



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**INTERACCIÓN DE UN SEMIFULLERENO C<sub>30</sub>  
CON ÁCIDO PERCLÓRICO Y LITIO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICA**

**P R E S E N T A:**

**NADXIELI DELGADO JIMÉNEZ**



**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS  
2015**

Ciudad Universitaria, D. F.



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.



-

1. . Datos del alumno

Delgado  
Jiménez  
Nadxieli  
55 23 58 76 46  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
307076780

2. Datos del Tutor

Dr.  
Luis Fernando  
Magaña  
Solís

3. Datos del sinodal 1

Dr.  
Ariel Alberto  
Valladares  
Clemente

4. Datos del sinodal 2

Dr.  
Juan Carlos  
Alonso  
Huitrón

5. Datos del sinodal 3

Dr.  
Edgar  
Álvarez  
Zauco

6. Datos del sinodal 4

Dr.  
Gerardo  
Ruiz  
Chavarría

7. Datos de la tesis

Interacción de un Semifullereno  $C_{30}$  con Ácido Perclórico y Litio  
58 p  
2015



## Agradecimientos

A Dios, por ser.

A mi hermosa Universidad.

Al programa Universitario de Estudios de la Diversidad Cultural y la Interculturalidad PUIC-UNAM.

A mis padres, por su amor, dedicación y apoyo, son un gran ejemplo.

A mis hermanos Laura y Enrique, por ser tan buenos conmigo.

A Gaby, porque toda la vida no me alcanzaría para agradecerte todo lo que haces por mí y lo mucho que me has cuidado, porque soñar alto de lo aprendí a ti. Te admiro y te amo.

A Norberto, porque muchísimas cosas no hubieran sido posibles sin tu ayuda, por las buenas charlas, consejos y por ser tan amable conmigo.

A mi muy querido asesor Luis Fernando Magaña Solís, por ser ese incólume ser humano a quien tan absorta admiro, por su paciencia, por animarme y por su infinito apoyo, es un honor ser su alumna.

A Will, por ser una excelente persona y por toda su ayuda.

A Elenita, te admiro como profesionista y como persona, tus consejos y oraciones siempre me han ayudado.

A Carlos Echeverría y David Porta, por todos los sabios consejos, por su prudencia. Son excelentes maestros e increíbles amigos.

A Carlos Leonardo, Toño, Edlli, y Carlos Calderón, gracias por ayudarme en los momentos más desesperados y enseñarme tanto, ser su amiga es toda una aventura.

A Erika, conocerte es una de las mejores cosas en la vida, por todo tu cariño y entusiasmo. Gracias por confiar en mí.

A Melissa, por esas pláticas largas y las risas que hemos pegado juntas, ser tu amiga y tomar materias contigo es padrísimo.

A Axel y a Juan, por su amistad y toda su ayuda desde inicios de la carrera. ¡Son asombrosos!

A Ali, Laura y Alex, somos un gran equipo de amigos y nos quedan muchas cosas por trabajar y aprender juntos.

A Mónica Canales, por todo lo que me has enseñado, aprender de ti es obligación humana.

Al Dr. Carlos David Hernández, de no ser por usted y su forma tan particular de impulsarnos, hubiera tirado la toalla tan pronto.

A la Dra. Catalina Stern, por permitirme entrar a su laboratorio y su apoyo.

A mis sinodales, por toda la disposición y amabilidad.



# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2. Fullerenos</b>	<b>5</b>
2.1. Fullereno $C_{60}$ . . . . .	7
2.2. Fragmentos de Fullerenos . . . . .	7
<b>3. Marco Teórico</b>	<b>10</b>
3.1. Aproximación Born-Oppenheimer . . . . .	10
3.1.1. Hartree y Hartree-Fock . . . . .	11
3.2. Teoría del Funcional de la densidad . . . . .	15
3.2.1. Funcionales de Intercambio y Correlación . . . . .	18
3.2.2. Ondas Planas . . . . .	19
3.3. Aproximación de Densidad Local (LDA) . . . . .	21
3.4. Aproximación de los Gradientes Generalizados (GGA) . . . . .	22
3.5. Pseudopotenciales . . . . .	23
<b>4. Energía de Adsorción, Quimisorción, Fisorción</b>	<b>25</b>
4.1. Ácido Perclórico $HClO_4$ . . . . .	26
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>31</b>
5.1. Semifullereno $C_{30}$ . . . . .	31
5.2. Semifullereno $C_{30}$ (Base pentagonal) con Ácido Perclórico $HClO_4$ y Litio . . . . .	32
5.3. Semifullereno $C_{30}$ con Litio en su parte convexa . . . . .	40
5.4. Semifullereno $C_{30}$ con Litio y Ácido Perclórico . . . . .	41
<b>6. Conclusiones</b>	<b>43</b>
<b>A. Apéndice</b>	<b>47</b>
<b>B. Quantum Espresso</b>	<b>50</b>

## 1. Introducción

Las herramientas computacionales en el estudio de sistemas de muchos electrones tienen un papel importante y muchas ventajas, siendo una muy importante, el adelanto sobre la creación o interacción de nuevos o diferentes materiales y la completez con la que se presentan los resultados y que permiten la comprensión bajo diferentes enfoques de los sistemas de interés.

El objetivo de este trabajo es estudiar la interacción del ácido perclórico  $HClO_4$  con un semifulereo  $C_{30}$  y litio; el ácido perclórico es un poderoso contaminante, pero en interacción con litio, forma el perclorato de litio que se utiliza como una fuente de oxígeno en algunos generadores químicos. La adsorción de contaminantes por medio de semifulerenos  $C_{30}$  es interesante a partir de la forma que estas estructuras tienen y que permiten interactuar en su parte cóncava y convexa con diferentes átomos y moléculas, estableciendo las condiciones en que la energía sea óptima, además de las propiedades físicas que presentan mejores condiciones de adsorción.

Se abordan los principios de la Teoría del funcional de la Densidad (DFT) utilizando el método de ondas planas, con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para la energía de intercambio y correlación.

La construcción de los sistemas a estudiar se realiza por medio del código “Quantum Espresso”.

## 2. Fullerenos

Los fullerenos son la tercera forma más estable del carbono, después el diamante y el grafito. El primer fullereno fue descubierto en 1985 y se han convertido en un foco importante de estudio entre los químicos, por su belleza estructural y por su versatilidad para la síntesis de nuevos compuestos, se presentan en forma de esferas, elipsoides o cilindros. Los fullerenos esféricos reciben el nombre de buckyesferas y los cilíndricos el de buckytubos o nanotubos. Reciben este nombre por Buckminster Fuller, quien empleó con éxito la cúpula geodésica en la arquitectura.

El hallazgo accidental del fullereno se produjo al irradiar un disco de grafito con un láser y mezclar el vapor de carbono resultante mediante una corriente de helio. Cuando se examinó el residuo cristalizado, se encontraron moléculas constituidas por 60 átomos de carbono. Intuyendo que estas moléculas tenían una forma semejante a la cúpula geodésica construida con motivo de una Exposición Universal en Montreal en 1967 por el arquitecto Buckminster Fuller, fueron nombradas como Buckminsterfullerenos o más comunmente como fullerenos.

Hasta el siglo XX, el grafito y el diamante eran las únicas formas alotrópicas conocidas del carbono. En experimentos de espectroscopía molecular, se observaron picos que correspondían a moléculas con una masa molecular exacta de 60, 70 o más átomos de carbono. Harold Kroto, de la Universidad de Sussex, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley, de la Universidad de Rice, descubrieron el  $C_{60}$  y otros fullerenos en 1985, en un experimento que consistió en hacer incidir un rayo láser sobre un trozo de grafito. Esperaban efectivamente descubrir nuevos alótropos del carbono, pero suponían que serían moléculas largas, en lugar de las formas esféricas y cilíndricas que encontraron. A Kroto, Curl y a Smalley se les concedió el premio Nobel de Química en 1996, por su colaboración en el descubrimiento de estos compuestos. En 1991, era relativamente fácil producir algunos gramos de polvo de fullereno usando las técnicas de Donald Huffman y Wolfgang Krätschmer.

Éstas técnicas consisten en la síntesis de fullerenos, empleando un arco de descarga entre dos electrodos de grafito (en aproximadamente 200 torr de gas Helio), esta descarga produce hollín de carbono que puede contener hasta 15 % de fullerenos (13 % de  $C_{60}$  y 2 % fullerenos  $C_{70}$ ). Los fullerenos son separados del hollín, de acuerdo a su masa, mediante el uso de cromatografía líquida y usando un disolvente. También se ha reportado que se producen naturalmente en algunas formas del hollín en la sunghite (mineral rico en carbono) y en la fulgurita, que se forman debido a los rayos que caen en rocas ricas en carbono.

Los fullerenos son poco reactivos debido a la estabilidad de sus enlaces y son muy poco solubles. Algunos disolventes comunes para los fullerenos son el tolueno y el disulfuro de carbono. Las disoluciones de buckminsterfullereno puro tienen un color púrpura intenso.

El fullereno es la única forma alotrópica del carbono que puede ser disuelta, la forma cerrada y altamente simétrica de los fullerenos tiene como consecuencia que sean estructuras de gran resistencia física: bajo grandes presiones (aproximadamente 3000 atm) se deforman, pero regresan a su estructura inicial al relajar la presión. Es por esto que su adición a algunos materiales poliméricos les aporta resistencia. Los fullerenos (habitualmente con un tamaño cercano a 1 nm) se asocian espontáneamente formando agregados de varias moléculas que alcanzan tamaños desde 10 nm hasta varias micras. Tienden a formar un hollín (polvo negro muy fino) y también cristalizan formando fullerita. La densidad de los fullerenos es aproximadamente  $1.65 \text{ gr/cm}^3$ . Debido a las uniones intermoleculares débiles mediante fuerzas de van der Waals, el hollín de fullerenos posee propiedades lubricantes (en especial los fullerenos más grandes, las nanocebollas o bucky-cebollas).

El buckminsterfullereno no presenta "superaromaticidad", es decir, los electrones de los anillos hexagonales no pueden deslocalizarse en la molécula entera. Existen diferentes tipos de buckminsterfullereno, el miembro más pequeño es el  $C_{20}$ , también existen  $C_{26}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  y por supuesto  $C_{60}$ , el más común del grupo y conocido como Buckminsterfullereno  $C_{60}$ .

El principio de construcción de los fullerenos,  $C_n$  ( $n > 20$ ), se basa en el teorema de Euler que predice que se necesitan doce pentágonos para el cierre completo de cada red hueca esférica compuesta de  $(C_n - 20)/2$  anillos hexagonales. La estabilidad de la estructura de jaula fullereno resultante puede explicarse sobre la base de la regla de pentágono aislado (IPR), que predice que las jaulas cíclicas con pentágonos aislados son más estables que los que tienen pentágonos adyacentes, es decir, es posible variar el número de caras hexagonales, y así, tener un número arbitrario de hexágonos, pero siempre manteniendo el número de pentágonos, exactamente 12, además, los pentágonos en la estructura deben estar separados uno del otro, creando de este modo una mayor estabilidad química y electrónica.

Mientras que existe una gama ilimitada de fullerenos que varían desde  $C_{28}$  "bucky-baby" hasta  $C_{240}$  "giant - bucky" que son concebibles, sólo unos pocos de ellos han sido preparados y caracterizados hasta ahora. Entre ellos el  $C_{60}$ , buckminsterfullereno, es preeminente en virtud de su estabilidad, abundancia y simetría icosaédrica truncada. Su forma es única en toda la química.

## 2.1. Fullereno $C_{60}$

El buckminsterfulereno  $C_{60}$  está formado por 60 átomos de carbono, que se encuentran localizados en los vértices de un icosaedro regular truncado, en el que ninguno de los pentágonos que lo componen comparten un borde; si los pentágonos tienen una arista en común, la estructura estará desestabilizada. La estructura de  $C_{60}$  es la de una figura geométrica truncada y es parecida a un balón de fútbol, formado por 20 hexágonos y 12 pentágonos, con un átomo de carbono en cada una de las esquinas de los hexágonos y un enlace a lo largo de cada arista (Figura 1).

Cada molécula tiene un diámetro de  $7.10 \text{ \AA}$ , la distancia promedio entre dos átomos de carbono es de  $1.44 \text{ \AA}$

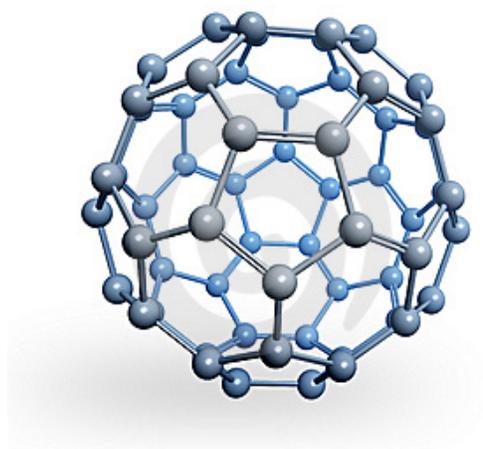


Figura 1. Buckminsterfulereno  $C_{60}$ . Imagen tomada de ref. [23]

## 2.2. Fragmentos de Fullerenos

El descubrimiento de los fullerenos ha generado un enorme interés no sólo en su completez, sino también en sus fragmentos, los "bucky-bowls". El estudio de los fullerenos y bucky-bowls a través de enfoques clásicos constituye un desafío en los métodos de síntesis.

A través del esfuerzo hecho para la síntesis de los fulerenos, ha surgido el interés por los diferentes segmentos de ellos, de manera particular, a aquellos que tienen una superficie curva; especies aromáticas planas conocidas, como el benceno, naftaleno, fenantreno pueden reconocerse fácilmente en la superficie del fullereno. Pero el mayor interés está en poder identificar los segmentos compuestos por más de veinte átomos de carbono con anillos pentagonales en un  $C_{60}$ , una variedad de no plana, especies aromáticas policíclicas de diferente forma y simetría, del que su estudio emerge recientemente. Al añadir hidrógenos a los carbonos finales de dichas estructuras, para satisfacer la valencia, una nueva clase de hidrocarburos aromáticos policíclicos, no planos, se pueden generar y se conocen comúnmente como "bucky-bowls" debido a su forma parecida a un tazón (cóncavo, convexo). Los bucky-bowls a pesar de ser Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) no planos, exhiben propiedades físico-químicas muy diferentes a las presentadas por sus análogos planos. Por ejemplo, la curvatura les da la opción a los iones metálicos complejos de interactuar en su cara endohedral (cóncava) o exohedral (convexa).

