

El conjunto de bases triple zeta (TZ) incrementa el número de funciones, al igual que en el caso anterior, pero en este caso usando tres por cada orbital ocupado en los átomos separados. Por ejemplo en la molécula de metano se usan 15 funciones para el átomo de carbono y 3 para el átomo de hidrógeno, en total 27 funciones base.

Átomo $\rightarrow$ Funciones Base	No. de Funciones Base	No. de Átomos	Total No. de Funciones Base
C $\rightarrow 1s1s'2s2s'2p(3)2p'(3)$	10	1	10
H $\rightarrow 1s1s''$	2	4	8

*Tabla 4.2:* En el conjunto de bases doble zeta para la molécula de metano se usan: dos funciones base para cada orbital del átomo de carbono y dos para el átomo de hidrógeno, en total 18 funciones base para la molécula.

Cabe mencionar que existen bases, de éste tipo, más grandes como cuadruple-zeta.

#### 4.2.6. Conjunto de bases con división de valencia

Con el objetivo de disminuir el tiempo de cálculo e intentando no perder precisión se usan este tipo de bases. Asumiendo que en un determinado átomo los electrones que están más cerca del núcleo se ven menos afectados por la presencia de otros átomos que los electrones de valencia, éstos son tratados con un conjunto mínimo de bases mientras que los electrones de valencia son tratados con unas bases más grandes. En particular si los electrones internos son tratados con el conjunto de bases mínimas y los de valencia con el conjunto de bases DZ, este conjunto de bases se denominan bases con división de valencia doble zeta. Con el mismo razonamiento se tiene el conjunto de bases con división de valencia triple zeta etc.

Para la molécula de metano el conjunto de bases con división de valencia doble zeta usan las funciones mostradas en la tabla 4.3

Átomo $\rightarrow$ Funciones Base	No. de Funciones Base	No. de Átomos	Total No. de Funciones Base
C $\rightarrow 1s2s2s'2p(3)2p'(3)$	9	1	9
H $\rightarrow 1s1s''$	2	4	8

*Tabla 4.3:* En el conjunto de bases con división de valencia doble zeta para la molécula de metano se usan: una función para  $1s$ , dos funciones base para cada orbital de valencia del átomo de carbono y dos funciones para el átomo de hidrógeno, en total 17 funciones base para la molécula.

#### 4.2.7. Funciones base de Polarización

En la búsqueda de obtener mejor precisión aumentando la base se incluyen funciones de polarización en los conjuntos de base. Una función de polarización es cualquier orbital diferente a los orbitales que componen la molécula por separado. Por ejemplo para el átomo de hidrógeno el único orbital ocupado es el tipo  $s$ , por lo tanto funciones de polarización serían tipo  $p$  o  $d$ . El uso de estas funciones permite representar mejor la densidad electrónica de la molécula.

#### 4.2.8. Funciones base de Difusión

Estas son funciones extra (usualmente de tipo  $p$  o  $s$ ) que se adicionan para representar distribuciones electrónicas anchas. Estas son especialmente importantes en la representación de la densidad de electrones en aniones (donde puede haber enlaces particularmente largos con densidad de electrones, repartida en una amplia región).

#### 4.2.9. Conjunto de funciones de ondas planas

Éste conjunto de bases es particularmente usado en cálculos periódicos, donde existe una celda unitaria que replica la red con periodicidad  $\mathbf{R}$ . Las ondas planas contienen la periodicidad de la red:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \phi_n(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.2.7)$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unitaria y  $\mathbf{G}$  es el vector de la red recíproca.

$$e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.2.8)$$

Para cálculos con ondas planas hay un factor de truncamiento, en el que sólo aquellos vectores de la red recíproca, cuya energía sea más baja que la predefinida como energía de corte (Cutoff)  $E_{cut}$ , se mantienen en la expansión, mientras que el resto de los coeficientes se hacen cero. Además de reducir el costo computacional, este truncamiento limita los efectos de la orientación de la celda unitaria en el resultado del cálculo. Por otro la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  debe tener la simetría translacional que también se expande en ondas planas:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\rho}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.2.9)$$

### 4.2.10. Pseudopotenciales

Normalmente los electrones que están en el centro no tienen gran influencia en las propiedades electrónicas que son principalmente dadas por los electrones de valencia (no siempre es válido). Tomando ventaja de éste hecho se puede simplificar la descripción de un átomo. La idea de los pseudopotenciales es poder describir explícitamente sólo los electrones de valencia y reemplazar el efecto de los electrones del centro con un potencial modificado. Los electrones de valencia deben tener los mismos autovalores que para el caso en los que se tienen todos los electrones:

$$\int_{|\mathbf{r}|<L} |\psi_{pseudo}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_{|\mathbf{r}|<L} |\psi_{all_e}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (4.2.10)$$

para todos los  $L$  fuera de la región del centro ( $L > r_{centro}$ ).

## 4.3. Funcionales

Recordemos que para poder resolver el problema de muchos cuerpos en el marco de DFT es necesario contar con una expresión apropiada para  $E_{xc}[\rho]$  y en vista de que no se cuenta con una expresión exacta se requieren aproximaciones. En esta sección se mencionarán los funcionales usados para los cálculos que se realizaron en el presente trabajo. Como vimos anteriormente  $E_{xc}$  tiene en cuenta la diferencia entre la repulsión electrónica clásica y cuántica, también incluye la diferencia de la energía electrónica entre el sistema ficticio no interactuante y el sistema real. Sin embargo en la práctica no se intenta obtener estas porciones explícitamente. La búsqueda de una expresión de  $E_{xc}$  ha representado un desafío en los últimos años. En muchas aproximaciones aparecen parámetros empíricos que introducen correcciones a la energía cinética.

Una de las aproximaciones más simples es la aproximación local propuesta por Kohn y Sham en 1965 basada en un gas uniforme de electrones, *aproximación local de la densidad* (LDA por sus siglas en inglés *Local Density Approximation*):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (4.3.1)$$

donde  $\epsilon_{xc}(\rho)$  es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas uniforme de electrones de densidad  $\rho$ . Para este caso el correspondiente potencial de correlación de intercambio es:

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (4.3.2)$$

y las ecuaciones de Kohn y Sham 2.3.21 quedan:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (4.3.3)$$

La solución autoconsistente 4.3.3 define lo que es conocido como el método LDA.

La función  $\epsilon_{xc}(\rho)$  se puede dividir en dos contribuciones, la parte de correlación y la parte de intercambio,

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_c(\rho) + \epsilon_x(\rho) \quad (4.3.4)$$

La parte de intercambio está dada por el funcional de la energía de intercambio de Thomas-Fermi [51]

$$\epsilon_x(\rho) = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}, \quad C_x = \frac{1}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (4.3.5)$$

Normalmente los funcionales se denotan con algún acrónimo en el que conste la inicial de los autores y el año de publicación.

Fock en 1930[38] postula, teniendo en cuenta la antisimetrización de la función de onda, lo que se conoce también como el funcional "exacto":

$$E_x^{Exacto} = E_x^{F30} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (4.3.6)$$

Siguiendo el trabajo de Thomas-Fermi, Dirac mostró que el funcional de intercambio correspondiente al gas uniforme de electrones tiene la forma sencilla:

$$E_x^{D30}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.3.7)$$

LDA es aplicable a sistemas cuya densidad varíe lentamente con  $\mathbf{r}$ . Por otro lado, antes de Kohn-Sham, Slater en 1951 [62] propuso un método simplificado del método de Hartree-Fock, aproximando el operador no local de Fock 2.2.11 por un operador local simple usando el modelo de gas uniforme de electrones dando como resultado la ecuación *Hartree-Fock-Slater*:



$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{x\alpha}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (4.3.8)$$

con el potencial local  $v_{x\alpha}$

$$v_{x\alpha} = -\frac{3}{2} \left\{ \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right\}^{1/3} \quad (4.3.9)$$

Durante la década de los 80 hubo numerosos intentos de construir un funcional capaz de reproducir resultados precisos destacándose los trabajos de Becke en 1986 (B86) [63, 64] y De Pristo-Kress en 1987 (DK87) [65], en este último caso, su aplicación a átomos y moléculas ha sido escasa.

En LDA cuando se considera la polarización del spin (LSDA por sus siglas en inglés) el funcional tiene la forma:

$$E_x^{LSDA} = \frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] \mathbf{r} \quad (4.3.10)$$

Intentos posteriores en la búsqueda del funcional de intercambio se centraron en amortiguar el incremento del integrando. Así Becke [66], en 1988, mostró que el incremento del integrando se podía atenuar condicionando que el funcional lleve a la densidad de la energía de intercambio exacta en las regiones asintóticas:

$$E_x^{B88}[\rho(\mathbf{r})] = E_x^{LSDA}[\rho(\mathbf{r})] - b \sum_{i=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^i)^{4/3} \chi_i^2}{1 + 6b\chi_i \sinh^{-1} \chi_i} d\mathbf{r} \quad (4.3.11)$$

donde  $\chi_i = |\nabla \rho^i|/(\rho^i)^{4/3}$ . Se fija el parámetro empírico  $b = 0,0042$  de tal forma que reproducen datos experimentales de los gases He y Rn. Este funcional es ampliamente usado en la actualidad por su efectividad y es la base de casi cualquier funcional de intercambio posteriormente desarrollado.

Otro grupo de contribuciones al desarrollo de funcionales de intercambio es debido a Perdew et al. [67] cuya expresión es:

$$E_x^{PW86}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_x^{D30} (1 + 1,2975s^2 + 14s^4 + 0,2s^6)^{1/15} d\mathbf{r} \quad (4.3.12)$$

con

$$s = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{(3\pi^2)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{4/3}} \quad (4.3.13)$$

Los funcionales de intercambio mencionados anteriormente y otros que no se han incluido se pueden enmarcar dentro de la aproximación conocida como *aproximación del gradiente generalizado* (GGA por sus siglas en inglés), expresado como:

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_x[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d\mathbf{r} \quad (4.3.14)$$

El siguiente paso en el diseño de funcionales es el de extender las dependencias del integrando a la función laplaciana de la densidad [68], aunque no han sido muy exitosos debido a las fluctuaciones de la segunda derivada de la densidad.

Por otra parte, para el funcional de correlación existen cálculos Monte-Carlo realizados por Ceperley y Alder [69] para dicha expresión. También se han obtenido expresiones analíticas para valores límites de la densidad [70] usando el modelo de gas uniforme de electrones, para ello sea:

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right]^{1/3}, \quad \xi = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})}{\rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r})} \quad (4.3.15)$$

donde  $r_s$  es el radio de una esfera cuyo volumen es el volumen efectivo de un electrón [51], conocido como radio de Wigner y  $\xi$  es la polarización de espín. Vosko et al. [70] han usado resultados numéricos para obtener una forma específica del integrando  $\epsilon_c(r_s, \xi)$  con los límites:

$$\epsilon_c(r_s, \xi) = c_0(\xi) \ln r_s - c_1(\xi) + c_2(\xi) 9r_s \ln r_s - c_3(\xi) + \dots \quad (4.3.16)$$

$\forall r_s < 1, \quad \text{límite de alta densidad}$

y

$$\epsilon_c(r_s, \xi) = -\frac{d_0(\xi)}{r_s} + \frac{d_1(\xi)}{r_s^{3/2}} + \dots; \quad (4.3.17)$$

$\forall r_s \geq 1, \quad \text{límite de baja densidad}$

Los coeficientes ( $c_i, d_i$ ) han sido calculados de una forma más precisa [71, 72]. Definiendo la función  $f(\xi)$ :

$$f(\xi) = \frac{1}{2}(2^{1/3} - 1)^{-1} \{ (1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2 \} \quad (4.3.18)$$

S. H. Vosko y colaboradores establecieron la expresión del integrando [70]

$$\epsilon_c^{VNW}(r_s, \xi) = \epsilon_c(r_s) + \alpha(r_s) \left[ \frac{f(\xi)}{f''(0)} \right] [1 + \beta(r_s)\xi^4] \quad (4.3.19)$$

en el artículo original [70] se encuentran tablas de los valores de  $\alpha(r_s)$  y  $\beta(r_s)$ .

También existen funcionales de correlación tipo GGA. Respecto a funcionales  $E_c^{GGA}$  una de las propuestas más usada es la derivada por Perdew [73]. En 1988 Lee, Yang y Parr [74] abandonaron el modelo de gas uniforme de electrones para usar el Helio, el sistema más simple con efectos de correlación, proponiendo así el funcional:

$$E_c^{LYP88}[\rho(\mathbf{r})] = -a \int \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}(\mathbf{r})} \{ \rho(\mathbf{r}) + b\rho^{-2/3}(\mathbf{r}) [C_{TF}\rho^{5/3}(\mathbf{r}) - 2t_w + \frac{1}{9} \left( t_w + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho / \mathbf{r} \right)] e^{c\rho^{-1/3}} \} d\mathbf{r} \quad (4.3.20)$$

donde  $t_w = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  y  $C_{TF}$  es la constante del funcional de Thomas-Fermi.

### 4.3.1. Funcionales Híbridos

Son aquellos consistentes de la combinación de los diferentes funcionales mencionados u otros que no se incluyen en este documento por no ser de nuestro interés. Las combinaciones más comunes son las que usan el funcional de intercambio B88 con los funcionales de correlación.

Cabe mencionar que la contribución debida al intercambio es mayor que la debida a la correlación, por lo tanto es importante contar con una buena aproximación del funcional de intercambio.

El funcional híbrido que se usa principalmente en este trabajo es el B3LYP definido como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{Exacto} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{VWN} + cE_c^{LYP88} \quad (4.3.21)$$

donde los coeficientes  $a, b$  y  $c$  se han optimizado usando diferentes sistemas como  $G_2$  entre otros[75].  $\Delta E_x^{B88}$  es el funcional  $E_x^{B88}$  sin la contribución LSDA.

En esta línea de los funcionales híbridos se han visto posteriores desarrollos y mejoras[76].

## 4.4. Procedimiento SCF

Para acelerar los cálculos de DFT y HF las iteraciones se hacen en dos fases:

- La densidad se acerca a la convergencia de  $10^{-5}$  utilizando integrales con exactitud de seis dígitos y una integración en la red modesta FineGrid en los cálculos de DFT. Esto se refiere al método de computación y uso de integrales de dos electrones, por default es FineGrid consta de 72 cascarones radiales y 302 puntos angulares por cascarón. Este paso se termina después de 21 iteraciones incluso si no está totalmente convergente. Este paso se omite de forma predeterminada si los átomos de metales de transición están presentes.
- La densidad converge a  $10^{-8}$  usando integrales de precisión de hasta 10 dígitos permitiendo un total de 128 ciclos para el segundo paso.

La mayor contribución a la energía total viene de los electrones internos, no de los de enlace. Si la base de un átomo es variacionalmente deficiente en zonas internas (p.ej.  $1s$ ), un método variacional molecular recupera mucha energía corrigiendo esa zona deficiente con las bases de los átomos vecinos. El resultado es un acortamiento de las distancias de enlace y un aumento de las energías de enlace o disociación, ambos irregulares y anómalos. La solución es utilizar bases que no sólo sean correctas en las zonas de enlace sino también en las internas. Una corrección más sencilla y menos fiable es el método del contrapeso, que consiste en calcular la energía de enlace en cada punto de señales de error como la diferencia entre la energía total y las energías atómicas calculadas con la base molecular.

## 4.5. Códigos usados en este trabajo

- **Gaussian 09:** El código es inicialmente publicado por Pople y sus colaboradores [77]. desde entonces ha contado con varias actualizaciones, de las cuales la última es la 09. El código es capaz de calcular las energías, geometrías, frecuencias de vibración, estados de transición, caminos de reacción, estados excitados y una variedad de propiedades basadas en diversas funciones de onda no correlacionadas y correlacionadas usando diversos métodos como HF, DFT, teoría de perturbaciones a segundo orden (MP2 [78]), entre otros [79]. Incorpora todos los conjuntos de bases mencionados anteriormente, entre otros.

