



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE SISTEMAS
CONJUGADOS TIPO II LINEALES Y BIDIMENSIONALES BASADOS EN CARBONO.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ANA ELIZABETH TORRES HERNÁNDEZ

TUTOR

Dr. SERGUEI FOMINE

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2016



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE SISTEMAS CONJUGADOS TIPO II LINEALES Y BIDIMENSIONALES BASADOS EN CARBONO.

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. ANA ELIZABETH TORRES HERNÁNDEZ

TUTOR

Dr. SERGUEI FOMINE

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM



Ciudad de México, mayo 2016

Jurado asignado por el Comité Académico para la evaluación del trabajo de tesis de Doctorado:

Presidente: Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez	Facultad de Química, UNAM
Vocal: Dr. Rodolfo Gómez Balderas	FES-Cuautitlán, UNAM
Vocal: Dr. Fernando Cortés Guzmán	Instituto de Química UNAM
Vocal: Dr. Julián Cruz Borbolla	Universidad Autónoma del Edo. de Hidalgo
Secretario: Dr. Tomás Rocha Rinza	Instituto de Química, UNAM

Agradecimientos

Agradezco a mi *Alma Mater* UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, a mi entidad académica, el Instituto de Investigaciones en Materiales, donde elaboré el presente proyecto y al Posgrado en Ciencias Químicas por su invaluable apoyo.

Al CONACYT por contribuir a mi formación académica y profesional a través del otorgamiento de la beca de Doctorado; número de becario: 245467.

Al apoyo financiero a través del proyecto del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT (IN100215) y al DGTIC-UNAM por las facilidades de súper cómputo otorgadas.

Hago un especial reconocimiento al Dr. Serguei Fomine “Большое спасибо” por su excelente guía científica y apoyo académico.

A los miembros de mi comité tutor: la Dra. Rubicelia Vargas Fosada, por sus valiosas sugerencias y al Dr. Valdimir Basiuk.

Quiero hacer extensivo mi sincero agradecimiento al jurado por sus observaciones que enriquecieron el presente trabajo.



Dedicatoria

A mi amado **Padre** que me ha conducido en todo momento
por el camino para concretar este proyecto.

A mi pequeño **Pablo**

Aquí debería estar el nombre de cada uno
de los maravillosos integrantes
de mi **FAMILIA**

Gracias



El presente trabajo se desarrolló en el Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la supervisión del Dr. Serguei Fomine.

Como resultado del presente trabajo se publicaron los siguientes artículos:

1. Ana E. Torres, Patricia Guadarrama, Serguei Fomine, "Multiconfigurational character of the ground states of polycyclic aromatic hydrocarbons. A systematic study", *Journal of Molecular Modeling*, 20, 2014, 2208.
2. Ana E. Torres, Serguei Fomine, "Electronic structure of graphene nanoribbons doped with nitrogen atoms: a theoretical insight", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 2015, 10608.
3. Ana E. Torres, Reyes Flores, Serguei Fomine. "A comparative study of one and two dimensional π – conjugated systems", *Synthetic Metals*, 213, 2016, 78.
4. Ana E. Torres, Serguei Fomine. "Ser o no ser... multiconfiguracional, he aquí el dilema"-de la estructura electrónica de nanoribbons de grafeno dopados con nitrógeno-. *Revista de Materiales Avanzados del IIM* (aceptado).

Los resultados de este proyecto se presentaron en los siguientes congresos:

1. XXIII International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, 17-21 agosto del 2014 en formato de cartel en el Simposio de Advances in Computational Materials Science.
2. AMBER Workshop, Ciudad de México., 6-9 de octubre del 2014 en formato cartel.
3. 2do. Simposio de Estudiantes del IIM, Ciudad de México, 30-31 de julio y 1º de agosto en formato de cartel.
4. QUIMIUNAM 2015, Ciudad de México, 22-24 de abril del 2015 como presentación oral.
5. Gordon Research Conferences Physical Organic Chemistry, New Hampshire, Estados Unidos, 21-26 de junio del 2015 en formato cartel.
6. 3er. Simposio de Estudiantes del IIM, Ciudad de México, 29-31 de julio del 2015 en el formato de presentación oral.

Resumen

Se realizó un estudio teórico de la estructura electrónica de algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) como un modelo para estudiar estructuras tipo nanolistones de grafeno (GNRs) de manera sistemática. Asimismo, se evaluó el efecto del dopaje con átomos de nitrógeno sobre la estructura electrónica de sistemas análogos bidimensionales tipo π conjugados. Finalmente, el estudio se extendió a otros sistemas conjugados tipo π 1D y 2D basados en carbono tipo poliacetilenos (PA) o poli meta-fenilenos (PMP). Para las diferentes estructuras se realizaron cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad y la variante de DFT con ruptura de simetría (BSDFT), así como cálculos que incluyen la correlación estática a nivel CASSCF y RASSCF con el fin de explorar la naturaleza del estado basal de las estructuras estudiadas y con el fin de calcular diferentes propiedades electrónicas. Los resultados sugirieron un carácter multiconfiguracional significativo para sistemas PAH lineales y bidimensionales (GNRs) con más de 50 átomos, que no implicó necesariamente un carácter polirradical excepto en sistemas que exceden ~ 130 átomos. La mayor parte de los sistemas se caracterizaron como singuletes de capa cerrada y a los restantes les fue detectado un estado de alto espín triplete o singulete de capa abierta a nivel CAS (incluyendo dentro de esta última categoría al sistema más grande estudiado con 234 átomos). En cuanto al efecto del dopaje con nitrógeno, en el tipo grafitico se detectó una participación de los átomos dopantes en la estabilización de las especies catiónicas, lo cual se reflejó en la disminución de las energías de ionización. También, se encontró que la posición relativa de los átomos de nitrógeno entre sí es un factor muy importante para modular las propiedades electrónicas. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos se realizó una predicción adecuada para las propiedades electrónicas de este tipo de sistemas utilizando el método de BS-DFT. Finalmente, en el estudio comparativo de sistemas lineales y 2D de polímeros tipo PA y PMP se encontraron como parámetros importantes para determinar la variación de sus propiedades electrónicas a la conectividad intramolecular y la electronegatividad molecular, así como características asociadas al sistema lineal como la distorsión de Peierls. También es importante destacar que los sistemas bidimensionales de nano hojuelas de grafeno fueron caracterizados con estados basales de alto espín, por lo que pudieran representar moléculas ferromagnéticas de interés para el diseño de imanes moleculares.

Palabras clave: multiconfiguracional · dopaje con nitrógeno · polirradical · BS-DFT · moléculas de alto espín.

Abstract

The electronic structure of some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their analogue bidimensional structures of graphene nanoribbons (GNRs) have been studied theoretically. The doping effect with nitrogen atoms over the electronic structure of the GNRs was also analyzed. In the last stage, the study was extended in order to include other 1D and 2D π -conjugated carbon-based systems belonging to the polyacetylene (PAs) and poly-meta-phenylene (PMPs)-type structures. Calculations were performed using DFT as well as the broken symmetry DFT approach (BSDFT). In addition, calculations including a static correlation treatment at CASSCF and RASSCF levels of theory were performed in order to get insight into the ground state nature of the investigated structures as well as for evaluating several electronic properties. The results emerging from this study suggest a significant multiconfigurational character for the linear PAH systems and the 2D analogue ones containing more than 50 atoms. It is important to note that with exception of the systems containing upward of 130 atoms, the multiconfigurational character did not imply a polyradical character. Most of the molecules were described as closed shell singlets while the remaining were characterized as high spin triplets or open shell singlets (even the largest structure, which contains 234 atoms belongs to the latter type). The decrease of the ionization energy revealed by the graphitic nitrogen doping could be due to the fact that both nitrogen atoms participate in the stabilization of cationic species. Moreover, the relative position of the two nitrogen atoms could play an important role in modulating the electronic properties of the GNR. Therefore, according to our results the BS-DFT method allowed to attain an accurate prediction of the electronic properties of these kind of systems. Finally, it was found that some molecular features of the PA and PMP linear and bidimensional polymers, as connectivity and electronegativity, as well as some inherent properties of the linear systems (as Peierls distortion) could account for the variation of the electronic properties with the geometry, size and dimensionality. Also, it is important to underline that the high spin ground state detected for most of the graphene nanoflakes (2D-PA), suggests that they could stand for ferromagnetic molecules of potential interest for the design of molecular magnets.

Keywords: multiconfigurational · N-doping · polyradical · BS-DFT · high-spin molecules.

Índice

Capítulo 1	
• Introducción	1
1.1 Estructura electrónica de hidrocarburos policíclicos aromáticos y estructuras de nanolistones de grafeno (GNRs)	1
1.1.1 Naturaleza multiconfiguracional en hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y estructuras tipo nanolistones de grafeno (GNRs)	3
1.2 Estructura electrónica de nanolistones de grafeno (GNRs) dopados con nitrógeno	4
1.3 Estructura electrónica de sistemas conjugados tipo π lineales (poliacetilenos y poli meta-fenilenos) y sus análogos bidimensionales (nano-hojuelas de grafeno y estructuras de grafeno poroso) basados en carbono	7
1.3.1 Naturaleza de las cargas electrónicas que se forman en polímeros orgánicos	8
1.3.2 Ingeniería del ancho de la banda prohibida en compuestos conjugados tipo π . Efecto de la estructura en el ancho de banda prohibida.	10
• Objetivos	11
• Hipótesis	11
• Capítulo 2	12
Fundamentos Teóricos	
2.1 Métodos utilizados que incluyen la correlación electrónica	12
2.2 Método CASSCF	13
2.3 Método RASSCF	18
2.4 Método de cúmulos acoplados y aproximación CC2	19
2.5 Método MP2	23
2.6 Análisis de diagnóstico D1 CC2 y MP2	26
2.7 Métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad	28
2.7.1 Funcional de intercambio y correlación B3LYP	32
2.7.2 DFT con ruptura de simetría (BS-DFT)	34
2.8 Energías de reorganización	36
• Capítulo 3	38
Metodología	

• Capítulo 4	46
Resultados y discusión	
4.1 Estructura electrónica de hidrocarburos policíclicos aromáticos y estructuras de nanolistones de grafeno (GNRs)	46
4.1.1 Cálculos a nivel B3LYP/cc-pVDZ de la estructura electrónica de hidrocarburos policíclicos aromáticos y estructuras de nanolistones de grafeno (GNRs). Análisis de diagnóstico D1	46
4.1.2 Cálculos a nivel CASSCF (10,10)/6-31G (d) de la estructura electrónica de hidrocarburos policíclicos aromáticos y estructuras de nanolistones de grafeno (GNRs)	50
4.1.3 Conclusiones	56
4.2 Efecto del dopaje con nitrógeno en la estructura electrónica de sistemas tipo nanolistones de grafeno (N-GNRs)	57
4.2.1 Estructura electrónica del estado basal de sistemas de nanolistones de grafeno dopadas con nitrógeno	57
4.2.2 Cálculos de algunas propiedades electrónicas: potenciales de ionización y afinidades electrónicas de estructuras tipo nanolistones de grafeno dopadas con nitrógeno(N-GNRs)	59
4.2.3 Energías de reorganización de huecos y electrones calculados para los nanolistones de grafeno dopadas con nitrógeno(N-GNRs)	63
4.2.4. Conclusiones	65
4.3. Estudio teórico de la estructura electrónica de sistemas conjugados tipo π lineales (poliacetilenos, poli meta-fenilenos) y sus análogos bidimensionales (nano-hojuelas de grafeno y estructuras de grafeno poroso) basados en carbono	66
4.3.1 Estructura electrónica del estado basal y propiedades electrónicas de sistemas de poli meta-fenilenos (lineales) 1D-PMP y estructuras de grafeno poroso 2D-PMP	66
4.3.2 Estructura electrónica del estado basal y propiedades electrónicas de sistemas de trans-poliacetilenos (lineales), 1D-PA y estructuras de nano-hojuelas de grafeno, 2D-PA	71
4.3.3 Conclusiones	78
• Bibliografía	79
• Glosario de acrónimos y abreviaturas	88
• Portada de artículos con arbitraje internacional publicados	89

Capítulo 1

Introducción

1.1 Estructura electrónica de hidrocarburos policíclicos aromáticos y estructuras de nanolistones de grafeno (GNRs)

Los nanolistones de grafeno denotados comúnmente por su acrónimo GNRs, atribuido a sus siglas en inglés (“Graphene Nano Ribbons”) son segmentos de grafeno que pueden ser considerados como estructuras desenrolladas de nanotubos de carbono de una sola pared. De acuerdo con varios trabajos de investigación experimentales y teóricos, estos materiales muestran un potencial de aplicación en nano-electrónica.^[1-10] Recientemente, el estudio de la estructura electrónica de los nanolistones de grafeno, así como de estructuras análogas como acenos lineales ha cobrado auge y ambos han sido objeto de diversos estudios teóricos.

Con respecto a los oligoacenos, estos constituyen moléculas π conjugadas unidimensionales conformadas por anillos bencénicos fusionados que presentan propiedades electrónicas como la electroluminiscencia o la conductividad eléctrica que son el resultado de la conjugación tipo π extendida a lo largo del esqueleto de carbonos.^[11,12] Desafortunadamente, estas moléculas son químicamente más inestables a medida que se incrementa su longitud, y por varios años el oligoaceno más grande que se había logrado sintetizar era el pentaceno. Sin embargo, recientemente ha sido posible obtener oligoacenos de mayor longitud funcionalizados o bien en condiciones de confinamiento matricial.^[13]

Se han realizado diversas investigaciones teóricas sobre la estructura electrónica de oligoacenos lineales unidimensionales, así como estructuras análogas bidimensionales para tratar de comprender los aspectos más importantes que determinan la estabilidad química de estas especies. Houk y colaboradores determinaron que los oligoacenos con una longitud de más de 8 anillos de benceno fusionados ($n=8$; n =número de anillos de benceno) presentaban un estado basal triplete mediante cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad a nivel UB3LYP/6-31G*.^[14] En 2004, Bendikov y colaboradores, al estudiar teóricamente, a nivel B3LYP/6-31G (d), el estado basal de algunos oligoacenos lineales de mayores dimensiones que el hexaceno, encontraron que estos exhibían inestabilidad del estado singulete de capa cerrada.^[15] En dicho estudio se propuso que el estado basal de los oligoacenos de mayor tamaño era birradical. Por otro lado, Hachmann y su grupo de trabajo estudiaron la serie de acenos lineales hasta decaceno utilizando el método de espacio activo completo de campo autoconsistente, conocido como CASSCF por sus siglas en inglés, dentro del algoritmo de cálculo de Grupo de Renormalización de la Matriz de Densidad (DMRG) utilizando las geometrías optimizadas por Bendikov et. al a nivel UB3LYP/6-31G (d).^[16] De acuerdo con este estudio se detectó un estado basal singulete para los acenos, no obstante, dichos autores propusieron que se puede asociar un par de electrones desapareados por cada 5-6 anillos de benceno que contiene el sistema, por lo que el carácter polirradical se incrementaría gradualmente con el tamaño del sistema; por ejemplo, el dodecaceno presentaría un carácter birradical.

Cabe mencionar que, resultados más recientes de Jiang y Dai donde se estudiaron oligoacenos con hasta 40 bencenos fusionados a través del método DFT de espín polarizado, así como el estudio de Qu y colaboradores a través de la aproximación DMRG aplicada a un modelo de enlace valencia no-empírico, apoyan los resultados de Hachmann donde se sugiere un estado basal singulete de capa abierta.^[16-18] No

obstante, en dicha investigación se propuso que el número de electrones desapareados se incrementaba de manera significativa con las dimensiones del sistema, por lo que los acenos más grandes podrían presentar más de dos electrones desapareados, siendo esto indicativo de un carácter polirradical. Incluso algunos investigadores han propuesto un estado basal singulete para oligoacenos con $n > 20$.^[19]

Por otro lado, Deleuze y colaboradores propusieron para poliacenos de menor tamaño que el heptaceno un estado basal singulete de capa abierta, así como energías de excitación adiabáticas singulete-triplete muy pequeñas que tienden a cero en el límite donde $n \rightarrow \infty$.^[20] De acuerdo con estos autores, los efectos, como contaminación de espín, debido a la ruptura de simetría en los tratamientos mono referenciales no restringidos surgen como un artefacto teórico. Por lo que sugieren incrementar el nivel de teoría para tratar adecuadamente la correlación electrónica (dinámica) y así describir adecuadamente la estructura electrónica de oligoacenos lineales e incluso nanolistones de grafeno.^[21] Sin embargo, se ha demostrado que este inconveniente puede ser subsanado de algún modo utilizando la técnica de descontaminación de espín.^[22]

Rayne y Forest estudiaron diferentes poliacenos y nanolistones de grafeno rectangulares considerando un estado basal singulete de capa cerrada.^[23,24] Asimismo concluyeron que los nanolistones de grafeno de tamaño $[m, n]$ (donde m se refiere al largo y n al ancho de la nanoestructura) tenían un estado basal singulete de capa cerrada con una diferencia de energía entre los estados singulete y triplete S_0-T_1 que tiende a cero en el límite polimérico.