Los bucky-bowls no se producen junto con fulerenos durante el proceso de formación por descarga de arco de grafito y, por tanto, sólo se pueden obtener a través de esfuerzos sintéticos. Por esta razón, la elaboración de estrategias para la obtención de "bucky-bowls" constituye en sí misma, un interés sintético importante.

Considerando la gran simetría del  $C_{60}$ , se limitó inicialmente el análisis retro sintético a las simetrías  $C_{2-}$ ,  $C_{3-}$  y  $C_{5-}$ , con el fin de particionar la esfera de carbono. Este ejercicio permitió la identificación de un número relativamente pequeño de superficies curvas (de 5 a 16). La unión de hidrógenos para terminar los carbonos de dichas curvas, para satisfacer los requerimientos de valencia condujeron a la generación de los PAHs no planos, sintéticamente realizables. Entre ellos, corannulene 16,  $C_{20}H_{10}$ , y sumanene 12, que son fácilmente identificables en la superficie de fullereno.

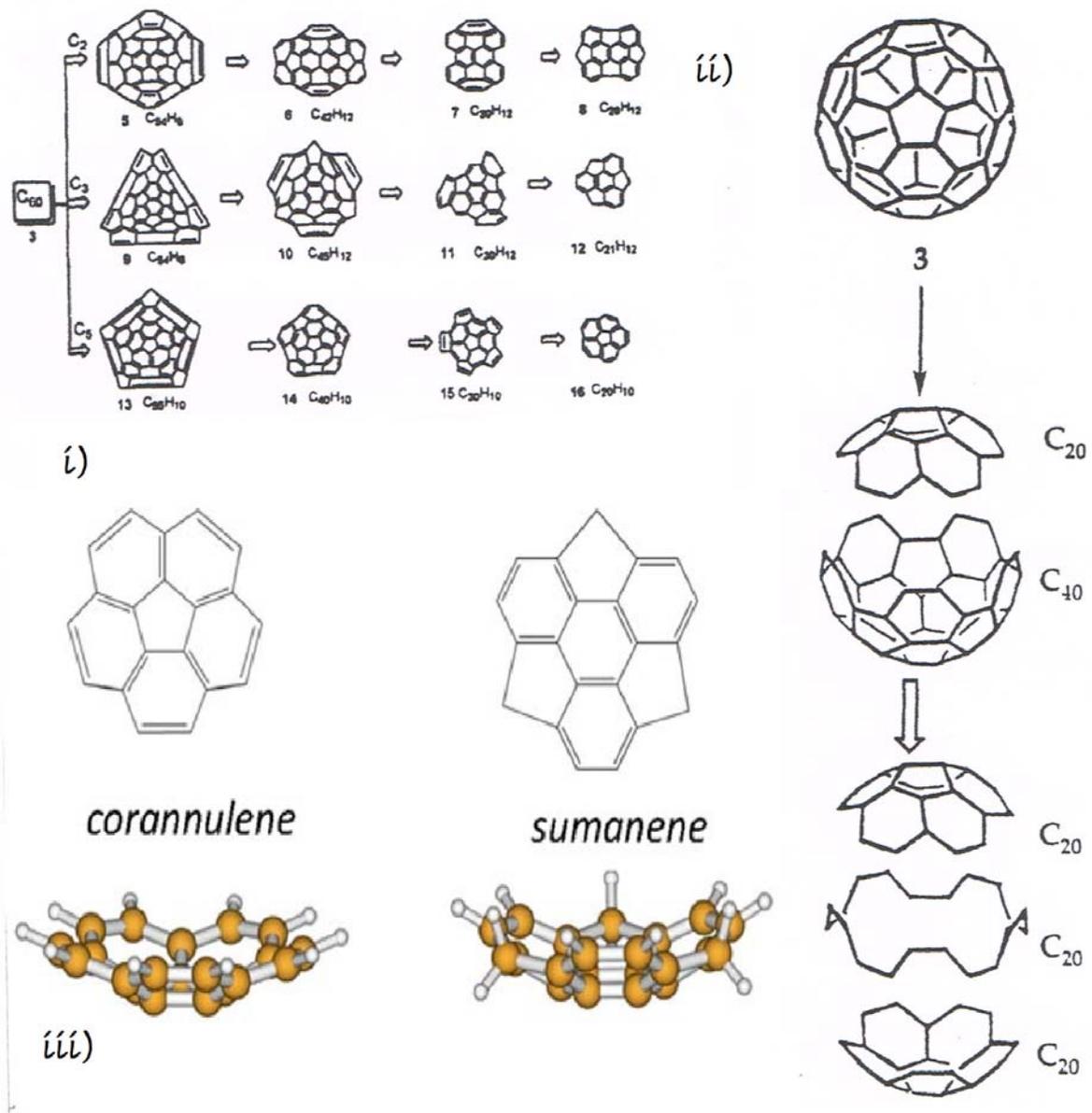


Figura 2. (i-ii) Precursores y fragmentos de fullereno  $C_{60}$  iii) Corannulene y Sumanene, los átomos amarillos son átomos de Carbono y los átomos blancos son hidrógenos.

Imagen tomada de ref. [1]

### 3. Marco Teórico

#### 3.1. Aproximación Born-Oppenheimer

Para poder definir el Hamiltoniano de un sistema en el que se consideran electrones y núcleos, se recurre a la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta estrategia se basa en considerar que la masa del protón es tres ordenes de magnitud mayor que la del electrón, por lo que pueden desacoplarse el movimiento de los electrones del de los núcleos. Bajo esta aproximación se considera que los electrones se mueven bajo un campo generado por los núcleos que no se mueven, adaptándose instantáneamente al movimiento de los mismos, bajo esta suposición puede desacoplarse el movimiento de unos respecto a otros, de modo que el Hamiltoniano puede dividirse en dos contribuciones: una nuclear y otra electrónica, es decir:  $\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nucl}$ , en donde  $\hat{H}_{el}$  depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y paraméricamente de las de los núcleos.

El Hamiltoniano correspondiente es

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (1)$$

Con esta aproximación, y sin considerar la energía cinética de los núcleos, para un grupo de N electrones bajo el campo de M núcleos,  $\hat{H}$  en unidades atómicas se expresa como:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

En donde el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo describe la atracción núcleo-electrón, y los dos últimos representan la repulsión entre electrones y entre núcleos, respectivamente, dicho término es particular de cada sistema, a mayor número de electrones y núcleos, la contribución será mayor.

Además de que la expresión exacta del Hamiltoniano bajo la aproximación de Born-Oppenheimer es conocida, la ecuación de Schrödinger no puede resolverse analíticamente para sistemas con más de un electrón. Por esto, para resolver sistemas más complejos, es necesario realizar diversas aproximaciones, para lo que existen diferentes métodos de estructura electrónica, que, dependiendo del tipo de aproximaciones empleadas, se clasifican en dos grupos:

- Métodos semiempíricos: Con el fin de simplificar la resolución de las ecuaciones, en estos métodos se desprecian algunas integrales electrónicas, y otras se aproximan por medio de parámetros incorporados que se ajustan con datos obtenidos experimentalmente. Debido a su simplicidad, estas metodologías proveen una descripción con exactitud química para los sistemas para los que

fueron parametrizados, aunque pueden fallar significativamente sobre sistemas distintos. Tienen como ventaja un bajo costo computacional en comparación a los métodos de primeros principios.

- Métodos ab initio o de primeros principios: Estos métodos se basan en el uso de la mecánica cuántica, sin recurrir a ningún supuesto empírico, ni a la incorporación de parámetros que busquen recuperar información experimental. Históricamente, el primer método ab initio que permitió calcular la energía de átomos y moléculas con precisión química fue el de Hartree-Fock. HF sentó las bases para un gran número de metodologías de estructura electrónica, incluyendo la teoría del funcional de la densidad (DFT).

### 3.1.1. Hartree y Hartree-Fock

El método de aproximación Hartree-Fock, nace en 1927 como alternativa para calcular las energías y configuraciones de átomos polieletrónicos.

Basándose en ideas previas de Bohr, Hartree consideró que un sistema atómico podía describirse admitiendo que cada electrón se encuentra en un estado estacionario en el campo generado por el núcleo y los demás electrones. Para tener una función de onda antisimétrica basada en el producto de Hartree se construye el llamado determinante de Slater:

$$|(\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_N(r_N))\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3)$$

donde el intercambio de las coordenadas de dos electrones representa al intercambio de filas del determinante, lo que genera un cambio de signo, por tanto, la función de onda así definida es antisimétrica respecto al intercambio de un par de electrones.

El determinante de Slater es una combinación lineal de todos los posibles productos de Hartree que pueden construirse con un determinado conjunto de orbitales. Se construye el determinante de Slater con el conjunto de orbitales de espín de un electrón, los orbitales de espín se construyen como el producto de un orbital espacial y una función de espín:

$$\varphi_1(x_i) = \psi_1(r_i)\alpha(s_i); \varphi_2(x_i) = \psi_1(r_i)\beta(s_i); \dots \quad (4)$$

donde  $s_i$  es la coordenada de espín correspondiente a la partícula  $i$  – *ésima* y el vector  $x_i(r_i, s_i)$ , lo que indica que ambos electrones ocupan el mismo orbital espacial "i" pero uno tiene un espín  $\alpha$  y el otro espín  $\beta$ .

Para obtener el conjunto de ecuaciones canónicas de Hartree-Fock de un electrón se prosigue de la siguiente manera:

De

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_j \int \frac{|\varphi_j(x_j)|^2}{|r_i - r_j|} dx_j - \sum_j \int \frac{\varphi_j^*(x_j)\varphi_i(x_j)}{|r_i - r_j|} dx_j \right] \varphi_i(x_i) = \epsilon_i \varphi_i(x_i) \quad (5)$$

y la energía total

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_j \iint \frac{|\varphi_j(x_j)|^2 |\varphi_i(x_i)|^2}{|r_i - r_j|} dx_j dx_i + \frac{1}{2} \sum_j \iint \frac{\varphi_j^*(x_j)\varphi_i(x_j)\varphi_i^*(x_i)\varphi_j(x_i)}{|r_i - r_j|} dx_j dx_i \quad (6)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock están libres de autointeracción, las ecuaciones (4) y (5) son las ecuaciones de Hartree-Fock de campo autoconsistentes y la solución está dada por métodos iterativos. A diferencia de la función de onda  $|\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_N(r_N)\rangle$  el determinante de Slater se anula si dos partículas tienen las mismas coordenadas espaciales y de espín, sin embargo si dos electrones difieren en su coordenada de espín pero tienen la misma coordenada espacial, pueden estar en el mismo punto del espacio. Sin embargo, a pesar de ser un producto antisimétrico (determinante de Slater), no es una función de onda de N-electrones.

El procedimiento de Hartree-Fock produce un conjunto  $\{\varphi_i\}$  de  $2K$  orbitales de espín. El estado base de Hartree-Fock (ecuación 6), es la mejor aproximación al estado base (en el sentido variacional), de la forma de un determinante. Sin embargo, solamente es uno de los muchos determinantes que se podrían formar de los  $2K > N$  orbitales de espín.

$$|\psi_0\rangle = |\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_a\varphi_b\dots\varphi_N\rangle \quad (7)$$

El número de combinaciones de objetos tomando N a la vez está dado por el coeficiente binomial, éste es igual al número de diversos determinantes que se pueden formar de N electrones y de  $2K$  orbitales de espín;

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2N)!}{N!(2K-N)!} \quad (8)$$

Es conveniente describir estos otros determinantes considerando el estado base de Hartree-Fock (6) como un estado de referencia y clasificar los otros posibles determinantes por su diferencia respecto al estado de referencia, es decir, indicando cuáles orbitales de espín ocupados o desocupados del conjunto  $\chi_a$  en (6), han sido reemplazados por el orbital virtual o de la partícula de espín del conjunto  $\varphi_r$ . Estos determinantes adicionales, tienen la función de representar aproximadamente los estados excitados del sistema y pueden ser utilizados en la combinación lineal con  $\psi_0$  para una descripción más exacta del estado base o de cualquier estado excitado del sistema. Un determinante excitado es aquel en el que un electrón, que ocupó  $\varphi_a$  en el estado base de Hartree-Fock se ha promovido a un orbital virtual de espín  $\varphi_r$ .

$$|\psi_a^r\rangle = |\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_r\varphi_b\dots\varphi_N\rangle \quad (9)$$

Un determinante doblemente excitado, es aquel en el que los electrones se han excitado de  $\varphi_a$  y  $\varphi_b$  a  $\varphi_r$  y  $\varphi_s$

$$|\psi_{ab}^{rs}\rangle = |\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_r\varphi_s\dots\varphi_N\rangle \quad (10)$$

Todos los  $\binom{2K}{N}$  determinantes pueden ocupar el papel de estado base de Hartree-Fock, doble, triple, ..., N-tuple excitado. Aunque los determinantes excitados no son representaciones exactas de los estados excitados del sistema, son importantes como funciones base del sistema de N-electrones.