El algoritmo de optimización incluido en *Gaussian* es el “algoritmo de Berny”, elaborado por Bernhard Schlegel [79]. Este algoritmo utiliza las fuerzas que actúan sobre los átomos de una estructura dada, junto con la matriz de la segunda derivada (llamada matriz Hessiana) para predecir las estructuras energéticamente más favorables y así optimizar la estructura molecular hacia el próximo mínimo local en la superficie de energía potencial. Como el cálculo explícito de la matriz de las segundas derivadas es bastante costoso, el algoritmo de Berny construye un aproximado de la matriz Hessiana al comienzo del procedimiento de optimización mediante la aplicación de un campo de fuerza y a continuación se utilizan las energías y primeras derivadas calculadas a lo largo del camino de optimización para actualizar esta matriz Hessiana aproximada. El éxito del proceso de optimización por lo tanto, depende en cierta medida de qué tan bien la aproximación de la matriz hessiana representa la verdadera situación en un momento dado. Para muchos sistemas, la hessiana aproximada funciona bastante bien, pero en algunos casos una mejor hessiana tiene que ser utilizada. Para más información visitar la página <http://www.gaussian.com/>.

- **NWchem:** Este programa proporciona muchos métodos para calcular las propiedades de los sistemas moleculares incluyendo cálculos periódicos utilizando las descripciones de la mecánica cuántica estándar de la función de onda electrónica y la densidad [80]. Usa conjuntos de bases mencionados anteriormente, entre otros, e incorpora métodos como Hartree-Fock (HF), DFT, Excited-State Calculations (CIS, TDHF, TDDFT), Real-time TDDFT, entre otros [80]. Para más información visitar la página <http://www.nwchem-sw.org/>.
- **CP2K:** CP2K es un conjunto de módulos, que comprende una variedad de métodos de simulación moleculares en diferentes niveles de precisión, que van desde ab initio DFT, a semi-empírica aproximación NDDO, a hamiltonianos clásicos. Se utiliza comúnmente para predecir energías, estructuras moleculares, frecuencias de vibración de sistemas moleculares, mecanismos de reacción, y es adecuado idealmente para llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular [81].

Utiliza un enfoque mixto de ondas Gaussianas y ondas planas (GPW por sus siglas en inglés, *Gaussian Plane Waves*). Para más información visitar la página <http://www.cp2k.org/>.

## 5.1. Geometría

Usando el método del funcional de la densidad DFT se hicieron cálculos de optimización para diferentes estructuras. En algunos casos se usó también el método de Hartree-Fock (HF) para verificar que el comportamiento cualitativo coincide.

### 5.1.1. Hojuelas Aromáticas

Son moléculas aromáticas que se caracterizan por tener uno o más anillos hexagonales planos de átomos de carbono o bencenos con terminaciones con átomos de hidrógeno[7, 8] .

El punto de partida fue un trabajo previo [2] en el que se estudia la capacidad de adsorción de Litio en hojuelas o laminillas pequeñas de grafeno tratadas como moléculas aromáticas con hidrógenos en cada enlace externo. En este estudio se muestra cómo los electrones pueden ser transferidos a la superficie en regiones localizadas y además el rompimiento de simetría cuando los Litios son adsorbidos de lados opuestos a la superficie de la laminilla. Consideramos moléculas aromáticas con simetría de reflexión. Los resultados de los cálculos revelan una distorsión fuera del plano de la molécula que implica un rompimiento de la simetría de reflexión.

Para un átomo adsorbido cualquier hamiltoniano Born-Oppenheimer va a romper la simetría especular en el plano de los anillos de carbono, pero si

dos átomos se adsorben en los lados opuestos de la hoja podría existir una configuración simétrica [24]. Esta configuración simétrica nuclear es inestable en cualquiera de las aproximaciones que hemos utilizado, es decir, en los cálculos de Hartree Fock con y sin algunas correlaciones de electrones, así como en los cálculos del funcional de la densidad. Para grafeno se muestra este efecto aumentando el tamaño de las hojuelas de 6 a 20 anillos con el fin de asegurarnos de que no vemos más efectos de tamaño finito, en la figura 5.1 se muestran tres de ellas. El rompimiento de la simetría se manifiesta a lo largo de este rango.

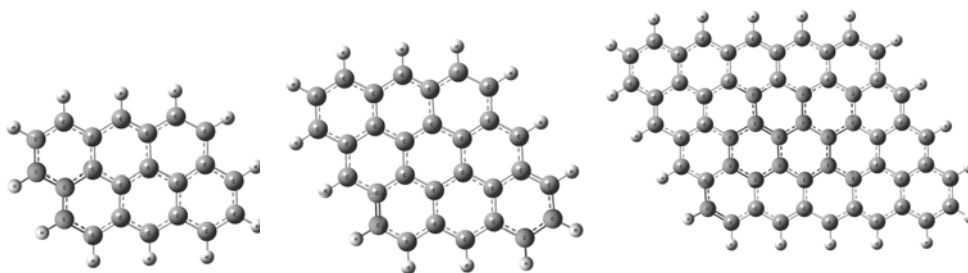


Figura 5.1: Hojuelas aromáticas de 6, 9 y 20 anillos de benceno.

Se realizaron los cálculos de optimización de la geometría usando el método de HF con las bases mínimas Pople orbitales tipo Slater, STO-3g\* (STO por su siglas en inglés) simulados, por una superposición de tres Gaussianas y también se usaron las bases 3-21g\*. Se realizaron cálculos de nivel superior con DFT para geometrías específicas con el fin de confirmar la consistencia de los resultados de campo medio y método de DFT con el funcional híbrido B3LYP y el conjunto de bases 3-21g\*. Todos los cálculos se llevaron a cabo con el código *Gaussian* [79]. Encontramos una fuerte deformación de la hojuela de grafeno al adsorber un par de Litios de lados opuestos como se muestran en las figuras 5.2(a), 5.2(b) [24] para los casos de hojuelas de 6 y 9 bencenos o anillos respectivamente.

Para explorar si es una característica de las hojas de grafeno y no sólo de pequeñas moléculas aromáticas se presenta la adsorción de átomos de Li la hojuela de 20 anillos en la figura 5.3 en donde se muestran los resultados de una y dos adsorciones de Litio y se observa que los efectos de una sola adsorción son mucho más débiles que el doble de adsorción. Teniendo en cuenta que las distancias de la hoja son más grandes las deformaciones son mucho más pequeñas para una y doble adsorción.



Figura 5.2: Estructura optimizada de adsorción de dos átomos Litios sobre (a) una hojuela de seis anillos y (b) hojuela de 9 anillos de benceno.

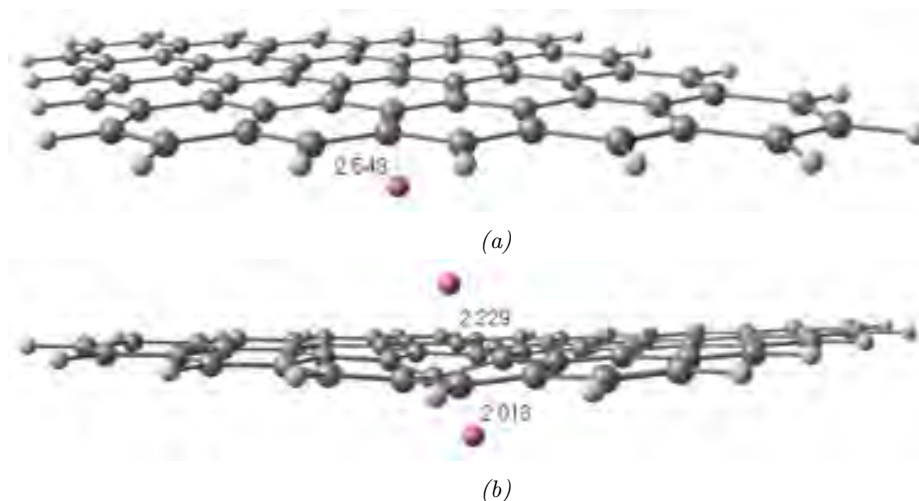


Figura 5.3: Resultado de la doble adsorción de átomos de (a) uno Litio y (b) dos Litios a la hojuela de 20 anillos.

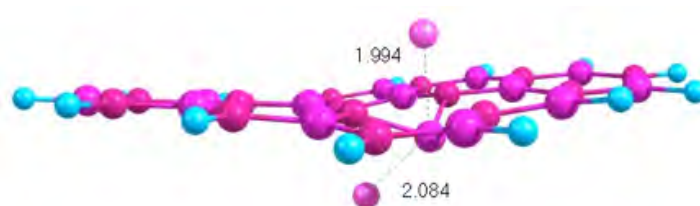
Se calcularon las energías de adsorción de uno y dos Litios en las hojuelas aromáticas como se muestra en la tabla 5.1, donde se observa que, mientras que la doble adsorción causa la distorsión más fuerte, la parte principal de la energía de la doble adsorción ya es producida por la adsorción de un sólo átomo de Litio.

Un análisis de los resultados nos lleva a concluir que mientras que para una pequeña hojuela la deformación debido a la adsorción de un par de Litios es grande para una hojuela mucho más grande o infinita la deformación será mucho más pequeña.



No. Anillos	Primera Adsorción	Segunda Adsorción
6	59.07	11.13
7	99.30	21.23
8	103.72	16.32
9	109.28	22.23
17	287.71	56.88
18	275.84	62.23
19	279.43	81.77
20	290.56	90.07

*Tabla 5.1:* Energías de adsorción de uno y dos átomos de Litio en diferentes hojuelas aromáticas. La energía está en unidades de kcal/mol.



*Figura 5.4:* Resultado de la doble adsorción de átomos de Litio a la hojuela de Boro-Nitrógeno de 20 anillos

El último resultado de esta sección tiene que ver con se ha obtenido la misma deformación con la doble adsorción de Litio en una hojuela de 9 anillos de Boro-Nitrógeno, que se muestra en la figura 5.4, calculada a nivel DFT y funcional B3LYP. La energía de adsorción de un sólo Li para el BNS es 15,92 kcal/mol, mientras que la energía de doble adsorción es 37,3 kcal/mol.

### 5.1.2. Poliacenos

Los poliacenos, son una clase particular de moléculas aromáticas compuestas de anillos de benceno dispuestos linealmente con una fórmula general  $C_{4n+2}H_{2n+4}$  donde  $n$  es el número de anillos de benceno. Varias moléculas de ésta clase han sido de interés por sus propiedades electrónicas, termodinámicas y ópticas para el desarrollo de nuevos materiales[28]-[32]. Además varios de ellos han sido sintetizados experimentalmente[82]-[84].

Los poliacenos son una importante clase de compuestos orgánicos, los más pequeños que son el naftaleno y el antraceno son estables y se obtienen del petróleo. Los siguientes en tamaño son el tetraceno y el pentaceno que son semiconductores orgánicos y han sido utilizados transistores orgánicos [33] (OFET por sus siglas en inglés, *Organic Field-Effect Transistor*), diodos orgánicos de emisión de luz [34](OLED por sus siglas en inglés, *Organic Light-Emitting Diode*) y células fotovoltaicas orgánicas [35] (OPV por sus siglas en inglés, *Organic Photovoltaics*); por otro lado el pentaceno ha sido recientemente visualizado [36], imagen que se muestra en la figura 1.1. Poliacenos más grandes como el hexaceno, heptaceno, octaceno y nonaceno tienen movilidades más grandes pero son propensos a la degradación por oxidación así que el interés en poliacenos más grandes sigue vigente.

Los poliacenos son los sistemas que estudiamos buscando simplificar el sistema y así obtener un claro entendimiento de los efectos de la adsorción de Litio y las causas del rompimiento espontáneo de simetría. Con éste objetivo se realizaron cálculos numéricos usando el código de Gaussian[79] para Hartree-Fock y DFT. Se hicieron cálculos desde antraceno (compuesto de tres anillos) hasta nonaceno (compuesto de nueve anillos) en donde encontramos que los resultados de HF y DFT son similares cualitativamente en cuanto a que se observa deformación hasta el heptaceno debido a la adsorción de un par de Litios de lados opuestos sobre el mismo anillo del poliaceno aunque el ángulo de deformación no es el mismo en ambos casos.

Luego de una amplia exploración, encontramos que una manera eficiente de encontrar la configuración que nos da la mínima energía era poner primero uno de los Litios, optimizarlo (en la figura 5.5(a) se muestra la estructura optimizada para el caso del antraceno) y luego adicionar el segundo Litio sobre el mismo anillo en el lado opuesto para nuevamente optimizarlo (en la figura 5.5(b) se muestra la estructura optimizada para el caso del antraceno). Para todos los casos que muestran la deformación encontramos:

Primero, que los Litios permanecen en el eje perpendicular al plano del anillo, justo en el centro del mismo, a diferencia por ejemplo del hidrógeno que siempre se ubica sobre un carbono [85]. Segundo que en la doble adsorción de Litio la dirección del doblamiento está condicionada por el lado en el que se pone el primer Litio, pues siempre se dobla el poliaceno en dirección opuesta a la posición del primer Litio [39], como se muestra el caso del antraceno en la figura 5.5 .

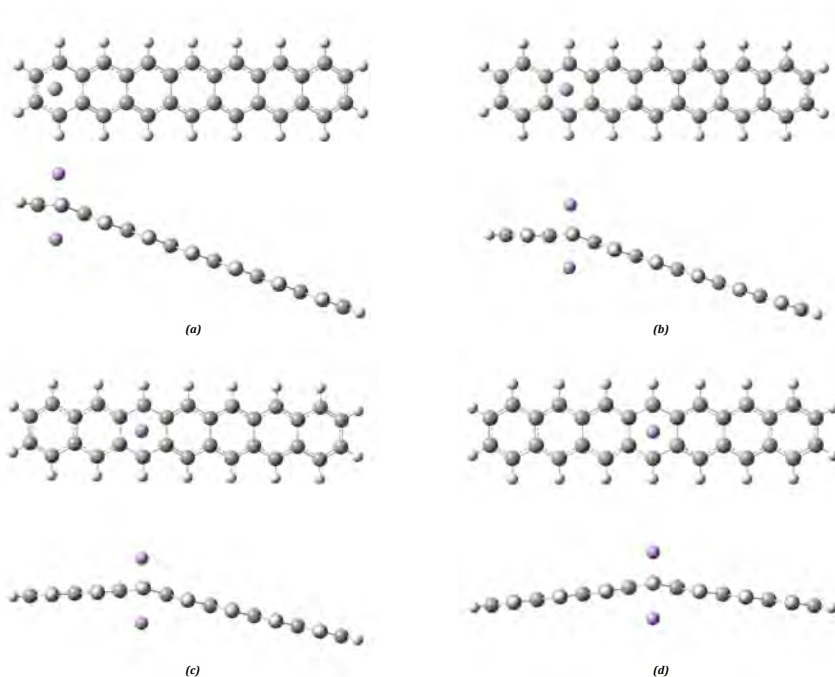


*Figura 5.5:* adsorción de (a) uno Litio y (b) dos Litios sobre el anillo central del antraceno. La estructura ha sido optimizada usando el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 3-21g\*.

Por otro lado, con el objetivo de poder comparar los resultados de los métodos de HF y DFT, realizamos los cálculos descritos anteriormente situando el par de Litios en los diferentes anillos del heptaceno como se ilustra en la figura 5.6.

Para el método de DFT se usó el funcional B3LYP y el conjunto de bases 3-21g\*, el mismo conjunto de bases que se usó en el método de HF. En ambos casos se obtuvieron resultados cualitativamente similares. En ambos casos medimos el ángulo de deformación ilustrado en la figura 5.7 para el caso del anillo central del heptaceno y cuyos valores para cada posición del par de Litios en el heptaceno, denotada por el número del anillo contando de izquierda a derecha, son tabulados en la tabla 5.2.