En un artículo reciente Lichka y colaboradores llegaron a la conclusión de que el estado basal de los nanolistones de grafeno y poliacenos presenta un carácter multi-radicalo significativo, de naturaleza multiconfiguracional apoyado por el análisis de diagnóstico D2.^[25,26] Como un ejemplo de este tipo de sistemas birradicales, con estado basal singulete de capa abierta, se tiene al heptazetreno. En la figura 1-1 se muestran sus formas resonantes y en particular aquella que representa esquemáticamente al birradical.^[25] En consistencia con estos resultados Rivero y colaboradores propusieron un carácter polirradicalario para hidrocarburos policíclicos aromáticos mediante la teoría de Hartree-Fock proyectado (PHF).^[27]

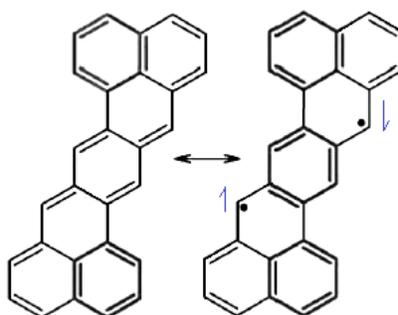


Figura 1-1 Molécula de heptazetreno, se muestran la estructura de Kekulé tipo quinoide y su forma resonante birradical. Su estado basal fue caracterizado como singulete de capa abierta.^[25]

Los resultados derivados de estudios teóricos previos resultan ser contradictorios, por lo tanto, se consideró que era necesario realizar un estudio teórico detallado y sistemático de la estructura electrónica del estado basal de la serie de hidrocarburos formados por anillos de benceno fusionados de tamaño creciente,

Cabe mencionar que el carácter polirradical no es un observable sino un índice químico cuántico que está relacionado con la naturaleza del enlace químico en el estado basal. Y que se refleja en las propiedades fisicoquímicas de los sistemas que los presentan; como una diferencia energética de los estados singulete-triplete pequeña (~ 0.5 eV en acenos grandes), acoplamiento de espín antiferromagnético, alta reactividad en orillas tipo zig-zag y altas movilidades electrónicas, por lo tanto, resulta un concepto familiar para los químicos. Se considera polirradical a una molécula donde N electrones (donde $N \geq 2$) están ocupando N orbitales cuasi-degenerados. Cabe señalar que los efectos de cuasi-degeneración electrónica pueden implicar un carácter multiconfiguracional que requieren un tratamiento teórico de la misma naturaleza. ^[28]

1.2 Estructura electrónica de nanolistones de grafeno (GNRs) dopados con nitrógeno

Recientemente el estudio de grafeno ha cobrado auge debido a sus extraordinarias propiedades físicas y electrónicas, como alta conductividad térmica (a $T \sim 25^\circ\text{C}$; 5000 W/mK), movilidad electrónica balística ($200\,000$ cm^2/Vs) y alto módulo de Young (1 TPa) por lo que representa un material con potencial de implementación en dispositivos electrónicos. ^[29,30] Asimismo los estudios sobre grafeno impulsaron la investigación en el área de nanolistones de grafeno. Los nanolistones de grafeno (GNRs) son segmentos longitudinales de tamaño nanométrico que, a diferencia de la estructura análoga de grafeno presentan una banda prohibida, lo cual le abre un posible campo de aplicación en electrónica digital. ^[31] Además se estima que las estructuras fabricadas a partir de GNRs (que solo tienen unos pocos nanómetros de ancho) serán en un futuro elementos clave en nano-electrónica. Hoy en día estas estructuras han sido sintetizadas y se les han determinado movilidades electrónicas mayores que las de grafeno. ^[32-34]

Las propiedades de los GNRs dependen de sus parámetros geométricos y su composición química. Con respecto a esto, el dopaje químico representa una estrategia importante para modular las propiedades electrónicas de grafeno y modificar el ancho de la banda prohibida de modo semejante al desarrollo de la tecnología basada en silicio. ^[35] Uno de los métodos más empleados es el dopaje sustitucional o grafitico, donde los heteroátomos como nitrógeno o boro reemplazan algunos de los átomos de la red de carbonos sp^2 . En particular, el átomo de nitrógeno tiene aproximadamente el mismo radio atómico que el carbono y tiene un electrón extra, por lo que esto induce una modificación en las propiedades electrónicas y de transporte. ^[36] Asimismo, el nitrógeno es más electronegativo que el carbono por lo que al dopar en la red de grafeno o estructuras similares se reduce la densidad electrónica de los átomos de carbono unidos al nitrógeno y como resultado de esto, el enlace N-C está polarizado (ver figura 1-3). ^[37]

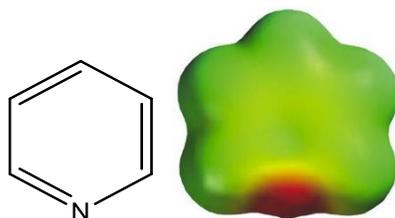


Figura 1-3 Mapa de potencial electrostático de la piridina, la región en color rojo es más susceptible de un ataque electrofílico.

Los nanolistones de grafeno dopados con nitrógeno (N-GNRs) han sido estudiados recientemente a nivel tanto experimental como teórico, y se ha encontrado que el efecto dopante del nitrógeno depende del sitio de dopaje.^[34] Los tipos más comunes de dopaje en la red hexagonal de carbono son el dopaje grafitico, piridínico y pirrólico, como se muestra en la figura 1-3.^[38-42]

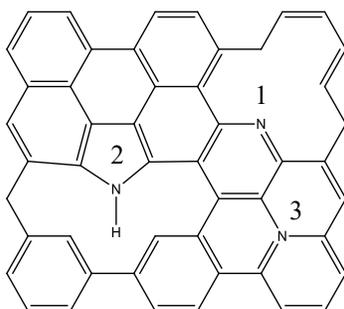


Figura 1-4 Sitios de dopaje con nitrógeno en una estructura modelo de un GNR: piridínico (1), pirrólico (2) y grafitico (3).

A este respecto, se ha propuesto que el dopaje N-piridínico y N-pirrólico de grafeno es de tipo p, mientras que el nitrógeno grafitico induce conductividad tipo n.^[36] La asignación de dopaje tipo p a la sustitución N-pirrólica puede ser cuestionable, ya que se sabe que el nitrógeno pirrólico es un grupo donador de electrones debido al par libre de electrones sobre el átomo de nitrógeno que interactúa con los electrones tipo π del GNR. El pirrol y las estructuras análogas de heterociclos policíclicos como carbazol, son muy reactivos hacia electrófilos, lo cual es característico de sistemas con dopaje tipo n. Además, los nitrógenos tipo grafitico y pirrólico tienen pares libres y por lo tanto podrían tener propiedades semejantes como especies donadoras de electrones.

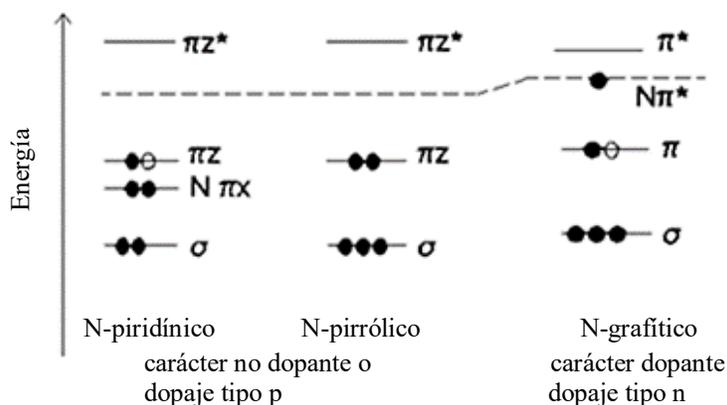


Figura 1-5 Posibles configuraciones de enlace de nitrógeno en una red de carbonos sp^3 y diagrama de orbitales moleculares esquemático. Los círculos llenos y vacíos simbolizan a los electrones de N y C respectivamente.

En particular en el caso del dopaje con nitrógeno del tipo grafitico, el nitrógeno se encuentra unido a tres átomos de carbono y se ubica en la misma posición que el carbono dentro de la estructura del GNR con muy poca distorsión en la geometría de la red de carbono. Su efecto dopante se puede comprender tomando en cuenta una descripción en base a orbitales moleculares descrita por otros autores que está representada en el esquema 1.5. En este caso cuatro de los cinco electrones de valencia de nitrógeno llenan los orbitales σ y π como lo hacía originalmente el carbono, pero aportan un electrón extra. El quinto electrón no puede participar en la formación de enlace químico por lo tanto promueve la ocupación de un estado donador π^* que induce el dopaje tipo n.^[43]

En el caso de nitrógeno piridínico este contribuye con un electrón tipo p al sistema tipo π . Se ha propuesto mediante el análisis de la densidad de estados que dos electrones contribuyen al enlace tipo σ con carbonos vecinos, mientras que los dos electrones del par libre de nitrógeno se ubican sobre el plano de grafeno y el electrón restante ocupa un estado tipo π como ya se mencionó anteriormente. En el sitio dopado con nitrógeno piridínico que está dentro de la red de grafeno es deficiente en un electrón tipo π ya que se induce una vacancia y por lo tanto esto constituye un dopaje tipo p.^[44] Así también, Robertson y Davis describieron un esquema de enlace químico donde consideran que esta configuración resulta en un carácter no dopante debido a que la banda de valencia se encuentra llena.^[45]

Para el nitrógeno tipo pirrol los átomos de nitrógeno contribuyen con dos electrones al sistema tipo π . El modelo de enlace para este tipo de configuración mostrado en el esquema 1-5 explica que hay 3 electrones que participan en enlaces tipo σ . Y los 2 restantes contribuyen con un estado tipo π alrededor del anillo de 5 miembros que está lleno con 6 electrones (sistema aromático); cuatro de carbono y dos del átomo de nitrógeno. Dejando así una capa de valencia llena como en el caso de dopaje N-piridínico lo cual conlleva a un carácter no dopante. Asimismo, el nitrógeno tipo pirrol sustituido dentro de la red de grafeno, produce una di-vacancia debido a la ausencia de dos electrones π , induciendo así un dopaje tipo p.^[46]

Previamente se ha sugerido que los hidrocarburos policíclicos aromáticos con más de 10 anillos bencénicos fusionados y estructuras tipo GNRs poseen un estado basal que presenta un carácter polirradical multiconfiguracional.^[15,17,25] Por otro lado se ha planteado que el considerar una sola función de onda como referencia describe adecuadamente el estado basal de hidrocarburos policíclicos cuando se toma en cuenta de manera apropiada la correlación dinámica.^[20,21,47,48] Cabe señalar que en la primera etapa de desarrollo del presente proyecto se realizó un estudio sistemático de la estructura electrónica de sistemas prístinos tipo nanolistones de grafeno. En dicho estudio se detectó un carácter multiconfiguracional del estado basal conforme el tamaño del sistema aumenta, pero esto no implicó necesariamente un carácter multi-radical del estado basal, que solamente fue detectado para los sistemas estudiados más grandes.

Por lo tanto, considerando los resultados antes mencionados se decidió analizar el efecto del dopaje con nitrógeno sobre las propiedades electrónicas de las estructuras tipo nanolistones de grafeno, tomando en cuenta que presentan carácter multiconfiguracional, lo cual es importante considerar para la correcta descripción de la estructura electrónica y adecuada predicción de sus propiedades electrónicas.

1.3 Estructura electrónica de sistemas conjugados tipo π lineales (poliacetilenos y poli meta-fenilenos) y sus análogos bidimensionales (nano-hojuelas de grafeno y estructuras de grafeno poroso) basados en carbono

Los polímeros orgánicos que tienen enlaces tipo π conjugados tienen una banda prohibida que va de 1 a 3 eV; valor que cubre el rango del visible. Además, el dopaje de este tipo de polímeros lleva a la formación de materiales semiconductores y se puede alcanzar incluso un estado metálico. Este tipo de materiales pueden ser utilizados por ejemplo para la fabricación de diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs) o celdas fotovoltaicas. Los polímeros orgánicos tipo π conjugados usualmente presentan alta estabilidad térmica y son considerados como materiales aptos para formar capas muy delgadas sobre superficies grandes.

El poliacetileno que está constituido por unidades de etileno; $(C_2H_2)_n$ - repetitivas y en su estructura electrónica posee un estado fundamental degenerado debido a las dos posibles configuraciones en que se puede encontrar (figura 1-6).

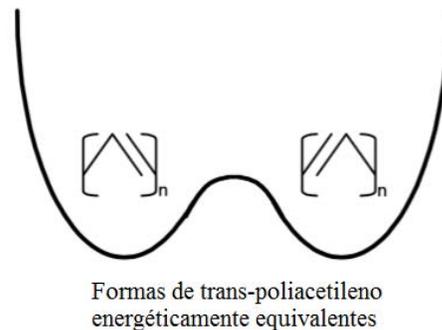


Figura 1-6 Dos estructuras degeneradas del poliacetileno.

El trans-poliacetileno presenta una estructura de enlaces sencillos (1.45 Å) y dobles (1.35Å) alternados, lo cual se conoce como distorsión de Peierls. La distorsión de Peierls implica una disminución en la simetría del sistema que puede conllevar a la ruptura de la degeneración de los orbitales que describen a los electrones tipo π de un sistema conjugado.

El poliacetileno también tiene un ancho de banda prohibida de alrededor de 1.4 eV, incluso se sugiere que el ancho de la banda prohibida tiende a disminuir a medida que crece la longitud de la cadena. Por lo tanto, el poliacetileno es un semiconductor (conductividad trans-poliacetileno = 10^{-2} Sm^{-1} , silicio = $4.35 \times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$).^[12,49]

Usualmente se describe al poliacetileno como un sistema que presenta un estado basal degenerado refiriéndose a que existen dos estructuras equivalentes, sin embargo, estas no constituyen estructuras resonantes inter-convertibles, ya que se requiere vencer una barrera energética para pasar de una a otra. Cuando se remueve o se agrega un electrón al poliacetileno se forma un radical catión o bien un radical anión (potencial de ionización del trans-poliacetileno=4.7eV). Por ejemplo, el radical catión o polarón

estará parcialmente deslocalizado a lo largo de la cadena de poliacetileno, pero esta carga no se deslocaliza totalmente ya que esto distorsionaría la estructura alternada. Ahora bien, los polarones pueden migrar a lo largo de la cadena y esto promueve la conductividad.^[12]

Por otro lado, los poliarilenos, constituyen un tipo de polímeros que contienen ciclos aromáticos en su estructura. En cuanto a algunas de sus propiedades electrónicas se han reportado energías de ionización por encima del valor determinado para el poliacetileno, por ejemplo, en el caso de poli-parafenileno su energía de ionización es de 5.4 eV, mientras que para el poli-metafenileno es de 6.5 eV. A diferencia de la estructura alternada de poliacetileno, en el caso de poli-parafenileno el enlace que une a los anillos de benceno está más elongado (1.5 Å) en comparación con los enlaces sencillos en el poliacetileno (1.45 Å) y en comparación con las distancias C-C en los anillos de benceno (1.4 Å).^[50] Asimismo se ha encontrado que algunos sistemas derivados de poli-metafenilenos exhiben fotoluminiscencia en la región del ultravioleta.^[51]

1.3.1 Naturaleza de las cargas electrónicas que se forman en polímeros orgánicos.

En un polímero la interacción de los átomos que conforman la celda unitaria del polímero con sus átomos vecinos lleva a la formación de bandas electrónicas como en el caso de los cristales. Los niveles electrónicos ocupados más altos en energía forman la banda de valencia y los niveles desocupados con energía más baja constituyen la banda de conducción.

La banda prohibida definida como la diferencia energética entre la banda de valencia y la de conducción determinan algunas de las propiedades electrónicas intrínsecas del material. Cabe mencionar que algunos de los polímeros más comunes como el poliacetileno presentan una naturaleza aislante donde la banda prohibida supera el valor de 1.5 eV. No obstante, como estrategia para incrementar su conductividad eléctrica se ha empleado el dopaje introduciendo distintos átomos con la finalidad de formar bandas electrónicas semillenas. Ya sea removiendo electrones de la capa de valencia (dopaje tipo p) o agregando electrones en la capa de conducción de manera semejante al mecanismo empleado para generar portadores de carga en semiconductores inorgánicos.

Por otro lado, se ha visto que al exponer un polímero orgánico a la presencia de un agente oxidante (dopante tipo p) o reductor (dopante tipo n) llevando a cabo así una reacción de óxido-reducción, es viable obtener un efecto dopante por la formación de especies anión o catión radicales del polímero correspondiente. Por lo tanto, es importante considerar la relativa facilidad de un polímero para reducirse u oxidarse o bien su potencial de ionización o afinidad electrónica como propiedades para evaluar su potencial uso y aplicación como semiconductor orgánico.^[52]

En lo que se refiere al proceso de formación de un ion radical a partir de la molécula polimérica, la adición o remoción de un electrón puede modificar la geometría de equilibrio. Las energías involucradas en el proceso de formación de las especies catiónicas se muestran en la figura 1-7.

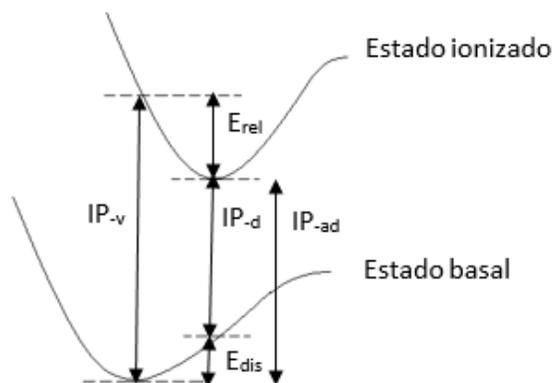


Figura 1-7. Curvas de energía potencial relevantes en un proceso de ionización molecular. E_{IP-v} es la energía de ionización vertical, E_{dis} es la energía de distorsión que se refiere al costo energético para pasar de la geometría de estado basal a la geometría del estado ionizado, E_{rel} es la energía de relajación que se gana en el proceso de ionización. E_{IP-d} es la energía de ionización de la molécula distorsionada e IP_{-ad} corresponde con la energía de ionización adiabática.

En un proceso de ionización vertical el costo energético está dado por el valor de IP_{-v} . Si el sistema ionizado sufre relajación en su geometría, puede alcanzar un estado energéticamente más favorable que implica la liberación de una cantidad de energía E_{rel} . Otra posible manera de analizar el proceso de ionización de una especie desde su estado basal hasta la estructura ionizada relajada, es considerando que el sistema en estado basal sufre una distorsión tal que la molécula adopta la geometría de equilibrio del estado ionizado con un costo energético E_{dis} . De modo que el nivel electrónico más alto ocupado HOMO se desplaza hacia un valor de energía más alto (obteniéndose así una diferencia de energía con respecto al nivel del HOMO de partida) y el nivel electrónico más bajo desocupado LUMO desciende, posteriormente el sistema distorsionado requiere una cantidad de energía E_{IP-d} para ionizarse (Ver figura 1-8).^[52]

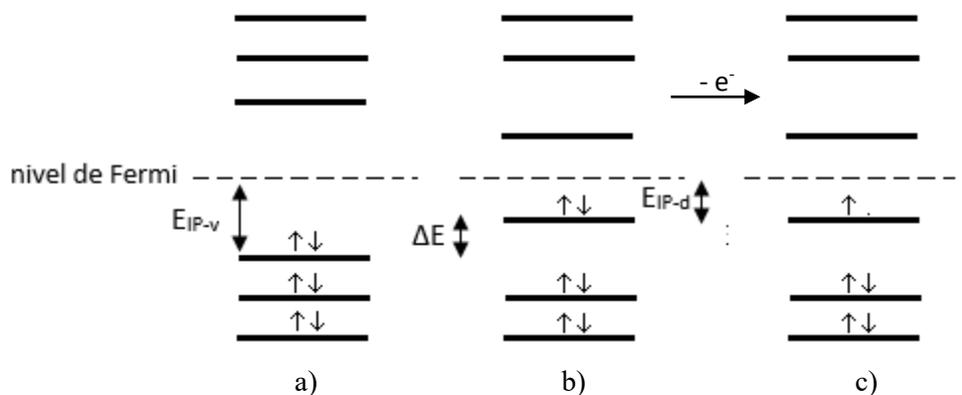


Figura 1-8. Niveles electrónicos de una molécula orgánica en su estado basal con a) geometría de equilibrio del estado basal, b) geometría de equilibrio del primer estado ionizado y finalmente el estado ionizado resultante c).