Consideremos el conjunto de determinantes excitados el conjunto de funciones base de un sistema de N-electrones. Supongamos que se tiene un conjunto completo de funciones  $\varphi_i(x)$ . Cualquier función  $\phi_1$  de una sola variable se puede entonces representar exactamente como

$$\phi(x_1) = \sum_i a_i \varphi_i(x) \quad (11)$$

donde  $a_i$  es un coeficiente de la representación. Es posible representar una función de dos variables  $\phi(x_1, x_2)$  de una manera análoga si piensa en  $x_2$  fijo, entonces podemos expresar  $\phi(x_1, x_2)$  como

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_i a_i(x_2) \varphi_i(x_1) \quad (12)$$

donde los coeficientes de la representación son ahora funciones de  $x_2$  y  $a_i(x_2)$  es una función de una sola variable, por tanto, se puede expresar el conjunto entero  $\varphi_i$  como

$$a_i(x_2) = \sum_j b_{ij}(x_2) \varphi_j(x_2) \quad (13)$$

y sustituyendo este resultado en la ecuación (11), se obtiene

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_{ij} b_{ij} \varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) \quad (14)$$

Si además se requiere que sea antisimétrica  $\phi$ , entonces

$$\phi(x_1, x_2) = -\phi(x_2, x_1) \quad (15)$$

entonces  $b_{ij} = -b_{ji}$  y  $b_{ii} = 0$ , de donde

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_i \sum_{j>i} b_{ij} [\varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) - \varphi_j(x_1) \varphi_i(x_2)] = \sum_{i<j} 2^{1/2} b_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle \quad (16)$$

Así, una función antisimétrica arbitraria de dos variables se puede representar exactamente en términos de todos los determinantes únicos formados de un conjunto completo de funciones de una variables  $\varphi_i(x)$ . El procedimiento anterior se puede extender a más de dos variables, de tal manera que la función de onda exacta para el estado base y los estados excitados del problema de N-electrones puede ser escrito como una combinación lineal de todos los posibles determinantes de Slater formados de un conjunto completo de los orbitales de espín  $\varphi_i$ .

Dado que todos los determinantes posibles se pueden escribir con referencia al determinante de Hartree-Fock, se puede escribir la función de onda exacta para cualquier estado del sistema como

$$| \phi \rangle = c_0 | \psi_0 \rangle + \sum_{ra} c_a^r | \psi_a^r \rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} | \psi_{ab}^{rs} \rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} | \psi_{abc}^{rst} \rangle + \dots \quad (17)$$

Las energías exactas del estado base y de los estados excitados del sistema son los valores propios de la matriz hamiltoniana (es decir, la matriz con elementos  $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$  formados del conjunto completo  $| \psi_i \rangle$ . Cada  $\psi_i$  se define especificando una configuración de orbitales de espín de los cuales se forma el valor propio más bajo de la matriz hamiltoniana, denotado por  $E_{IC}$ , es la energía exacta no relativista del estado base del sistema dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. La diferencia entre esta energía exacta,  $E_{IC}$ , y la energía de Hartree-Fock,  $E_{HF}$ , se llama energía de correlación  $E_C$ .

$$E_C = E_{IC} - E_{HF} \quad (18)$$

La función de onda IC contiene el término de correlación e intercambio en forma completa.

El procedimiento antes desarrollado para la solución completa al problema de muchos electrones no se puede implementar en la práctica debido a que no es posible manejar bases infinitas. Si se trabaja con un sistema finito de orbitales de espín  $\{\varphi_i \mid i = 1, 2, 3, \dots, 2K\}$ , entonces los  $\binom{2K}{N}$  determinantes formados de esos orbitales de espín no forman una base completa para un sistema de N-electrones. Sin embargo, diagonalizando la matriz hamiltoniana finita formada de este sistema de determinantes se obtienen las soluciones que son exactas dentro del subespacio de un electrón por los 2K orbitales de espín o, equivalente, dentro del subespacio de N-electrones por los  $\binom{2K}{N}$ .

El valor propio de menor energía de esta matriz será la energía total del sistema multi-electrónico en la aproximación de Born-Oppenheimer ( $E_{IC}$ ).

### 3.2. Teoría del Funcional de la densidad

Walter Kohn tuvo la idea de formular el problema electrónico en términos de la densidad de carga, en lugar de la función de onda. Con las consideraciones de Thomas-Fermi, Pierre Hohenberg y Walter Kohn, probaron que para un sistema de núcleos y electrones con un estado fundamental no degenerado, la energía de dicho estado, la función de onda, y todas las propiedades electrónicas están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica  $\rho_0(x, y, z)$ . En relación con los métodos basados en la función de onda y los derivados de la aproximación Hartree-Fock, DFT tiene la ventaja de reducir el esfuerzo de hallar una función de  $3N_e$  dimensiones (la función de onda de un sistema de  $N_e$  electrones), al de obtener una de solo tres dimensiones como la densidad electrónica. De esta manera, se dice que la energía electrónica del estado fundamental  $E_0$  es un funcional de la densidad y se escribe como  $E_0 = E_0[\rho_0]$ . De modo que DFT se caracteriza por intentar calcular las propiedades del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del mismo.

Los teoremas de Hohenberg y Kohn son los siguientes:

- Existe una relación biunívoca entre el potencial externo  $U(r)$  y la densidad  $\rho_0(r)$  ya que el Hamiltoniano del sistema queda determinado por el potencial externo, por lo tanto el estado fundamental electrónico queda unívocamente determinado a partir de la densidad (es decir, la densidad electrónica determina unívocamente el potencial externo, y por lo tanto la energía y todas las propiedades del sistema).

- Teorema variacional de Hohenberg -Kohn: La verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional de energía  $E_0[\rho]$  (es decir, el funcional de la densidad  $E_0[\rho]$  toma un valor mínimo  $E_0$  para  $\rho = \rho_0$ ).<sup>1</sup>

En el contexto de la formulación de Hohenberg . Kohn, la energía total se expresa de la siguiente manera:

$$E_0 = E_U[\rho_0] = \int \rho_0(r)U(r) dr + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle U_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (19)$$

donde  $U(r)$  es el potencial externo,  $T[\rho_0]$  es la energía cinética de los electrones y  $U_{ee}[\rho_0]$  es el potencial coulombiano proveniente de la repulsión electrónica. Mediante éste desarrollo teórico se puede obtener  $E_0$  y  $\rho_0$  a partir de  $U(r)$ , dado que no sabemos cómo calcular los últimos dos términos para un sistema de electrones interactuantes. Una importante contribución a esto fue hecha en 1965 por Kohn y Sham, quienes idearon un método para obtener  $\rho_0$  y  $E_0$ . A pesar de ser un método exacto, debido a que la forma funcional de uno de los términos que aparecen en la formulación es desconocida, en la práctica se utilizan aproximaciones. Kohn y Sham consideran un sistema de referencia ficticio o sistema “no interactuante”. En este sistema los electrones no interactúan entre sí y experimentan todos un potencial externo  $U_s(r_i)$ , donde  $U_s(r_i)$  es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental del sistema de referencia  $\rho_s(r)$  sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacto  $\rho_0(r)$  del sistema de interés. Lo anterior, no es adoptado arbitrariamente, la razón es que la expresión para las energías cinética y coulombiana de un conjunto de electrones sin interacción cuántica se conoce exactamente.

Se define entonces:  $\rho_s(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2$ , donde  $\varphi_i(r)$  son los orbitales unielectrónicos de Kohn y Sham en el sistema ficticio de referencia. Estos orbitales no tienen significado físico; su objetivo es permitir que se calcule  $\rho_0$ , ya que  $\rho = \rho_0$ .

De manera que si la densidad corresponde al estado fundamental de un sistema no interactuante con potencial externo  $U(r)$ , el problema se reduce a calcular el estado fundamental  $\phi_0$  y seguido, aplicar la ecuación (2) al estado fundamental, ésta definición funciona porque en el hamiltoniano de la ecuación (1) no existen términos cruzados (bielectrónicos).

Kohn y Sham definieron el funcional de intercambio y correlación, de manera que la energía queda definida como:

$$E_0 = - \sum_i \int \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) dr - \sum_A \int \frac{z_A}{|R_A - r|} \rho(r) dr + \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad (20)$$

el primer término corresponde al valor medio de la energía cinética de los electrones no interactuantes, el segundo término a las interacciones entre los núcleos y los electrones, el tercero a la interacción electrón–electrón del sistema no interactuante, y el último término es conocido como el funcional de intercambio y correlación, este término contiene las correcciones que deben incluirse en el sistema no interactuante para recuperar el sistema real.

La contribución del funcional de intercambio y correlación se resume como sigue:

- La energía cinética de correlación, es la diferencia entre el valor medio de la energía cinética del sistema real y el de referencia.

- La energía de intercambio, tiene que ver con los requerimientos de antisimetría para fermiones.

- La energía de correlación coulombiana está asociada a que los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí instantáneamente.

- Es una corrección de auto interacción para corregir el término coulombiano en el que los electrones se describen como densidades continuas de carga negativa, con lo cual interactúan con ellos mismos.

La minimización de este funcional de energía respecto a las  $\varphi_i$ , que deben cumplir la condición de ortonormalidad, conduce a las ecuaciones auto-consistentes de Kohn y Sham (KS). Entonces, se plantea un Hamiltoniano unieletrónico, en este caso el operador de KS,  $h_i^{KS}$ , que depende de los orbitales unieletrónicos  $\varphi_i(r)$  y constituyen la solución del problema.

$$h_i^{KS} \varphi_i(r) = \left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + U_H(r) + U_{XC}(r) + U_{ext}(r) \right] \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (21)$$

en donde  $U_{XC}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$  representa el potencial de intercambio y correlación;  $U_H[\rho(r)] = \frac{\partial E_H[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$  representa el potencial de Hartree y finalmente  $U_{ext}[\rho(r)]$  representa el potencial externo.

El sistema se resuelve mediante un proceso iterativo, partiendo de un conjunto inicial aproximado de orbitales  $\varphi_i(r)$  que se utilizan para obtener los correspondientes  $h_i^{KS}$ . Con ellos se obtiene un nuevo conjunto de  $\varphi_i(r)$ , y el procedimiento se repite hasta tener auto-consistencia.

Como se vio anteriormente, no se sabe cómo calcular la energía de intercambio y correlación en función de una densidad electrónica genérica.

La expresión de  $E_{XC}$  se conoce únicamente para casos particulares (p.e. para un gas homogéneo de electrones, donde  $\rho_0(r) = cte$ ). La exactitud del cálculo DFT depende de la aproximación (de la exactitud de ella) para considerar los efectos contenidos en  $E_{XC}$ .

### 3.2.1. Funcionales de Intercambio y Correlación

Considerando un sistema de N electrones con un Hamiltoniano descrito por

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N U(r_i) \quad (22)$$

se dice que es un sistema no interactuante, porque no existe ninguna interacción entre pares de electrones. Los teoremas de Hohenberg y Kohn se aplican a sistemas no interactuantes, es así que la densidad  $\rho$  determina el potencial externo  $U$  y de la función de onda del estado fundamental  $\psi_o$  (que es un determinante de Slater). Considerando el funcional  $T_s[\rho]$  (energía cinética) tal que, aplicando este funcional al sistema no interactuante, la energía cinética de dicho sistema es un funcional de la densidad, representado por:

$$T_s[\rho] = \min \langle \varphi_\rho | -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 | \varphi_\rho \rangle \quad (23)$$

que representa la energía cinética de un sistema de N electrones sin interacción entre ellos, pero no es la energía cinética del sistema interactuante, sino un límite inferior.

Es muy sencillo escribir una expresión exacta de dicha energía, en términos de N orbitales  $\{\varphi_i\}$  que deben cumplir la condición de ortonormalidad ( $\int \varphi_i(r)\varphi_j(r)dr = \delta_{ij}$ ), para dar lugar a la densidad, que está determinada por

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (24)$$

Si la densidad que se busca corresponde al estado fundamental de un sistema no interactuante con potencial externo  $U(r)$ , el problema se reduce a calcular el estado fundamental  $\varphi_0$  y luego aplicar la definición de la ecuación 22 sin complicaciones, debido a la ausencia de términos bielectrónicos en el hamiltoniano.

### 3.2.2. Ondas Planas

Ya definida una expresión aproximada para el funcional  $E_{XC}[\rho(r)]$ , es necesario elegir una base particular para expandir los orbitales de Kohn-Sham  $\varphi_i(r)$ , que permita resolver las ecuaciones correspondientes. En general, muchos de los sistemas en estado sólido están relacionados con las condiciones de periodicidad de la red atómica y de los correspondientes potenciales de interacción. Estos sistemas requieren un tipo de funciones que permitan expresar esas periodicidades en una forma simple, así, la expansión en una base formada por ondas planas, es la más adecuada. Por tanto, la función de onda electrónica en un sistema periódico se puede expresar en términos de ondas planas moduladas por una función que contiene las condiciones de periodicidad. Esta inferencia se fundamenta en el teorema de Bloch, en el que la función de onda electrónica para un sistema periódico se expresa de la forma:

$$\varphi_i(r) = e^{ik \cdot r} u_i(r) \quad (25)$$

donde  $e^{ik \cdot r}$  representa una onda plana con vector de onda  $k$  y  $u_i(r)$  es una función periódica que se repite de una celda unitaria a otra, y se expande en un conjunto discreto de ondas planas:

$$u_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G c_i G e^{iG \cdot r} \quad (26)$$

donde  $V$  es el volumen de la celda unitaria ( $V = a_1 \cdot a_2 \times a_3$ ),  $G$  son los vectores de la red recíproca ( $G = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$ ), con  $a_i$  y  $b_j$  los vectores primitivos de la red cristalina directa y recíproca, respectivamente; que satisfacen la relación  $a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij}$ .

sustituyendo la ecuación (9) en (8), se obtiene la función de onda electrónica de Kohn-Sham expandida en una base de ondas planas:

$$\varphi_i(r) = \varphi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G c_{n,k}(G) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (27)$$

donde  $k$  es un vector perteneciente a la primera zona de Brillouin (celda unitaria en el espacio recíproco) y  $n$  es el índice de banda. Esta solución permite escribir la ecuación de Kohn-Sham (4) como un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco, de la forma:

$$\sum_{G'} \left[ -\frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{G,G'} + U_{eff}(G, G') \right] c_{n,k}(G') = \epsilon_{n,k} c_{n,k}(G) \quad (28)$$

En la práctica, la dimensión del conjunto base de ondas planas en la expansión (Ec. 10) se restringe hasta un valor máximo de la energía cinética, es decir, la energía de corte ( $E_{cut}$ ), mediante la condición:

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (29)$$

Un estimado correcto de la base, es decir, el número de ondas planas empleadas en la expansión, se puede controlar y mejorar sistemáticamente aumentando el valor del parámetro de la Energía de corte  $E_{cut}$ , valor que debe ser optimizado para cada sistema.