De la figura 5.7 es evidente que el ángulo entre la configuración plana y la calculada es más grande en el caso de Hartree Fock; este hecho parece indicar que la ruptura de la simetría es un efecto de campo medio, que en realidad es un tanto atenuado por correlaciones. De la tabla 5.2 se observa que para HF el ángulo disminuye a medida de que la configuración es menos simétrica, es decir a medida que la adsorción se aleja del centro, mientras el cambio en el ángulo, en los cálculos hechos con DFT, el cambio es pequeño. Teniendo en cuenta que no hay ninguna razón física para que el ángulo cam-



*Figura 5.6:* Heptaceno con: (a) Par de átomos de Litio en el centro del primer anillo del heptaceno, (b) Par de átomos de Litio en el centro del segundo anillo del heptaceno, (c) Par de átomos de Litio en el centro del tercer anillo del heptaceno, (d) Par de átomos de Litio en el centro del cuarto anillo del heptaceno. Estructuras optimizadas usando el método de DFT.

bie abruptamente como se observa en los cálculos hechos con HF decidimos seguir con los cálculos hechos con DFT.

Los poliacenos muestran simetría a lo largo de la cadena, es decir, translaciones finitas y reflexiones, así como rotaciones de 180 grados alrededor del centro de la cadena. El grupo total de simetría es un producto directo de las simetrías 1-D en el eje de la cadena y aquellas perpendiculares a la cadena. Si tomamos el punto de vista, que la función principal de los átomos adsorbidos es de donar electrones localizados a la cadena, entonces, la densidad de electrones ya no es invariante bajo traslación. Es importante mencionar que la deformación se presenta a pesar de que en el poliaceno no exista la configuración más simétrica, es decir, para el caso de poliacenos con un número par de anillos (no hay anillo central), como ejemplo se muestra en la figura 5.8 el caso del hexaceno, cálculo realizado con DFT (conjunto de bases 6-31g<sup>\*</sup>).

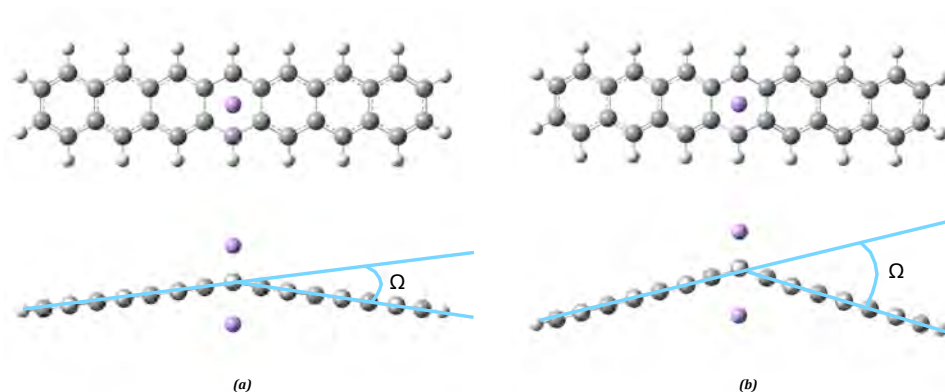


Figura 5.7: Adsorción de dos átomos Litios en el anillo central del heptaceno . (a) Se muestra el cálculo de DFT y se ilustra la medida del ángulo de doblamiento. (b) Se muestra el cálculo de HF y se ilustra la medida del ángulo de doblamiento.

Angulo de deformación $\Omega$		
POSICION	HF	DFT
1	19.17	19.77
2	28.17	21.06
3	34.77	20.80
4	36.80	19.76

Tabla 5.2: Ángulo de deformación para diferentes posiciones del par de átomos de Litio en el heptaceno denotadas de acuerdo al anillo como 1, 2, 3 y 4 (centro).



Figura 5.8: Hexaceno con dos átomos de Litio adsorbidos en el tercer anillo en lados opuestos.

Exploramos un poco más la doble adsorción de Litio en el antraceno calculando el potencial en función del ángulo interno  $\pi - \Omega$  en la figura 5.7 usando el método DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-31g\*. El potencial se obtuvo optimizando la estructura en la que se varía el ángulo

mencionado, fijando las coordenadas de los átomos de carbono e hidrógeno pero dejando las coordenadas de los Litios libres. Con el procedimiento anterior se obtuvo la gráfica 5.9, en donde se observa que el mínimo está al ángulo de  $147^\circ$  y un máximo local alrededor de  $180^\circ$ . Cabe mencionar que también se usaron bases más grandes como 6-311g\*, 6-311g\*\* y 6-311+g\*\*, en donde obtuvimos resultados cualitativamente similares y hasta la base 6-311g\* sin cambios cualitativos, con la diferencia que el costo computacional es más grande con las dos últimas bases. De la gráfica 5.9 se puede concluir que no estamos frente a un efecto Jahn-Teller, pues para este caso se esperaría que el potencial efectivo fuera lineal debido a la degeneración del estado base para la configuración plana.

Dichas bases y métodos usados en ésta tesis han sido ampliamente usados, y los resultados corroborados en sistemas similares por distintos grupos de investigación, sólo por mencionar algunos[86, 87], sin olvidar estudios estadísticos de los errores debido a la superposición de bases realizados para el código de *Gaussian*[88] que dan respaldo al uso de las mismas. También cabe mencionar que los resultados presentados aquí para el antraceno han sido calibrados con cálculos de perturbaciones a segundo orden (MP2) [78], usando las mismas bases, con lo cual se han obtenido resultados similares.

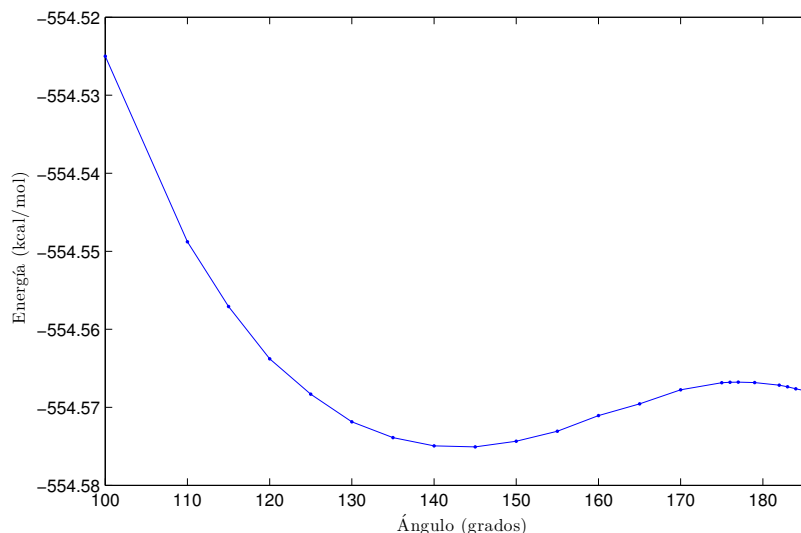
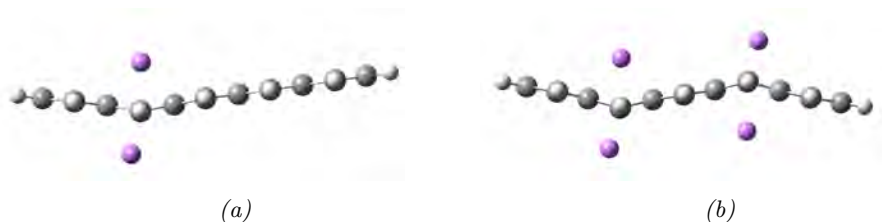


Figura 5.9: Potencial del antraceno en función del ángulo  $\pi - \Omega$ ,

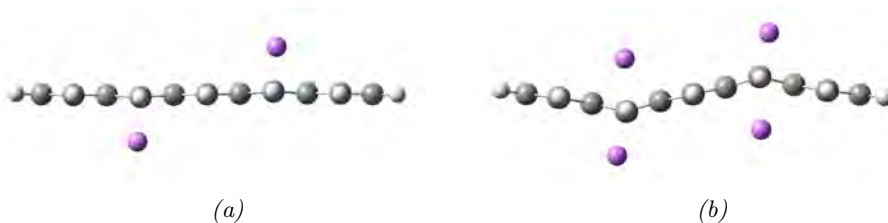
El siguiente paso fue aumentar el número de pares de Litios sobre los policenos, para estos cálculos de DFT con el mismo funcional y el conjunto de bases 6-311g\*. Inicialmente se hicieron cálculos poniendo los pares de Litios sobre anillos adyacentes en pentaceno y heptaceno. En estos casos los mínimos encontrados no muestran ninguna simetría. Los resultados sorprendentes los obtuvimos cuando pusimos los diferentes pares en anillos alternados. El procedimiento llevado a cabo en dichos cálculos fue el siguiente: Se probaron diferentes condiciones iniciales variando la distancia de los Litios al pentaceno, los pasos y ordenación para obtener la configuración de mínima energía, con esto último me refiero a los pasos y orden que se tomaron para optimizar la estructura. Para ilustrar mejor lo anterior se muestra la figura 5.10 que corresponde a la estructura optimizada en dos pasos, primero se adiciona el primer par en el segundo anillo del pentaceno y se optimiza, la estructura optimizada se muestra en la figura 5.10(a); luego a partir de ésta configuración se adiciona el segundo par en el cuarto anillo y nuevamente se optimiza, obteniendo la configuración que se muestra en la figura 5.10(b).

Otro camino en dos pasos es el se muestra en la figura 5.11, en donde el primer paso es poner un Litio de un lado en el segundo anillo del pentaceno y otro Litio en el lado opuesto del cuarto anillo y se optimiza la configuración cuyo resultado se muestra en la figura 5.11(a); luego se adiciona el segundo par en los anillos 2 y 4 y nuevamente se optimiza dando como resultado la configuración que se muestra en la figura 5.11(b). En este caso, como en el anteriormente descrito, la configuración de mínima energía para la adsorción de cuatro Litios en el pentaceno es el zigzag, con una energía de adsorción de -101.2 kcal/mol.



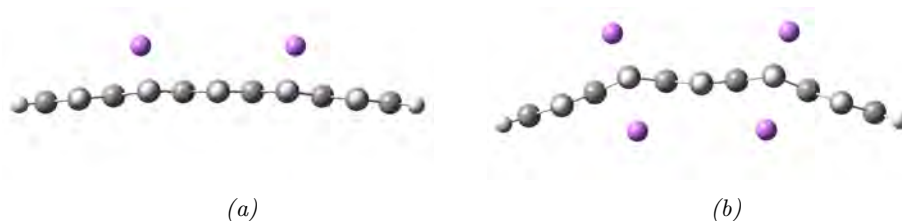
*Figura 5.10:* Se muestra la configuración de mínima energía obtenida en dos pasos, (a) adicionando el primer par al pentaceno sobre el segundo anillo y luego (b) adicionando el segundo par al cuarto anillo.

El último camino posible en la optimización de dos pasos es poner el primer par del mismo lado en el segundo y cuarto anillo, optimizando se obtiene



*Figura 5.11:* Se muestra la configuración de mínima energía obtenida en dos pasos, (a) adicionando el primer par al pentaceno sobre el segundo y cuarto anillo del mismo en lados opuestos y luego (b) adicionando el segundo par en los lugares restantes.

la configuración mostrada en la figura 5.12(a); luego se adiciona el segundo par en lado opuesto al anterior y optimizando se obtiene la configuración mostrada en 5.12(b). Esta configuración final tiene una energía de adsorción de  $-99.0$  kcal/mol, que corresponde a una energía mayor a la obtenida con los caminos anteriormente mencionados, es decir es un mínimo local.



*Figura 5.12:* Se muestra la configuración de mínima energía obtenida en dos pasos, (a) adicionando el primer par al pentaceno sobre el segundo y cuarto anillo del mismo lado y luego (b) adicionando el segundo par en los lugares restantes al pentaceno.

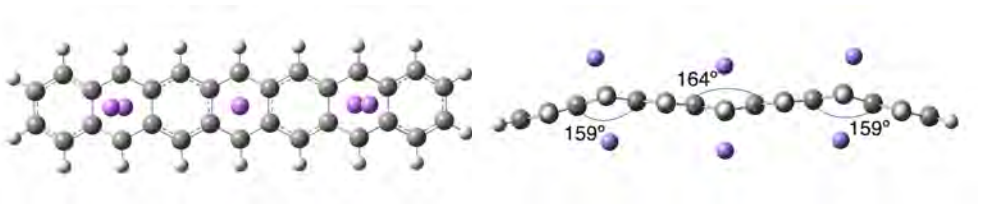
Esto es sólo una muestra de los diferentes caminos y pasos que se probaron para encontrar la configuración de mínima energía, cabe mencionar que para el caso del pentaceno también se realizaron optimizaciones de un átomo de Litio por paso con diferentes secuencias, así como la optimización de los cuatro litios al mismo tiempo y diferentes combinaciones entre adsorción de un Litio y luego tres Litios. Dando como resultado la configuración de mínima energía igual a las mostradas en las figuras 5.11(b) y 5.10(b) y 5.13, en esta última podemos apreciar la vista frontal y lateral de la configuración así como la medida de los ángulos del zigzag obtenido. Éste mismo procedimiento se llevó a cabo con todos los cálculos mostrados en este trabajo.





*Figura 5.13:* Se muestra la configuración de mínima energía para el pentaceno con adsorción de cuatro Litios en el segundo y cuarto anillo.

Análogamente se realizaron cálculos para el heptaceno con tres pares de Litios, cada uno en el segundo, cuarto y sexto anillo respectivamente y cuya configuración de mínima energía, mostrada en la figura 5.14, nuevamente obtuvimos el zigzag. Para el caso del nonaceno obtuvimos que el zigzag es un mínimo local no absoluto. Estos cálculos fueron reproducidos con el programa NWchem [80] con el cual obtuvimos los mismos resultados cualitativos y cuantitativos.

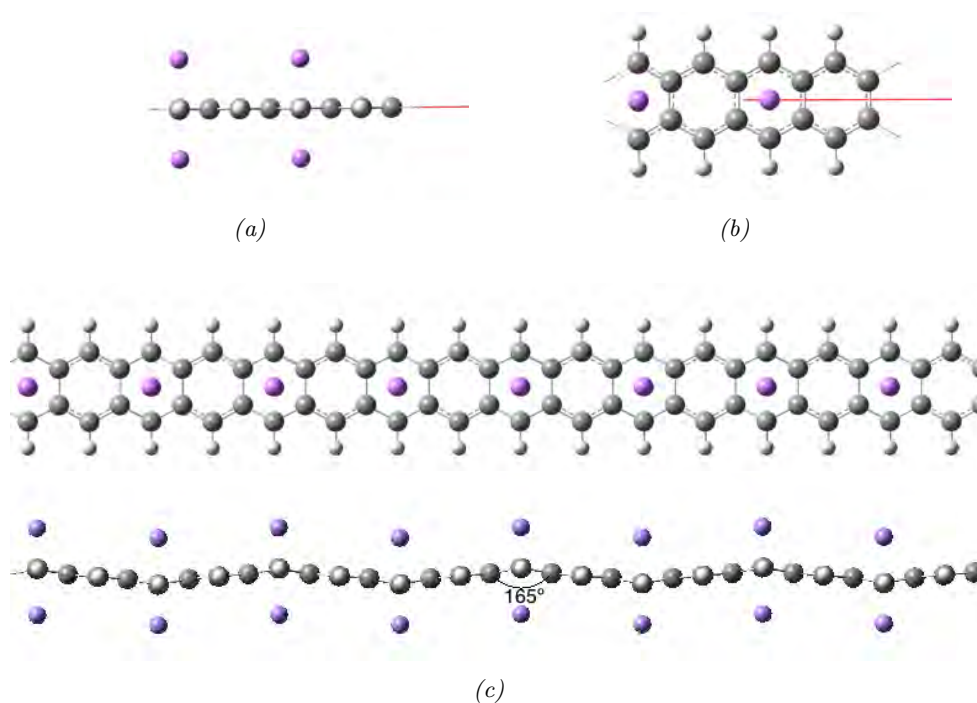


*Figura 5.14:* Se muestra la configuración de mínima energía para el heptaceno con adsorción de seis Litios en el segundo, cuarto y sexto anillo.