En un polímero o en un sólido, el proceso de ionización vertical genera un hueco en la banda de valencia. En dicho proceso no ocurre una distorsión de la red por lo que no se da una relajación en la geometría. Asimismo, la carga positiva se deslocaliza sobre toda la cadena del polímero y el nivel semilleno que se genera en la banda de valencia lleva a la aparición de un carácter metálico, lo que explicaría el mecanismo de conducción vía bandas en polímeros orgánicos dopados.^[52]

No obstante, al extraer un electrón de una cadena de un polímero orgánico sería energéticamente favorable localizar la carga. Lo que daría como resultado una distorsión o bien una relajación local de la red. Este proceso puede provocar la presencia de orbitales en la región de la banda prohibida debido al desplazamiento (dado por ΔE) de los niveles de orbitales frontera. En el caso de la oxidación, al remover un electrón de la cadena la energía de ionización disminuiría en una cantidad proporcional a ΔE . Entonces, si ΔE es mayor que la energía necesaria para distorsionar la red localmente alrededor de la carga (E_{dis}), el proceso de localización de la carga se favorecería con respecto al proceso de bandas.

El proceso vía localización de la carga conlleva a la formación de un polarón que puede tener carga positiva (catión) o negativa (anión). Un polaron consiste en un ion radical con espín $\frac{1}{2}$ cuya formación implica una distorsión en la red. El transporte electrónico en materiales orgánicos conjugados ocurre a partir de polarones que migran a través de estados localizados que se ubican en la región de la banda prohibida. La aparición de estos orbitales localizados permite racionalizar el hecho de que experimentalmente se detectan mayor número de transiciones ópticas al oxidar o dopar al polímero lo cual puede introducir color en el material.^[52]

1.3.2 Ingeniería del ancho de la banda prohibida en compuestos conjugados tipo π . Efecto de la estructura en el ancho de banda prohibida.

Los enlaces alternados simples y dobles generan un ancho de la banda prohibida finito en los sistemas conjugados. El origen de la estructura alternada se atribuye a efectos de acoplamiento electrón-fonón y efectos de correlación electrónica que conducen a la localización de electrones π y a la apertura de un ancho de banda de al menos 1.5 eV para un sistema polieno.^[53]

Por lo tanto, la contribución de enlaces alternados es uno de los factores más importantes que puede conllevar a modificar la magnitud del ancho de la banda prohibida, que se puede obtener a partir de la diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO y que se denota como E_g .

En sistemas aromáticos otro factor a considerar que influye en la magnitud del ancho de la banda prohibida es la energía de resonancia, esta contribución tiende a confinar a los electrones π dentro del anillo bencénico dificultando la deslocalización a lo largo de la cadena conjugada. Por lo tanto, si se disminuye la aromaticidad de la molécula conjugada esto puede conducir a una disminución del ancho de la banda prohibida. Esto se manifiesta por ejemplo en el comportamiento de la forma isomérica tipo quinoide que tiende a disminuir el ancho de banda en comparación con el isómero aromático.^[53]

Otro factor que puede contribuir a disminuir el ancho de la banda prohibida es transformando al sistema π conjugado en una estructura rígida disminuyendo las rotaciones entre anillos del esqueleto del polímero

conjugado. Esto puede inducir la formación de estructuras planas conjugadas con menor E_g y esto se refleja con una disminución en la alternancia de enlaces. La ingeniería de la magnitud de E_g es importante para el desarrollo de nuevos dispositivos eficientes de fotoemisión (OLEDs) y celdas solares, por mencionar algunos de sus campos de aplicación.^[53]

Objetivos

Los objetivos propuestos para la realización del siguiente trabajo consistieron en establecer relaciones estructura-propiedades para sistemas π conjugados mono y bidimensionales basados en carbono a través de estudios teóricos. Asimismo, se propuso analizar el efecto del dopaje con nitrógeno sobre la estructura electrónica de sistemas tipo GNRs y determinar algunas de sus propiedades electrónicas y de transporte electrónico.

Hipótesis

Se planteó que los sistemas π conjugados mono y bidimensionales muestran diferencias significativas en la estructura electrónica del estado basal. Dichas diferencias aumentan con el incremento en tamaño del sistema y podrían estar relacionadas con la ausencia de distorsión de Peierls en estructuras 2D, que pudiera conllevar a obtener un carácter multiconfiguracional de la función de onda del estado basal del sistema. Por lo tanto, sería apropiado realizar un tratamiento multirreferencial para obtener una descripción adecuada de las propiedades electrónicas del sistema.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Métodos utilizados que incluyen la correlación electrónica

Para estudiar cualquier problema químico cuántico de un sistema polielectrónico (atómico o molecular) es necesario resolver la ecuación de Schrödinger utilizando una serie de aproximaciones. Uno de los métodos cuánticos utilizado es la aproximación Hartree Fock cuya esencia consiste en reemplazar un sistema de varios electrones en uno de solamente un electrón en donde la repulsión electrón-electrón se trata de manera aproximada a través de un potencial de interacción promedio. En el límite de Hartree Fock, es decir, utilizando un conjunto base infinito es posible describir el 99% de la energía electrónica del sistema cuántico, no obstante, el 1% restante es relevante para explicar fenómenos químicos. A la diferencia que existe entre la energía exacta del sistema y la energía obtenida en el límite de Hartree Fock, se le llama energía de correlación y representa físicamente la interacción instantánea mutua entre todos los electrones que constituyen el sistema. ^[54]

Al estudiar los efectos de correlación, resulta útil a nivel conceptual clasificar a la energía de correlación en a) energía de correlación dinámica y b) correlación estática. La correlación dinámica está dada por la interacción mutua de corto y largo alcance entre los electrones con diferente espín, que el método de Hartree Fock no es capaz de describir. Por otro lado, se tiene la correlación estática que requiere la utilización de más de un determinante de Slater para representar a la función de onda, de manera que se pueda hacer una descripción cualitativamente correcta del sistema que es objeto de estudio. Por ejemplo, en lugar de restringir la doble ocupación de un orbital se puede permitir la ocupación fraccionaria de los orbitales, además la correlación estática se puede manifestar con la degeneración de estados o bien de orbitales (se puede presentar el caso en que dos configuraciones describan estados con la misma energía). Cabe reiterar que un sistema mecano-cuántico que presente una importante contribución de la correlación estática no se puede describir adecuadamente utilizando un solo determinante de Slater y, por lo tanto, se dice que posee un carácter multiconfiguracional. Algunos ejemplos de sistemas en que se puede presentar este último efecto son; en estructuras con enlaces múltiples o elongados, aquellos que tienen orbitales degenerados parcialmente ocupados o en estados excitados. ^[55]

Por ende, para tratar adecuadamente la correlación electrónica se requiere ir más allá de la utilización de una función de onda mono determinantal. Para ello se requiere expandir la función de onda de prueba como combinación lineal de determinantes (ver ecuación 1) en donde el conjunto base de orbitales atómicos delimita el tamaño y descripción del conjunto de funciones monoeléctricas (orbitales moleculares). Y, por otro lado, el conjunto de determinantes limita el tamaño de la base de los n electrones del sistema.

$$\Psi = \sum_{j=1} c_j \Phi_j \quad (1)$$

Cada uno de los determinantes de Slater (que están dados por los términos Φ_j) se construyen a partir de los n espín-orbitales del sistema. De manera que se toma al determinante Hartree Fock como referencia y los

determinantes restantes se generan al reemplazar orbitales moleculares que están ocupados por orbitales moleculares desocupados a través de excitaciones n-tuples. Cabe hacer mención, que el número de determinantes depende del tamaño del conjunto base empleado, por lo que, si se incluyera todos los posibles determinantes dentro del espacio generado por una base determinada, entonces se estaría describiendo toda la correlación electrónica, dentro del espacio de ese conjunto base. Y, por otra parte, si se utilizara una base infinita, se podría obtener la solución exacta a la ecuación de Schrödinger no relativista para el sistema, dentro de la aproximación Born Oppenheimer.^[56]

Cabe mencionar que a pesar de que existen varios métodos teóricos que hacen el tratamiento de la correlación electrónica, a continuación, se presentan las generalidades de aquellos que fueron empleados en el presente trabajo de investigación.

2.2 Método CASSCF

En el método MCSCF (método multiconfiguracional de campo autoconsistente, por sus siglas en inglés) se construye la función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater o de funciones de configuración de estado (Φ_k). Cada determinante se puede construir aplicando el operador antisimétrico que se define como $\mathcal{A} \equiv \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum (-1)^{r_p} P$ y que contiene al operador de permutación que actuará sobre el producto de orbitales moleculares ϕ_i (ver ecuación 3). Para conseguir una función de onda antisimétrica que describa a los electrones del sistema se requiere de un número r_p de permutaciones por pares.

$$\Psi_{\text{MCSCF}} = \sum_k A_k \Phi_k \quad (2)$$

$$\Phi_k = \mathcal{A} \left\{ \prod_{i \in k} \phi_i \right\} \quad (3)$$

$$\phi_i = \sum_{\mu} \chi_{\mu} C_{\mu i} \quad (4)$$

Asimismo, los orbitales moleculares se expanden en términos de un conjunto base de orbitales atómicos χ_{μ} . En el método MCSCF los coeficientes de la expansión orbital $C_{\mu i}$, así como los coeficientes de la mezcla de configuraciones A_k son optimizados variacionalmente. Se puede decir que la función de onda MCSCF constituye la aproximación multideterminantal de la función de onda Hartree Fock y además hace un tratamiento de los efectos de correlación estática dentro del espacio activo.^[51]

Para construir la expansión CI de la función de onda MCSCF en lugar de determinantes se puede utilizar funciones de configuración de estado (CSFs) que constituyen combinaciones lineales de determinantes (adaptados por espín) que corresponden con estados de espín puros, por lo tanto, no se presenta el problema de contaminación de espín. Una de las aproximaciones teóricas basadas en el método MCSCF más comúnmente utilizadas, es el método de espacio activo completo de campo autoconsistente CASSCF (por sus siglas en inglés), en donde se eligen las configuraciones subdividiendo al conjunto de orbitales moleculares en activos e inactivos. Generalmente los orbitales activos están constituidos por los orbitales

ocupados más externos o con mayor energía o bien por orbitales desocupados de más baja energía. Y, por otro lado, los orbitales inactivos están constituidos por aquellos orbitales con doble ocupación o bien por orbitales virtuales.

De este modo, la función de onda CASSCF se expande en términos de todos los posibles determinantes o CSFs que se pueden formar considerando que los orbitales inactivos están doblemente ocupados y distribuyendo los electrones activos sobre los orbitales activos respetando la simetría espacial y de espín. Por lo que la función de onda resultante puede tener ocupaciones fraccionarias en estos orbitales (por ejemplo 1.999 hasta 0.001).^[57] Ahora bien, para elegir los orbitales del espacio activo se deben considerar aquellos cuyo número de ocupación cambia sustancialmente durante un proceso químico (reacción química, ionización, excitación) o donde los números de ocupación son diferentes de 2 y 0.

El problema práctico con los cálculos CASSCF es que el número de determinantes o CSFs del espacio activo se incrementa muy rápido con el tamaño del sistema debido a que hay una dependencia factorial tanto del número de electrones activos como en el número de orbitales activos que generan las configuraciones (tipo CI dentro del espacio activo). Incluso esta dependencia es más importante que el número de funciones de base mono electrónicas que se utilicen en el cálculo.

En un sistema con el mismo número de electrones con espín alfa (N_α) que electrones con espín beta (N_β), mismos que al sumarse dan un total de N electrones en $2k$ espín-orbitales activos, el número de determinantes de Slater en la expansión multiconfiguracional está dado por la siguiente ecuación^[56,58]:

$$K = \binom{2k}{N_\alpha} \binom{2k}{N_\beta} = \binom{2k}{N/2}^2 = \left(\frac{2k!}{N/2!(2k-N/2)!} \right)^2 \quad (5)$$

Si se utilizan funciones de configuración de estado, el número de configuraciones se puede conocer utilizando la fórmula de Weyl:

$$K(n, N, S) = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{\frac{1}{2}N - S} \binom{n+1}{\frac{1}{2}N + S + 1} \quad (6)$$

donde n es el número de orbitales moleculares, $2n$ es el número de espín orbitales, N se refiere al número de electrones y S es el número cuántico de espín total.

De manera que al incrementarse el tamaño del espacio activo el número de determinantes se incrementa tanto, que hace que los cálculos sean muy costosos a nivel computacional, como se puede ver en la tabla 2-1. Se ha sugerido que el límite práctico de CASSCF es de 16 electrones en 16 orbitales activos.^[58]

Tabla 2-1. Número de determinantes de Slater que se generan en el espacio activo CASSCF al considerar N/2 electrones en 2K espín orbitales, donde N/2=k (ecuación 5).

N/2	2k	Número de determinantes de Slater
1	2	4
2	4	36
3	6	400
4	8	4,900
5	10	63,504
6	12	853,776
7	14	11,778,896
8	16	165,636,896
9	18	2,363,904,260

La función de onda MCSSCF tiene la expresión mostrada en la ecuación 2 y dicha función de onda se construye optimizando variacionalmente los coeficientes orbitales y los coeficientes de la expansión CI simultáneamente de manera que la energía del sistema se minimice.

$$E = \min_{\kappa, \mu_i} \frac{\langle \Psi_{\text{MCSCF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{MCSCF}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{MCSCF}} | \Psi_{\text{MCSCF}} \rangle} \geq E_{\text{exacta}} \quad (7)$$

$$\frac{\partial E}{\partial A_{\kappa}} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial C_{\mu_i}} = 0 \quad (8)$$

La función de onda MCSSCF se puede reescribir de la siguiente manera ^[59]:

$$|\text{MCSCF}\rangle = |\kappa, C\rangle = e^{-\mathcal{R}} \sum_i C_i |i\rangle \quad (9)$$

Para evitar términos redundantes que aparecen en la parametrización lineal y exponencial mostrada en la ecuación 9 para la función de onda MCSCF y que están relacionados con la condición de normalización, es necesario utilizar una parametrización en donde la redundancia se puede identificar y controlar. Y esto se logra expresando a la función de onda MCSCF mediante una parametrización no restringida de forma canónica mostrada en la ecuación 10, que se obtiene al aplicar el operador de proyección, de tal manera que la redundancia sea paralela al estado de referencia y que no dependa de los parámetros variacionales. ^[59]

$$|C\rangle = \exp^{-\hat{\kappa}} \frac{|0\rangle + \hat{P}|C\rangle}{\sqrt{1 + \langle C|\hat{P}|C\rangle}} \quad (10)$$

Donde el estado de referencia está dado por; $|0\rangle = \sum_i C_i^{(0)} |i\rangle$, \hat{P} es el operador que proyecta el componente del estado de referencia $|0\rangle$ a partir del estado $|C\rangle$ y $\hat{\kappa}$ representa el operador de rotación orbital.

$$\hat{\kappa} = \sum_{P>Q} \kappa_{PQ} (E_{PQ} - E_{QP}) \quad (11)$$

O bien

$$\hat{\kappa} = \sum_{P>Q} \kappa_{PQ} E_{pq}^- \quad (12)$$

E_{pq}^- es una combinación antisimétrica de operadores de excitación singulete y la sumatoria de los términos κ_{PQ} implica sólo rotaciones orbitales no redundantes. Cabe recordar que los parámetros redundantes son los términos κ_{PQ} que al aplicar el operador de excitación se satisface la siguiente condición:

$$E_{pq}^- |MCCSF\rangle = 0 \quad (13)$$

por lo que no es necesario incluirlos para una transformación general a primer orden de la función de onda. Es importante mencionar que al optimizar la función de onda se debe asegurar que el conjunto de parámetros variacionales no contenga redundancias excepto aquella que es paralela al vector de referencia. ^[59]

Los términos no redundantes deben evitarse ya que interfieren con la optimización al introducir singularidades en el hessiano o generan rotaciones muy grandes que dificultan alcanzar la convergencia. En MCSCF los términos redundantes corresponden con rotaciones de orbitales inactivos - orbitales inactivos, rotaciones de orbitales virtuales - orbitales virtuales. De hecho, en CAS todas las rotaciones intra-espaciales son redundantes y las inter espaciales (rotaciones orbitales inactivos- orbitales activos, orbitales inactivos-orbitales virtuales, orbitales activos-virtuales) son no redundantes. En cambio, las rotaciones orbitales activos- orbitales activos pueden o no ser redundantes dependiendo del estado electrónico que se estudie. Por ejemplo, para el estado singulete las rotaciones orbitales activos- orbitales activos son no redundantes, sin embargo, para el estado triplete representan términos redundantes. ^[59]

Por lo tanto, considerando las expresiones 7 y 10, la energía MCSCF se puede escribir como:

$$E(c, \kappa) = \frac{(\langle C|\hat{P}+\langle 0|\exp^{(\hat{\kappa})}\hat{H}\exp^{(-\hat{\kappa})}(|0\rangle+\hat{P}|C\rangle)}{(\langle C|\hat{P}+\langle 0|\exp^{(\hat{\kappa})}\exp^{(-\hat{\kappa})}(|0\rangle+\hat{P}|C\rangle)} \quad (14)$$

Si se expande la energía a segundo orden con respecto a los parámetros variacionales λ (que están representados por un vector $\lambda = \begin{pmatrix} c \\ \kappa \end{pmatrix}$ donde c y κ son los parámetros de configuración y orbitales respectivamente) se tiene que:

$$E(\lambda) = E^{(0)} + E^{(1)t} + \frac{1}{2}\lambda^2 E^{(2)t} \quad (15)$$

Así también, $E^{(1)t}$ representa el gradiente y $E^{(2)t}$ se refiere al hessiano evaluados en un punto, donde cada término que aparece en el vector gradiente (18) y la matriz hessiana (19) se evalúa en el punto de expansión donde $\lambda=0$.

$$E^{(1)} = \begin{pmatrix} c_{E^{(1)}} \\ o_{E^{(1)}} \end{pmatrix} \quad (16)$$

$$E^{(2)} = \begin{pmatrix} cc_{E^{(2)}} & co_{E^{(2)}} \\ oc_{E^{(2)}} & oo_{E^{(2)}} \end{pmatrix} \quad (17)$$

Los superíndices c y o simbolizan diferenciación con respecto a los parámetros de las configuraciones y orbitales, respectivamente. Por ejemplo, los elementos para evaluar el gradiente:

$$c_{E^{(1)}}_i = \left. \frac{\partial E}{\partial c_i} \right|_{\lambda=0} \quad (18)$$

$$o_{E^{(1)}}_i = \left. \frac{\partial E}{\partial k_{pq}} \right|_{\lambda=0} \quad (19)$$

Ahora bien, en el límite de la solución exacta, la función de onda que representa el k -ésimo estado electrónico debe ser estacionaria con respecto a los parámetros variacionales y el hessiano electrónico deberá tener $k-1$ valores propios negativos, correspondientes con $k-1$ energías de excitación negativas asociadas con cada estado. ^[59]

La condición para que la función de onda MCSCF sea estacionaria y que se conoce como teorema de Brillouin generalizado (GBT) es:

$$C_{E^{(1)}}_i = 2\langle i|\widehat{P}\widehat{H}|0\rangle = 2\langle i|\widehat{H}|0\rangle - 2C_i^{(0)}E^{(0)} = 0 \quad (20)$$

$$O_{E^{(1)}}_{pq} = \langle 0|[E_{pq}^-, \widehat{H}]|0\rangle = 0 \quad (21)$$

donde las condiciones variacionales MCSCF se satisfacen para todas las rotaciones que se incluyeron en la optimización de la función de onda MCSCF. ^[59]

2.3 Método RASSCF

Se han propuesto algunos métodos alternativos a CASSCF debido al gran número de determinantes que se genera al incrementar el espacio activo del sistema. Uno de ellos es el método de campo autoconsistente con espacio activo restringido conocido como RASSCF por sus siglas en inglés.