Además de seleccionar una base adecuada para la expansión de las funciones de onda electrónica, la integración de puntos  $k$  en la zona de Brillouin (ZB), es un factor fundamental en la exactitud y el costo computacional de los cálculos. En sistemas cristalinos, para determinar cantidades como la densidad de carga, la energía total, la fuerza, etc., es necesario evaluar integrales sobre los estados ocupados en la primera zona de Brillouin (ZB); o en la parte irreducible, cuando se consideran las operaciones de simetría del cristal. Generalmente, esta integración se sustituye por una suma ponderada de puntos  $k$ , es decir:

$$\frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f(k) dk = \sum_k \omega_k f(k) \quad (30)$$

donde  $\Omega_{ZB}$  es el volumen de la zona de Brillouin y  $\omega_k$  es el peso ponderado de cada punto  $k$ . Actualmente existen métodos eficientes para la generación de puntos  $k$  y sus ponderaciones correspondientes. Uno de los métodos más empleados es el propuesto por Monkhorst y Pack (MP). En dicho esquema, una malla uniforme de puntos  $k$  se genera a lo largo de cada eje en el espacio recíproco. La malla  $k_{n_1, n_2, n_3}$  se define con tres números enteros  $N_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), que especifican el número de divisiones a lo largo de cada eje.

$$k_{n_1, n_2, n_3} = \sum_1^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} b_i \quad (31)$$

en donde  $b_i$  son los vectores primitivos del espacio recíproco, y  $n_i$  es un número entero que varía entre 1 y  $N_i$ . El conjunto de puntos  $N_1 \times N_2 \times N_3$  es más simétrico, y permite asignar un determinado peso a cada punto  $k$  de acuerdo al número de imágenes simétricas que éste produzca en la zona de Brillouin.

### 3.3. Aproximación de Densidad Local (LDA)

La primera aproximación para el funcional de intercambio y correlación,  $E_{XC}[\rho(r)]$ , fue formulada en los trabajos iniciales de la DFT, en dicha aproximación se asume que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se puede considerar localmente, como la de un gas homogéneo de electrones; por esto, se conoce como Aproximación de Densidad Local (Local Density Approximation (LDA)), y cuya expresión para el funcional de intercambio y correlación es:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (32)$$

en donde  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas homogéneo de electrones de densidad uniforme  $\rho(r)$ . El esquema LDA utilizado comúnmente contiene la expresión exacta para la energía de intercambio del gas de electrones deducida por Dirac, mientras que para la energía de correlación se utiliza la parametrización de Perdew y Zunger para el gas homogéneo. A pesar de ser una buena aproximación, considerando las grandes fluctuaciones locales de la densidad electrónica que existen en los sistemas moleculares y fases condensadas, en algunos cálculos, los resultados concuerdan con los experimentos. Se ha encontrado que predice constantes de red que concuerdan con los experimentos para algunos metales, mientras que subvalúa el valor experimental en semiconductores y aislantes. Para estos materiales, subvalúa la brecha de energía prohibida (GAP) y sobrevalúa la energía de cohesión, respecto a los valores experimentales.

**De manera general, las características de la aproximación LDA son:**

- Funciona para sistemas homogéneos
- Proporciona información sobre sólidos y moléculas más ligadas
- Reproduce correctamente la geometría para enlaces iónicos, covalentes y metálicos
  - La longitud de los enlaces, frecuencias vibracionales, ángulos son estimadas correctamente, pero las propiedades dieléctricas se sobreestiman en un 10 %.
  - La longitud de los enlaces es muy corta cuando el sistema se encuentra débilmente ligado.
  - En sistemas finitos, el potencial de intercambio-correlación no decae como  $\frac{e^2}{r}$  en el vacío, afectando el límite de las energías de disociación y de ionización.
- Esta aproximación tiene un error al cancelar la interacción propia incluida en la energía de Hartree.

LDA presenta una aproximación incorrecta en uniones débiles (por ejemplo enlaces de Hidrógeno), debido a que en la región de enlace, la densidad es muy pequeña.

Para mejorar la descripción de la energía de intercambio y correlación en la aproximación LDA, es posible considerar que la contribución a esta energía no depende únicamente de la densidad en un punto, si no que considera la dependencia de la variación de la densidad alrededor de este punto. En este sentido, se trata de una aproximación semilocal, conocida como aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation (GGA)).

### 3.4. Aproximación de los Gradientes Generalizados (GGA)

Como se mencionó anteriormente, ésta aproximación, tiene por motivo el mejorar las no homogeneidades de la densidad que LDA, de manera particular no considera. GGA introduce una aproximación que consiste en expandir la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad y sus gradientes. Esta aproximación es oportuna en sistemas de muchos cuerpos.

Se expresa la energía de intercambio-correlación como:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho(r)]dr + \int F_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr \quad (33)$$

en donde la función  $F_{XC}$  es tal que satisface condiciones para el agujero de intercambio-correlación, por ejemplo, la regla de suma, los decaimientos de largo alcance, etc; condiciones que varían respecto al sistema en particular y que hacen la diferencia entre los funcionales.

Los cálculos ab initio se basan solamente en los principios de la mecánica cuántica para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica. Esto no significa que estos cálculos sean exactos puesto que se tiene que recurrir a diversas aproximaciones matemáticas para hacer el problema resoluble. Los distintos métodos ab initio vienen caracterizados por la manera en que se enfocan estas aproximaciones.

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del esquema GGA es la mejora en las energías de enlace calculadas para varios sólidos y moléculas. Algunos de los funcionales  $F_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r))$  de mayor recurrencia son los propuestos por Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew y Wang (PW91) y Perdew- Burke- Ernzerhof (PBE).

Se han obtenido resultados coincidentes en que la aproximación de gradiente generalizado (GGA) predice de buena manera los parámetros estructurales con los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, esta aproximación usualmente subvalúa la brecha de energía prohibida en semiconductores.

### 3.5. Pseudopotenciales

Podemos dividir en dos grupos a los electrones en un átomo o ion: electrones de valencia y electrones que están fuertemente unidos en capas internas, aunque no tienen un papel determinante en la unión química de los átomos, forman un núcleo inerte (aproximadamente). Las propiedades que hacen posible las uniones se deben a los electrones de valencia, de modo que en algunos casos pueden ser ignorados los efectos de los electrones internos, entonces, un pseudopotencial es una aproximación del potencial que sienten los electrones de valencia.

Los pseudopotenciales fueron introducidos para explicar porqué el potencial efectivo sentido por un electrón itinerante en el material es débil comparado con el potencial coulombiano de los núcleos de iones.

Aunque emplear una base de ondas planas es muy útil, se presentan algunos problemas cuando se quiere representar las funciones de onda de los electrones en la región interna de los átomos, ya que se necesitaría un número muy grande de ondas planas para representar adecuadamente las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región. Para resolver este inconveniente, se acude a la aproximación con pseudopotenciales. Esta aproximación está basada en que los electrones internos, prácticamente no se afectan ante la presencia de átomos cercanos debido a que están fuertemente ligados a los núcleos atómicos, mientras que los electrones de valencia son los contribuyentes principales a los enlaces químicos de los materiales.

Así, los electrones internos se pueden tratar en una aproximación en la que se consideran esencialmente fijos respecto al núcleo, formando un sólo cuerpo con este último. Esta es la esencia de la aproximación del pseudopotencial: reemplazar el fuerte potencial iónico, por un pseudopotencial más suave. Las funciones de onda de los electrones se reemplazan por un conjunto de funciones de onda que varían suavemente o sobre las que actúa el pseudopotencial, de modo que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función de onda que incluye explícitamente todos los electrones.

El interés principal es el cambio total en la energía de un electrón moviéndose al núcleo de iones. Los electrones acelerados se mueven hacia la carga positiva del núcleo de iones. La ganancia en la energía cinética cancela la disminución en la energía potencial y la energía total permanece constante a lo largo del proceso.

Si se transforma el incremento de energía en un potencial efectivo repulsivo se observa que el potencial efectivo cancela el potencial electrostático real. En vista de la mecánica cuántica, la cancelación del potencial efectivo repulsivo y el potencial atractivo real no resulta una imagen completa, y el residual, el potencial débil es llamado “Pseudopotencial”.

Es conveniente representar mediante una función suave y sin nodos a los pseudopotenciales, ya que facilita la resolución del problema electrónico por métodos numéricos estándar. Este tratamiento, en el que sólo se consideran explícitamente los electrones de valencia, y los internos se incorporan al núcleo para dar un pseudo-ión, es importante en el tiempo de los cálculos, ya que permite disminuir el número de las funciones de base necesarias en la serie de Fourier para la expansión de los estados electrónicos, manteniendo toda la física importante en el comportamiento del material que se estudie. Los pseudopotenciales se construyen con el requerimiento de que la carga de la pseudo-función de onda integrada hasta cierto radio (radio de corte del pseudopotencial) sea igual a la carga integrada para la función de onda asociada al potencial con todos los electrones, es decir, en estos pseudopotenciales destaca la siguiente característica: La pseudofunción de onda y la función de onda de valencia (verdadera) son idénticas en la región fuera del radio de corte. Dentro del radio de corte, la pseudofunción de onda difiere de la función de onda verdadera, pero se impone la condición que sus normas sean iguales. Esta clase de pseudo-potenciales reciben el nombre de “Pseudopotenciales de norma conservada”.

Los pseudopotenciales que conservan la norma fueron desarrollados principalmente por Hamann y colaboradores y posteriormente refinados por el grupo de Bachelet, quienes tabularon pseudopotenciales exactos para los elementos de la tabla periódica.

Con esta condición se determinan cambios en la densidad electrónica de valencia cerca del núcleo, lo que requiere un gran número de ondas planas necesario para expandir la solución, concluyendo en un alto costo en los cálculos. En la década de 1990, David Vanderbilt desarrolló un esquema alternativo en el que relaja la condición de conservación de la norma del pseudo-potencial, permitiendo así, el uso de funciones más suaves que requieren una energía de corte menor para la base de ondas planas. En estos pseudopotenciales se elimina la condición de conservar la norma, y consecuentemente, las pseudofunciones de onda no estarían normalizadas y no se tendría una densidad electrónica completa. Por tal razón, se deben incluir operadores de aumento de carga para contrarrestar tal efecto en las funciones de valencia. A pesar de tener una descripción menos completa respecto a los pseudopotenciales que conservan la norma, el hecho de reducir el número de funciones base entre un 60 % y un 80 % compensa el esfuerzo computacional extra que requiere incluir operadores de aumento de carga. A este esquema se le conoce como “pseudo-potenciales ultrasuaves”.

## 4. Energía de Adsorción, Quimisorción, Fisisorción

### Energía de adsorción:

El término adsorción, fue propuesto por Bois-Reymond en 1881. La adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido. El sólido se denomina adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración que en la fase fluida, se conocen como adsorbato. La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida. Si las fuerzas son de tipo van der Waals, se trata de una fisisorción sobre la superficie del adsorbente, resultado de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido. Un ejemplo del proceso de adsorción es la purificación de aguas residuales, particularmente, usando carbón activado; al pasar el agua a través del carbón activo, los iones del contaminante quedan depositados sobre la superficie del carbón mientras que el agua pasa a través de él.

La energía de adsorción está dada por la diferencia de energías del sistema compuesto y la de los sistemas que lo componen

$$\Delta E_{ads} = E_{12} - (E_1 + E_2) \quad (34)$$

### Adsorción física o fisisorción:

Las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción).

- La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.

- La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente.

- La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra.

La energía de adsorción en fisisorción es menor a la que se implica en un enlace químico, y por tanto la reversibilidad del proceso se obtiene calentando el sistema o bien, llevándolo a vacío, de forma que disminuya la presión del adsorbato. La fisisorción es un fenómeno exotérmico, aunque la energía puesta

en juego es siempre superior a la correspondiente al fenómeno de condensación. Cuando la adsorción se produce en poros de tamaño pequeño, la energía implicada aumenta considerablemente.

### **Adsorción química o quimisorción:**

La adsorción activada o quimisorción fue propuesta por Langmuir en 1916, describe el proceso en el que las moléculas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Generalmente, la quimisorción provoca la adsorción de una monocapa sobre la superficie adsorbente.

La quimisorción está definida por las siguientes características:

- Es una interacción más fuerte que la fisisorción.
- Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos,  
 $\Delta H_{ads} = -(1.036 - 5.182) \text{ kJ/mol}$ .
- Si se produce formación y rotura de enlaces por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.
- La quimisorción es específica.

## **4.1. Ácido Perclórico $HClO_4$**

El ácido perclórico es un compuesto inorgánico, se encuentra normalmente en solución acuosa, es incoloro y altamente corrosivo.

Es un líquido grasoso a temperatura ambiente, está formado por cinco hidratos<sup>2</sup> que se caracterizan cristalográficamente. Es altamente reactivo con metales y materia orgánica. Consiste del anión perclorato, unido por enlaces de hidrógeno a agua y al ión Hidronio  $H_2O$  y  $H_3O^+$  (en sus centros).

Forma un azeótropo<sup>3</sup> con agua en una proporción de Ácido perclórico en 72.5 % (de este modo resulta estable indefinidamente) y está disponible comercialmente, éstas soluciones son higroscópicas, es decir, tienen la capacidad de absorber humedad del medio circundante.

Si se deja expuesto al aire, el ácido perclórico concentrado se diluye por la absorción del agua por el aire, dando como resultado de la deshidratación el anhídrido<sup>4</sup> Heptóxido de dicloro  $Cl_2O_7$  que es un fuerte oxidante y explosivo.

En la tabla 1 se muestran algunas propiedades químicas del ácido perclórico.