Pensando en extender cada vez más el poliaceno se realizaron cálculos periódicos usando el programa Gaussian con el método de DFT, con el potencial B3LYP y el conjunto de bases 6-311g. En la figura 5.15(a) y 5.15(b) se ilustra la celda unitaria que contiene cuatro Litios. La configuración de la mínima energía es la ilustrada en la figura 5.15(c).

Se obtuvieron los mismos resultados con el programa cp2k [81], que se realizaron en la Universidad ETH, en Zurich, Suiza. Para éste caso se usó el potencial BLYP[89] y las bases MOLOPT[90].

El zigzag obtenido en los diferentes poliacenos y en particular en este cálculo



*Figura 5.15:* Cálculo periódico usando una celda unitaria con cuatro Litios mostrada desde una vista (a) lateral y (b) frontal. (c) Celda unitaria optimizada repetida cuatro veces.

periódico nos brinda la evidencia de que estamos frente a una transición de Peierls en donde hay un rompimiento de simetría de traslación y un aumento en el periodo, de un periodo de dos anillos a uno de cuatro anillos de la cadena.

### Adsorción de otros alcalinos en poliacenos

También se hicieron cálculos para la adsorción de los demás alcalinos (Na, K, Rb, Cs y Fr ) en el anillo central del antraceno y pentaceno y, a excepción del Sodio, el poliaceno siempre permaneció plano y los alcalinos sobre el eje que va del centro del anillo y perpendicular al plano del poliaceno.

En cuanto al Sodio, se calculó la doble adsorción de éste en lados opuestos al anillo central del antraceno, y del pentaceno, realizado con el método de DFT, con el potencial B3LYP y el conjunto de bases 6-311g(d). Las configu-

raciones de mínima energía en el caso del antraceno y pentaceno se muestran en la figuras 5.16 y 5.17 respectivamente.



*Figura 5.16:* Se muestra la configuración de mínima energía para de la adsorción de un par de Sodio en el anillo central del antraceno, obtenida del cálculo realizado con el método de DFT, con el potencial B3LYP y el conjunto de bases 6-311g(d).



*Figura 5.17:* Se muestra la configuración de mínima energía para de la adsorción de un par de Sodio en el anillo central del pentaceno, obtenida del cálculo realizado con el método de DFT, con el potencial B3LYP y el conjunto de bases 6-311g(d).

Debido a que un par de Sodio deforman al antraceno y pentaceno de una forma parecida a como lo hacen un par de Litios en dichos poliacenos, se exploró la múltiple adsorción de forma similar que como se hizo con el Litio. Con el mismo método, funcional y conjunto de bases que en el caso anterior se obtuvo la configuración de mínima energía para la adsorción de dos pares de Sodio en el segundo y cuarto anillo del pentaceno, que se muestra en la figura 5.18. También se obtuvo la configuración de mínima energía para la adsorción de tres pares de Sodio en el el segundo, cuarto y sexto anillo del heptaceno, que se muestra en la figura 5.19. Los resultados obtenidos indican que no se produce el mismo efecto que la adsorción de pares de litios en poliacenos, para el caso de adsorción del Sodio y por lo tanto no se puede pensar en transición de Peierls para la adsorción de sodio en poliacenos.



*Figura 5.18:* Se muestra la configuración de mínima energía para de la adsorción de dos pares de Sodios en el segundo y cuarto anillo del pentaceno, obtenida del cálculo realizado con el método de DFT, con el potencial B3LYP y el conjunto de bases 6-311g(d).



*Figura 5.19:* Se muestra la configuración de mínima energía para de la adsorción de tres pares de Sodios en el el segundo, cuarto y sexto anillo del heptaceno, obtenida del cálculo realizado con el método de DFT, con el potencial B3LYP y el conjunto de bases 6-311g(d).

### 5.1.3. Poli-para-fenilenos

Buscando extender nuestros cálculos a moléculas aromáticas más grandes, específicamente a tiras de grafeno [6], de las cuales se hablará en la siguiente sección, se encuentra que algunas propiedades físicas de éstas dependen del borde que tengan. La figura 5.20 ilustra los diferentes bordes en una molécula aromática, uno es el borde *zigzag* que es característico para los poliacenos, que fueron estudiados en la sección anterior. El otro borde se conoce como borde *canasta* el cual es característico para los poli-para-fenilenos [41]. Estos poli-para-fenilenos han sido de gran interés para químicos debido a su simplicidad y simetría, también por su estabilidad térmica, conductividad eléctrica y propiedades ópticas [91]. Tienen amplia aplicación en la industria del plástico [92, 93].

La palabra para en el nombre poly-para-fenilenos (en inglés poli-para-phenylenes), hace referencia a la estructura, lineal, es decir, que no tiene bifurcaciones al unir los fenilenos. Los poli-para-fenilenos tienen la característica, a diferencia de los poliacenos, que los anillos de benceno no se encuentran en el mismo

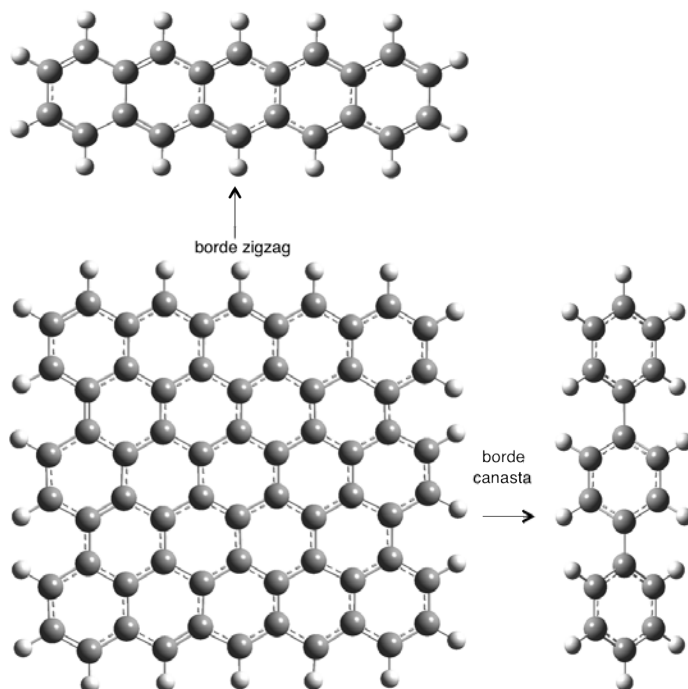


Figura 5.20: Se muestran los diferentes bordes de una molécula aromática simétrica

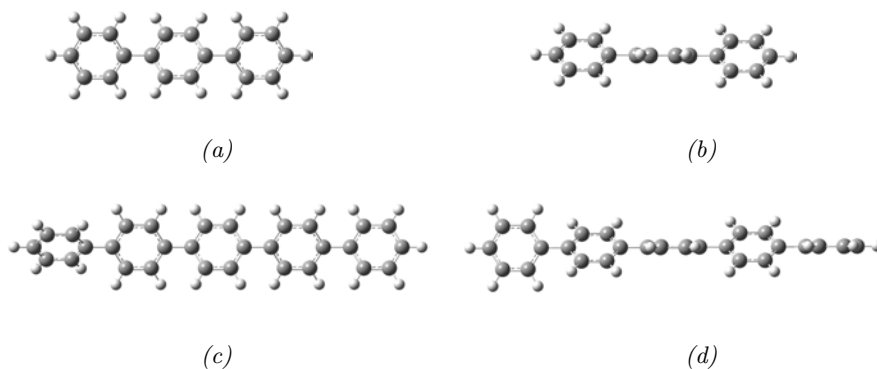
plano como se ilustra en la figura 5.21 los casos del trifenileno y pentafenileno.

Se realizaron cálculos para la adsorción de un par de Litios en el trifenileno y el pentafenileno, como se muestran sus configuraciones de mínima energía en las gráficas 5.22 y 5.23 respectivamente. Lo primero que notamos en ambos casos es que los anillos mas cercanos al anillo donde se adsorbieron los dos Litios se alinean, es decir estos anillos rotaron. También presentan deformación al adsorber el par de Litios

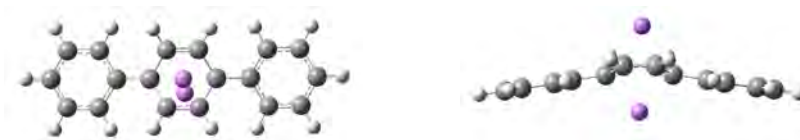
También se hicieron cálculos para la adsorción de más pares de Litios en cuyos casos no encontramos ningún comportamiento regular parecido al de los poliacenos.

#### 5.1.4. Tiras de Grafeno

Las tiras de grafeno (también llamadas nano-cintas de grafeno o cintas nanografito, GNRs por sus siglas en inglés, *Graphene Nano Ribbons*), son tiras



*Figura 5.21:* Se muestra la configuración de mínima energía para el trifenileno desde (a) una vista frontal y (b) una vista lateral y el pentafluoreno desde dos ángulos diferentes y el pentafluoreno (c) y (d).



*Figura 5.22:* Se muestra la configuración de mínima energía para el trifenileno con adsorción de dos Litios en el segundo anillo.



*Figura 5.23:* Se muestra la configuración de mínima energía para el pentafluoreno con adsorción de dos Litios en el tercer anillo.

de anillos de benceno con un ancho ultra-delgado ( $< 20nm$ ) como se ilustra en la figura 5.24 . Las tiras de grafeno se introdujeron originalmente como un modelo teórico de Mitsutaka Fujita y co-autores para examinar efectos de borde y de tamaño nanométrico en el grafito [40]-[43].

En este trabajo se extendieron los cálculos a tiras de grafeno manteniendo la simetría translacional. En este caso usamos el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311gd\*. Empezamos con una

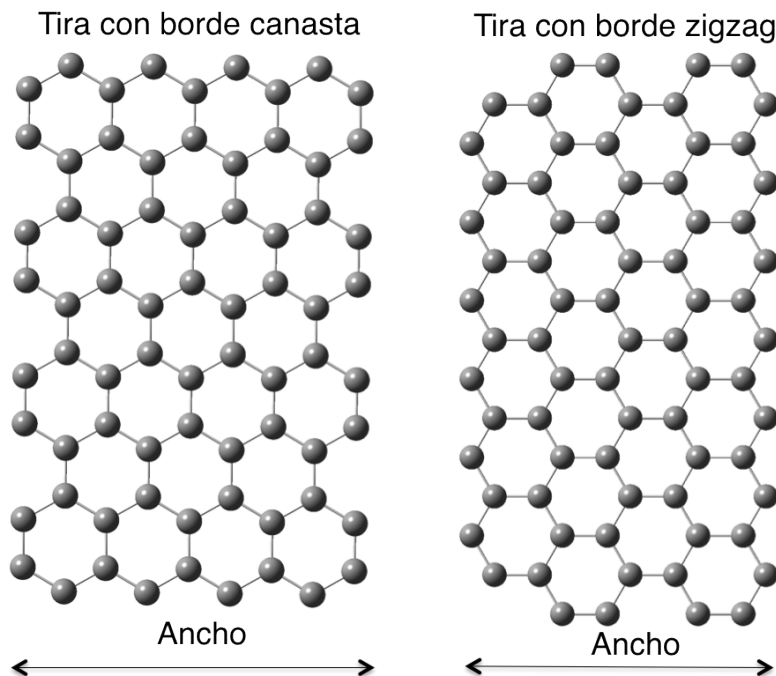
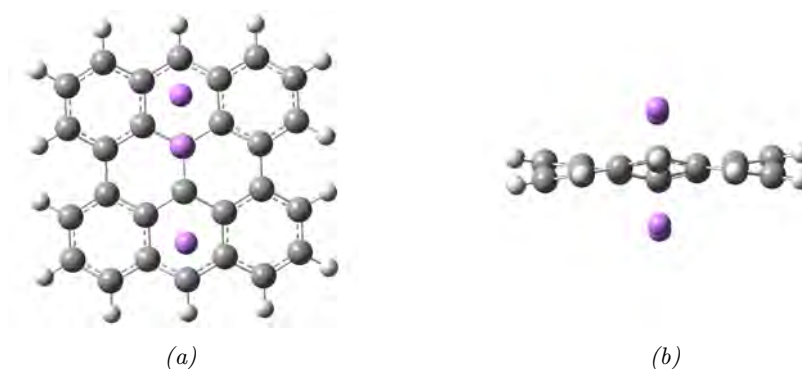


Figura 5.24: Estructura de tiras de grafeno con borde canasta y borde zigzag.

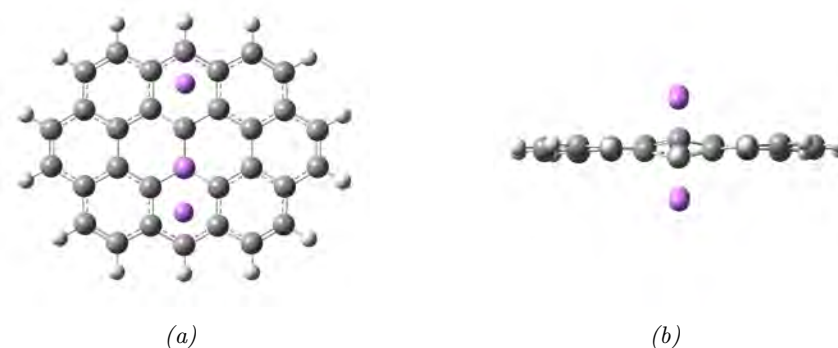
hojuela de ocho anillos como se muestra en la figura 5.25 en la cual se adsorben dos pares de Litios con los procedimientos anteriormente explicados, es decir explorando diferentes condiciones iniciales y distintos pasos en la adsorción de Litios. En este caso obtuvimos que la configuración de mínima energía muestra la deformación obtenida en los poliacenos, en este caso, el del antraceno. Como un ejercicio de abstracción, la vista frontal en la figura 5.25(a) puede ser vista como la unión de dos antracenos, de acuerdo a esto vemos en la vista lateral 5.25(b) que el antraceno que está al frente se dobla hacia abajo, mientras que el antraceno que está en el fondo se dobla hacia arriba. El ángulo de deformación en los dos antracenos en ésta estructura es de  $158^\circ$ , una deformación del mismo orden de magnitud a la obtenida para el caso del antraceno aislado que es de  $150^\circ$ . Por otro lado no todos los Litios se adsorbieron en la mitad del anillo correspondiente, un par de ellos se adsorbe sobre un carbono como se ve en la figura 5.25(a).

Al aumentar el número de anillos de la molécula y conservando la simetría se optimizó la tira de 10 anillos nuevamente con dos pares de Litios como



*Figura 5.25:* Adsorción de dos pares de Litios en una tira de grafeno de 8 anillos (a) vista frontal y (b) vista lateral de la configuración optimizada usando el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*

se muestra en la figura 5.26 usando el método anteriormente mencionado se obtiene un comportamiento similar al descrito anteriormente con la deformación de los antracenos, sólo que en éste caso la deformación se reduce nuevamente, es decir, el ángulo de deformación para cada antraceno es de  $163^\circ$ .