En el método RASSCF el espacio inactivo contiene orbitales doblemente ocupados y el espacio activo se divide en 3 diferentes subespacios; RAS1, RAS2 y RAS3. El subespacio RAS2 es idéntico al espacio activo utilizado en un cálculo CASSCF en el cual se construyen determinantes de la función de onda multiconfiguracional a partir de todos los orbitales en RAS2. En RAS1 y RAS3 se permiten generar determinantes adicionales que cumplen con la restricción de un número máximo de excitaciones desde RAS1. En cuanto a RAS1, este contiene generalmente orbitales doblemente ocupados en el determinante de referencia HF (excepto por el máximo número de huecos definidos en este subespacio).

Así, un número máximo de excitaciones puede ocurrir en RAS3 (desde RAS1 y RAS2) que generalmente contiene solo orbitales vacíos (excepto por el máximo número de electrones permitidos para este subespacio).^[54] Cuando no se declara RAS2 se estaría construyendo una función tipo CI con excitaciones n-tuples, dependiendo del tipo de excitaciones que se incluyan, con un solo estado como referencia.^[55]

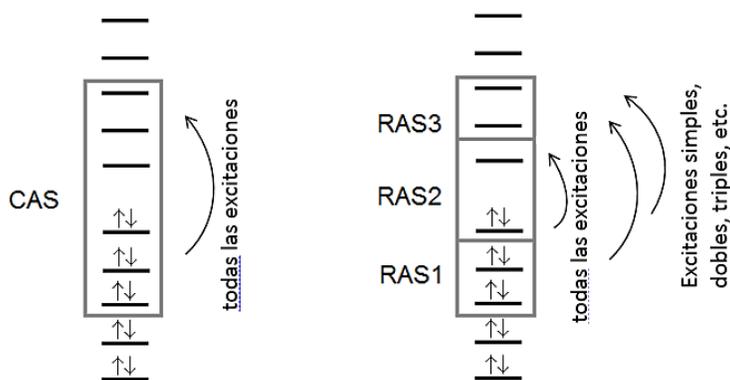


Figura 2-1. Espacios activos CASSCF y RASSCF

El método RASSCF representa una aproximación teórica que combina las mejores características de la función de onda CASSCF, así como las funciones tipo CI que permiten la consideración de efectos de correlación dinámica. Por lo tanto, se puede obtener un mejor tratamiento de la correlación electrónica en las moléculas mediante su utilización. No obstante, la optimización de los coeficientes orbitales dentro del espacio activo se dificulta por la partición del mismo. Y por el hecho de que la función dentro del espacio activo no es completa, se deben considerar rotaciones entre los diferentes subespacios RAS que pueden conducir a problemas de convergencia.^[60,61]

2.4 Método de cúmulos acoplados y aproximación CC2

En un contexto de orbitales, el movimiento correlacionado de los electrones interactuantes se manifiesta como excitaciones de electrones en espín orbitales ocupados a desocupados. Con cada excitación hay una amplitud asociada, que representa la probabilidad de que esta excitación ocurra como resultado de las interacciones entre los electrones. En el método de cúmulos acoplados, conocido como CC por sus siglas en inglés “Coupled Cluster”, la función de onda CC se construye aplicando operadores de excitación T (simples, dobles, triples, n-tuples) sobre un solo determinante (el estado Hartree-Fock) como referencia^[54]:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_{N_{elec}} \quad (22)$$

De manera que cuando el operador \hat{T}_i actúa sobre la función de onda de referencia Hartree Fock (Φ_0) genera i determinantes de Slater excitados, por ejemplo, para las excitaciones simples y dobles.

$$T_1 \Phi_0 = \sum_i^{occ} \sum_a^{vir} t_i^a \Phi_i^a \quad y \quad T_2 \Phi_0 = \sum_{i<j}^{occ} \sum_{a<b}^{vir} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (23)$$

donde los coeficientes de los determinantes t representan las amplitudes. Asimismo, el operador de excitación \hat{T} se puede escribir como una combinación lineal de operadores de excitación multiplicados por su amplitud correspondiente.

$$\hat{T} = \sum_{\mu} t_{\mu} \hat{t}_{\mu} \quad (24)$$

En CC los coeficientes de expansión t se denominan amplitudes y se asemejan a los coeficientes variacionales (a_i) de una expansión CI (Interacción de configuraciones).

$$\Psi_{CI} = a_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} a_i \Phi_i = (1 + T) \Phi_0 \quad (25)$$

En efecto, la función de onda CI se puede expresar en términos de los operadores de excitación de la siguiente manera:

$$|CI\rangle = 1 + \sum_{\mu} C_{\mu} \hat{t}_{\mu} |HF\rangle = (1 + \hat{T}) |HF\rangle \quad (26)$$

En cambio, la función CC tiene una expresión que implica un producto:

$$|CC\rangle = 1 + \prod_{\mu} t_{\mu} \hat{t}_{\mu} |HF\rangle \quad (27)$$

Cabe señalar que debido a la parametrización no lineal de la función CC, las ecuaciones de valores propios que se deben resolver no son lineales, de manera que la minimización variacional de la energía CC sólo se puede realizar para algunos sistemas pequeños. Por ello, en lugar de llevar a cabo la optimización de la función de onda CC, se utiliza de manera práctica la ecuación de Schroedinger proyectada. Obteniendo así

las ecuaciones CC proyectadas, donde la energía se obtiene al proyectar la función CC sobre el estado HF.^[59]

$$\langle \text{HF} | \hat{H} | \text{CC} \rangle = E \quad ; \text{ ya que } \langle \text{HF} | \text{CC} \rangle = 1 \text{ y considerando que } \langle \mu | = \langle \text{HF} | \hat{\tau}_\mu^\dagger \quad (28)$$

$$\langle \mu | \hat{H} | \text{CC} \rangle = E \langle \mu | \text{CC} \rangle \quad (29)$$

La ventaja que tiene este tratamiento es que la expansión de la función de onda de las ecuaciones anteriores solo considera algunos términos debido a que el operador Hamiltoniano sólo acopla determinantes que no difieren en más de dos electrones (excitaciones dobles), de modo que es viable calcular las soluciones a las ecuaciones CC así como la energía. La desventaja de esta aproximación es que la energía calculada CC ya no representa un límite superior a la energía Full CI. Así las ecuaciones no lineales (29) se resuelven de manera iterativa sustituyendo en cada ciclo la energía obtenida a partir de la ecuación 28.^[59]

La función de onda CC se puede expresar de forma exponencial como:

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0 \quad \text{o bien} \quad |CC\rangle = \exp(\hat{T}) |HF\rangle \quad (30)$$

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \quad (31)$$

Al sustituir la ecuación 22 en la ecuación 31 la expansión exponencial CC se puede reescribir como:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \left(\hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \quad (32)$$

En la ecuación anterior se pueden agrupar los términos de acuerdo al orden de excitación. Cabe señalar que las excitaciones de orden n se pueden generar por distintos procesos y aparecen en la expresión desarrollada de la exponencial en términos de operadores de excitación desconectados que implican interacciones independientes entre distintos cúmulos de electrones con menor orden de excitación. Y, por otro lado, se tienen términos conectados que describen la interacción simultánea de los n electrones del cúmulo correspondiente.

Por ejemplo; para el caso de las configuraciones triplemente excitadas, representadas en el cuarto término de la ecuación 32; $\left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right)$, estas se pueden generar por la interacción simultánea de 3 electrones dados por el término conectado \hat{T}_3 o por la interacción independiente de cúmulos de pares de electrones con cúmulos de un solo electrón, expresado en otras palabras como el producto de operadores de bi-excitaciones \hat{T}_2 y operadores de mono-excitaciones \hat{T}_1 e incluso por el producto de tres operadores de mono-excitaciones \hat{T}_1^3 .^[59]

Si se multiplica la ecuación de Schrödinger dentro del esquema CC en su forma exponencial por el término $\exp(-\hat{T})$ se tiene lo siguiente:

$$\exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) |HF\rangle = E |HF\rangle \quad (33)$$

Que corresponde con la ecuación de Schrödinger para un hamiltoniano no hermítico, obtenido por transformación de similitud.

$$\tilde{\hat{H}} = \exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T}) \quad (34)$$

Por lo tanto, re expresando la energía CC (33) en términos de $\tilde{\hat{H}}$:

$$E = \langle HF | \exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T}) | HF \rangle \quad (35)$$

Al expandir los operadores de excitación considerando que las excitaciones más allá de dobles no contribuyen a la energía y debido al teorema de Brillouin (que como consecuencia hace que los operadores de una partícula contribuyan únicamente a segundo orden; ($\langle HF | \hat{H}\hat{T}_1 | HF \rangle = 0$)) se puede representar la energía como:

$$E = \langle HF | \hat{H}(1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \dots) | HF \rangle = \langle HF | \hat{H}(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) | HF \rangle \quad (36)$$

De manera que las amplitudes simples y dobles son las que contribuyen directamente a la energía CC sin importar el nivel al que se trunque el operador de excitación. Cabe mencionar que las excitaciones de mayor orden contribuyen indirectamente dado que todas las amplitudes están acopladas por las ecuaciones de proyección (ecuación 34).^[59]

De forma similar, en cuanto al otro conjunto de ecuaciones proyectadas CC (ecuación 29), aplicando \hat{H}^T se tiene:

$$\langle \mu | \exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T}) | HF \rangle = 0 \quad (37)$$

Que por su estructura se puede representar mediante una expansión BCH (de Campbell-Baker-Hausdorff) que da como resultado una secuencia de conmutadores anidados, pero dado que el operador Hamiltoniano es un operador de dos partículas, la serie se trunca hasta cuarto orden.^[59]

$$\hat{H}^T = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{4!} [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] \quad (38)$$

que al sustituirse en la ecuación 37 dan como resultado las ecuaciones de amplitudes proyectadas.

Uno de las aproximaciones a CC comúnmente utilizadas, es el método CCSD (Método de Cúmulos acoplados con excitaciones simples y dobles, por sus siglas en inglés) en el que solamente se incluyen operadores de excitación simples y dobles. La importancia de incluir este tipo de excitaciones se deriva del hecho de que para cualquier función de onda CC las amplitudes simples y dobles son las que contribuyen directamente a la energía CC, no obstante, las excitaciones dobles participan en mayor medida debido al teorema de Brillouin. Por otro lado, las excitaciones simples a pesar de que no repercuten de manera

significativa en la energía, son importantes para la descripción de propiedades moleculares como energías de excitación o describir procesos como la relajación de orbitales.^[62,63]

Por lo tanto, en CCSD se plantea el operador de excitación como:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (39)$$

De tal forma que la energía CCSD es:

$$E = \langle \text{HF} | \exp(-\hat{T}_2) \exp(-\hat{T}_1) \hat{H} \exp(\hat{T}_1) \exp(\hat{T}_2) | \text{HF} \rangle \quad (40)$$

en términos de \tilde{H} (ecuación 34) se tiene:

$$E = \langle \text{HF} | \exp(-\hat{T}_2) \tilde{H} \exp(\hat{T}_2) | \text{HF} \rangle$$

Retomando la expresión 37, las amplitudes se obtienen de:

$$\langle \mu_i | \exp(-\hat{T}_2) \exp(-\hat{T}_1) \hat{H} \exp(\hat{T}_1) \exp(\hat{T}_2) | \text{HF} \rangle = 0 \quad i=1, 2 \quad (41)$$

Y en términos de \tilde{H} las amplitudes se obtienen de la siguiente forma:

$$\langle \mu_1 | \tilde{H} + [\tilde{H}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle = 0 \quad (42)$$

$$\langle \mu_2 | \tilde{H} + [\tilde{H}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[\tilde{H}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle = 0 \quad (43)$$

Ahora bien, con la iniciativa de plantear un método computacionalmente más accesible que se encaminara más al cálculo de propiedades moleculares que al cálculo de la energía del sistema, surgieron aproximaciones a CCSD como el método CC2.

En la aproximación CC2 se introduce la partición del Hamiltoniano H , en un operador de Fock y un operador de fluctuación Φ que describe la diferencia entre la repulsión electrónica y el potencial de Fock ($H=F+U$). Dado que la energía CCSD es correcta a tercer orden, para obtener una energía correcta a segundo orden es suficiente con incluir amplitudes de dobles excitaciones a primer orden. Lo que se hace en CC2 es lo siguiente; tomando como referencia el método CCSD se consideran las ecuaciones de excitaciones simples (ecuación 42) en su forma original, mientras que las dobles se aproximan a primer orden como $\langle \mu_2 | \tilde{H} | \text{HF} \rangle = 0$.^[62] Las amplitudes aproximadas de excitaciones dobles se evalúan directamente de la expresión anterior y los únicos parámetros que se resuelven de manera iterativa utilizando la ecuación 42 son las amplitudes de excitaciones simples.

2.5 Método MP2

El planteamiento básico de la teoría de perturbaciones es mediante la partición del Hamiltoniano en un Hamiltoniano modelo sin perturbar \hat{H}_0 cuyas funciones propias son conocidas (forman un conjunto completo que puede ser ortonormal) y una perturbación independiente del tiempo \hat{H}' ; por lo que se considera como sistema perturbado al Hamiltoniano \hat{H} .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (44)$$

Así el objetivo es relacionar las funciones y valores propios del sistema no perturbado con aquellas del sistema perturbado a través del parámetro λ que determina la contribución de la perturbación.^[57]

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (45)$$

Para una perturbación independiente del tiempo y una función de onda no degenerada la ecuación de Schrödinger bajo una perturbación se escribe como:

$$\hat{H}\Psi = W\Psi \quad (46)$$

de manera que si $\lambda=0$ no hay perturbación y por lo tanto $\hat{H} = \hat{H}_0$, $\Psi = \Psi_0$ y $W=E_0$. De tal forma que conforme la perturbación aumenta desde cero hasta un valor finito, la energía y la función de onda cambian continuamente y se pueden escribir como una expansión en series de Taylor en términos de potencias del parámetro λ como se muestra a continuación.^[64]

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\lambda + E_n^{(2)}\lambda^2 + \dots \quad (47)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)}\lambda + \Psi_n^{(2)}\lambda^2 + \dots \quad (48)$$

donde $E_n^{(m)}$ y $\Psi_n^{(m)}$ representan las correcciones a la energía y a la función de onda del estado n a orden m .

En la práctica los términos de las ecuaciones anteriores se truncan a segundo orden siempre y cuando representen una aproximación razonable a la energía y las funciones propias del sistema investigado.

Al sustituir las ecuaciones 47 y 48 en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ecuación 46) y agrupando los términos con potencias iguales de λ se obtiene:

$$\hat{H}_0\Psi_n^{(0)} + \lambda(\hat{H}'\Psi_n^{(0)} + \hat{H}_0\Psi_n^{(1)}) + \lambda^2(\hat{H}_0\Psi_n^{(2)} + \hat{H}'\Psi_n^{(1)}) + \dots = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} + \lambda(E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)}) + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} + \lambda^2(E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)}) + \dots \quad (49)$$

Si los coeficientes de potencias similares de λ en las series que están a ambos lados de la ecuación anterior 49 son iguales, entonces es posible igualar cada uno de los términos a ambos lados de la ecuación para cada valor de λ^n correspondiente.

$$\lambda_0: \hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (50)$$

$$\lambda_1: \hat{H}^0 \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} - \hat{H}' \Psi_n^{(0)} \quad (51)$$

$$\lambda_2: \hat{H}^0 \Psi_n^{(2)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} - \hat{H}' \Psi_n^{(1)} \quad (52)$$

Las expresiones anteriores representan las ecuaciones de perturbación de orden cero, primer y segundo orden. Multiplicando las ecuaciones 50-52 por el estado de referencia $\Psi_n^{(0)}$ y considerando la ortogonalidad de los espín-orbitales se obtienen las expresiones para las correcciones de orden n a la energía.

$$E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (53)$$

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (54)$$

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (55)$$

De las expresiones anteriores se puede observar que para calcular la corrección a la energía de orden n se requiere conocer la corrección a la función de onda de orden n-1. La ecuación de perturbación de orden cero (50) es la ecuación de Schroedinger del sistema no perturbado para la cual se conocen sus soluciones. Para la ecuación de perturbación de primer orden (51) la corrección a la función de onda de primer orden se obtiene al expandir dicha corrección en términos de las funciones propias del Hamiltoniano \hat{H}^0 que forman un conjunto completo.