Masa molar	100.46 g/mol
Densidad	1.67 g/cm <sup>3</sup>
Acidez	-8 pKa (disociación ácida)
Punto de fusión	-112°C (-161K)
Punto de ebullición	19°C (292 K)

Tabla 1. Propiedades del Ácido Perclórico (HClO<sub>4</sub>)

### Estructura del Ácido Perclórico HClO<sub>4</sub>

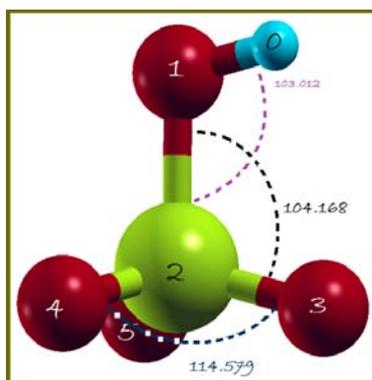


Figura 3. Ángulos y número de átomos para ácido Perclórico

El ácido perclórico muestra las distancias siguientes (enlaces)

Número de Átomo C	Número de átomo C	Tamaño del enlace
1	0	0.9940 Å
1	2	1.6940 Å
2	3	1.4434 Å
2	4	1.4348 Å
2	5	1.4323 Å

Tabla 2. Tamaño de enlaces del ácido perclórico

Y los ángulos señalados en la Figura 4.

La configuración final obtenida para el ácido perclórico se muestra en la imagen 5.

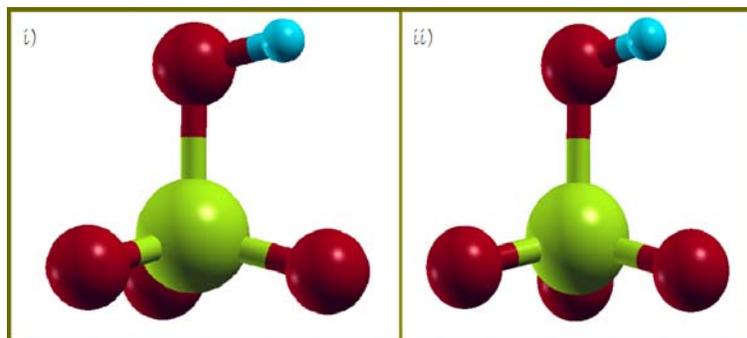


Figura 4. i)  $HClO_4$  inicial. ii)  $HClO_4$  (optimizado).

## USOS

- Se usa como precursor del perclorato de amonio ( $NH_4ClO_4$ ), el cual se utiliza como combustible y del que se producen millones de kilogramos.
- Grabado de pantallas de cristal líquido, extracción de minerales, es un componente útil en el grabado de cromo, sirve para el electropulido.
- Es un superácido ( $-8pKa$ ) y no es susceptible a la hidrólisis<sup>5</sup>.

Cuando se trabaja con este material, debe ser en campanas de extracción con capacidad de baldeo para evitar que los oxidantes se acumulen.

## PERCLORATOS $ClO_4^-$

Son sales incoloras e inodoras, derivadas del ácido perclórico ( $HClO_4$ ), de forma particular, en referencia a los aniones poliatómicos que se encuentran en solución. Se producen tanto de manera natural como artificial.

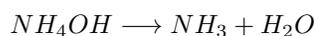
Se usan para tratar desórdenes de la tiroides y en la industria de la pirotecnia, el Perclorato de Litio se descompone exotérmicamente para producir oxígeno. Su producción es por medio de procesos industriales, como desecho en la producción de desinfectantes, blanqueadores, herbicidas, propulsores de cohetes y fuegos artificiales.

## CONTAMINACIÓN POR PERCLORATO

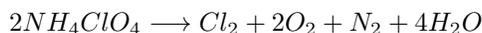
Las sales del perclorato son fácilmente solubles en soluciones acuosas y no acuosas, cuando las sales son solvatadas, es decir, son cubiertas por el solvente, pueden liberar gases que contaminan agua y tierra.

*i)* Perclorato de Amonio  $NH_4ClO_4$

La producción de esta sal se realiza por electrólisis



El perclorato de Amonio se mezcla con aglutinante, de la misma manera que un propulsor de cohetes de combustible sólido<sup>5</sup>, la razón es que dicho perclorato se descompone de manera violenta a temperaturas superiores a  $200^\circ C$  y se descompone como (cloro, oxígeno, nitrógeno y agua):



Estos productos (gaseosos) se expanden y explotan por el calor resultante de la reacción (el ión amonio actúa como reductor el anión perclorato como el oxidante). Por el oxígeno liberado y el cloro dióxido (oxidante) puede agregarse un 30 % de polvo de aluminio y entonces sirve como combustible real (por su alta temperatura de reacción).

El APCP (Ammonium Perchlorate Composite Propellant)\* se ocupa porque es de construcción simple y confiable, tiene impulsos específicos de 180-260 segundos, además de que cuenta con el combustible y el oxidante, a modo de que solamente necesita un aglutinante de goma que son catalizadores de la velocidad de combustión.

*ii)* Perclorato de Potasio  $KClO_4$

Es una sal inorgánica, es un fuerte oxidante y un sólido cristalino incoloro, su producción industrial es mediante el tratamiento de una disolución acuosa de perclorato de sodio y cloruro de potasio  $KCl$ .

*iii)* Perclorato de Litio  $LiClO_4$

El perclorato de litio es un compuesto inorgánico. Es una sal cristalina, incolora, y altamente soluble.

Se utiliza como una fuente de oxígeno en algunos generadores químicos de oxígeno. Se descompone a  $673.15\text{ K}$ , produciendo cloruro de litio y oxígeno ( $O_2$ ), siendo este último más del 60 % de su masa.

También es empleado como un electrolito en baterías de iones de litio. El Perclorato de litio se elige sobre electrolitos alternativos, tales como hexafluorofosfato de litio o tetrafluoroborato de litio cuando su impedancia eléctrica, conductividad, higroscopicidad, y propiedades de estabilidad anódicos son superiores en alguna aplicación específica.

*iv) Perclorato de Sodio  $NaClO_4$*

El perclorato de Sodio es la más soluble de las sales comunes del perclorato, es un cristal blanco, sólido higroscópico y altamente soluble en agua y en alcohol.

Tiene un uso mínimo en la pirotécnia porque es higroscópico, en los laboratorios se emplea como un electrolito no reactivo. Por ejemplo, en reacciones estándar de extracción de ADN de hibridación y en la biología molecular; puede ser usado también, para bloquear la absorción de yodo antes de la administración de agentes de contraste yodados en pacientes con hipertiroidismo subclínico.

## 5. Resultados y Discusión

### 5.1. Semifulereno $C_{30}$

Las energías de adsorción mostradas en las configuraciones siguientes, se calculan usando la ecuación número 34 ( $\Delta E_{ads} = E_{12} - (E_1 + E_2)$ ) en donde el primer término corresponde a la energía de relajación del sistema completo,  $E_1$  y  $E_2$  a las energías de relajación de cada molécula o átomo por separado; de manera que calculando la diferencia de energías, se puede determinar si las moléculas se atraen (energías negativas) o se repelen (energías positivas) cuando llegan a su configuración más óptima.

#### $C_{30}$ pentagonal

El promedio del tamaño de enlace entre átomos de Carbono para el semifulereno 30 con base pentagonal es de 1.385 Å, este resultado se obtuvo a partir del promedio de los enlaces mostrados en la figura 6, que muestran la optimización geométrica del semifulereno.

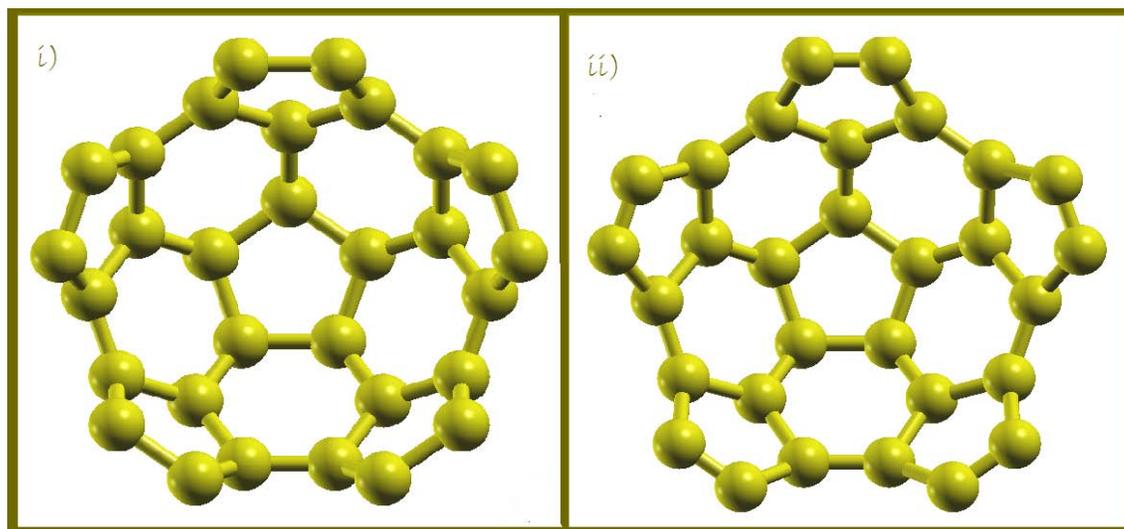


Figura 5.

*i)  $C_{30}$  pentagonal inicial. ii)  $C_{30}$  pentagonal final (optimizado).*

### $C_{30}$ hexagonal

La estructura final obtenida del semifulereo con base hexagonal, no presenta oportunidad de interactuar con el Ácido Perclórico, ya que los enlaces en el plano del semifulereo coinciden al centro, es decir, se enroscan, de manera que el ácido perclórico como molécula a estudiar no puede interactuar en un espacio tan pequeño con la finalidad de ser capturada.

La energía de adsorción es  $\Delta E = -3.46 eV$

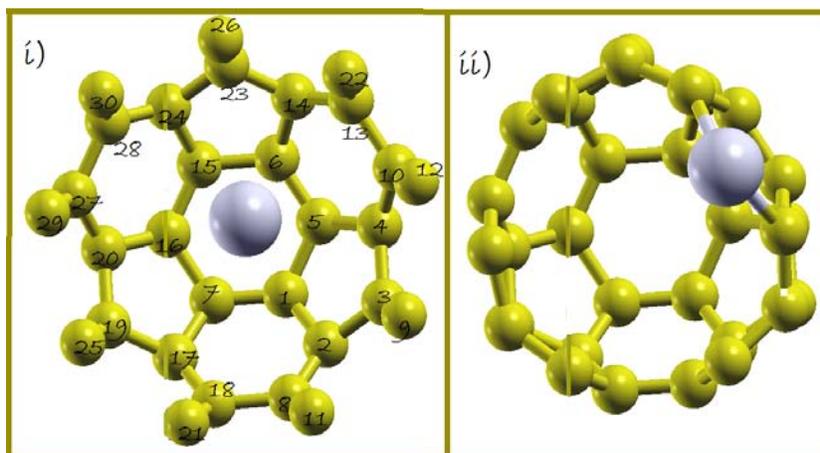


Figura 6.

i)  $C_{30}$  hexagonal inicial. ii)  $C_{30}$  hexagonal final (optimizado).

## 5.2. Semifulereno $C_{30}$ (Base pentagonal) con Ácido Perclórico $HClO_4$ y Litio

### $C_{30}$ pentagonal con $HClO_4$

Colocando el ácido perclórico a una distancia de  $5.75 \text{ \AA}$  del plano del semifulereo (considerando la distancia a partir del átomo más cercano), se observó que la molécula de ácido perclórico se acerca (distancia muy pequeña) y gira en sentido izquierdo, terminando con el átomo de hidrógeno hacia el plano del semifulereo, sin embargo, la molécula de ácido perclórico no es quimisorbida por el semifulereo, de manera que al realizar la corrección Van der Waals se podrá concluir si se trata de una fisisorción.

Átomo	Átomo	$\Delta d$
C (1)	Cl	0.4764 Å
C (1)	H	0.57 Å
O	H	0.6927 Å
Cl	H	0.0186 Å

Tabla 3. Distancias principales en la interacción  $HClO_4$  y  $C_{30}$

El ángulo entre *Oxígeno* – *Carbono(1)* – *Carbono(2)* es de  $104.841^\circ$  mostrando una diferencia de  $1.829^\circ$ , respecto al ángulo inicial de  $103.012^\circ$

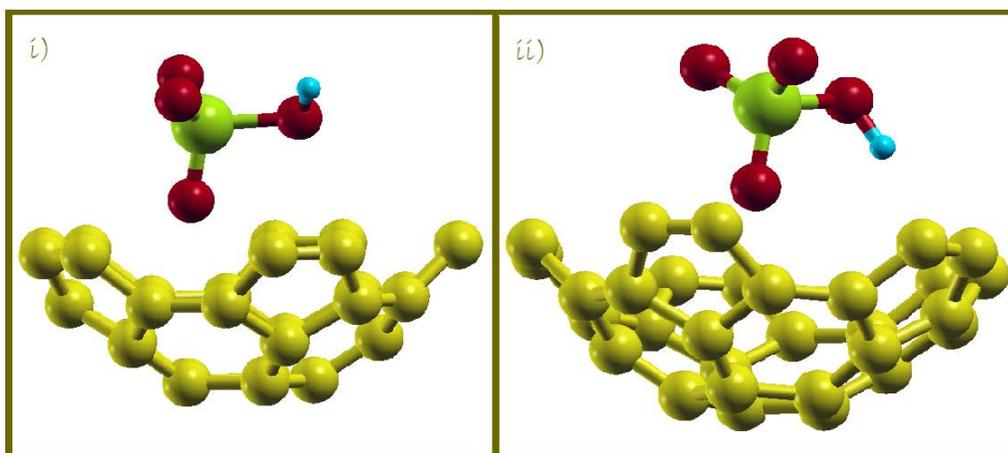


Figura 7. Vista lateral. i)  $C_{30}$  pentagonal con  $HClO_4$  inicial. ii)  $C_{30}$  pentagonal con  $HClO_4$  final (optimizado).