*Figura 5.26:* Adsorción de dos pares de Litios en una tira de grafeno de 10 anillos (a) vista frontal y (b) vista lateral de la configuración optimizada usando el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*

El siguiente paso fue extender la molécula en dirección vertical, conservando la simetría, y adsorber tres pares de Litios como se ve en la figura 5.27. Haciendo el mismo ejercicio de abstracción que en el caso anterior se puede notar de la figura 5.27(a) que la molécula esta compuesta por tres antracene-



nos unidos, la optimización de dicha molécula con los tres pares de Litios dispuestos en el anillo central de cada antraceno nos da como resultado nuevamente la deformación de los tres antracenos. Los antracenos externos tienen un ángulo de deformación de  $161^\circ$  mientras que el del antraceno interno es de  $171^\circ$ , es decir, que presenta una deformación menor respecto a los antracenos externos. En cuanto a la dirección, se puede observar en la figura 5.27(b) nuevamente que es alternante, es decir, los antracenos externos se doblan en una dirección y el interno en la dirección opuesta a éstos. En este punto podemos concluir cualitativamente que la deformación debido a la adsorción de cierto número de Litios disminuye a medida que aumentamos el número de anillos.

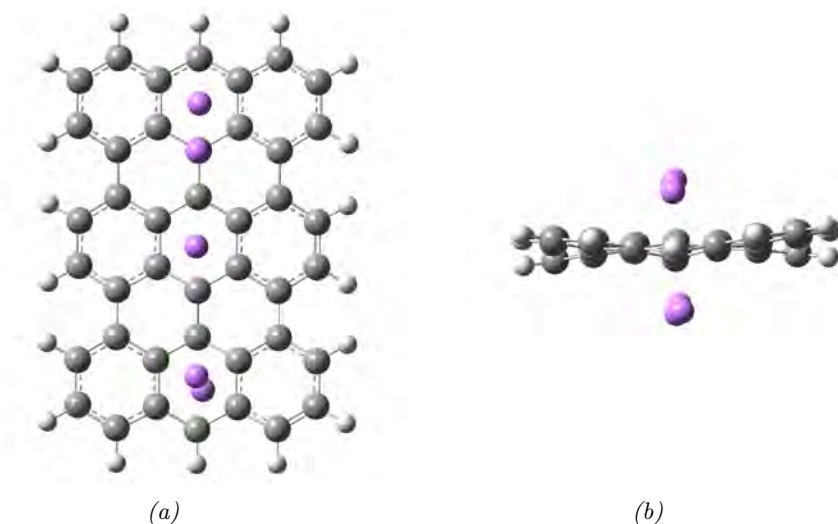
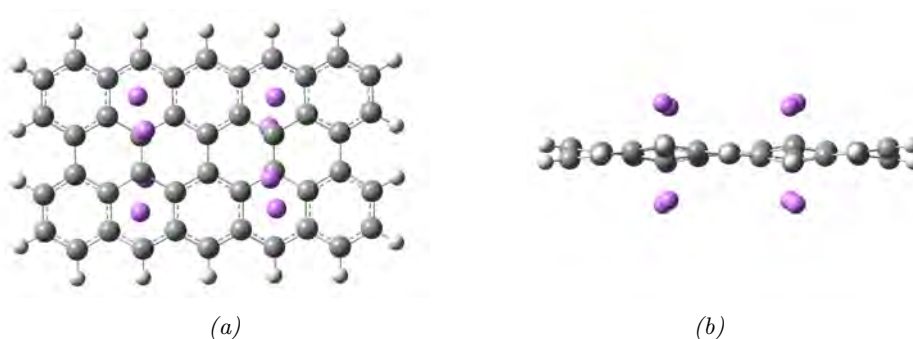


Figura 5.27: Adsorción de tres pares de Litios en una tira de grafeno de 13 anillos (a) vista frontal y (b) vista lateral de la configuración optimizada usando el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*.

De la misma forma extendemos en dirección horizontal nuestra molécula conservando la simetría translacional en dicha dirección, trabajando así con una tira de 14 anillos y adsorbiendo 4 pares de Litios como se ve en la figura 5.28. Abstrayendo de la figura 5.28(a), podemos decir que la molécula está compuesta de dos pentacenos unidos cada uno con la adsorción de dos pares de Litios. Obtuvimos un mínimo local de energía, cuya energía de adsorción es de  $-198$  kcal/mol. Dicha configuración se muestra en la figura 5.28. En este caso se reproduce el comportamiento de la adsorción de dos

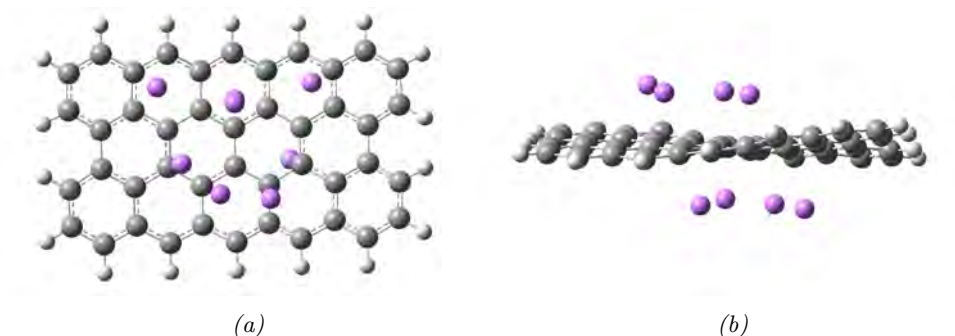
pares alternados de Litios en un pentaceno que da como resultado el zigzag. La orientación del zigzag de cada uno de los pentacenos es opuesta respecto al otro como se vio en el antraceno. En la figura 5.29 se muestra la configuración de un mínimo de energía más bajo que el caso anterior cuya energía de adsorción es  $-219.1\text{kcal/mol}$ . En la figura se observa una torsión de la molécula aromática y por la ubicación de los Litios sobre ésta podemos decir que el fenómeno de la distorsión de Peierls no aparece en estructuras más grandes que las consideradas anteriormente y esto es fácil de entender pues sistemas más grandes no pueden ser pensados como cuasi unidimensionales, como sí pudimos modelarlo en el caso de los poliacenos.



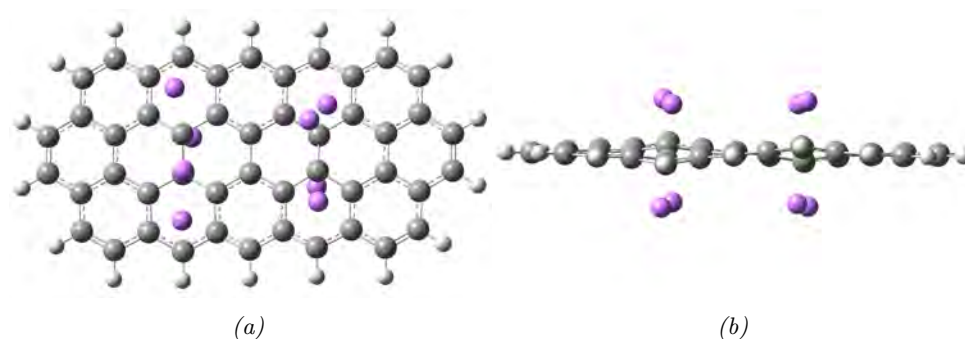
*Figura 5.28:* Configuración de un mínimo local de la energía de la adsorción de 4 pares de Litios en una tira de grafeno de 14 anillos cuya estructura corresponde al zigzag. (a) Vista frontal y (b) vista lateral de la configuración optimizada usando el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*.

Adicionamos dos anillos a la molécula aromática anterior y obtenemos nuevamente que la configuración con el zigzag, como se ve en la figura 5.30, no corresponde al mínimo absoluto de la energía. El valor de la energía de adsorción es de  $-168.6\text{ kcal/mol}$ . En comparación, se muestra en la figura 5.31 la configuración de un mínimo de energía más bajo que el del zigzag, cuyo valor de la energía de adsorción es de  $-176.2\text{ kcal/mol}$ .

También realizamos el cálculo extendiendo la molécula aromática horizontalmente a 22 anillos, conservando la simetría, y adsorbiendo 6 pares de Litios. Nuevamente la estructura optimizada resultante para el zigzag, como se muestra en la figura 5.32, corresponde a un mínimo local de energía, con una energía de adsorción de  $-265.4\text{ kcal/mol}$ , mientras que, la configuración mostrada en la figura 5.33 corresponde a una energía más baja, para la cual la energía de adsorción es de  $-308.\text{kcal/mol}$ .

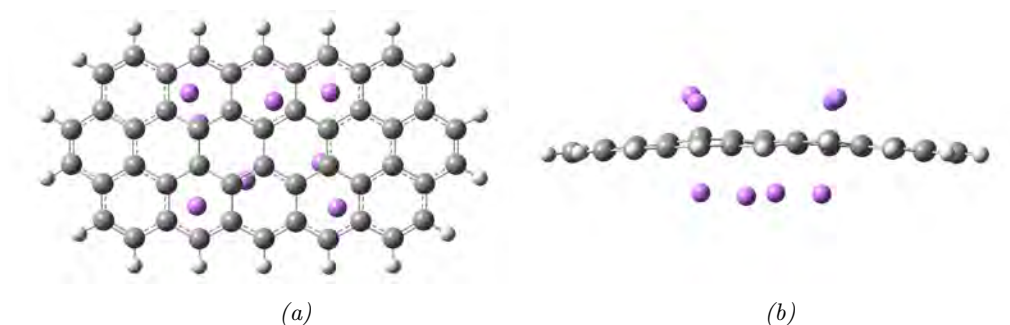


*Figura 5.29:* Configuración de un mínimo de energía de la adsorción de 4 pares de Litios en una tira de grafeno de 14 anillos, cuya energía es más baja que para el caso zigzag. (a) Vista frontal y (b) vista lateral de la configuración optimizada usando el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*.

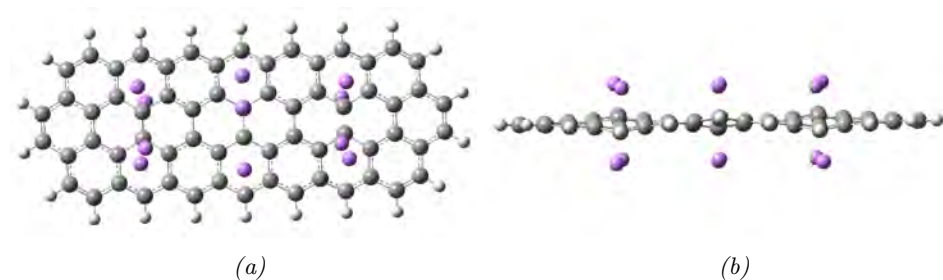


*Figura 5.30:* Configuración de un mínimo local de energía de la adsorción de 4 pares de Litios en una tira de grafeno de 16 anillos cuya estructura corresponde al zigzag. (a) Vista frontal y (b) vista lateral de la configuración optimizada usando el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*.

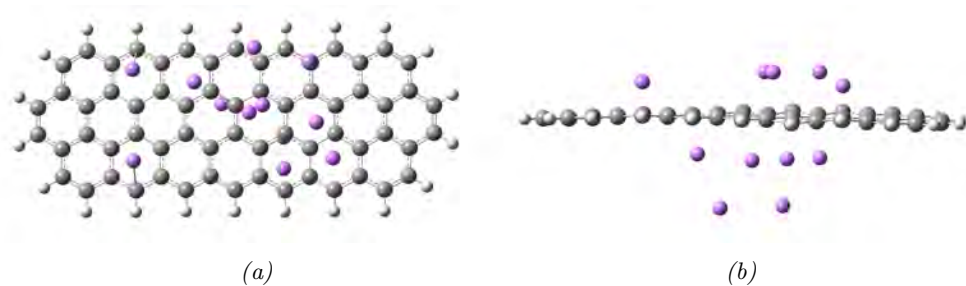
Finalmente, se realizaron cálculos periódicos en los que se obtiene la configuración zigzag, correspondiente a un mínimo local de energía de -169 kcal/mol, como se muestra en la figura 5.35, mientras que la configuración mostrada en la figura 5.37 corresponde a una energía de -200 kcal/mol.



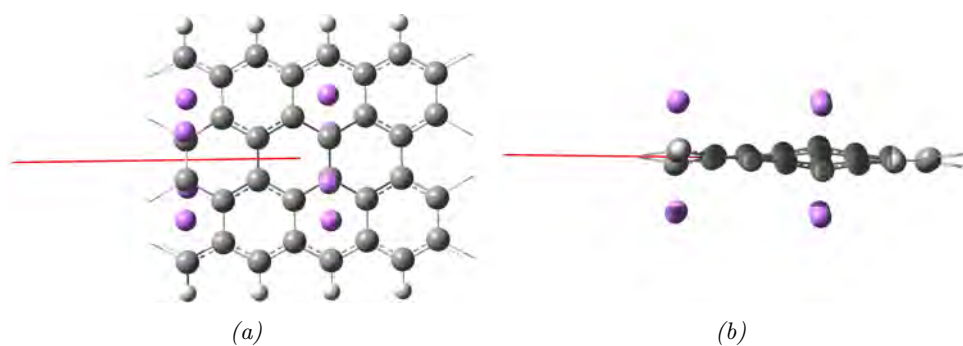
*Figura 5.31:* Configuración de un mínimo de energía de la adsorción de 4 pares de Litios en una tira de grafeno de 16 anillos, cuya energía es más baja que para el caso zigzag. (a) Vista frontal y (b) vista lateral de la configuración optimizada usando el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*.



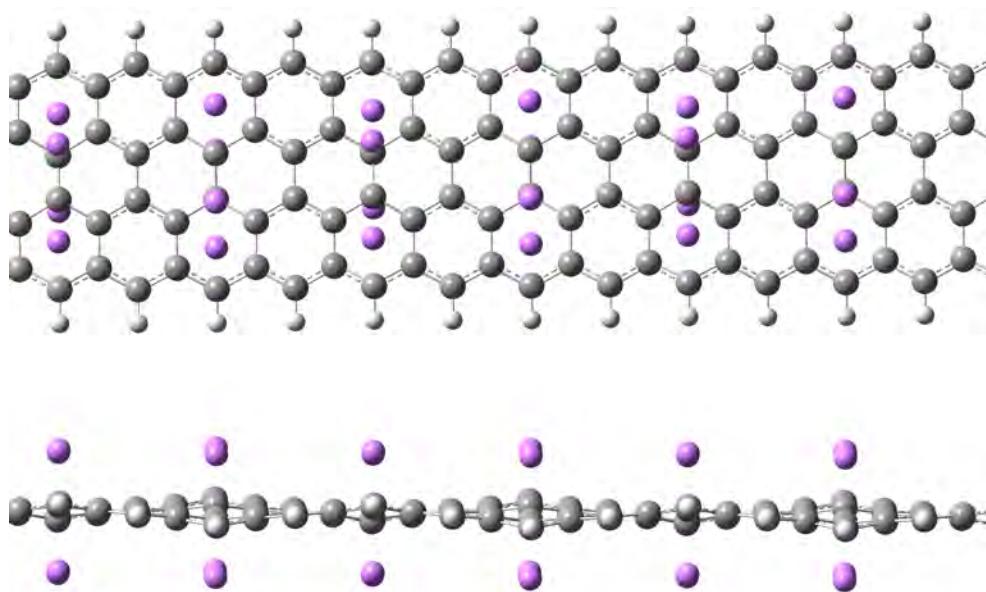
*Figura 5.32:* configuración de un mínimo local de energía de la adsorción de 6 pares de Litios en una tira de grafeno de 22 anillos cuya estructura corresponde al zigzag. (a) Vista frontal y (b) vista lateral de la configuración optimizada usando el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*.