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_j a_j^{(1)} \Psi_j^{(0)} \quad (56)$$

La ecuación 51 se puede reexpresar como:

$$\hat{H}^0 \Psi_j^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_j^{(0)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} - \hat{H}' \Psi_n^{(0)} \quad (57)$$

$$\sum_j a_j^{(1)} \left(\hat{H}^0 \Psi_j^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_j^{(0)} \right) = \left(E_n^{(1)} - \hat{H}' \right) \Psi_n^{(0)} \quad (58)$$

Al multiplicar la expresión anterior por $\Psi_m^{(0)*}$ e integrando sobre todo el espacio y además considerando la ortonormalidad de las funciones no perturbadas ($\delta_{mj} = 1$) y el caso en el que $m \neq n$ ($\delta_{mn} = 0$) se obtiene:

$$\sum_j a_j^{(1)} \left(E_j^{(0)} - E_n^{(0)} \right) = - \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} d\tau \quad (59)$$

Realizando la suma donde sólo se conserva el término con $j=m$ se tiene la ecuación que define a las amplitudes a_m para la corrección de la función de onda a primer orden.

$$a_m^{(1)} = \frac{- \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} d\tau}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (60)$$

Quedando la corrección a primer orden de la función de onda como:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_m a_m^{(1)} \Psi_m^{(0)} \quad (61)$$

$$a_m^{(1)} = \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (62)$$

Los coeficientes $a_m^{(1)}$ de la expansión lineal son elementos de matriz que corresponden con amplitudes, como se mencionó anteriormente, en la teoría de perturbaciones. ^[64]

La corrección de la función de onda a segundo orden se obtiene de manera análoga a la corrección a primer orden, pero se proyecta la ecuación de perturbaciones a segundo orden (52) en $\Psi_m^{(0)}$ con $m \neq n$.

$$\Psi_n^{(2)} = \sum_m \left[\sum_k a_{m,k}^{(2)} \right] \Psi_m^{(0)} \quad (63)$$

$$a_{m,k}^{(2)} = \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(2)} \rangle$$

La expresión para las amplitudes asociadas con la corrección de la función de onda a segundo orden es:

$$a_{m,k}^{(2)} = \frac{1}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \left[\sum_{k \neq n} \frac{H'_{mk} H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - \frac{H'_{mn} H'_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \right] \quad (64)$$

De acuerdo con la teoría de Møller Plesset, se considera como una primera aproximación que el operador Hamiltoniano sin perturbar está representado por la suma de los operadores de Fock monoeléctricos (ecuación 65) y la perturbación está dada por un potencial de fluctuación (ecuación 66).

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i) \quad (65)$$

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_h \sum_{i>h} \frac{1}{r_{hi}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{j}(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (66)$$

La suma de los operadores de Fock cuentan la repulsión electrónica por duplicado, por lo tanto, se considera a la perturbación \hat{H}' como la diferencia entre el Hamiltoniano molecular real del sistema que incluye de manera explícita la energía potencial interelectrónica (\hat{H}) y el Hamiltoniano sin perturbar (\hat{H}^0).

La corrección de primer orden a la energía se obtiene obteniendo el valor promedio de la perturbación sobre la función de onda sin perturbar.

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \quad (67)$$

La energía molecular incluyendo la corrección de primer orden se expresa como la energía de Hartree Fock.

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{\text{HF}} \quad (68)$$

Y la corrección de primer orden para la función de onda se expresa de acuerdo a la ecuación 61 como:

$$\Phi_0^{(1)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\langle \Psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \Psi_s^{(0)} \quad (69)$$

Donde Φ_0 denota al determinante de Slater formado por n espín-orbitales ocupados en la función Hartree-Fock del estado fundamental y la función de onda sin perturbar $\Psi_s^{(0)}$ corresponde con el determinante de Slater que incluye m espín-orbitales virtuales. Cada función de onda sin perturbar se puede clasificar por el número de espín-orbitales virtuales que contiene, el cual se denomina nivel de excitación. Considerando los elementos de la matriz $\langle \Psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ se obtiene que esta integral se anula para todas las monoexcitaciones y para todos los determinantes con un nivel de excitación mayor a dos tomando en cuenta las reglas de Condon Slater y el teorema de Brillouin. Por lo tanto, solamente se consideran excitaciones dobles para obtener $\Phi_0^{(1)}$.^[64]

Para mejorar el valor de la energía Hartree-Fock se incluye la corrección de segundo orden en la energía

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \Psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (70)$$

Por lo que la energía molecular que incluye la corrección de energía hasta segundo orden es:

$$E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{\text{HF}} + E^{(2)} \quad (71)$$

La corrección a la energía a nivel MP2 recupera del 80-90% de la energía de correlación dinámica y representa uno de los métodos computacionalmente menos costosos para dicho fin.^[57]

2.6 Análisis de diagnóstico D1 CC2 y MP2

CC y MP2 son métodos basados en una función de onda mono referencial de Hartree Fock y tienen un mejor desempeño en sistemas que pueden ser descritos adecuadamente con una referencia HF. De este modo, para evaluar la calidad de las propiedades calculadas al utilizar métodos mono referenciales el

análisis de diagnóstico permite examinar la calidad de la referencia utilizada. Es muy conveniente para sistemas grandes donde el estudio de convergencia de propiedades al incrementar el nivel de teoría puede ser computacionalmente muy costoso.

Dicho diagnóstico debe ser invariante ante las rotaciones orbitales e independiente del tamaño del sistema. Por otro lado, la relajación orbital está determinada por las excitaciones simples por lo que si se tiene una contribución grande de las excitaciones simples a través de sus amplitudes se puede inferir que los orbitales HF no son adecuados para describir la correlación del sistema y que posiblemente la correlación estática sea importante.^[26]

Por lo tanto, como un indicador de la calidad de los procedimientos mono referenciales se ha propuesto el diagnóstico D1 que se define como la norma espectral ($\|T\|_2$) de la matriz T que contiene como elementos las amplitudes de las excitaciones simples de la función de onda CC2.

$$D1 = \|T\|_2 = \sqrt{\lambda_{\max}(TT^T)} \quad (74)$$

Donde las dimensiones de la matriz t dependen del número de orbitales ocupados y virtuales ($T \in \mathcal{R}^{o \times v}$) y λ_{\max} es el valor propio más grande de la matriz TT^T .

En el caso de MP2 para realizar el diagnóstico D1 se requieren las amplitudes de las excitaciones simples a partir de la corrección a segundo orden de la función de onda MP2. Por lo que estas se pueden obtener tomando en cuenta las expresiones de las amplitudes (ecuación 64). Se evalúan los elementos de matriz considerando a la función Hartree-Fock del estado fundamental como referencia y la función de onda sin perturbar $\psi_s^{(0)}$ que corresponde con el determinante de Slater que considera excitaciones simples. Las excitaciones simples no son importantes en el cálculo de la corrección de la energía a segundo orden por el teorema de Brillouin. Sin embargo, en el caso de las correcciones a la función de onda por el término $\frac{1}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}$ presente en las ecuaciones de las amplitudes si sería relevante considerarlas.

Ya que conforme la diferencia en el denominador sea menor, este término contribuirá en mayor medida a la corrección de la función de onda de orden n y esto ocurrirá para los estados más cercanos en energía al estado de referencia, que usualmente son los estados mono excitados.

Empíricamente un valor de D_1 (CC2) ≥ 0.050 o bien D_1 (MP2) ≥ 0.040 es indicativo de que el método CC2 o en su caso MP2, no es adecuado para tratar al sistema y puede representar un posible carácter multiconfiguracional. Cabe señalar que el método D1 tiene la cualidad, a diferencia de aproximaciones semejantes como T_1 y T_2 , de ser independiente del tamaño del sistema.^[26,61] Lo cual resulta de gran utilidad cuando se desea realizar un estudio comparativo de este parámetro para sistemas con distinto número de átomos.

Cabe señalar que a diferencia de MP2, las ecuaciones CC2 tienen que resolverse de manera iterativa, por lo que esto podría dificultar el cálculo de las amplitudes.

2.7 Métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad

Los métodos convencionales a nivel teórico utilizan aproximaciones basadas en la función de onda Ψ , ya que si esta se conoce de ella se puede extraer toda la información que es posible conocer a nivel teórico del sistema mecano-cuántico de interés. No obstante, ya que se requiere de $4N$ variables para determinar a Ψ , que corresponden con las 3 coordenadas espaciales y de espín para cada uno de los N electrones que forman parte del sistema, este número es operacionalmente prohibitivo para sistemas de grandes dimensiones.

Es relevante mencionar que existen métodos alternativos que utilizan la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ para determinar la energía y propiedades de una molécula. Las ventajas que ofrece la teoría basada en funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) radican en que la densidad es una propiedad que depende únicamente de 3 variables (3 coordenadas espaciales), lo cual hace este tipo de cálculos computacionalmente viables para moléculas con un gran número de electrones. En la aproximación DFT, la energía de una molécula es un funcional de la densidad electrónica, donde un funcional es una regla que a una función le asigna un número.^[66]

La densidad electrónica está definida a través de la integral múltiple sobre las coordenadas de espín de todos los electrones y sobre todos menos una de las variables espaciales.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \quad (75)$$

$\rho(\vec{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen $d\vec{r}_1$ con un espín arbitrario, mientras que los otros $N-1$ electrones tienen posiciones arbitrarias, así como espín, y se encuentran en el estado representado por Ψ . $\rho(\vec{r})$ es una densidad de probabilidad, pero comúnmente se le llama densidad electrónica. La integral múltiple representa la probabilidad de que un electrón en particular se encuentra dentro del elemento de volumen \vec{r}_1 . Sin embargo, dado que los electrones son indistinguibles, la probabilidad de encontrar cualquier electrón en esta posición es N veces la probabilidad determinada para un electrón en particular. $\rho(\vec{r})$ es una función positiva definida de 3 variables espaciales que se hace cero al infinito e integra para el número de electrones totales.^[66]

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (76)$$

A diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es un observable, además es posible obtener una interpretación de las propiedades moleculares en términos de la densidad sin hacer referencia a la función de onda polielectrónica. Es importante señalar que dentro de la teoría DFT se considera que la energía del estado basal es un funcional de la densidad electrónica de dicho estado.^[67]

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (77)$$

La función de onda electrónica del estado fundamental de una molécula de N electrones es función propia del Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 + \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) + \sum_j \sum_{>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (78)$$

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (79)$$

Y el operador $v(\vec{r}_i)$ representa la energía potencial de interacción entre el electrón i y los núcleos que depende de las coordenadas x, y, z del electrón i y de las coordenadas nucleares. Ya que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve paramétricamente fijando las coordenadas nucleares, estas no representan variables de dicha ecuación. En el contexto de DFT, $v(\vec{r}_i)$ se conoce como potencial externo producido por las cargas externas del sistema electrónico y que actúa sobre el electrón i .¹⁶⁷¹

Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad electrónica del estado fundamental determina el potencial externo (excepto en una constante aditiva arbitraria), y todas las propiedades del estado basal como la energía. La ecuación 77 se puede reescribir como:

$$E_0[\rho_0] = E_{ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (80)$$

Si se agrupan los operadores en una nueva cantidad conocida como el funcional de Hohenberg y Kohn se tienen las siguientes expresiones:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho(\vec{r}) V_{NE} d\vec{r} + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (81)$$

$$E_0[\rho_0] = \int \rho(\vec{r}) V_{NE} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (82)$$

donde; $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$ es un funcional universal independiente del sistema del que se trate. Así la expresión explícita tanto del funcional de energía cinética como el del potencial repulsivo electrón-electrón son desconocidos. No obstante, para este último se puede separar en su parte coulombica clásica $J[\rho]$, ya que es posible conocerla y en una contribución no clásica de la interacción electrón-electrón $E_{ncl}[\rho]$, que contiene los efectos de corrección de auto-interacción, intercambio y correlación coulombica.¹⁶⁷¹

$$E_{ee}[\rho_0] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (83)$$

Una vez que se conoce el funcional E_0 a partir de la densidad, se puede conocer la energía del estado fundamental, misma que corresponde con el valor más bajo obtenido para la energía, sí y solo sí la densidad de partida corresponde con la densidad verdadera del estado basal. Por lo que para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y que integre para el número de electrones del sistema se cumple el segundo teorema de Hohenberg-Kohn, que es el teorema variacional:

$$E_v[\tilde{\rho}] \geq E_0 \quad (84)$$

Si se conoce la densidad electrónica del estado fundamental, el teorema de H-K establece que es posible conocer todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 , sin embargo dicho teorema no propone como calcular E_0 a partir de la densidad, por ello surgió el modelo de Kohn Sham que resuelve este problema y que a pesar de ser exacto en su formulación sus ecuaciones contienen un funcional desconocido que debe aproximarse. ^[67]

De acuerdo con el teorema variacional, dado por el segundo teorema H-K, la energía del estado basal de un sistema polieletrónico se obtiene como un mínimo del funcional de la energía, representado en la ecuación 81. La densidad electrónica del estado basal ρ_0 es aquella que minimiza $E[\rho]$ y que satisface las condiciones necesarias: $\rho(r) \geq 0$, $\int \rho(r)dr = N$, además de estar asociada con algún potencial externo.

Kohn y Sham utilizaron una aproximación para obtener expresiones simples a la energía cinética considerando un sistema de electrones no interactuante donde la expresión para el término de energía cinética es:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle, \quad (85)$$

la cuál es válida para una función de onda representada por un determinante de Slater (formado a partir de espín orbitales de Kohn Sham ortonormales). Además, se considera una densidad no negativa, continua y normalizada que sea N representable y que se pueda descomponer en términos de orbitales. ^[67]

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (86)$$

Por lo que el Hamiltoniano para el sistema no interactuante se define como:

$$\hat{H}_{s=} = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) + \sum_i^N v_s(\vec{r}) \quad (87)$$

donde no hay términos de repulsión electrón-electrón. Para dicho sistema hay una función de onda exacta expresada como un determinante donde las Ψ_i corresponden con las funciones propias del hamiltoniano monoeléctrico \hat{h}_s .

$$\hat{h}_s \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (88)$$

La energía cinética del sistema no interactuante (T_s) no es igual a la del sistema real, aun cuando se halla impuesto la condición de que sus densidades correspondientes si lo sean. Por lo que esta diferencia entre las energías cinéticas se puede considerar en el funcional $F[\rho]$. El funcional universal (82) se puede reescribir en términos del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$. ^[67]

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (89)$$

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \text{Exc}[\rho]; \text{ donde } \text{Exc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (90)$$

La energía del estado fundamental retomando la ecuación 82 se expresa como:

$$E[\rho] = E_{NE} + T_s[\rho] + J[\rho] + \text{Exc}[\rho] \quad (91)$$

De forma similar a como se procede en Hartree-Fock se buscan los orbitales que minimizan la energía del estado basal

$$E[\rho] = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\vec{r}_i)}{r_{i\alpha}} d\vec{r}_i - \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (92)$$

conocidos como orbitales Kohn Sham, los cuales satisfacen las siguientes ecuaciones monoeléctricas:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}_1) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (93)$$

que en términos del potencia efectivo son

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}_1) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (94)$$

donde el potencial efectivo se define en términos del funcional de intercambio y correlación $v_{xc}(\vec{r}_1)$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta \text{Exc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (95)$$

Para el sistema interactuante se cumple que $v_s(\vec{r}) = v_{eff}(\vec{r})$. Por lo que para un potencial efectivo dado se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham de forma iterativa para obtener los orbitales y a partir de ellos la densidad del estado fundamental, así como la energía del estado fundamental (ecuación 92). Y considerando que:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\Psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (96)$$

Donde v_{eff} depende de $\rho(\vec{r})$ a través del término de $v_{xc}(\vec{r})$. Así el procedimiento para resolver un sistema utilizando el método Kohn-Sham consiste en proponer una densidad de prueba con la cual se construye el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$, luego se encuentra una densidad al resolver las ecuaciones monoeléctricas de KS (94 y 96) y la energía se calcula conforme a la siguiente ecuación:

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (97)$$

El problema radica en el desconocimiento del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ que incluye también la energía cinética de correlación. También, es necesario tomar en cuenta que el conjunto de orbitales KS son únicamente entidades matemáticas que se utilizan para el cálculo del funcional de energía cinética del sistema no interactuante, por lo que carecen de significado físico.^[67]

2.7.1 Funcional de intercambio y correlación B3LYP

Una de las ventajas de utilizar la teoría DFT es que su aplicación conlleva un moderado costo computacional con respecto a las teorías anteriormente expuestas por lo que puede ser utilizada para estudiar sistemas que consideren un gran número de electrones. Sin embargo, a pesar de que la formulación de la teoría es exacta, se desconoce el funcional de correlación e intercambio exacto (universal). No obstante, para un gas de electrones uniforme es posible derivar la forma exacta de este funcional. Para este sistema la densidad electrónica es constante en todos los puntos en el espacio y sirve como punto de partida para generar funcionales de intercambio y correlación aproximados.

Una de las aproximaciones utilizadas para representar el funcional de intercambio y correlación consistió en separar este término en el funcional de intercambio y otro de correlación utilizando la aproximación del funcional de densidad local LDA. Donde la energía de intercambio y correlación se construye suponiendo que la energía de intercambio y correlación por electrón en un punto \vec{r} de un gas de electrones es igual a la energía de intercambio y correlación del gas de electrones homogéneo que posee la misma densidad electrónica que la observada en el punto \vec{r} . Dicha aproximación funcionaba bien para sistemas donde la densidad electrónica variaba lentamente (como átomos metálicos), en cambio en sistemas moleculares donde hay ruptura de enlace o para el cálculo de las energías de atomización que son procesos donde hay una variación rápida en la densidad, este tipo de aproximaciones es poco adecuada.

Existe otra serie de funcionales donde se incluye la densidad, así como su gradiente. Estos se conocen como funcionales de gradiente generalizado GGA que mejoran los resultados para moléculas, pero en cuanto a las energías de atomización tienden a sobre estimar las energías de disociación de enlace. Esta característica se atribuye a una descripción incorrecta del intercambio (en el límite cuando el parámetro λ definido a continuación, es igual a cero) mediante el modelo de gas de electores.^[68]

Dentro de la teoría Kohn Sham DFT la energía de correlación e intercambio está dada por la siguiente fórmula conocida como conexión adiabática.