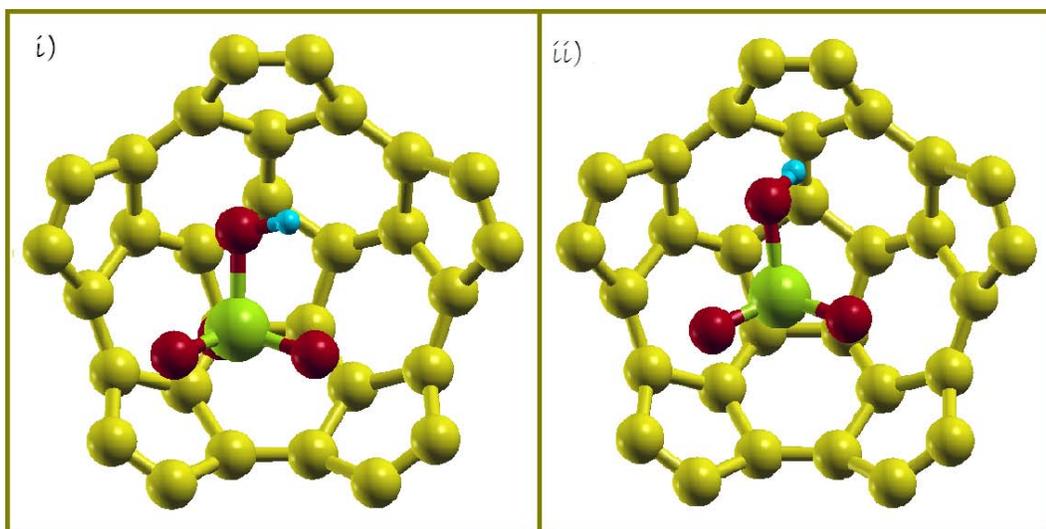


Figura 8. Vista frontal. i)  $C_{30}$  pentagonal con  $HClO_4$  inicial. ii)  $C_{30}$  pentagonal con  $HClO_4$  final (optimizado).

La energía de adsorción es  $\Delta E = -0.184 eV$ .

### Relajación con corrección Van der Waals

En consideración al resultado anterior, se realizó una corrección con Van der Waals, tomando como estructura inicial el ácido perclórico y el semifulereno, previamente optimizados con correcciones Van der Waals y así tener las mismas condiciones de relajación geométrica de cada estructura.

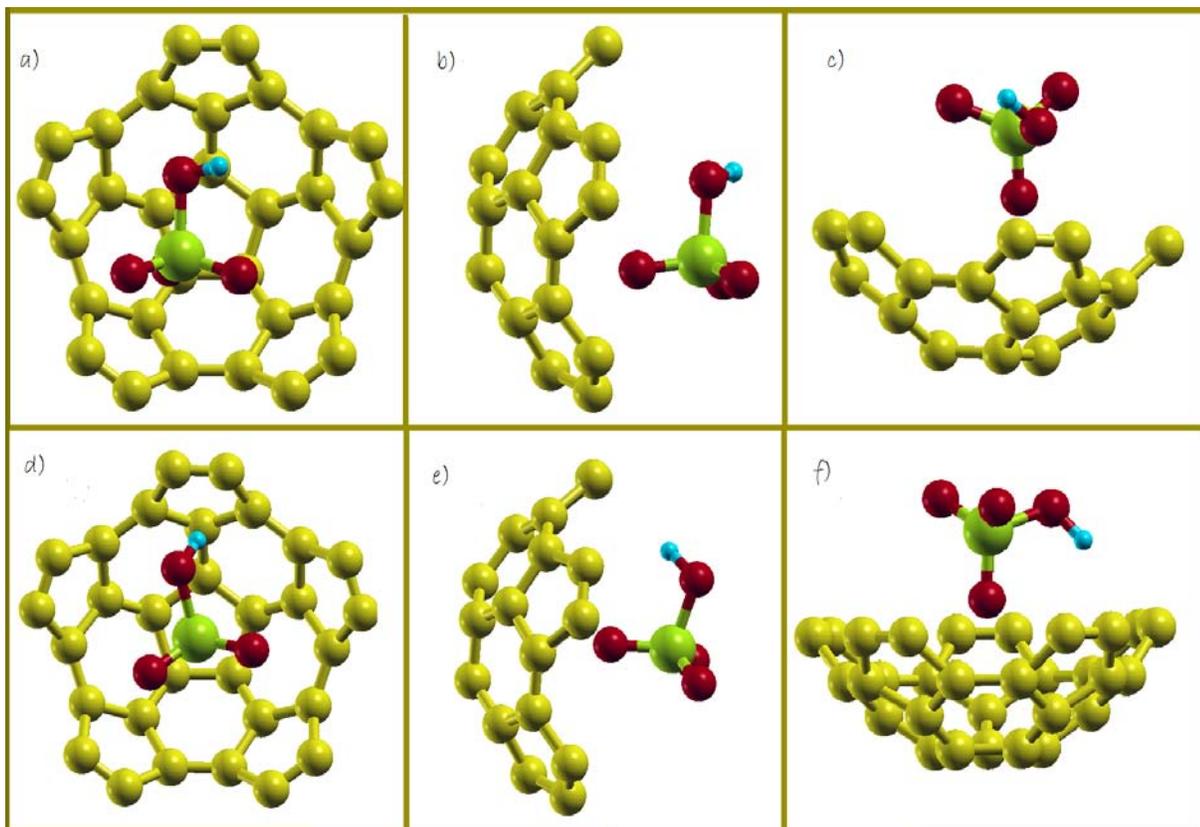


Figura 9. a,b,c)  $C_{30}$  pentagonal con Ácido perclórico, parte convexa, inicial. d,e,f)  $C_{30}$  pentagonal con Ácido perclórico, parte cóncava, final (optimizado).

Así, la energía de adsorción para este sistema es de:  $\Delta E = -0.65 \text{ eV}$ , este valor de energía y la configuración final mostrada en la figura 10, permiten concluir una fisiorción de la molécula de ácido perclórico ante el semifulereo con base pentagonal debido a que no existe formación de enlaces o cambios químicos en la interacción.

#### $C_{30}$ pentagonal con un litio

Colocando inicialmente un átomo de Litio a una distancia de:  $0.40 \text{ \AA}$  a partir del plano del semifulereo se obtuvieron las siguientes distancias principales de interacción

Átomo (Carbono)	Átomo	Distancia
5	Li	2.5923 Å
23	Li	2.9653 Å

Tabla 4. Distancias principales en la interacción  $C_{30}$  y Litio

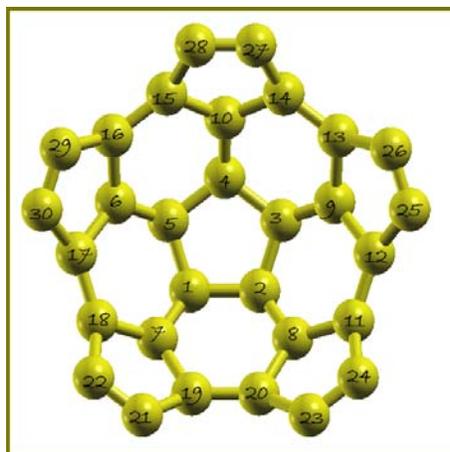


Figura 10.  $C_{30}$  pentagonal, átomos numerados

Considerando que el átomo de litio, inicialmente se encontraba al lado derecho más cerca de los átomos de carbono que al lado izquierdo, el resultado de la optimización fue preferencial a este lado, enlazándose a los átomos de Carbono (27 y 26).

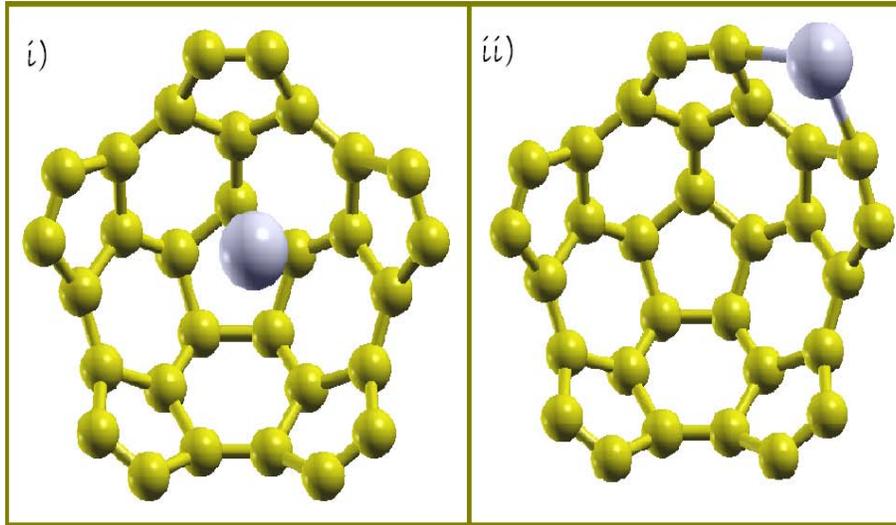


Figura 11.

i)  $C_{30}$  pentagonal con Litio inicial. ii)  $C_{30}$  pentagonal con Litio final (optimizado).

La energía de adsorción es  $\Delta E = -3.62 eV$ , esta energía muestra la preferencia del átomo de litio a uno de los pentágonos que no se encuentra cerrado y de esta manera proporciona una mayor estabilidad en la estructura final.

#### $C_{30}$ pentagonal dos litios

Por el resultado anterior, resulta de gran interés colocar un átomo de litio adicional, en consideración a que el átomo de litio tiene preferencia a terminar los pentágonos incompletos del semifulfereno, es por esto que el segundo átomo de litio se coloca ahora con una ligera tendencia al lado derecho del semifulfereno, es decir, con un acercamiento a uno de los pentágonos incompletos. Las distancias principales obtenidas después de la optimización geométrica se muestran en la tabla 5.

Átomo	Átomo	Distancia inicial	Distancia Final	$\Delta d$
Li (1)	Li (2)	5.1639 Å	6.3760 Å	1.2121 Å
C (30)	Li (2)	4.0337 Å	3.2290 Å	0.8047 Å
C (25)	Li (2)	4.7474 Å	5.4594 Å	-0.7120 Å
C (22)	Li (2)	3.8072 Å	2.0990 Å	1.7082 Å

Tabla 5. Distancias principales en la interacción  $C_{30}$  y un segundo átomo de Litio

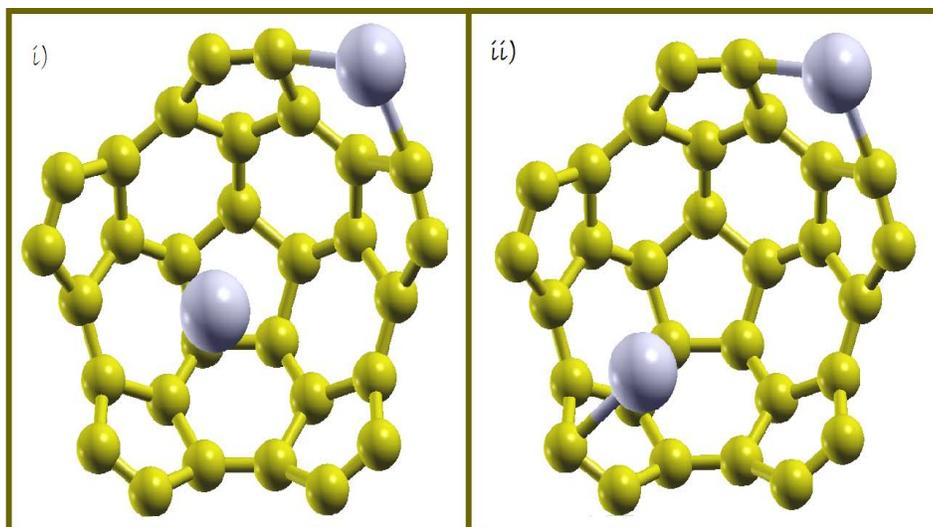


Figura 12.

i)  $C_{30}$  pentagonal con un segundo litio inicial. ii)  $C_{30}$  pentagonal con segundo litio final (optimizado).

La energía de adsorción para el sistema formado por los dos átomos de litio con el semifulfereno es  $\Delta E = -6.49 eV$ , de modo que la energía de adsorción promedio para cada átomo de litio es  $\Delta E = -3.247 eV$ .

El segundo átomo de litio no presenta preferencia a concluir el pentágono incompleto como en la interacción con solamente un átomo de litio.

#### $C_{30}$ pentagonal con un tercer litio

Se coloca un tercer átomo de litio, bajo la suposición de que el contorno del semifulfereno pueda recubrirse con litio y posteriormente lograr una interacción con ácido perclórico, a fin de obtener alguna reacción semejante a la del perclorato de litio.

El tercer átomo de Litio se añade sobre la configuración obtenida, previamente optimizada con dos litios en el semifulfereno de base pentagonal, a fin de poder determinar el comportamiento general que presenta el litio ante un semifulfereno que tiene átomos de litio enlazados.

Átomo	Átomo	Distancia inicial	Distancia Final	$\Delta d$
Litio (3)	Litio (1)	4.7105 Å	2.4886 Å	2.2219 Å
Litio (3)	Litio (2)	2.1033 Å	5.1429 Å	2.4886 Å

Tabla 6. Distancias principales en la interacción  $C_{30}$  y un tercer átomo de Litio

Se observa que aún cuando la distancia que el tercer átomo de litio guarda respecto al segundo átomo de litio es más pequeña, es decir, al carbono número 22, finalmente se enlaza con el primer litio añadido, con el que la distancia era mucho mayor inicialmente. Se puede observar en la figura 14 y por las distancias mostradas en la tabla 14 que el átomo de litio comienza a formar un cluster sobre la base de carbonos, este resultado no da lugar a la interacción con la molécula de ácido perclórico porque el semifulereno en esta estructura no presenta posibilidad de capturar al ácido.