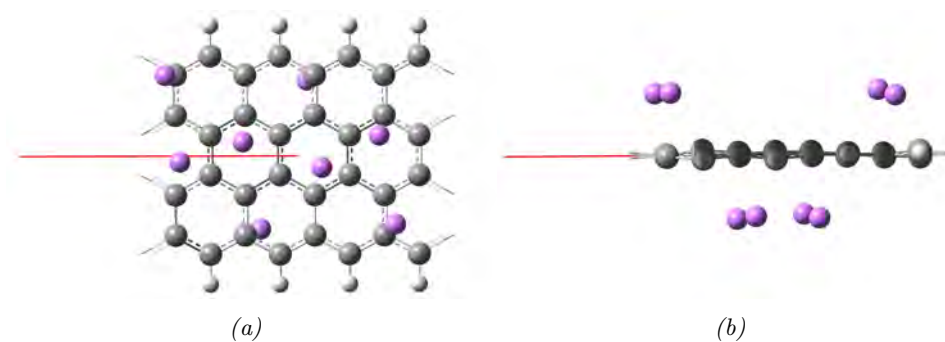
*Figura 5.33:* Configuración de mínima energía de la adsorción de 6 pares de Litios en una tira de grafeno de 22 anillos cuya energía es más baja que para el caso zigzag. (a) Vista frontal y (b) vista lateral de la configuración optimizada usando el método de DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*.



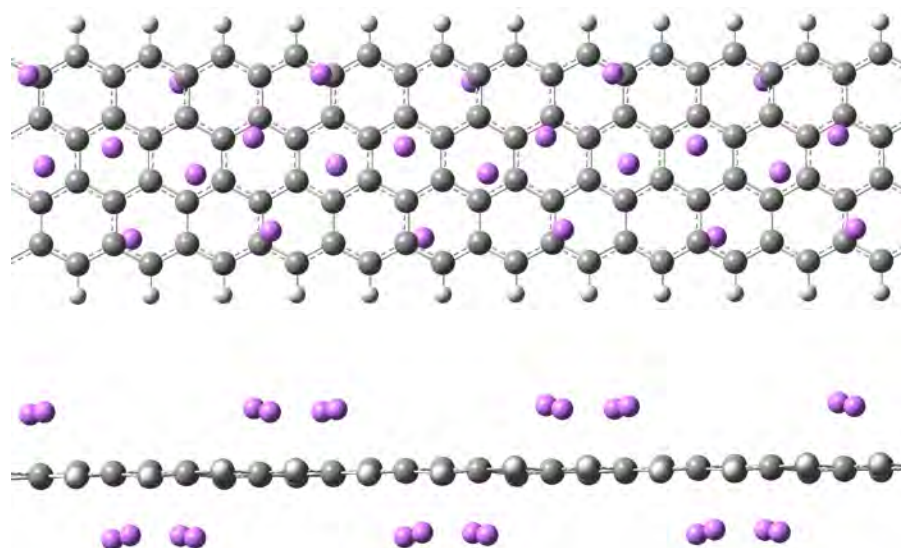
*Figura 5.34:* Se muestra la configuración de un mínimo local de energía de la celda unitaria, con 8 pares de Litios, obtenida en el cálculo periódico con el método de DFT, el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-31g y cuya estructura corresponde al zigzag. (a) Vista frontal y (b) vista lateral.



*Figura 5.35:* Se muestra la celda unitaria con ocho Litios, mostrada en la figura 5.34, repetida tres veces. (a) Vista frontal y (b) vista lateral.



*Figura 5.36:* Se muestra la configuración del mínimo absoluto de energía de la celda unitaria, con 8 pares de Litios, obtenida en el cálculo periódico con el método de DFT, el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-31g y cuya energía es más baja que para el caso zigzag. (a) Vista frontal y (b) vista lateral.



*Figura 5.37:* Se muestra la celda unitaria con ocho Litios, mostrada en la figura 5.36, repetida tres veces. (a) Vista frontal y (b) vista lateral.

## 5.2. Reacciones

### 5.2.1. Efectos Catalíticos

Los hidrocarburos clorados son compuestos de átomos de Hidrógeno y Carbono a los que se reemplazan algunos de sus Hidrógenos con átomos de Cloro. Se ha encontrado que la descomposición de hidrocarburos clorados con y sin la presencia de agua, se facilita mediante el uso de radicales altamente reactivos que se pueden obtener a partir de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) o el ozono ( $\text{O}_3$ ) [94]-[97]. Es importante lograr un mejor entendimiento de estas reacciones debido a la abundancia de los hidrocarburos clorados en el ambiente y su impacto negativo en organismos vivos [98]. En particular, los metanoles ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y formaldehídos ( $\text{CH}_2$  el más simple de ellos) clorinados, son usados y estudiados en diferentes áreas de la química [99, 100], dentro de las cuales está la química de la atmosfera [101].

Los efectos del confinamiento en nanotubos han sido recientemente un tema de interés en descomposición de reacciones [102], catálisis [103], entre otros. En el primer caso se sabe que la presencia de los nanotubos puede afectar la geometría de los reactantes, las barreras de energías, así como la energía resultante de las reacciones [98]. Incluso se ha encontrado a nivel experimental que los nanotubos se pueden usar como recipientes de reacción para la polimerización de  $\text{C}_{60}\text{O}$  [104]. El estudio hecho por Halls y sus colaboradores revela el impacto de la presencia de nanotubos en reacciones como Menshutkin  $\text{SN}_2$  [102], así como otros mecanismos relacionados [105]-[108].

De los resultados mencionados anteriormente surge el interrogante de si un efecto similar es producido al usar hojuelas de grafeno, teniendo en cuenta el trabajo previo [2] en el que se mostró que la adsorción de metales a superficies de grafeno puede incrementar el potencial de las moléculas adsorbidas. La comprensión de estos mecanismos podría mejorar el impacto negativo de este tipo de productos para los organismos vivos al contribuir a su reducción, es decir, sería importante entender la manera en que las superficies (moléculas aromáticas grandes) pueden ser utilizados para mejorar la naturaleza química de las reacciones.

Para resolver el interrogante planteado y como aplicación de los métodos utilizados en este trabajo de tesis, se han explorado las energías de reacción usando hojuelas de grafeno con la adsorción de un átomo de Litio para llevar a cabo la descomposición química del clorometanol ( $\text{CH}_2(\text{OH})\text{Cl}$ ), el diclorometanol ( $\text{CH}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ) y el formaldehído de cloro ( $\text{ClCHO}$ ) [109]-[111],



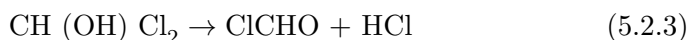
que son unas, de muchas reacciones que se producen en la atmósfera [44] y que fueron estudiadas en nanotubos [98], lo cual nos permite comparar resultados.

El clorometanol se ha observado experimentalmente a bajas temperaturas en matrices [112] y en fase gaseosa [113, 114], y en ambos ambientes se descompone en formaldehídos y en cloruro de Hidrógeno (HCl), éste último es un gas tóxico. El diclorometano ( $\text{CH}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ) también decae en formaldehído y HCl [114]. La descomposición del formaldehído de Cloro (ClCHO) en solución acuosa y en fase gas termina en monóxido de Carbono (CO) y HCl [115, 116], el primero de los cuales es un gas tóxico.

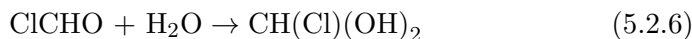
El primer par de reacciones a considerar representan la descomposición del clorometanol seguida de la hidratación del formaldehído [111]:



El siguiente par de ecuaciones representan la descomposición del diclorometanol a formaldehído de Cloro y cloruro de Hidrógeno, seguido de la descomposición del formaldehído de Cloro en monóxido de Carbono y cloruro de Hidrógeno [111]:



Las siguientes reacciones representan la descomposición del doclorometanol en formaldehído de Cloro, cloruro de Hidrógeno y agua, seguido de la hidratación del formaldehído de cloro y finalmente la descomposición de  $\text{CH}(\text{Cl})(\text{OH})_2$  [111]:





Estas reacciones fueron optimizadas con cálculos ab-initio usando los métodos de Møller–Plesset a segundo orden (MP2) [78] y DFT/B3LYP y obtuvieron los mismos resultados en ambos casos [111].

Para nuestro estudio usamos una hojuela de siete anillos para el análisis, por su simetría y reducido tamaño. Se realizaron cálculos de optimización de la geometría usando las bases STO-3G para la optimización y las bases 6-311++g\*\* para cálculos de energía. En la tabla 5.3 se muestran las energías de las reacciones 5.2.1-5.2.7, calculadas en general como la diferencia entre la energía de los productos y la energía de los reactantes.  $\Delta E_I$  representa la energía de las reacciones 5.2.1-5.2.7 aisladas,  $\Delta E_{II}$  representa la energía de las reacciones 5.2.1-5.2.7 sobre la hojuela de grafeno,  $\Delta E_{III}$  representa la energía de las reacciones 5.2.1-5.2.7 sobre la hojuela de grafeno con la adsorción de Li. Finalmente, con el fin de comparar los resultados las energías  $\Delta E_{IV}$  que corresponden a las energías de las reacciones obtenidas con el método MP2, que es una mejora del método de Hartree-Fock pues añade efectos de correlación electrónica a través de la teoría de perturbaciones. Las energías  $E_{IV}$  son tomadas del trabajo de Trzaskowski y colaboradores [98] usando nanotubos de carbono para el confinamiento de las reacciones con MP2 y bases 6-31+g\*\*.

Las estructuras moleculares correspondientes a los reactivos en el Li + hojuela aromática de cada una de las reacciones se optimizaron en el nivel B3LYP con bases STO-3G y se muestran en la figura 5.38. Los productos se muestran en la figura 5.39. El átomo de Li distorsiona ligeramente el centro de la superficie del grafeno, una tendencia que se observa con frecuencia en las estructuras de fullereno [117].

Los resultados de los cálculos para cada reacción son variados:



De la tabla 5.3 se puede observar que la energía de reacción es significativamente más alta en el Li + superficie de grafeno que en la reacción aislada y también más grande que la reacción sin el metal. Si comparamos los resultados anteriores utilizando confinamiento de nanotubos [98], los cálculos sugieren que en presencia de tales condiciones, ésta descomposición es más reactiva. Teniendo en cuenta que para muchas de estas reacciones químicas se prefiere una barrera de reactividad o energía más alta, ya que minimiza la producción de radicales libres nocivos, nuestro resultado es más favorable.

Reacción No.	$E_I$	$E_{II}$	$E_{III}$	$E_{IV}$
5.2.1	6.75	13.56	14.88	-15.51
5.2.2	-8.76	-13.48	-17.25	12.95
5.2.3	-5.06	-6.33	-6.76	0.00
5.2.4	4.59	8.46	8.79	-8.81
5.2.5	-5.05	-20.41	14.51	-25.23
5.2.6	-5.05	4.10	1.13	44.43
5.2.7	-1.76	1.02	-4.74	-24.77

*Tabla 5.3:* Energías relativas (calculadas con el B3LYP/6-311++g\*\*//B3LYP/STO-3g) de las diferentes reacciones químicas 5.2.1-5.2.7 en kcal/mol donde  $\Delta E_I$ : corresponde a las reacciones químicas aisladas;  $\Delta E_{II}$ : corresponde a las reacciones químicas en la superficie de la hojuela de grafeno;  $\Delta E_{III}$ : corresponde a las reacciones en el complejo Li+ hojuela y  $\Delta E_{IV}$ : corresponde a las energías de las reacciones en el nanotubo, realizadas con MP2/6-31+g\* [98] para un modelo de las descomposiciones en un espacio confinado.

En cuanto a la geometría de las estructuras químicas, la posición y la orientación de  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{Cl}$  con respecto a la superficie, es similar al caso en el que no se adsorbe Li a la superficie. La medida de los ángulos entre los átomos de carbono colineales de la hojuela se obtiene una pequeña deformación de alrededor de  $3^\circ$ .

En la estructura de los productos se obtienen resultados diferentes respecto al caso del la hojuela sin Li. Las moléculas están casi fuera de la hojuela con una orientación muy diferente. La distancia entre el átomo de Litio y la hojuela con reacciones no cambia comparado con el caso de la hojuela y el átomo de Litio solamente.

*Reacción 5.2.2:*  $\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})_2$

Se observa que la energía utilizando el nanotubo está en el orden de 13 kcal/mol lo que aumenta la barrera en comparación con la reacción aislada. Observamos que la reacción en la superficie de hojuela tiene una energía de reacción de -13,48 kcal / mol. Cuando el metal se adsorbe a la hojuela se obtiene una energía de reacción de -17,25 kcal / mol. Mientras que estos resultados son mejores para el caso de nanotubos, en la primera iniciación del mecanismo00, para nuestro caso se limitarán potencialmente la reacción química de proceder a estos productos finales.

Estructuralmente, los reactivos y los productos tienen formaciones químicas interesantes. Para las reacciones en comparación con o sin el Li las estructuras difieren, pues las moléculas están casi fuera de la superficie de la hojuela. Para los productos la posición y orientación de la molécula  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  con respecto a la superficie de la hojuela son similares al caso que no hay átomo de Litio.

*Reacción 5.2.3:*  $\text{CH}(\text{OH})\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClCHO} + \text{HCl}$

Nuestros resultados usando adsorción de metal no son tan notables como las de la superficie del nanotubo. Sin embargo, ya que es una reacción en cadena de la ecuación 5.2.1, la cual en nuestro caso tiene una barrera relativamente alta para evitar la formación de tales moléculas. La posición y la orientación de la sustancia reaccionante  $\text{CH}(\text{OH})\text{Cl}_2$  con respecto a la superficie de la hojuela es similar en ambos casos, con y sin Li. Los ángulos entre los átomos de carbono colineales de la hojuela tienen una pequeña deformación de  $3^\circ$ . Podemos considerar cualitativamente que la molécula se encuentra en el centro de la hojuela con adsorción de Li. Para los productos la posición y orientación de las moléculas con respecto a la hojuela son similares en el caso sin Li.

*Reacción 5.2.4:*  $\text{ClCHO} \rightarrow \text{CO} + \text{HCl}$

Para esta reacción las energías con la hojuela son más bien constantes (con y sin Li) y mayor que en el caso aislado. Sin embargo, si se compara la eficacia de la inhibición de la reacción en la superficie en comparación con el nanotubo se observa una gran diferencia. El valor de la reacción aislado es 4,59 kcal / mol en comparación con 8,79 kcal / mol y -8,81 kcal/mol para el Li+grafeno y nanotubos respectivamente.

La molécula de la sustancia reaccionante en hojuela sin Li está cualitativamente en el centro de la superficie de la hojuela y se separa de ésta 4.1 Å. Es de resaltar que la molécula se desplaza desde el centro de la hojuela a la esquina de la misma para el caso con adsorción de Li. En el caso de los productos en comparación con el caso sin Li hay un cambio y las moléculas están casi fuera de la superficie de la hojuela.

*Reacción 5.2.5:*  $\text{CH}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$

Nuestros resultados son bastante mejores en relación con el caso de nanotubos, como podemos ver que lleva a un potencial de 14,51 kcal / mol. Esto se traduce en la dificultad de que ocurra la reacción al adsorber el metal en la hojuela. Cuando no utilizamos un metal las energías de reacción son más

bajas y hacen bastante factible de que esta descomposición ocurra lo que conduce a un impacto ecológico negativo. Estructuralmente, los sistemas no sufren cambios drásticos respecto al uso o no de Li y permanecen cerca de la hojuela. La distancia del átomo de Li a la superficie de la hojuela es de 1,9 Å y el Li permanece en el centro del anillo, posición que mantiene en las reacciones anteriores también.