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda \quad (98)$$

donde λ es un parámetro de fuerza de acoplamiento electrón-electrón que activa la repulsión Coulómbica electrónica dada por el término $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$. Y U_{xc}^λ es la energía potencial de intercambio y correlación cuando hay fuerzas de acoplamiento intermedias. Esta expresión conecta el sistema de electrones no interactuante ($\lambda=0$) con un sistema real interactuante ($\lambda=1$) a través de un continuo de sistemas parcialmente interactuantes ($0 < \lambda < 1$) los cuales tienen como propiedad en común a la densidad ρ del sistema interactuante. A pesar de que el integrando se refiere sólo al término de energía potencial de

intercambio y correlación, la corrección sobre la energía cinética ($T[\rho]-T_s[\rho]$) se genera al integrar sobre los límites dados por λ .^[68]

En particular, en el límite cuando $\lambda=0$, que corresponde con el sistema de referencia Kohn Sham no interactuante el potencial de intercambio y correlación $U_{xc}^{\lambda=0}$ contiene únicamente la energía de intercambio dada por el determinante de Slater generado a partir de los orbitales Kohn Sham (que no incluye correlación dinámica). Y que se designa como E_x , que a pesar de no ser cuantitativamente igual que la energía de intercambio Hartree-Fock su expresión y valor es semejante.

Para resolver los problemas que se encontraron con los funcionales LDA y GGA en el límite cuando $\lambda=0$, se propuso como alternativa un funcional híbrido donde el intercambio del gas de electrones se reemplazó por el intercambio tipo Hartree Fock para describir adecuadamente el intercambio a valores pequeños de λ (que representaría a un sistema no interactuante). Uno de los funcionales híbridos propuestos corresponde con el funcional de intercambio y correlación B3LYP que tiene la siguiente expresión:^[68]

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (99)$$

donde a_0 , a_x y a_c son coeficientes semiempíricos ($a_0=0.20$, $a_x=0.72$ y $a_c=0.81$.) que se determinan ajustando datos experimentales (energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades de protón y energías atómicas de elementos del segundo periodo de la tabla periódica), E_x^{HF} es la energía de intercambio exacta, E_x^{B88} es la corrección por gradiente al intercambio LDA desarrollada por Becke en 1988 y E_c^{VWN} es la corrección por gradiente a la correlación de Vosco y colaboradores. Para el componente del término de intercambio E_x^{LSDA} se utilizó la parametrización para un gas de electrones de Perdew y Wang de 1992 y E_c^{LYP} es el funcional de correlación desarrollado por Lee, Parr y Yang.

El segundo término reemplaza parte del intercambio del modelo de un gas de electrones con el intercambio exacto HF, por lo que el coeficiente a_0 refleja la importancia del carácter de un sistema como partícula independiente. El tercer y cuarto términos permiten una mezcla óptima de las correcciones por gradiente para el intercambio y la correlación.

El funcional B3LYP contiene un 20% de correlación HF lo cual se ha planteado que influye en la descripción electrónica de hidrocarburos policíclicos aromáticos ya que se ha propuesto que a mayor cantidad de correlación de intercambio HF se detecta un estado singulete de capa abierta a menor longitud del polímero. No obstante, se ha encontrado que los funcionales de intercambio y correlación puros sobreestiman fenómenos de transferencia de carga para sistemas tipo π conjugados que conducen a diferencias en la energía de los orbitales HOMO y LUMO muy pequeñas.

Y se ha encontrado que el incluir el intercambio HF remedia este problema, lo cual permite una mejor estimación de dichos parámetros, además ofrece la ventaja que este término no tiene contribución de la energía de auto interacción. Se ha discutido también que el término de auto interacción contiene efectos de correlación estática en una forma no generalizada para todos los sistemas químicos y que actualmente solo está justificada de manera práctica. Por ello cuando se utilizan funcionales híbridos es recomendable utilizar funciones que pudieran incluir efectos de correlación estática en su construcción, por ejemplo, a través de

la aproximación BS-UDFT que se asemeja cualitativamente al método de enlace valencia generalizado GVB y de manera óptima vía MC-DFT.^[69]

2.7.2 DFT con ruptura de simetría (BS-DFT)

Para explicar el método DFT con ruptura de simetría conocido como BS-DFT (por su acrónimo en inglés, Broken Symmetry DFT) se hará referencia a la función de onda del estado de referencia Kohn-Sham en DFT construido como un determinante, a partir de los orbitales obtenidos a través del método Kohn-Sham descrito en la sección 2.7. Esto se hace sólo con fines formales, aun cuando en los cálculos DFT no se construye una función de onda, ya que la energía es únicamente funcional de la densidad electrónica y además de que puede existir más de un conjunto de orbitales que conduzcan a la misma densidad electrónica.

Esta aproximación consiste en llevar a cabo un cálculo de campo autoconsistente SCF no restringido para una función de onda construida mediante la aplicación del método Kohn Sham a la teoría DFT con ruptura de simetría. También se refiere a un cálculo no restringido para un sistema molecular de capa abierta con bajo espín en donde se permite que las densidades de espín alfa y beta se localicen en diferentes orbitales de espín. La ruptura de simetría se refiere a la distribución de los electrones desapareados, aunque de manera práctica se utiliza como punto de partida una función de espín más alto sin restricción de simetría (ya que la degeneración entre estados en este caso relevantes para especies birradicales como singulete, singulete de capa abierta y triplete se puede romper al reducir la simetría).

En sistemas birradicales las configuraciones utilizadas para describir a la función de onda representan principalmente estados que se pueden obtener al distribuir 2 electrones en 2 orbitales cuasi-degenerados mismas que se pueden construir a partir de excitaciones simples con respecto al estado de alto espín triplete que presenta menores efectos de correlación estática con respecto a los estados singulete, vía un cambio de espín (conocido como espín flip, por su acepción en inglés).^[70]

De manera práctica se parte de una función de onda UDFT convergida para el estado triplete sin simetría (C1) del sistema de interés y posteriormente cuando se realiza el cambio de espín se seleccionan los orbitales de valencia ocupados del sistema (cuyo criterio de elección y ordenamiento es la energía orbital) y posteriormente se realiza un procedimiento de localización de orbitales para después seleccionar un orbital localizado por ejemplo alfa que será parte del subconjunto de orbitales beta. Para evitar problemas de dependencia lineal se selecciona un orbital alfa que no esté presente en los orbitales beta (esto es que sus contribuciones de las funciones atómicas en los orbitales no sean iguales). Otro criterio a considerar desde el punto de vista práctico, es seleccionar la orbital alfa con menor energía, así los orbitales son reemplazados y se genera el estado singulete de capa abierta para el cual se realiza un cálculo SCF.^[71]

Cabe mencionar que la función con ruptura de simetría no representa un estado de espín puro dado que se parte de una función no restringida para su construcción y se sabe que un determinante para un sistema de capa abierta dentro de la aproximación Kohn-Sham no es función propia del operador de espín total S^2 .^[72]

A este respecto se puede decir que en el estado con ruptura de simetría los orbitales Kohn-Sham ocupados con un solo electrón no necesariamente son ortogonales, su deslocalización en diferentes orbitales espaciales induce algunos componentes iónicos de manera semejante a los términos de la teoría de enlace valencia generalizada GVB que son responsables de la estabilización del estado singulete. Se ha planteado que si el traslape sobre los orbitales ocupados con un solo electrón es pequeño y si la polarización de espín es débil, el determinante BS se puede considerar como una mezcla con contribuciones semejantes del estado singulete y del componente $M_s=0$ del estado triplete. Por lo que el valor esperado del operador de espín total sería un promedio de los correspondientes operadores para ambos estados, obteniéndose un valor de $\langle S^2 \rangle = 1$ para el estado polirradical. Cabe señalar que la polarización se define como el exceso de número de electrones con un espín determinado entre el número de electrones totales.^[73]

El conjunto de orbitales iniciales Kohn-Sham que se utiliza para construir el estado singulete de capa abierta corresponden con un estado singulete de capa cerrada. La ruptura de simetría se consigue manipulando los orbitales de dicho estado más externos, es decir el orbital ocupado con más alta energía HOMO (φ_R) y el orbital de más baja energía desocupado LUMO (φ_S) dentro de una aproximación no restringida UDFT. Obteniéndose una función de onda Kohn-Sham no restringida:

$$\Psi^{BS-U} = \mathcal{A} \{ \Psi_{Core}^{BS-U} \Psi_{OS}^{BS-U} \}$$

en la que \mathcal{A} es un operador de antisimetría, Ψ_{Core}^{BS-U} denota la parte de capa cerrada y Ψ_{OS}^{BS-U} describe la parte de capa abierta. A partir del anterior planteamiento anterior, se construye la función de onda con ruptura de simetría BS-UDFT.

$$\Psi_{OS}^{BS-U} = |\varphi_r \bar{\varphi}_s\rangle \quad (100)$$

$$\varphi_r = \cos \theta \varphi_{RHOMO} + \text{sen} \theta \varphi_{SLUMO} \quad (101)$$

$$\varphi_s = \cos \theta \varphi_{RHOMO} - \text{sen} \theta \varphi_{SLUMO} \quad (102)$$

donde el ángulo de rotación orbital θ se optimiza durante las iteraciones SCF. Los orbitales resultantes φ_r y φ_s son orbitales localizados análogos a los orbitales HOMO(φ_{RHOMO}) y LUMO (φ_{SLUMO}) (deslocalizados de partida). Más aún, la parte de capa abierta de la función BS-UDFT se puede escribir en términos de los orbitales frontera correspondiente a la mezcla de estados singulete y triplete.^[73]

$$\Psi_{OS}^{BS-U} = \cos^2 \theta |R_{HOMO} \bar{R}_{HOMO}\rangle^S - \text{sen}^2 \theta |S_{LUMO} \bar{S}_{LUMO}\rangle^S + \sqrt{2} \cos \theta \text{sen} \theta |R_{HOMO} \bar{S}_{LUMO}\rangle^T \quad (103)$$

Por lo tanto, el estado BS-UDFT es una mezcla de los orbitales $|R_{HOMO} \bar{R}_{HOMO}\rangle^S$ y $|S_{LUMO} \bar{S}_{LUMO}\rangle^S$ de estados singuletes (superíndice S) y de los orbitales $|\psi_{HO} \bar{\psi}_{LU}\rangle^T$ del componente con $M_s=0$ del estado triplete (superíndice T). Por lo que la simetría de espín se rompe. Y se sugiere que el ángulo rotacional θ determina la cantidad de carácter birradical, que de manera práctica se obtiene a partir de los números de ocupación de los orbitales frontera que se mezclan para formar el estado singulete de capa abierta o polirradical.^[73, 74]

Se ha mencionado que la función de onda del estado de referencia Kohn-Sham BS-DFT puede poseer un carácter bi-configuracional semejante al de la aproximación de enlace valencia generalizado para un par de electrones.¹⁷³ Para racionalizar esta analogía entre ambos métodos conviene describir la parte de la capa abierta de la función de onda polirradical (OS) de manera análoga a la presentada en la ecuación 100:

$$\Psi_{OS}^{GVB} = C_1[|R\bar{R}\rangle - C_2|S\bar{S}\rangle] \quad (104)$$

que contiene la contribución de 2 configuraciones distintas asociadas con estados singuletes cuasi-degenerados para presentar la misma expresión de acuerdo a la teoría GVB en términos de orbitales localizados

$$\Psi_{OS}^{GVB} = \frac{1}{2}(C_1 - C_2)[|r\bar{r}\rangle + |s\bar{s}\rangle] - \frac{1}{2}(C_1 + C_2)[|r\bar{s}\rangle + |s\bar{r}\rangle] \quad (105)$$

Es interesante mencionar que la función Ψ_{OS}^{GVB} tiende semejanza con la expresión para esta misma función en el contexto de la teoría BS-DFT (ecuación 103). Ψ_{OS}^{GVB} contiene dos términos; el primero asociado a contribuciones iónicas y el segundo que contribuye al estado singulete birradical. La razón de los coeficientes $|C_1/C_2|$ se propone como indicador del carácter birradical.¹⁷³⁻⁷⁷¹

2.8 Energías de reorganización

La energía de reorganización interna (λ) es la energía necesaria para distorsionar la geometría de una molécula a partir de su conformación de equilibrio a la geometría de un estado final aceptor o donador sin que se lleve a cabo el proceso de transferencia de electrones o huecos. Se ha propuesto que este parámetro debe tener un valor pequeño para que haya un transporte electrónico eficiente y que a medida que la energía de reorganización es más pequeña, la movilidad electrónica tiende a ser mayor.¹⁷⁸ La energía de reorganización interna es una propiedad intrínseca de una sola molécula y la energía se calcula a partir de dos términos; que corresponden con energías de relajación estructural Δ_1 y Δ_2 . Las energías de reorganización se pueden estimar a partir de una superficie de energía potencial adiabática, donde los términos correspondientes para calcular los valores de λ para huecos se presentan a continuación:

$$\Delta_1 = (E_n^+ - E_n) \text{ y } \Delta_2 = (E_+^n - E_+) \quad (106)$$

donde E_n y E_+ son las energías de las especies neutras y catiónicas para las cuales se optimizó su geometría. Mientras que E_n^+ y E_+^n son las energías de las especies neutras y catiónicas con las geometrías de las especies catiónicas y neutras respectivamente (Ver figura 2-2).

La energía de reorganización de huecos se calcula como:

$$\lambda_+ = \Delta_1 + \Delta_2 \quad (107)$$

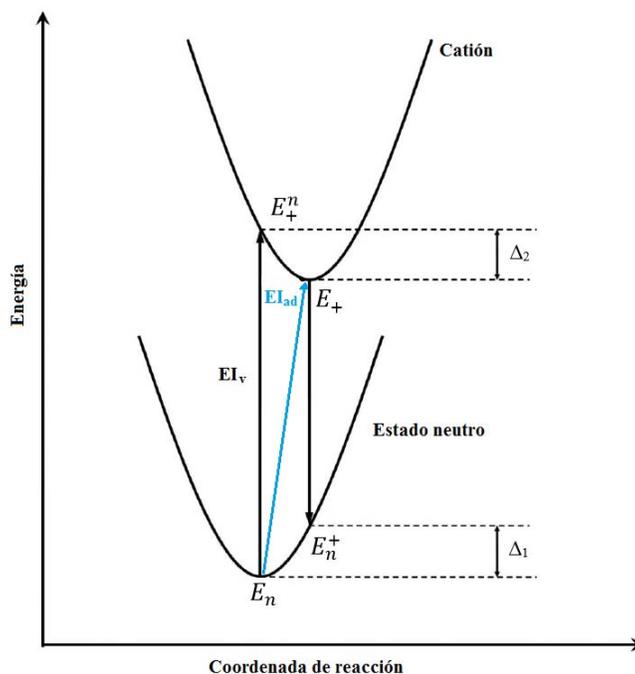


Figura 2-2. Representación esquemática de las superficies de energía potencial para moléculas neutras y catiónicas mostrando las energías de relajación (Δ) así como las energías de ionización vertical EI_V y adiabática EI_{ad} .

Para el transporte electrónico la energía de reorganización se define con una expresión similar:

$$\Delta_1' = (E_n^- - E_n) \quad \Delta_2' = (E_n^+ - E_-) \quad (108)$$

En este caso, E_n y E_- corresponden con las energías de las especies neutras y aniónicas para las cuales se optimizó su geometría, y E_n^- y E_n^+ son las energías de las especies neutras y aniónicas con las geometrías de las especies aniónicas y neutras.^[78]

La energía de reorganización electrónica se calcula como:

$$\lambda_- = \Delta_1' + \Delta_2' \quad (109)$$

Capítulo 3

Metodología

El presente proyecto se desarrolló en tres etapas, en la primera se abordó el estudio de la estructura electrónica de algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos, PAHs por sus siglas en inglés, que contienen desde 10 átomos de carbono ($C_{10}H_8$) hasta 196 átomos de carbono ($C_{196}H_{38}$) ya que pudieran representar un modelo para estudiar estructuras tipo nanolistones de grafeno (GNRs) de manera sistemática (Ver esquema 3-1).

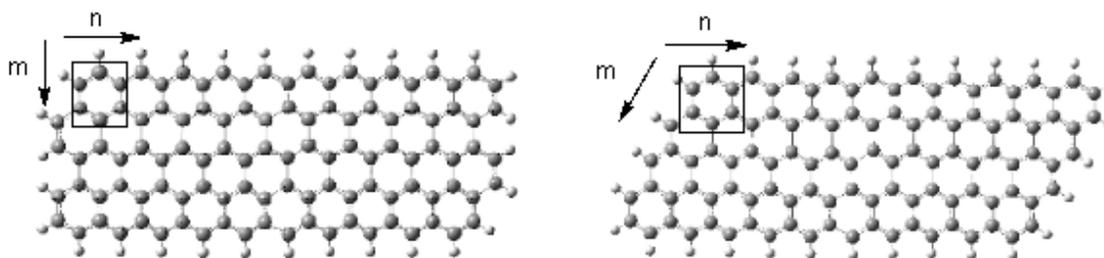


Figura 3-1. Definición del tamaño de las estructuras tipo nanolistones de grafeno estudiadas.

Donde m se refiere a la longitud y n representa el ancho de la estructura, ambas propiedades definidas a partir del número de anillos de benceno fusionados en el PAH o GNR, según sea el caso. Se definieron los valores de m que van de 1 a 10 y para n se consideraron valores desde 1 hasta 4. Y a partir de las diferentes combinaciones para m y n se construyeron todas las posibles estructuras de poliacenos y GNRs en geometrías tipo rectangular (R) y de paralelogramo tipo romboide (P). Para nombrar a cada uno de los sistemas estudiados se hará referencia a su geometría en primer lugar, ya sea tipo R o P (excepto para los oligoacenos lineales) y luego a su tamaño m, n .

Por ejemplo, la primera estructura que aparece a la izquierda en la figura 3-1 se denotaría como (R4,10) y la segunda como (P4,10).

Cabe mencionar que algunas estructuras resultaron ser equivalentes, como en el caso del GNR (P3,4) que sería idéntico al GNR (P4,3). Razón por la cual dicha estructura solo aparece en una de las series (P m,n) correspondiente (para no presentar sus resultados por duplicado).