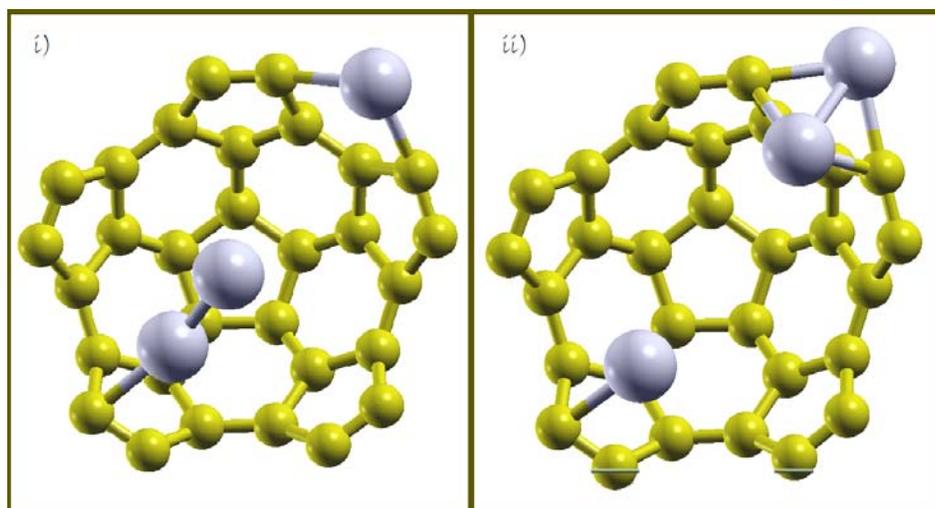


Figura 13. i)  $C_{30}$  pentagonal con tercer Litio inicial. ii)  $C_{30}$  pentagonal con tercer Litio final (optimizado).

La energía de adsorción para el sistema anterior, que corresponde al semifulereno con tres átomos de litio es  $\Delta E = -9.29 \text{ eV}$ , de modo que la energía de adsorción promedio para cada átomo de litio en éste sistema es  $\Delta E = -3.095 \text{ eV}$ .

### 5.3. Semifulereno $C_{30}$ con Litio en su parte convexa

Colocando inicialmente un átomo de Litio por la parte convexa del semifulereno y a las distancias iniciales mostradas a continuación

Átomo (Carbono)	Átomo	Distancia inicial	Distancia Final	$\Delta d$
1	Li	2.4999 Å	2.2301 Å	0.2698 Å
2	Li	2.3619 Å	2.2243 Å	0.1376 Å
3	Li	2.0299 Å	2.2161 Å	-0.1862 Å
4	Li	1.9720 Å	2.2166 Å	-0.2446 Å
5	Li	2.2812 Å	2.2240 Å	0.0572 Å

Tabla 7. Distancias principales en la interacción  $C_{30}$  y Litio

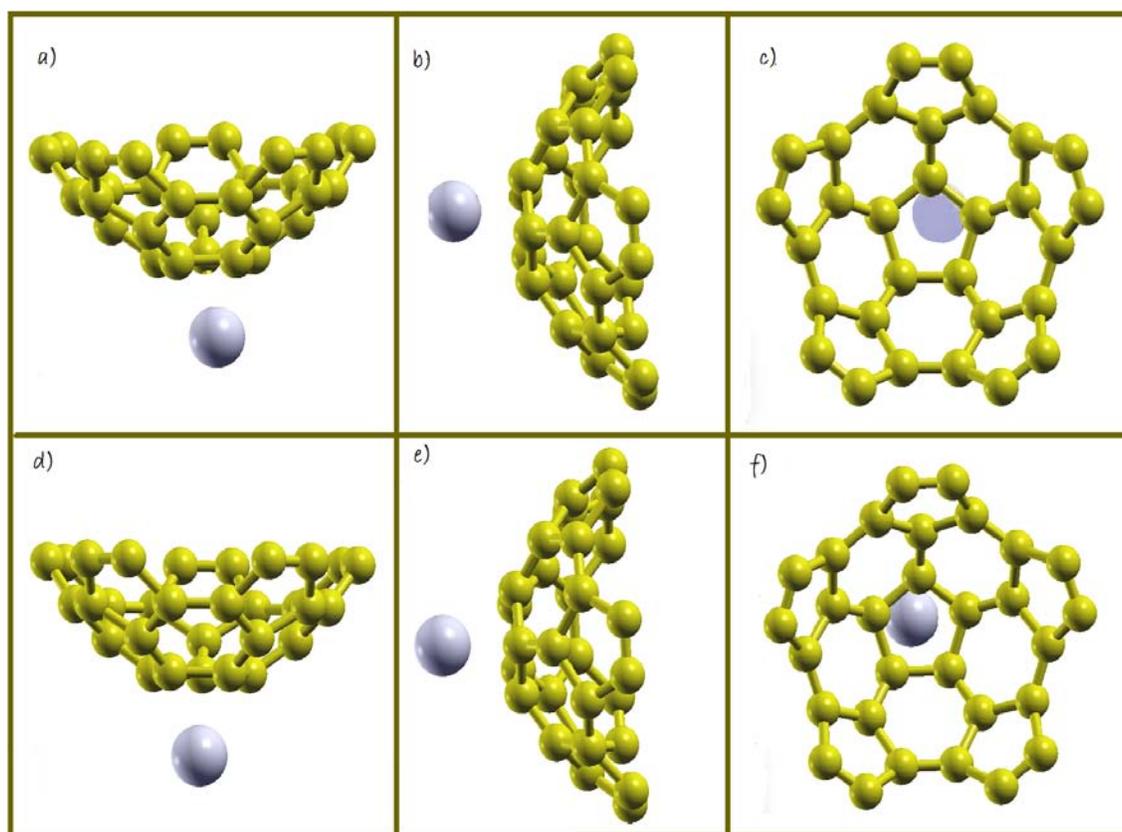


Figura 14. a,b,c)  $C_{30}$  pentagonal con Litio, parte convexa, inicial. d,e,f)  $C_{30}$  pentagonal con Litio, parte cóncava, final (optimizado).

La energía de adsorción es  $\Delta E = -2.39 eV$ , éste valor es menos intenso que la energía de adsorción para el sistema del semifulereo con litio por la parte cóncava ( $\Delta E = -3.62 eV$ ), por esa razón, para la interacción con litios adicionales y Ácido Perclórico se considera únicamente el primero.

#### 5.4. Semifulereo $C_{30}$ con Litio y Ácido Perclórico

Una vez optimizado el semifulereo con el litio (resultado obtenido en la figura 8), se colocó el ácido perclórico sobre el plano del semifulereo, a una distancia de 1.5 veces el enlace mayor (para no forzar ningún enlace en la optimización); la diferencia entre las distancias principales de la configuración inicial y final se muestra a continuación:

Átomo	Átomo	$\Delta d$
Li	Cl	1.6282 Å
H	Cl	-0.0955 Å
H	Li	0.6876 Å
H	O (1)	-0.0241 Å
C (1, base)	Cl	-0.1503 Å
C (2, base)	Cl	-0.1432 Å
C (3, base)	Cl	0.0746 Å
C (4, base)	Cl	0.1874 Å
C (5, base)	Cl	0.0485 Å
C (25, contorno)	Cl	0.0978 Å
C (26, contorno)	Cl	0.4466 Å
C (27, contorno)	Cl	0.6784 Å
C (28, contorno)	Cl	0.6150 Å

*Tabla 8. Distancias principales en la interacción  $C_{30}$  con el primer átomo de litio y ácido perclórico  $HClO_4$*

El cambio en el ángulo entre el Oxígeno (marcado como número 1), el Hidrógeno y el átomo de Cloro es de  $4.012^\circ$  (de  $103.012^\circ$  a  $107.024^\circ$ ).

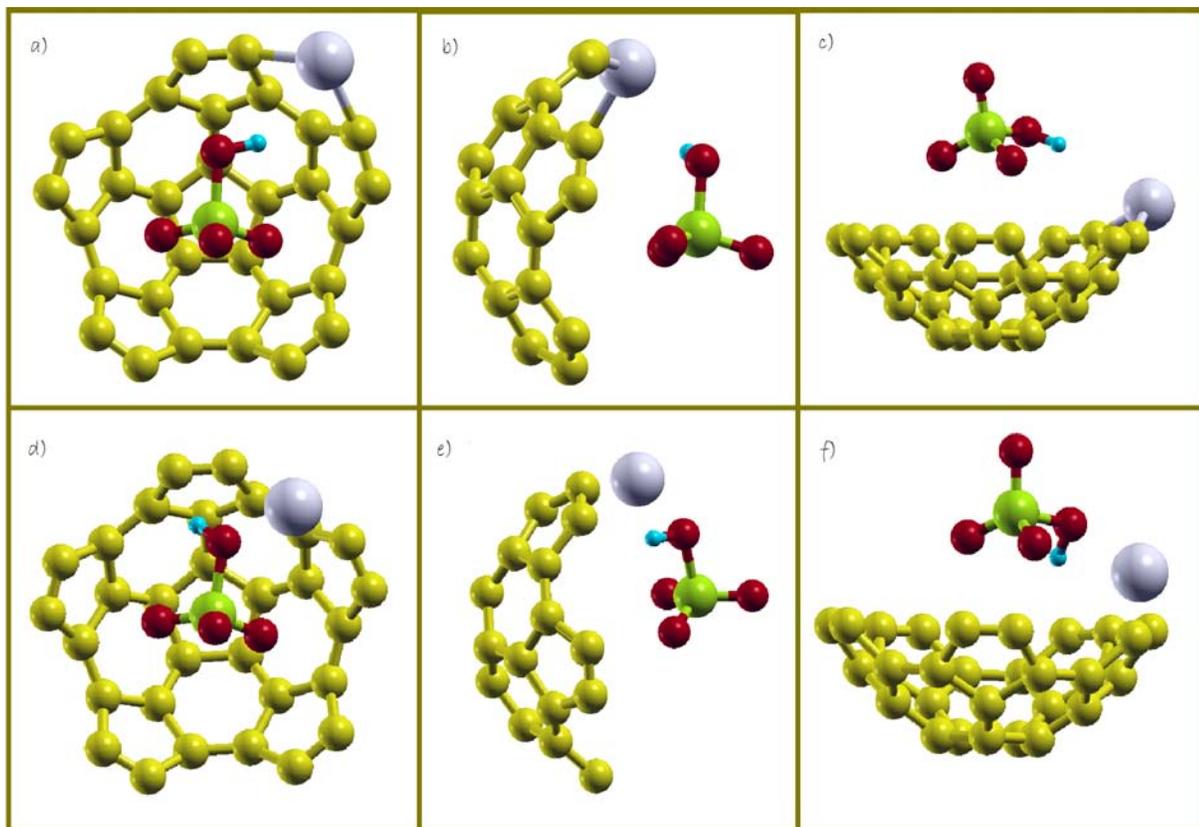


Figura 15. a,b,c)  $C_{30}$  pentagonal con Litio y Ácido Perclórico inicial. d,e,f)  $C_{30}$  pentagonal con Litio y Ácido Perclórico final (optimizado).

La energía de adsorción es  $\Delta E = -3.98 \text{ eV}$

Las distancias negativas entre átomos representan un acercamiento, en tanto que las distancias positivas indican que se alejan. Como puede observarse, el átomo de litio se desprende del semifulereo y el acercamiento del ácido perclórico al semifulereo es mínimo y el átomo de hidrógeno se re-orienta preferentemente hacia los átomos de carbono, para tener una respuesta general a este comportamiento, sería útil añadir condiciones de temperatura (realizar Dinámica Molecular) y de esta manera saber si el átomo de litio se acerca al ácido perclórico y reacciona o se aleja completamente.

## 6. Conclusiones

- El semifulereo  $C_{30}$  con base hexagonal no permite una interacción con el Ácido perclórico porque su estructura final se colapsa, en interacción con Litio la estructura colapsada permanece cerrada y la energía de adsorción obtenida es  $\Delta E = -3.46 \text{ eV}$

- En la interacción de semifulereo  $C_{30}$  con Ácido Perclórico  $HClO_4$  se observa una re-orientación del átomo de hidrógeno y un acercamiento de la molécula de ácido hacia el semifulereo, la energía de adsorción del sistema es de  $\Delta E = -0.184 \text{ eV}$ .

Se realizó una relajación con corrección Van der Waals, a partir de la que se observa que la molécula de Ácido Perclórico, se fisorbe al semifulereo, la energía de adsorción es de  $\Delta E = -0.65 \text{ eV}$ .

- Al interactuar el  $C_{30}$  con el primer átomo de litio, colocado a  $2.16 \text{ \AA}$  del plano del semifulereo y con una ligera preferencia al lado derecho, se forma un enlace que completa un pentágono más, de lado derecho, que resulta en una estructura más estable y con una energía de adsorción de  $\Delta E = -3.62 \text{ eV}$

Con un segundo átomo de litio, en la estructura del primer litio optimizada, y sobre el plano del semifulereo a una distancia de  $2.16 \text{ \AA}$ , se crea un enlace entre los átomos de carbono hacia los cuales estaba orientado el átomo de litio, con una energía de adsorción del sistema de  $\Delta E = -6.49 \text{ eV}$ .

La energía promedio correspondiente a cada átomo de litio es  $\Delta E = -3.247 \text{ eV}$ , que en comparación con la energía obtenida del sistema formado con un sólo átomo de litio y el semifulereo, es inferior en  $0.37 \text{ eV}$ .

Al añadir el tercer átomo de litio sobre el plano del semifulereo (a una distancia de  $2.16 \text{ \AA}$ ), sin orientación preferencial, se formó un enlace, que converge en la ruptura del mismo y la formación de un enlace con el primer átomo de litio añadido, comienza la formación de un cluster con el litio y el semifulereo.

Se tiene una energía de adsorción de  $\Delta E = -9.29 \text{ eV}$ .

La energía promedio correspondiente a cada átomo de litio es  $\Delta E = -3.095 \text{ eV}$ , que en comparación con la energía obtenida del sistema formado con un sólo átomo de litio y el semifulereo, es inferior en  $0.52 \text{ eV}$ .

- Se colocó la molécula de  $HClO_4$  a una distancia de  $5.75 \text{ \AA}$  del plano del semifulereo con litio; finalmente, se re-orienta el átomo de hidrógeno y se desprende el átomo de litio, previamente enlazado a los átomos de carbono, el átomo de litio tiene mayor preferencia a reaccionar con el ácido perclórico.

Se obtuvo una energía de adsorción de  $\Delta E = -3.98 eV$ .