*Reacción 5.2.6:*  $\text{ClCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}(\text{Cl})(\text{OH})_2$

Se observa que la energía de reacción en el interior del nanotubo es más grande que en nuestro caso, sin embargo de la reacción 5.2.5 vimos que la diferencia en nuestro mecanismo tendría poca probabilidad de ocurrir. Desde un punto de vista estructural, la distancia del átomo de Li a la hojuela es 1,90 Å y permanece en el centro del anillo. Con respecto a los productos, las moléculas para este caso sin átomo de Li están cualitativamente en el centro de la superficie de la hojuela y con la presencia del metal se desplazan hacia afuera de la misma.

*Reacción 5.2.7:*  $\text{CH}(\text{Cl})(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$

Para la última reacción de nuestros resultados en la superficie de la hojuela de grafeno son menos favorables que en el interior del nanotubo. Esto se traduce en el hecho que estas reacciones sobre la hojuela serán menos probable que tenga lugar que dentro del nanotubo o en el caso aislado. Estructuralmente la tendencia general observada para los reactivos y productos es que se necesita el metal para que algunas moléculas permanezcan centradas en la superficie de la hojuela.

Este estudio debe servir como un marco básico para el futuro de la experimentación en el campo de los inhibidores de descomposición atmosférica utilizando metal de adsorción en las superficies de grafeno para reducir la razón a la que las reacciones químicas específicas tienen lugar.

Es importante hacer notar que se han mejorado las barreras de energía para los mecanismos de descomposición de muchas de estas reacciones químicas con respecto a los nanotubos. Esto puede sugerir una capacidad de ciertas hojuelas de grafeno para actuar como amortiguadores ambientales en las reacciones químicas perjudiciales. Con el uso de la adsorción de metal a las superficies de grafeno fue posible minimizar las energías de reacción en situaciones en las que se quiere suprimir las reacciones químicas perjudiciales.

Estos resultados apoyan el hecho de que las hojuelas de grafeno pueden ser

fácilmente susceptibles a reacciones químicas si estas inducen un potencial externo [118]. Aquí se ha inducido tal potencial con el uso de la adsorción de Li a la superficie de una hojuela de grafeno por lo tanto se puede decir que a través de ésta adsorción es posible manipular y controlar ciertas reacciones químicas. A este estudio sigue la pregunta experimental interesante si dicha aplicación, con el fin de controlar reacciones químicas en la atmósfera, se puede realizar. Creemos, a partir de los resultados de los cálculos, que mientras que en ciertas situaciones el confinamiento en el interior de los nanotubos conduce a mejores resultados que el modelo planteado aquí, la adsorción de Li a la hojuela de grafeno actúa como supresor importante sobre la primera reacción que conduce a la reducción de producción de productos intermedios perjudiciales. Adicionalmente, se han implementado estrategias de adsorción en grafeno [119]-[121] mientras que aún no está claro cómo controlar las reacciones dentro de los nanotubos. En una nota lateral, cabe mencionar que el cálculo también se realizó mediante doble adsorción de metal sobre el lado apuesto a la reacción 5.2.7 en la hojuela de grafeno. Para este sistema las energías de reacción en realidad se vuelven más exotérmica (  $-7,51$  kcal / mol a la B3LYP/6-311 + + G \*\* nivel de la teoría). Como una aplicación potencialmente útil podemos utilizar la relación de concentración de átomos de Li para controlar el resultado de mecanismos químicos específicos.

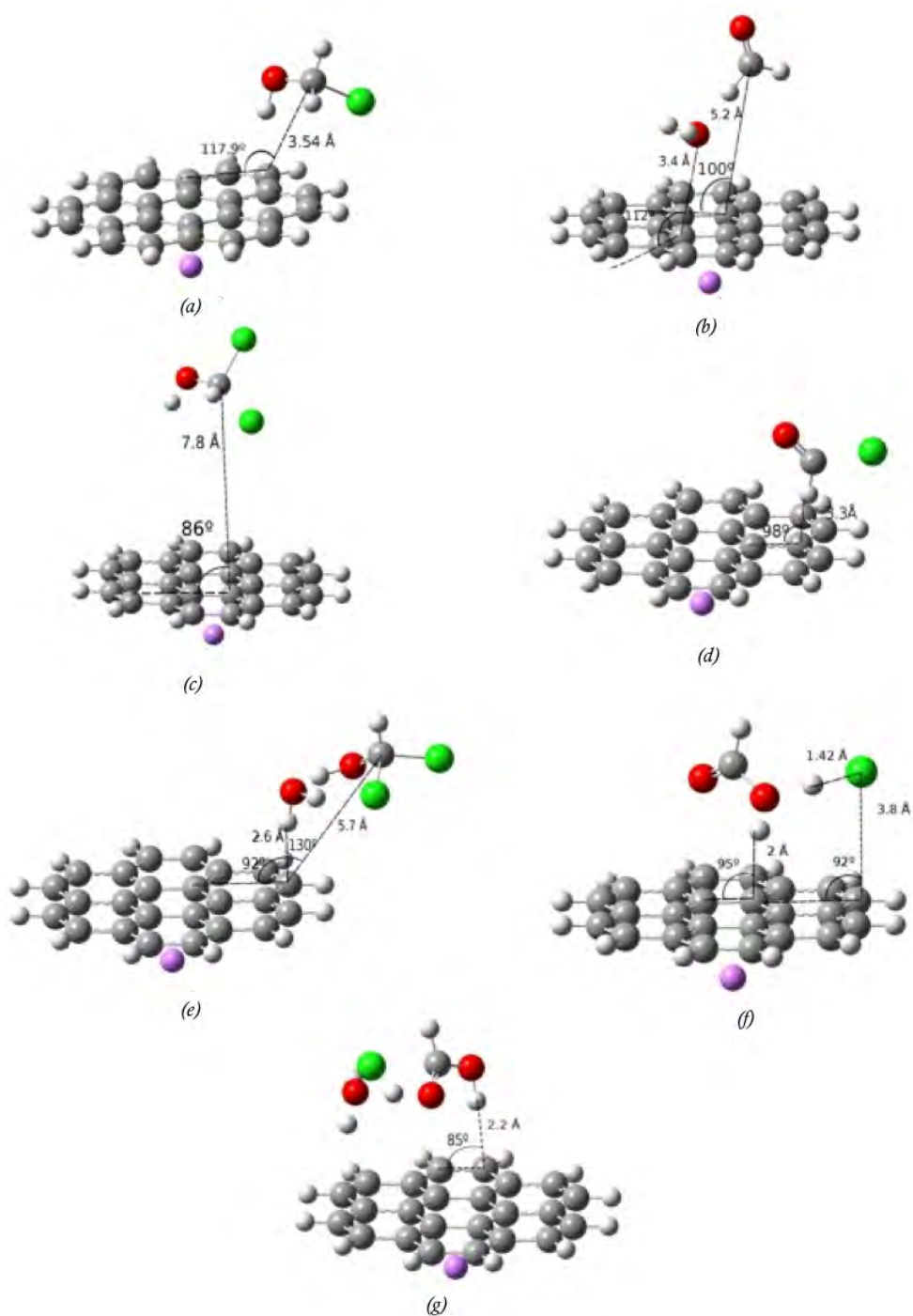


Figura 5.38: Representaciones gráficas de los reactivos optimizados (a nivel B3LYP/STO-3G) en la superficie de la hojuela + Li, donde las longitudes de enlace están en angstroms (Å) y los ángulos se expresan en grados ( $^{\circ}$ ), correspondientes a las reacciones (a) 5.2.1, (b) 5.2.2, (c) 5.2.3, (d) 5.2.4, (e) 5.2.5, (f) 5.2.6, (g) 5.2.7

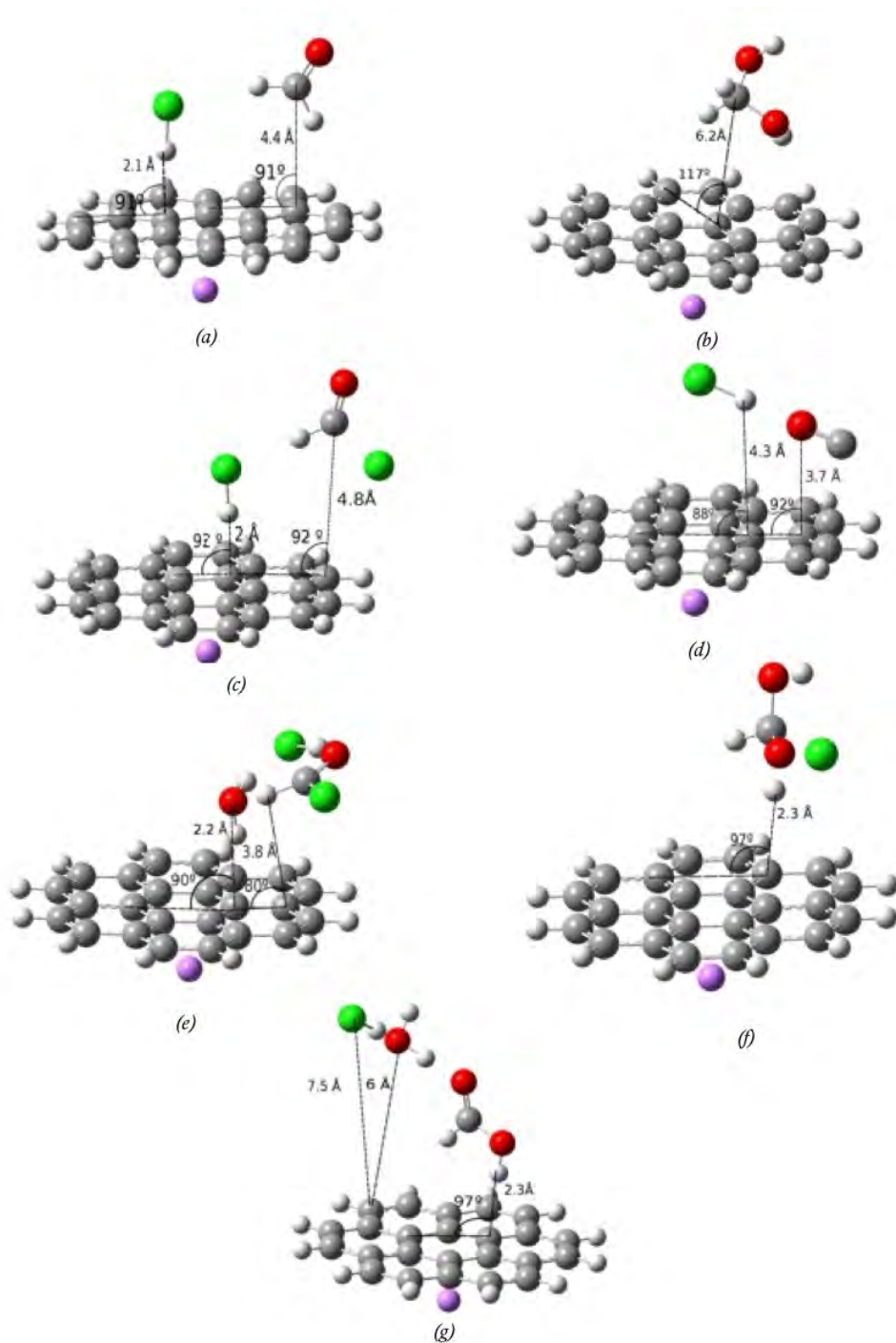


Figura 5.39: Representaciones gráficas de los productos optimizados (a nivel B3LYP/STO-3G) en la superficie de la hojuela + Li, donde las longitudes de enlace están en angstroms (Å) y los ángulos se expresan en grados (°), correspondientes a las reacciones (a) 5.2.1, (b) 5.2.2, (c) 5.2.3, (d) 5.2.4, (e) 5.2.5, (f) 5.2.6, (g) 5.2.7

- Se estudió la adsorción de Litio a hojuelas de grafeno y se observó que cuando se adsorben dos litios en el mismo anillo de la hojuela y del mismo lado, ésta se deforma a pesar de que el estado en el que la hojuela permanece plana es posible, por lo tanto ésta deformación corresponde a un rompimiento espontáneo de simetría. También se observó que a medida que se aumenta el tamaño de la hojuela el efecto de deformación es menor. Se observaron deformaciones también en hojuelas de Boro-Nitrógeno.
- Con el fin de simplificar el problema y obtener un mejor entendimiento del rompimiento de simetría, se redujo el sistema de hojuelas de grafeno a poliacenos. Inicialmente comparamos los resultados obtenidos de los cálculos realizados para la optimización de doble adsorción de Litio, de lados opuestos del poliaceno, empleando los métodos de HF y DFT y obtenemos que el rompimiento de la simetría es un efecto de campo medio, que en realidad es un tanto atenuado por correlaciones.
- En cálculos de DFT para la múltiple adsorción de pares de Litios en anillos cercanos, no adyacentes de poliacenos, se encontró que el estado de mínima energía corresponde a un zigzag, incluso para el cálculo periódico. Considerando que los poliacenos se puedan considerar un sistema cuasi-unidimensional, encontramos que éste resultado coincide con la distorsión de Peierls, efecto que no se puede generalizar a todos los alcalinos, pues la múltiple adsorción de pares de los demás alcalinos no muestran tal efecto.



- Encontramos que la distorsión de Peieles es observable en hojuelas pequeñas, con la simetría apropiada, pero no se puede generalizar a hojuelas de tamaño mayor y menos a tiras de grafeno, ya que los estados de mínima energía para éstos casos no corresponden ésta.
- Se propone un mecanismo por medio del cual las reacciones de descomposición de el clorometano, el diclorometano y el formaldehído de cloro ocurren sobre una hojuela aromática con el fin de reducir la posibilidad de producción de ciertos radicales dañinos para los humanos.

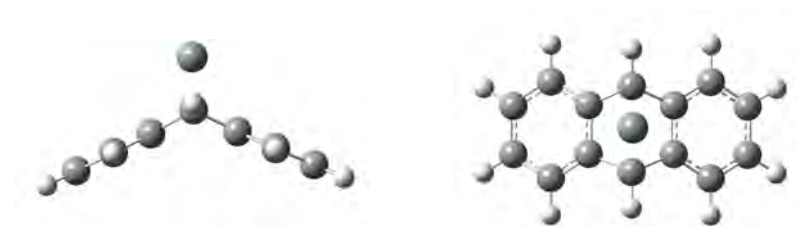
## CAPÍTULO 7

## PERSPECTIVAS

Estos resultados abren un amplio campo de investigación con el que pretendemos continuar. En la aplicación a reacciones, la adsorción del metal está restringida a un sólo lado de la hojuela de grafeno, debido a que los átomos de Li adsorbidos del mismo lado en el que se encuentran los reactivos y productos llevaría a una participación directa de estos átomos en la reacción. Por ésta misma razón no pudimos estudiar el efecto de deformaciones fuertes debidas al Litio ya que no se pudo usar la doble adsorción de Litio que, como vimos, produce una mayor deformación. Con esto en mente, hemos iniciado la exploración de adsorción de otros átomos que produzcan mayor deformación con sólo adsorber un átomo en poliacenos. Hasta el momento hemos encontrado que el Silicio, el Germanio y el Selenio lo hacen. Como ejemplo se muestra el caso del Silicio. Para ello se realizaron cálculos con DFT/B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\* para la adsorción de un Si en antraceno como muestra la figura 7.1. La energía de adsorción del Si es -64.37 kcal/mol y para el Li es -21.58 kcal/mol mientras que las transferencias de carga son similares con 0.610945  $e$  y 0.650351  $e$  respectivamente.

Partiendo de pentaceno se ha encontrado la estructura del zigzag con sólo adsorber dos átomos de Si en lados opuestos como se muestra en la figura 7.2 pero si se inicia con ambos del mismo lado se obtiene con casi la misma energía un arco como se ve en la figura 7.3 (-894753.45 kcal/mol la energía zigzag y -894757.04 kcal/mol la energía de arco).