Posteriormente y derivado de los resultados de la primera etapa del proyecto se seleccionó una estructura tipo nanolistón de grafeno de tamaño mediano con carácter multiconfiguracional significativo, moderado carácter polirradical y que ha sido sintetizada experimentalmente.^[32] Esto se hizo con el propósito de analizar el efecto del dopaje con nitrógeno del tipo sustitucional (o grafitico) y piridínico, sobre la estructura electrónica de esta clase de sistemas de nanolistones de grafeno tipo silla (R4,6). (Ver figura 3-2).

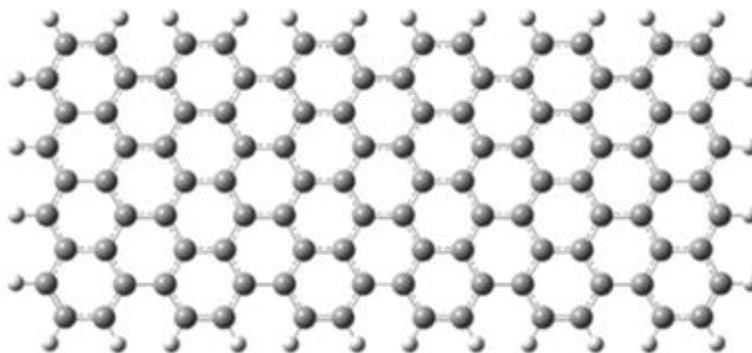


Figura 3-2. Nanolistán de grafeno tipo silla (R4,6) que se estudió en este trabajo.

Cabe señalar que el nanolistán de grafeno seleccionado para dopar con nitrógeno posee una estructura tipo silla, que de acuerdo con la nomenclatura empleada en el presente trabajo constituye un nanolistán tipo rectangular (R) de tamaño $m=4$, $n=6$, denotado como GNR (R4,6). Dicho sistema contiene un total de 140 átomos (108 átomos de C y 32 átomos de H) y 680 electrones. La cantidad de nitrógeno que se incorporó a la estructura prístina (sin dopar) es de $\sim 1.4\%$ atómico por lo cual se incluyeron 2 átomos de nitrógeno que corresponden con los valores reportados a nivel experimental.^[35]

Posteriormente se seleccionaron los sitios de dopaje en el centro del nanolistán con la finalidad de analizar el efecto del dopaje con nitrógeno del tipo sustitucional (o grafitico). Para ello se tomó como referencia el anillo de benceno central para iniciar el dopaje y se consideraron distintas posiciones relativas no equivalentes entre los átomos de nitrógeno a no más de dos átomos de distancia entre ellos. Como se muestra en la figura 3-3, a excepción de la estructura j. Se consideraron posiciones relativas entre los átomos de nitrógeno a cero átomos de carbono de distancia (tipo orto), a un átomo de carbono de distancia (meta), a dos átomos de distancia (para) y a más de dos átomos de distancia (j, en figura 3-3). El efecto de dopaje con nitrógeno también se evaluó en las orillas del GNR (estructuras f-h en figura 3-3). Y el dopaje tipo piridínico se analizó tomando en cuenta la estructura i mostrada en la figura 3-3.

Las estructuras de nanolistones de grafenos dopadas con nitrógeno en el presente trabajo se denotarán como N-GNRs, por su acrónimo en inglés (“Nitrogen doped Graphene Nano Ribbons”).

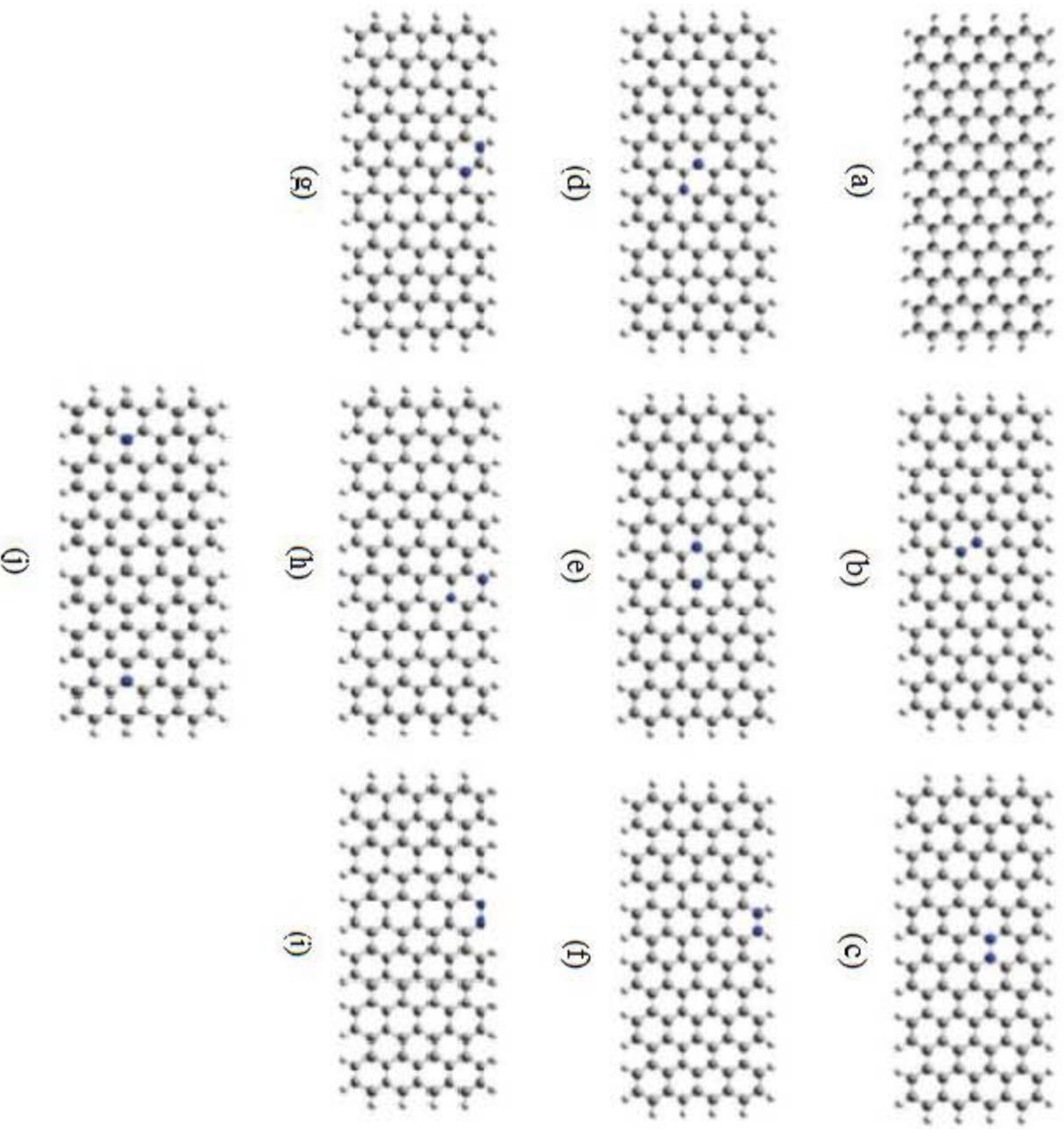


Figura 3-3. Dopaje sustitucional o grafitico y tipo piridinico. Distintas posiciones relativas para los átomos de nitrógeno incorporados en la estructura tipo nanolístico de grafito (R4, 6). Estructura prístina, sin dopar (a) y dopadas con nitrógeno dentro de la estructura del N-GNR (b-e, j) y en orillas (f-i).

Finalmente, motivados por los resultados alcanzados durante el desarrollo del proyecto se decidió extender el estudio de estructura electrónica a otro tipo de sistemas uni y bidimensionales basados en carbono que recientemente han sido estudiadas teóricamente. Y para los cuales decidimos aplicar la estrategia metodológica previamente utilizada en la que esencialmente se explora la posible naturaleza multiconfiguracional de sistemas conjugados tipo π lineales (trans-poliacetilenos (PA), poli meta-fenilenos (PMP)) y sus análogos bidimensionales (nano-hojuelas de grafeno (2D-PA-n) y estructuras de grafeno poroso(2D-PMP-n)) basados en carbono. Dichos sistemas tienen estructuras muy semejantes a los sistemas de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y nanolistones de grafeno (GNRs) estudiados en la primera etapa del proyecto (Ver figura 3-4). En las estructuras PA y 2D-PA n representa el número de enlaces dobles, mientras que en PMP y 2D-PMP, n se refiere al número de anillos de benceno presentes en el sistema. Todos estos sistemas estudiados han sido sintetizados.^[79-82]

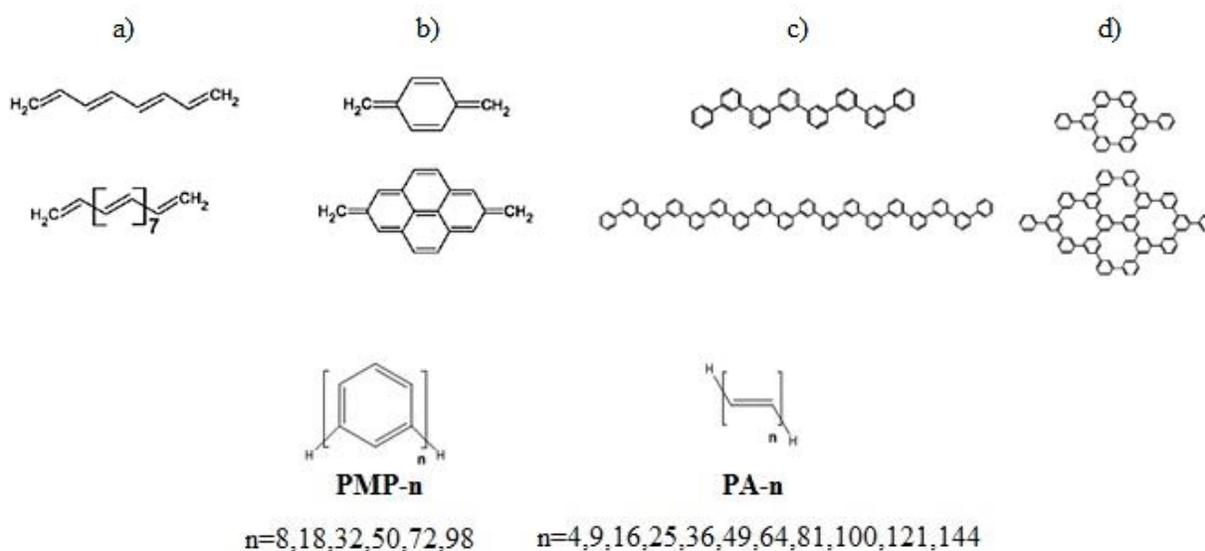


Figura 3-4. Sistemas conjugados tipo π mono y bidimensionales basados en carbono. a) poliacetileno, b) nano hojuelas de grafeno con; n=4- n=144 y c) poli meta fenileno, d) nanolistones de grafeno poroso con; n=8- n=98.

A pesar de que las nano-hojuelas de grafeno (GNFs por sus siglas en inglés “Graphene Nano Flakes”) y el grafeno poroso son sistemas bidimensionales, el número de uniones entre carbonos es diferente, siendo mayor en los GNFs. Gutzler y Perepichka^[83] propusieron en su estudio que la dimensionalidad (esto es la extensión del estudio de sistemas unidimensionales como polímeros lineales a sus análogos bidimensionales), así como el número de enlaces entre los átomos de carbono de un sistema conjugado son factores que influyen en la diferencia energética de los orbitales HOMO-LUMO (HLG) de los sistemas ya mencionados. El presente estudio se llevó a cabo con la finalidad de aplicar la metodología anteriormente utilizada para obtener una mejor descripción de la estructura electrónica de este tipo de sistemas de carbono conjugados uni y bidimensionales.

Para las diferentes estructuras de nanolistones de grafeno (GNRs) se realizaron cálculos de optimización de geometría dentro del esquema de la teoría de funcionales de la densidad a nivel B3LYP que incluyen corrección de dispersión D3(bj).^[84-86] Para la optimización de la geometría de sistemas conjugados, la

utilización del funcional de intercambio y correlación B3LYP ha mostrado resultados comparables a los obtenidos mediante cálculos tipo CCSD(T).^[20] Asimismo, se utilizaron los conjuntos de base de Dunning de calidad doble zeta, cc-pVDZ para todos los átomos considerados en esta investigación.^[87]

Se realizó un análisis de la estabilidad SCF para los estados con multiplicidad de espín singulete. Igualmente, se estudiaron estados electrónicos de mayor multiplicidad como tripletes y para la primera etapa del estudio de sistemas de hidrocarburos policíclicos aromáticos incluso se estudiaron los estados quintuplete o heptuplete a nivel UB3LYP (B3LYP no restringido).

Para la realización del estudio que engloba a las estructuras de hidrocarburos policíclicos aromáticos lineales y de sistemas tipo nanolistones de grafeno rectangulares se tomó en cuenta el carácter multiconfiguracional que pueden exhibir los sistemas de nanolistones de grafeno (GNRs) investigados mediante cálculos del diagnóstico D1 a nivel MP2 y CC2.^[88] Con base en este diagnóstico, para los sistemas donde el carácter multiconfiguracional resultó ser significativo D1-MP2 ($D1 < 0.04$) se llevaron a cabo cálculos de optimización de geometría utilizando métodos restringidos a nivel DFT (RB3LYP).

En aquellos sistemas en que la prueba del diagnóstico D1-MP2 ($D1 > 0.04$) sugería un carácter multirreferencial importante se realizaron adicionalmente cálculos de optimización de geometría a nivel B3LYP con ruptura de simetría (BS-B3LYP) para estudiar el estado electrónico singulete de capa abierta.
[73, 89-91]

Posteriormente con la finalidad de explorar la naturaleza multiconfiguracional del estado basal se realizarán cálculos de punto simple para todas las estructuras optimizadas en diferentes estados electrónicos (singulete de capa cerrada, triplete, singulete de capa abierta, y en algunos casos quintuplete y heptuplete) utilizando el método CASSCF/6-31G(d) utilizando espacios activos de (10,10) para las moléculas neutras, (9,10) para las especies catiónicas y (11,10) para las especies aniónicas. En todos los casos se incluyeron los electrones tipo π en el espacio activo CASSCF.^[92-98]

Como se puede observar en la tabla 3-1, los niveles de cálculo y las bases seleccionadas han permitido obtener resultados consistentes con los obtenidos experimentalmente para las diferencias energéticas entre los estados S_0 y T_1 de algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs).^[99-104] Se pretende que el espacio activo propuesto permita describir, en su caso estados polirradicales con varios electrones desapareados, así como la inclusión de interacciones tipo π , relevantes para el sistema estudiado. Asimismo, el espacio activo utilizado fue el más grande al que pudimos acceder con los recursos computacionales disponibles. De acuerdo con otros autores,^[16] al considerar la correlación dinámica en el tratamiento teórico de los acenos prácticamente no se modifica la diferencia energética de los estados singulete-triplete, sugiriendo que la función de onda CASSCF describe razonablemente la estructura electrónica de los poliacenos. Además, debido a las dimensiones de los sistemas estudiados no fue posible incluir un tratamiento de la correlación dinámica.

Tabla 3-1. Valores de las diferencias energéticas entre los estados triplete y singlete para algunas estructuras de hidrocarburos policíclicos aromáticos calculados a nivel teórico y los valores obtenidos a nivel experimental. ^[99-104]

m	E _{S-T} kcal/mol	E _{S-T} kcal/mol	E _{S-T} kcal/mol
	B3LYP/ccpVDZ	CAS(10,10)/6-31G(d)	Exp.
2	62.1	65.3	61.0
3	41.4	48.2	43.1
4	27.4	32.8	29.4
5	17.6	15.3	19.8
6	10.5	18.5	12.4
7	5.3	17.9	
8	1.4	3.3	
9	-1.5	14.1	
10	-12.8	6.9	

En la segunda etapa del proyecto donde se analizó el efecto del dopaje con átomos de nitrógeno en la estructura electrónica de las especies tipo nanolistones de grafeno se utilizó una metodología similar a la anteriormente empleada en el estudio sistemático de los PAHs y GNRs. Y adicionalmente con la finalidad de analizar el efecto de un mejor tratamiento de la correlación dinámica dentro de una aproximación monodeterminantal a un moderado costo computacional, se realizaron cálculos de energía de punto simple a nivel B2PLYP/D3/ccpVDZ. ^[105] Esto se hizo para las geometrías optimizadas a nivel D3-B3LYP de las estructuras dopadas con nitrógeno en los diferentes estados electrónicos estudiados. En particular, se analizó el efecto de los átomos dopantes sobre el carácter multiconfiguracional que pudieran exhibir los estados electrónicos asociados con estas especies.

En cuanto a la tercera parte del estudio esta se abordó retomando la metodología anteriormente descrita, no obstante el análisis del carácter multiconfiguracional que pueden exhibir los sistemas estudiados se realizó mediante cálculos de energía de punto simple para las estructuras optimizadas a nivel RASSCF/6-31G(d) utilizando espacios activos de (20,20) para las moléculas neutras. ^[106] Cabe mencionar que los cálculos RAS se realizaron solamente para aquellos sistemas que exhibieron inestabilidad SCF del estado singlete de capa cerrada.

Al utilizar el modelo RAS se realizó la siguiente partición para el espacio activo (Ver figura 3-5):

-RAS 1; se incluyeron 8 orbitales doblemente ocupados en el caso de los singletes y 7 orbitales con doble ocupación para la multiplicidad triplete. Y se definió un número máximo de 2 huecos.

-RAS 2; para el cual se consideraron 4 electrones distribuidos en 4 orbitales activos para los estados singlete y 6 electrones en 6 orbitales activos en el caso de los tripletes, de manera que por cada 2 electrones extra desapareados en estados de alta multiplicidad el espacio RAS2 se incrementó en 2 electrones y 2 orbitales activos respectivamente.