- Finalmente, se hizo interactuar un átomo de litio con el semifulereno en su parte convexa, se obtuvo una energía de  $\Delta E = -2.39 eV$ , que es inferior a la energía obtenida por la parte cóncava, esto daría un estado menos estable que el primero.

A continuación se muestra un resumen de las energías de adsorción obtenidas.

Sistema Estudiado	$\Delta E$ promedio(eV)
$C_{30}$ base hexagonal	-3.46
$C_{30}$ con Ácido Perclórico $HClO_4$	-0.184
$C_{30}$ con Ácido Perclórico $HClO_4$ corrección Van der Waals	-0.65
$C_{30}$ con un átomo de Litio	-3.62
$C_{30}$ con dos átomos de litio	-3.247
$C_{30}$ con tres átomos de litio	-3.095
$C_{30}$ con $HClO_4$ y Litio	-3.98
$C_{30}$ parte convexa	-2.39

*Tabla 9. Resumen Energías de Adsorción*

## Referencias

- [1] Marina A. Petrukhina, Lawrence T. Scott (2012), Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Wiley, p. 1-37, 42-59, 63-69, 135-143
- [2] Marcel Swart, Silvia Osuna, Marc García (2013), Regioselectividad en fullerenos, una visión computacional, An. Quim.,11-19
- [3] Wolfram Koch, Max C. Holthausen (2001), A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley, p. 3-14, 33-37, 41-43
- [4] David Sholl, J.A. Steckel (2009), Density Functional Theory- A practical Introduction, Wiley, p. 1-83, 193-208
- [5] Robert G. Parr, Weitao Yang (1989), Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, p. 1-69
- [6] Qile Fang, Baoliang Chen (2012), Adsorption of perchlorate onto raw and oxidized carbon nanotubes in aqueous solution, Carbon 50:2209-2219
- [7] Lin D., Xing BS.(2008), Adsorption of perchloric compounds by carbon nanotubes; role aromaticity and substitution of hydroxyl groups, Environ Sci.&Technol 42:7254-9
- [8] Bo Pan, Baoshan Xing (2008), Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes, Environ Sci.&Technol 42 (24):9005-9013
- [9] Xu JH, Gao NY., Sui MH., Tang YL.,(2011), Perchlorate removal by granular activated carbon coated with cetyltrimethylammonium bromide, Science 357:474-9
- [10] Matranga C., Bockrath B. (2005), Hydrogen bonded and physisorbed CO in single-walled carbon nanotube bundles, J. Phys. Chem B 109:4853-64
- [11] Amy H. Maxwell, Joseph A. Rossin (2010) , Effects of airborne contaminant exposure on the physical properties and filtration performance of activated, impregnated carbon, Carbon 48: 2634-2643
- [12] Lei Li, Patricia A. Quinlivan, Detlef R. U. Knappe. (2002), Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, Carbon 40: 2085-2100
- [13] Luiz C. A. Oliveira, José D. Fabris, V. Garg, Karim Sapag, Rachel M. Lago (2002), Activated Carbon oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, Carbon 40: 2177-2183
- [14] Luiz C. A. Oliveira, Cristina N. Silva, María I. Yoshida, Rachel M. Lago (2004), The effect of  $H_2$  treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and  $H_2O_2$ , Carbon 42: 2279-2284

- [15] Martínez-Martin, Longuinhos, G. Izquierdo, Marele, S. Alexandre, Jaafar, Gómez Rodríguez, Bañares, Soler, Gómez Herrero (2013), Atmospheric contaminants on graphitic surfaces, *Carbon* 61: 33-39
- [16] J. Pope Christopher, A. Marr Joseph, B. Howard Jack (1993), Chemistry of Fullerenes  $C_{60}$  y  $C_{70}$  formation in flams, *J. Phys. Chem* 97:11001-11013
- [17] Rangel Eduardo, Ruiz Chavarría Gregorio, Magaña Solís, Luis F. (2009), Water molecule adsorption on a titanium.graphene system with high metal coverage, *Carbon* 47: 527-544
- [18] I. Carrillo,, E. Rangel, J.M. Arellano, L.F. Magaña (2013), Adsorption of sulfuric acid on graphene with a high titanium coverage and on the [001] titanium surface, *Surface Science* 20040
- [19] D. Petrovic, A. Dukic, K Kumric, B. Babic, M. Momčilovic, N. Ivanovic, L.j Matuvie (2014), Mechanism of sorption of pertechnetate onto orderer mesoporous, *J Radional Nucle Chem* 302:217-224
- [20] Koichi Komatsu, Michihisa Morata, Yasujio Murata (2005), Encapsulation of Molecular Hydrogen in Fullerene  $C_{60}$  by Organic Synthesis, *Science* 307, 238
- [21] R Askeland Donald and P Phulé Pradeep, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Ed. Thomson Learning, Cuarta Edición, México DF, 2004.
- [22] Rong bin Huang, Su yuan Xie, Zi chao Tang, Yu huang Wang, Wei jie Huang, Hong Chen, and Lan sun Zheng (1999), Studies of the Formation of Carbon Clusters, *Journal of Cluster Science*, 10(3): 383–396
- [23] <http://es.dreamstime.com/foto-de-archivo-representaci%C3%B3n-esf%C3%A9rica-de-la-mol%C3%A9cula-3d-image14277890>. Consultado el 08 de enero de 2015
- [24] <http://www.myshared.ru/slide/189994/>. Consultado el '8 de enero de 2015
- [25] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougousis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39): 395502, 2009.

## A. Apéndice

**Anhidro:** Se dice de los cuerpos en cuya composición no entra el agua, o que han perdido la que tenían.

**Hidrato:** Sustancia orgánica sólida, blanca y soluble en agua, que constituye las reservas energéticas de las células animales y vegetales; está compuesta por un número determinado de átomos de carbono, un número determinado de átomos de oxígeno y el doble de átomos de hidrógeno.

**Azeótropo:** Mezcla líquida de dos o más compuestos químicos que hierven a temperatura constante y se comportan como si estuvieran formados por un solo componente.

Un azeótropo puede hervir a una temperatura superior, intermedia o inferior a la de los constituyentes de la mezcla permaneciendo el líquido con la misma composición inicial, esta es la razón por la que no se puede separar por destilación simple.

**Hidrólisis:** Es una reacción química entre una molécula de agua y otra molécula, en el que la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a formar parte de otra especie química.

### DEMOSTRACIÓN A LOS TEOREMAS DE KOHN-SHAM

1- La densidad electrónica determina unívocamente el potencial externo, y por lo tanto la energía y todas las propiedades del sistema

Demostración:

Supongamos que dos potenciales distintos  $U(r)$  y  $U'(r)$  producen la misma densidad  $\rho_0$ .

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + U(r)$$

$$\implies H | \psi \rangle = E_0 | \psi \rangle$$

y

$$\hat{H}' = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + U'(r)$$

$$\implies H' | \psi' \rangle = E'_0 | \psi' \rangle$$

y

$$\int \dots \int |\psi|^2 dr_2 \dots dr_N = \int \dots \int |\psi'|^2 dr_2 \dots dr_N = \rho_0(r)$$

por el principio variacional

$$E_0 \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (35)$$

entonces

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle &= \langle \psi' | U(r) - U'(r) | \psi' \rangle \\ &= \int [U(r) - U'(r)] |\psi'|^2 dr \\ &= \int [U(r) - U'(r)] \rho_0(r) dr \end{aligned}$$

de la ecuación (12)

$$E_0 < E'_0 + \int [U(r) - U'(r)] \rho_0(r) dr \quad (36)$$

análogamente

$$\begin{aligned} E'_0 \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle \\ \implies E'_0 < E_0 + \int [U'(r) - U(r)] \rho_0(r) dr \end{aligned} \quad (37)$$

sumando (13) y (14)

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Por tanto, no puede haber dos potenciales externos que proporcionen la misma densidad electrónica o, en otras palabras, la densidad electrónica del estado fundamental determina unívocamente el potencial externo.

$$\therefore \rho_0(r) \iff U_{ext}(r) \Rightarrow \rho_0(r) \iff E_0$$

## DEMOSTRACIÓN TEOREMA II

El funcional de la densidad  $E[\rho]$  toma un valor mínimo  $E$  para  $\rho = \rho_0$ .

Para una densidad  $\rho'(r)$  tal que,  $\rho'(r) > 0$  y  $\int \rho'(r) dr = N \implies E_0 \leq E[\rho'(r)]$

Como  $\rho'$  determina un potencial  $U$  y con esto, un hamiltoniano y una función de onda. Sea  $H$  el hamiltoniano de  $U(r)$  con energía  $E$ , como  $\psi$  no es una eigenfunción de  $H$ , se tiene:

$$\rho'(r) \Leftrightarrow H' \Leftrightarrow \psi'_0$$

entonces

$$H' | \psi' \rangle = E'_0 | \psi' \rangle$$

y

$$\rho(r) \Leftrightarrow H \Leftrightarrow \psi_0$$

entonces

$$H | \psi \rangle = E_0 | \psi \rangle$$

entonces, dada la condición inicial

$$E_0 = E[\rho] = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \langle \psi' | H | \psi' \rangle = E[\rho'] .$$

## B. Quantum Espresso

Quantum Espresso es un conjunto integrado de aplicaciones para el cálculo de la estructura electrónica y modelización de materiales en la nanoescala, está basado en la teoría del funcional de la densidad, ondas planas y el uso de pseudopotenciales. Los códigos de estructura electrónica han sido desarrollados por algunos de los autores originales de los nuevos algoritmos de estructura electrónica y han sido aplicados en los últimos años por grupos líderes de modelado de materiales en todo el mundo.

La base de los códigos está escrita en Fortran-90, C y Fortran-77 con condiciones de frontera periódicas, lo que permite manejar sistemas cristalinos infinitos. Además, los sistemas finitos se pueden considerar usando superceldas. La innovación y la eficiencia siguen son el principal objetivo, con especial referencia a las arquitecturas masivas en paralelo.

Quantum Espresso ha evolucionando hacia una distribución de códigos independientes e interoperables con la imagen de un proyecto de código abierto, que permite a los investigadores activos en el campo de los cálculos de estructura electrónica participar en el proyecto aportando sus propios códigos e implementando sus propias ideas en los códigos que ya existen.

Entre los cálculos básicos y simulaciones que pueden realizarse son:

- Cálculos de los orbitales de Kohn-Sham y las energías para sistemas aislados o extendidos periódicamente, así como las energías correspondientes al estado base.

- Optimización estructural completa de los grados de libertad microscópicos (coordenadas atómicas) y macroscópicos (celda unitaria) usando fuerzas de Hellmann-Feynman y estrés.

- Estados base para sistemas magnéticos o spín-polarizados, incluyendo spín-órbita acoplados y magnetismo no-colinear.

- Dinámica molecular (MD) ab initio, usando el Lagrangiano Car-Parrinello o las fuerzas de Hellman-Feynman calculadas sobre la superficie de Born-Oppenheimer (BO) en una diversidad de ensembles termodinámicos.

- Teoría de la perturbación de la densidad del funcional (DFPT) para calcular segundas y terceras derivadas de la energía total en cualquier logitud de onda arbitraria. [25]

A continuación se presenta un programa ejemplo, usado para la obtención de los resultados mostrados en la figura 16.

```
&CONTROL
  calculation = 'relax',
  prefix = 'HClO4_C30_pentagonal_litio_37-gga-relax',
  pseudo_dir = './',
  outdir = './tmp',
  tprnfor = .TRUE.,
  nstep = 2800,
/
&SYSTEM
 ibrav = 0,
  nat = 37,
  ntyp = 5,
  ecutwfc = 80.0,
  occupations = 'smearing',
  smearing = 'methfessel-paxton',
  degauss = 0.06D0,
  nosym =.true.,
/
&ELECTRONS
  diagonalization='david',
  mixing_mode = 'plain',
  mixing_beta = 0.3,
  conv_thr = 1.0d-6,
  electron_maxstep= 2000,
/
&IONS
  pot_extrapolation = 'second_order',
  wfc_extrapolation = 'second_order',
/
ATOMIC_SPECIES
O 15.99 O.pbe-hgh.UPF
Cl 35.45 Cl.pbe-hgh.UPF
H 1.008 H.pbe-hgh.UPF
C 12.02 C.pbe-hgh.UPF
Li 6.94 Li.pbe-mt_fhi.UPF
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}

C 7.093696 2.909228 1.732289
C 8.539684 2.919886 1.751816
C 8.974272 4.292494 1.762487
C 7.798220 5.133215 1.763632
C 6.637931 4.281617 1.742787
C 5.529369 4.625054 2.483801
C 6.415421 1.967417 2.463979
C 9.218054 1.987189 2.503910
C 10.070920 4.658789 2.515165
C 7.787970 6.283597 2.525723
C 10.448360 2.334139 3.260854
```

```
C 10.867796 3.658160 3.260272
C 10.107074 5.921686 3.263710
C 8.970414 6.723640 3.275086
C 6.581880 6.710806 3.268730
C 5.457282 5.897668 3.246910
C 4.711831 3.602754 3.194188
C 5.148463 2.286415 3.182732
C 7.122095 0.881389 3.202696
C 8.509180 0.893160 3.224880
C 6.077679 0.442949 4.120063
C 5.058952 1.165230 4.110563
C 9.527774 0.483798 4.185823
C 10.530618 1.229113 4.212464
C 11.491263 4.562004 4.199387
C 11.162215 5.795332 4.342848
C 8.506948 7.666955 4.366545
C 7.233881 7.576241 4.224410
C 4.369555 5.624467 4.182880
C 3.988647 4.434783 4.148454
Li 10.375072 7.482300 5.226534
O 8.987844 3.293809 6.267813
O 7.880395 5.372453 7.044321
Cl 7.813614 3.680012 7.013061
O 6.566051 3.434700 6.353560
O 7.835263 3.304429 8.397717
H 8.802841 5.565905 6.728509
```

```
K_POINTS {automatic}
4 4 4 0 0 0
```

```
CELL_PARAMETERS cubic
40.0 0.0 0.0
0.0 40.0 0.0
0.0 0.0 40.0
```