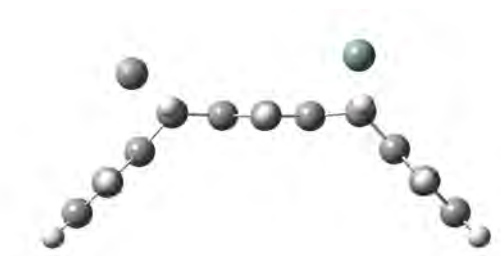
Estos resultados preliminares abren varias perspectivas: Primero vemos que



*Figura 7.1:* Estructura optimizada de la adsorción de un átomo de Silicio al antraceno con el método de DFT/B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*.



*Figura 7.2:* Estructura optimizada de la adsorción de dos átomos de Silicio de lados opuestos en el segundo y cuarto anillo del pentaceno con el método de DFT/B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*.



*Figura 7.3:* Estructura optimizada de la adsorción de dos átomos de Silicio del mismo lado en el segundo y cuarto anillo del pentaceno con el método de DFT/B3LYP y el conjunto de bases 6-311g\*.

los efectos sobre la geometría no son meramente efectos de transferencia de carga porque en el caso de antraceno con transferencias parecidas, los ángulos son muy distintos, mientras que con transferencias diferentes (doble adsorción de Li versus simple de Si) los ángulos son parecidos. De otra parte el ejemplo nos da esperanzas de producir hojuelas y hojas con fuerte

---

deformación y transferencia de carga similar a la de la doble adsorción de Li. Esto también nos deja pensar en obtener tiras de grafeno en forma de canales y otras formas, que pueden tener efecto sobre las reacciones por su geometría.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.E. Peierls, *Quantum theory of Solids*, Clarendon Press, Oxford, (1955).
- [2] Jalbout, Abraham F.; Seligman, Thomas H., *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, Volume 6, Number 3, pp. 541-544(4) (2009)
- [3] A. K. Geim, *Science*, 324: 1530 (2009).
- [4] Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E., *C60: Buckminsterfullerene*, *Nature*, (318):14, pp 162-163 (1985).
- [5] Monthieux, Marc; Kuznetsov, V. , *Carbon*, 44 (9): 1621 (2006)
- [6] Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G. and Dresselhaus M.S. *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*. *Physical Review B*, 54 (24): 17954 (1996).
- [7] H. E. Armstrong, *Proceedings of the Chemical Society (London)*, 6 (85): 95–106 (1890)
- [8] Schleyer, Paul von Ragué, *Introduction: Aromaticity*. *Chemical Reviews* 101 (5): 1115–8 (2001).
- [9] Partoens, B. and Peeters, *F.M. Phys. Rev. B*, 74:075404 (2006).
- [10] Wallace, P. R., *Physical Review*, 71 (9): 622 (1947).

- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov. *Nature*, 438:197-200 (2005).
- [12] A. Bermudez, M. A. Martin-Delgado, and E. Solano, *Phys. Rev. Lett.*, 99, 123602 (2007).
- [13] Michael S. Fuhrer, *Nature*, 459 (7250): 1037 (2009).
- [14] L. Lamata, J. León, T. Schätz, and E. Solano, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 253005 (2007).
- [15] S. Longhi, *Opt. Lett.*, 35, 1302 (2010).
- [16] J. A. Franco-Villafañe, E. Sadurní, S. Barkhofen, U. Kuhl, F. Mortesagne, and T. H. Seligman, *Phys. Rev. Lett.*, 111, 170405 (2013).
- [17] K.I. Bolotina, K.J. Sikesb, Z. Jianga, M. Klimac, G. Fudenberga, J. Honnec, P. Kima, H.L. Stormer, *Solid State Communications*, 146:351–355 (2008).
- [18] Hohenberg, Pierre; Walter Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, *Physical Review* 136 (3B): B864-B871 (1964).
- [19] L. H. Thomas, *Prog. Cambridge Phil. Soc.*, 23, 542 (1927).
- [20] E. Fermi, *Rend. Acad. Naz. Lincei*, 6, 602 (1927).
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A.*, 140:1133 (1965).
- [22] On the Electrodynamics of Moving Bodies. *Annalen der Physik* 17: 891-921 (1905).
- [23] Edited by Henryk Arodz, Jacek Dziarmaga, Wojciech Hubert Zurek, *Patterns of Symmetry Breaking, Originally published by Kluwer Academic Publishers, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry - Vol. 127* (2003).
- [24] A.F. Jalbout, Y.P. Ortiz, T.H. Seligman. *Chem. Phys. Lett.*, 564 p. 69-72 (2013).
- [25] H. Jahn and E. Teller., *Proc. Roy. Soc., A* **161**(905): pp 220-235 (1937).
- [26] Hamermesh M., *Group Theory and Its Application to Physical Problems*. New York: Dover, (1989).

- 
- [27] Clar, E., *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press: London,, Vol. 1, pp 475 (1964).
- [28] K. Hummer, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* 71:81202–81205 (2005).
- [29] J.E. Anthony, *Chem. Rev.* ,106:5028–5048 (2006).
- [30] J.L. Brédas, J.P. Calbert, D.A. da Silva Filho, J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99:5804–5809 (2002).
- [31] M. Bendikov, F. Wudl, D.F. Perepichka, *Chem. Rev.*, 104 :4891–4945 (2004).
- [32] Anthony, J. E., *Angewandte Chemie International* 47 pp 452-483 (2007).
- [33] Anthony, J. E., *Angew. Chem.*, 47, 452 (2008).
- [34] Wolak, M. A., Jang, B.-B., Palilis, L. C. and Kafafi, Z. H., *J. Phys. Chem. B*, 108, 5492 (2004).
- [35] Rand, B. P., Genoe, J., Heremans, P. and Poortmans, J. *Prog. Photo-voltaics*, 15, 659 (2007).
- [36] Gross, L.; Mohn, F; Moll, N; Liljeroth, P; Meyer, G *Science* 325 (5944): 1110-4 (2009).
- [37] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24, 111(1928).
- [38] V. Fock, *Zeits. f. Physik.*, 61:126 (1930).
- [39] Y.P. Ortiz, T. H. Seligman, *AIP Proceedings*, vol 1323, pp 257-264 (2010).
- [40] Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K. and Kusakabe K, *Journal of the Physics Society Japan*, 65 (7): 1920 (1996).
- [41] James G. Speight, Peter Kovacic, Fred W. Koch, *J. MACROMOL. XI-REVS. MACROMOL. CHEM.*, C5(2), 295-386 (1971).
- [42] Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G. and Dresselhaus M.S, *Physical Review B*, 54 (24): 17954 (1996).
- [43] Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H. and Sigrist M, *Physical Review B*, 59 (12): 8271 (1999).



- 
- [44] F. Keppler, D. B. Harper, T. Rockmann, R. M. Moore and J. T. G. Hamilton, *Atmos. Chem. Phys.*, 5:2403–2411 (2005).
- [45] Y.P. Ortiz, A.F. Jalbout, *Chem. Phys. Lett.*, 564 p. 73-77 (2013).
- [46] Max Born; J. Robert Oppenheimer, *Annalen der Physik*, 389 (20): 457–484 (1927).
- [47] J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, (1994).
- [48] Wolfgang Demtröder: *Molecular Physics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2005).
- [49] Albert Messiah, *Quantum Mechanics*, Dover publications INC, (1999).
- [50] Karlheinz Schwarz *Journal of Solid State Chemistry*, 176, Issue 2, pp 319–328 (2003).
- [51] Robert G. Parr, Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press., (1989)
- [52] Marcelo Alonso, Edward J. Finn *Física vol I, Mecánica*, Fondo Educativo Interamericano, S.A. (1971).
- [53] Michael Fowler, *Graduate Quantum Mechanics Notes*, University of Virginia, (2013).
- [54] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., eight edition, (2005).
- [55] C. K. Chiang, M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, C. M. Mikulski and A. G. MacDiarmid, *Solid State Commun.*, 18, 1451 (1976).
- [56] E. Teller, *An historical note*, on a page inserted before the preface in R. Englman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, Wiley-Interscience, London, (1972).;  
E. Teller, *The Jahn-Teller Effect - Its history and applicability*, *Physica A* 114:14-18.(1982).
- [57] Slater, J.C., *Atomic Shielding Constants*, *Phys. Rev.* v 36: 57 (1930).
- [58] Boys, S. F., *Proc. R. Soc. [London]*, A 200 (1063): 542–554 (1950).
- [59] Pople, J. A.; D. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill. (1970).

- 
- [60] Standard, Jean M., *Illinois State University*, Lecture Handouts of Computation of Molecular Properties (2013).
- [61] Emili Besalú and Ramon Carbó-Dorca, *J. Math Chem.*, 49:1769–1784 (2011).
- [62] J.C. Slater, *Physical Review*, 81:385-390 (1951).
- [63] A. D. Becke *J. Chem. Phys.*, 85:7184 (1986).
- [64] A. D. Becke *J. Chem. Phys.*, 84:4524 (1986).
- [65] A.E. De Pristo and J.R. Kress, *J. Chem. Phys.*, 86:1425 (1987).
- [66] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38:3098 (1988).
- [67] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 33:8800 (1986).
- [68] M. Filatov y W. Thiel, *Phys. Rev. A*, 57:189 (1998).
- [69] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, *Phys. Rev. Lett.* 45:566 (1980).
- [70] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58:1200 (1980).
- [71] Y. Wang and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, 43:8911 (1991).
- [72] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B.*, 43:13244 (1992).
- [73] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33:8822 (1986).
- [74] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr *Phys. Rev. B*, 37:785 (1988).
- [75] F. Abu-Awwad and P. Politzer, *J. Comput. Chem.*, 21:227 (2000).
- [76] Juan Carlos Sancho García, Tesis de doctorado, *Universidad de Alicante* (2001).
- [77] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, *Gaussian 70*, *Quantum Chemistry Program Exchange*, Program No. 237 (1970).
- [78] Møller, Christian; Plesset, Milton S., *Phys. Rev.* 46 (7): 618–622 (1934).
- [79] M. J. Frisch et. al., *GAUSSIAN09*, *Revision A.02*, Gaussian Inc., (2009).

- 
- [80] M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong, "NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations" *Comput. Phys. Commun.* 181, 1477 (2010).
- [81] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing and J. Hutter, "Quickstep: fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach", *Comp. Phys. Comm.* 167, 103 (2005).
- [82] Payne M. M., Parkin S. R., Anthony J. E. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (22): 8028–9 (2005).
- [83] Rajib Mondal, Bipin K. Shah, and Douglas C. Neckers *J. Am. Chem. Soc.*, 128(30) pp 9612 - 9613 (2006).
- [84] Chen, Kew-Yu; Hsieh, HH; Wu, CC; Hwang, JJ; Chow, TJ . *Chemical Communications* (10): 1065–7 (2007).
- [85] L. Jeloica, V. Sidis, *Chemical Physics Letters*, 300:157–162 (1999).
- [86] Alan Hinchliffe and Humberto J. Soscun Machado, *Int. J. Mol. Sci.*, 1, 8-16. (2000)
- [87] Rohoullah Firouzi, Mansour Zahedi, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 862:7–15 (2008).
- [88] Abraham. F. Jalbout, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* Vol. 6, No. 2, 269–279 (2007).
- [89] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, *Separable dual-space Gaussian pseudopotentials*, *Phys. Rev. B*, 54, 1703–1710 (1996).
- [90] Joost VandeVondele and Juerg Hutter, *J. Chem. Phys.*, 127, 114105 (2007).
- [91] Tour, J. *Advanced Materials* 6:190 (1994).
- [92] David Parker, Jan Bussink, Hendrik T. van de Grampel, Gary W. Wheatley, Ernst-Ulrich Dorf, Edgar Ostlinning, Klaus Reinking, "Polymers, High-Temperature" *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim., (2002).

- 
- [93] Uyama, Hiroshi; Ikeda, Ryohei; Yaguchi, Shigeru; Kobayashi, Shiro; *Polymers from Renewable Resources. ACS Symposium Series 764.* p. 113 (2001).
- [94] Buxton, G. V.; Greenstock, C.-L.; Helman, W. P.; Ross, A. B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886 (1988).
- [95] Neta, P.; Huie, R. E.; Ross, A. B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 1027-1284 (1988).
- [96] Asmus, K.-D., *Methods Enzymol.*, 105, 167-178 (1984).
- [97] Bothe, E.; Janata, E. *Radiat. Phys. Chem.*, 44, 455-458 (1994).
- [98] Trzaskowski, B, L. Adamowicz, L. , *Theor Chem Accts*, 124: 95 (2009).
- [99] Wallington, T. J.; Schneider, W. F.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Sehested, J.; Nielsen, O. J., *Chem. Phys. Lett.*, 322, 97-102 (2000).
- [100] Neta, P.; Huie, R. E.; Ross, A. B., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 1027-1284 (1988).
- [101] Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres, Oxford University Press: Oxford, United Kingdom, 3rd ed.*, (2000).
- [102] Halls MD, Schlegel HB, *J. Phys. Chem. B* 106:1921 (2002).
- [103] Xiulian Pan and Xinhe Bao *Acc. Chem. Res.*, 44 (8), pp 553–562 (2011).
- [104] Britz DA, Khlobystov AN, Porfyrakis K, Ardavan A, Briggs GAD, *Chem. Commun.*, 37 (2005).
- [105] Lu T, Goldfield EM, Gray SK, *J. Phys. Chem. C*, 112:2654 (2008).
- [106] Lu T, Goldfield EM, Gray SK, *J. Phys. Chem. C*, 112:15260 (2008).
- [107] Yuan S, Wang X, Li P, Li F, Yuan S, *J. Appl. Phys.* 104:054310 (2008).
- [108] Barajas-Barraza RE, Ramirez-Ruiz JA, Guirado-Lopez RA, *J. Comput. Chem. Nanosci.* 5:2255, (2008).
- [109] Tyndall GS, Wallington TJ, Hurley MD, Schneider WF, *J. Phys. Chem.*, 97:1576-1582 (1993).

- [110] Wallington TJ, Schneider WF, Barnes I, Becker KH, Sehested J, Nielsen OJ, *Chem. Phys.*, 322:97-102 (2000).
- [111] Phillips DL, Zhao C, Wang D, *J. Phys. Chem. A*, 109:9653 (2005).
- [112] Knuttu, H.; Dahlqvist, M.; Murto, J.; Räsänen, M., *J. Phys. Chem.*, 92, 1495-1502 (1988).
- [113] Tyndall, G. S.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Schneider, W. F., *J. Phys. Chem.*, 97, 1576-1582 (1993).
- [114] Wallington, T. J.; Schneider, W. F.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Sehested, J.; Nielsen, O., *J. Chem. Phys. Lett.*, 322, 97-102 (2000).
- [115] Dowidiet, P.; Mertens, R.; von Sontag, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11288-11292 (1996).
- [116] Hisatsune, C.; Heicklen, J. *Can. J., Spectrosc.*, 18, 77-81 (1973).
- [117] Pavanello, M., Jalbout, A.F., Trzaskowski, B., Adamowicz, L., *Chem. Phys. Letts.*, 442:339 (2007).
- [118] Qi, Y., Mazur, Y., Hipps, K.W., *RSC Adv*, 2:10579 (2012).
- [119] Geunsik Lee, Bongki Lee, Jiyoung Kim and Kyeongjae Cho, *J. Phys. Chem. C*, 113 (32), pp 14225–14229 (2009).
- [120] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, *Nature Materials*, 6, 652 - 655 (2007).
- [121] Eric C. Mattson, Kanupriya Pande, Miriam Unger, Shumao Cui , Ganhua Lu , M. Gajdardziska-Josifovska, Michael Weinert, Junhong Chen, and Carol J. Hirschmugl, *J. Phys. Chem. C*, 117 (20), pp 10698–1070 (2013).