-RAS 3; se consideraron 8 orbitales virtuales para los singletes y 7 para los tripletes. Y se definió un número máximo de 2 electrones. Se consideraron hasta excitaciones dobles desde RAS1 a RAS3. Cabe señalar que en otros estudios se ha encontrado que el incluir hasta excitaciones dobles en RAS permite reproducir adecuadamente las energías de ionización y afinidades electrónicas para hidrocarburos oligoméricos insaturados. ^[107]

Los anchos de banda prohibida (E_g) de los sistemas 1D y 2D se calcularon como la energía de excitación más baja a partir del estado basal correspondiente, que no necesariamente correspondió con el estado singlete. Estos cálculos se realizaron utilizando la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) implementada para el funcional de intercambio y correlación M06-2X. ^[108] En estudios previos se ha detectado que el método TD-DFT-M06-2X reproduce los espectros de absorción de algunos pigmentos orgánicos. ^[109-111]

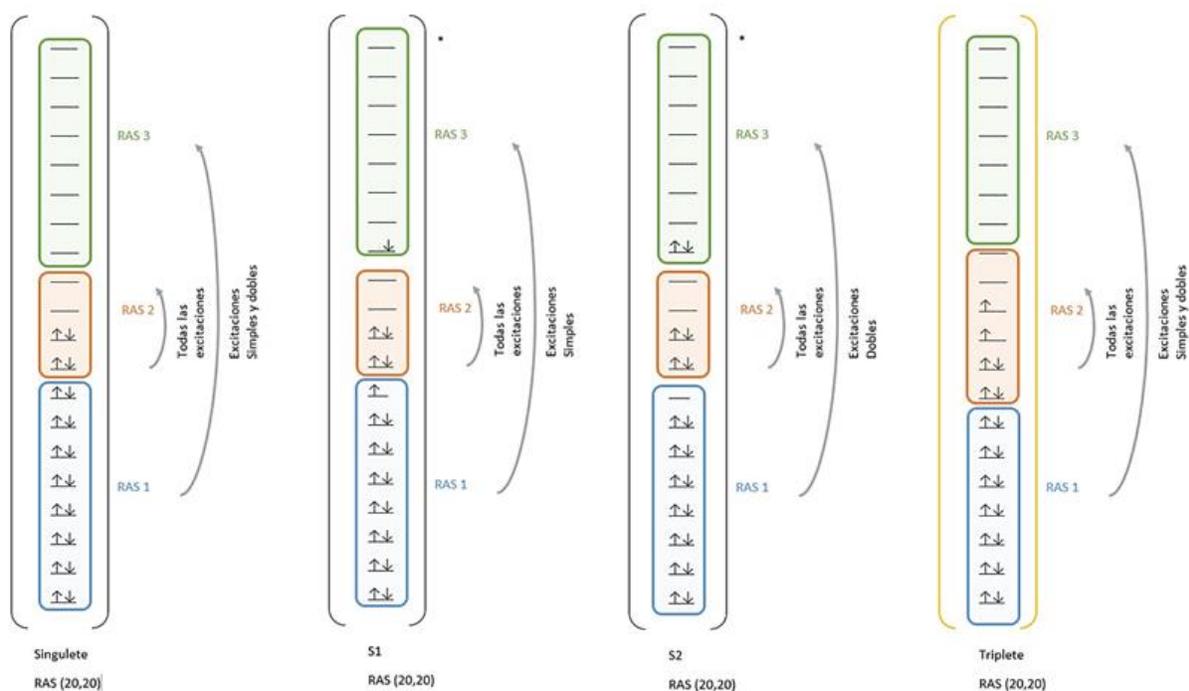


Figura 3-5. Definición de algunos espacios RASSCF (20,20).

En los casos en que la solución singlete de capa cerrada mostró inestabilidad, se consideró como referencia del cálculo TD-DFT la solución singlete no restringida con ruptura de simetría.

A su vez para todos los sistemas tipo π conjugados estudiados en el presente trabajo, se calcularon algunas propiedades electrónicas como energías de ionización, afinidades electrónicas adiabáticas y diferencia de energía entre los estados singlete-triplete. Y para los sistemas analizados en la segunda y tercera etapa también se estudiaron propiedades de transporte electrónico, como energías de reorganización para huecos y electrones.

Las energías de reorganización (λ_+ y λ_-) determinan el cambio en la energía de una molécula debido a la presencia de un portador de carga (hueco o electrón) en el medio circundante. Dichos parámetros se determinaron utilizando el método de Nelsen ^[113] (Ver desarrollo en Fundamentos teóricos sección 2.9).

Para la realización de los cálculos a nivel DFT, TD-DFT, así como para llevar a cabo el análisis de estabilidad SCF y diagnósticos D1/MP2 y D1/CC2 se utilizó el programa Turbomole 6.5. Para los cálculos CASSCF y RASSCF se utilizó Gaussian 09 rev. D.01. ^[85, 114, 115]

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Estructura electrónica de hidrocarburos policíclicos aromáticos y estructuras de nanolistones de grafeno (GNRs).

4.1.1 Cálculos a nivel B3LYP/cc-pVDZ de la estructura electrónica de hidrocarburos policíclicos aromáticos y estructuras de nanolistones de grafeno (GNRs). Análisis de diagnóstico D1.

Para la discusión de resultados se agrupó a los PAHs estudiados de acuerdo al número de bencenos a lo ancho de la estructura (m) y su longitud (n) tomando en cuenta su geometría; de manera que $(1, n)$ se refiere a los oligoacenos lineales, los sistemas de nanolistones de grafeno rectangulares se denotan como $(R2,n)$ y los que poseen geometría de paralelogramo tipo romboide son $(P2,n)$. Los sistemas de mayor tamaño en ambas geometrías con $m=3,4$ son $(R3,n)$, $(R4,n)$ y $(P3,n)$, $(P4,n)$. Todas las estructuras fueron optimizadas a nivel RB3LYP/cc-pVDZ y las soluciones restringidas fueron sometidas al análisis de estabilidad tipo triplete. Para los sistemas acenos $(1,n)$ la inestabilidad del triplete fue detectada a partir del sistema $(1,6)$ hexaceno, que va de acuerdo con los resultados de Bendikov y colaboradores.^[15] Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4-1.

La inestabilidad SCF se considera como un indicativo del carácter multiconfiguracional del estado basal, sin embargo, el tamaño del sistema en el cual se presenta la inestabilidad triplete depende de la fracción de intercambio de Hartree Fock, así como del conjunto base y por lo tanto no puede ser utilizada como una prueba concluyente del carácter multiconfiguracional del estado basal. Por ejemplo, en el caso extremo en el que se utilizara el método RHF/STO-3G, aún en el caso de benceno, para el que se sabe que su estado basal es de capa cerrada, exhibiría inestabilidad del triplete.

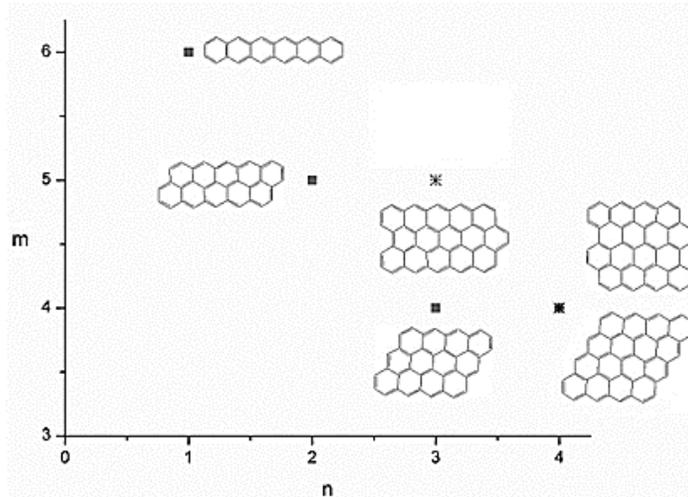


Figura 4-1. Análisis de la estabilidad SCF (B3LYP/cc-pVDZ). Las estructuras que se muestran en la figura son las primeras de cada serie de sistemas (m,n) que presentan inestabilidad SCF, los sistemas de mayor tamaño de la misma serie mostraron inestabilidad SCF. El recuadro corresponde con sistemas rectangulares (R) y el asterisco se refiere a sistemas tipo romboide (P).

De manera que si el estado basal singulete muestra estabilidad SCF esto es indicativo de que el sistema puede ser caracterizado con un estado basal singulete de capa cerrada. Conforme a los resultados obtenidos, la estabilidad del estado basal del singulete de capa cerrada depende de factores como el número de anillos de benceno, la geometría de las orillas y la forma de la molécula. Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) más grandes con estado basal singulete de capa cerrada que aún muestran estabilidad SCF son los sistemas (P3,3) y (R3,4), mientras que el aceno más estable resultó ser el pentaceno. Estos resultados sugieren que a mayor razón de los parámetros n/m (ancho/longitud) del GNR entonces el tamaño del sistema que presente inestabilidad SCF del estado basal singulete de capa cerrada será menor.

Las moléculas rectangulares presentaron un estado basal singulete de capa cerrada para sistemas de mayor tamaño que en el caso de las de geometría tipo romboide. Para los sistemas que presentaron inestabilidad del estado basal singulete de capa cerrada, las geometrías fueron reoptimizadas al estado de menor energía singulete de capa abierta, utilizando el método no restringido con ruptura de simetría.

En la tabla 4-1 se muestran las energías relativas con respecto al estado singulete de capa cerrada de los estados triplete (T) y singulete de capa abierta (OSS). Como se puede observar para la mayor parte de los sistemas estudiados el estado de energía más baja es el singulete o el singulete de capa abierta, excepto para el caso de las moléculas (P3,10), (P8,10), (R3,10), (R4,9) y (R4,10). Cabe mencionar que mientras que el estado basal detectado para las estructuras (P3,10), (R3,10), (R4,9) y (R4,10) resultó ser triplete, el estado basal del sistema más grande (P8,10) se caracterizó con un estado de multiplicidad heptuplete a nivel B3LYP/cc-pVDZ. Las propiedades de las soluciones con ruptura de simetría (BS) para los oligoacenos y GNRs han sido ampliamente discutidas en otras investigaciones ^[21,22] donde los autores correspondientes llegaron a la conclusión de que la solución BS de más baja energía es un artefacto teórico.

De hecho, para los sistemas de mayores dimensiones (ver tabla 4-1), se obtuvo una contaminación de espín pronunciada. Por ejemplo, para el estado OSS del sistema (P8,10) se encontró un valor de 4.12 para el valor esperado del operador de espín total, que resulta bastante alto en comparación con el valor teórico esperado de cero que caracteriza a un estado singulete. En el caso de los tripletes ocurre algo semejante ya que en las estructuras (P3,8), (P4,8), (P4,9), (P4,10), (P8,10), (R3,10) y (R4,10) los valores esperados de $\langle S^2 \rangle$ exceden el valor teórico de 2.0, de manera que las energías obtenidas no serían confiables.

Para algunos de los sistemas más grandes (P4,8, P4,9, P4,10, P8,10) se localizaron estados de mayor multiplicidad más estables que el triplete utilizando la técnica ensanchamiento o “smearing” de fermi. ^[115] Estos estados para las estructuras (P4,8), (P4,9), (P4,10) corresponden con una multiplicidad quintuplete y como se mencionó anteriormente heptuplete para el sistema de mayor tamaño que fue estudiado (P8,10). Es interesante mencionar que la contaminación de espín del estado de más alta multiplicidad es baja y prácticamente se encontró que el valor de $\langle S^2 \rangle$ coincide bien con el valor teórico. De manera que esto pudiera ser indicativo del carácter mono referencial de este estado y la energía asociada sería confiable.

Desafortunadamente, no es posible realizar una comparación directa de las energías asociadas con estados de alta multiplicidad y las energías correspondientes a los tripletes o singuletes de capa abierta debido a que las energías para esto últimos no representan valores confiables por lo ya discutido anteriormente. Para el estado triplete del sistema (P4,8), que no se detectó como estado basal, la contaminación de espín es relativamente baja ($\langle S^2 \rangle = 2.24$). También se encontró que este estado está prácticamente degenerado con respecto al quintuplete, ya que la diferencia energética entre ambos estados es de 0.5 kcal/mol.

El método B3LYP/ cc-pVDZ reproduce adecuadamente la diferencia energética singulete-triplete para el naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno y hexaceno [ver tabla 3-1 capítulo 3 Metodología] donde la solución mono referencial es una buena aproximación. Para los sistemas grandes donde la solución singulete de capa cerrada es inestable, el estado singulete de capa abierta con ordenamiento de espín antiferromagnético resultó ser el estado basal. A partir del análisis de los resultados obtenidos en el presente trabajo, encontramos que cuando el estado basal del sistema estudiado presentaba una contaminación de espín significativa (obtenida mediante DFT), dicho sistema exhibía una naturaleza multiconfiguracional (detectada a nivel CASSCF). Lo cual sugiere que los métodos DFT convencionales o algún otro método mono referencial sean poco adecuados para tratar a los hidrocarburos policíclicos aromáticos grandes.

Se calcularon los valores del diagnóstico D1 a nivel CC2 y MP2 para los sistemas estudiados para tener un panorama del rango de aplicabilidad de los métodos mono determinatales en hidrocarburos policíclicos (Ver tabla 4-1).

Tabla 4-1. Energías relativas (E_r) del estado triplete (**T**), multiplete (**M**) (ya sea quintuplete o heptuplete, en el pie de figura se especifica según el sistema) y singulete de capa abierta (**OSS**) con respecto al singulete de capa cerrada (kcal/mol). Y se presentan los valores esperados del operador de espín total obtenidos en el cálculo correspondiente $\langle S^2 \rangle$ a nivel B3LYP/cc-pVDZ. Valores de diagnóstico **D1** a nivel MP2 y CC2 calculados utilizando los métodos MP2/cc-pVDZ//B3LYP/cc-pVDZ y CC2/cc-pVDZ//B3LYP/cc-pVDZ, respectivamente.

Molécula	$E_{r(T-S)}$	$\langle S^2 \rangle_T$	$E_{r(OSS-S)}$	$\langle S^2 \rangle_{OSS}$	$E_{r(M-S)_a}$	$\langle S^2 \rangle_M$	D1 MP2	D1 CC2
(1,2) (naftaleno)	62.19	2.02	-	-	-	-	0.026	0.032
(1,3) (antraceno)	41.48	2.02	-	-	-	-	0.028	0.036
(1,4) (tetraceno)	27.45	2.02	-	-	-	-	0.030	0.043
(1,5) (pentaceno)	17.64	2.03	-	-	-	-	0.032	0.048
(1,6) (hexaceno)	10.57	2.03	-0.08	0.35	-	-	0.033	0.053
(1,7) (heptaceno)	5.36	2.03	-1.67	0.84	-	-	0.035	0.056
(1,8) (octaceno)	1.44	2.04	-4.05	1.08	-	-	0.036	0.059
(1,9) (nonaceno)	-1.53	2.04	-6.62	1.25	-	-	0.037	0.062
(1,10) (decaceno)	-12.88	2.04	-18.2	1.41	-	-	0.055	0.122
(P2,2) (pireno)	48.29	2.04	-	-	-	-	0.029	0.038
(P2,3)	32.06	2.04	-	-	-	-	0.032	0.049
(P2,4)	19.41	2.04	-	-	-	-	0.037	0.064
(P2,5)	10.15	2.05	-0.12	0.27	-	-	0.041	0.079
(P2,6)	3.49	2.05	-2.31	0.87	-	-	0.046	0.096
(P2,7)	-1.25	2.06	-5.42	1.11	-	-	0.051	0.113
(P2,8)	-4.60	2.07	-8.51	1.30	-	-	0.055	0.129
(P2,9)	-6.96	2.09	-6.96	2.08	-	-	0.060	0.143
(P2,10)	-8.68	2.14	-14.4	1.83	-	-	0.064	0.157
(P3,3)	20.79	2.07	-	-	-	-	0.038	0.068
(P3,4)	10.99	2.08	-0.01	0.24	-	-	0.045	0.087
(P3,5)	3.34	2.09	-2.26	0.86	-	-	0.053	0.109
(P3,6)	-2.35	2.12	-5.96	1.13	--	-	0.061	0.136
(P3,7)	-6.44	2.24	-9.77	1.37	-	-	0.070	0.168
(P3,8)	-9.33	2.87	-13.5	1.69	-	-	0.083	0.204
(P3,9)	-11.50	3.48	-17.3	2.00	-	-	0.102	-
(P3,10)	-13.65	2.56	-11.6	1.86	-	-	0.138	-
(P4,4)	3.63	2.07	-2.14	0.80	-	-	0.053	-
(P4,5)	-2.29	2.08	-6.02	1.17	-	-	0.062	-
(P4,6)	-6.76	2.09	-10.4	1.48	-	-	0.074	-
(P4,7)	-10.00	2.11	-14.9	1.83	-	-	0.106	-
(P4,8)	-12.47	2.24	-19.4	2.18	-13.0	6.20	0.198	-

Continuación tabla 4-1

Molécula	$E_{r(T-S)}$	$\langle S^2 \rangle_T$	$E_{r(OSS-S)}$	$\langle S^2 \rangle_{OSS}$	$E_{r(M-S)_a}$	$\langle S^2 \rangle_M$	D1 MP2	D1 CC2
(P4,9)	-15.35	2.87	-23.9	2.48	-18.3	6.22	0.239	-
(P4,10)	-19.37	3.48	-28.3	2.81	-22.4	6.27	0.222	-
(P8,10)	-48.06	5.29	-40.5	4.12	-48.4	12.4	0.198	-
(R3,1)(Fenantreno)	63.44	2.04	-	-	-	-	0.026	0.034
(R3,2)	46.69	2.03	-	-	-	-	0.028	0.037
(R3,3)	25.74	2.04	-	-	-	-	0.033	0.050
(R3,4)	10.93	2.04	-	-	-	-	0.038	0.072
(R3,5)	0.89	2.05	-3.06	0.90	-	-	0.047	0.104
(R3,6)	-5.52	2.06	-7.90	1.14	-	-	0.057	0.139
(R3,7)	-9.33	2.07	-11.85	1.30	-	-	0.067	0.166
(R3,8)	-11.41	2.07	-15.12	1.55	-	-	0.076	0.173
(R3,9)	-12.44	2.08	-18.40	1.90	-	-	0.081	0.178
(R3,10)	-15.46	3.13	-12.14	2.01	-	-	0.160	0.177
(R4,1)(Criseno)	58.40	2.02	-	-	-	-	0.027	0.035
(R4,2)	43.98	2.03	-	-	-	-	0.030	-
(R4,3)	22.10	2.04	-	-	-	-	0.034	-
(R4,4)	6.23	2.05	-0.35	0.58	-	-	0.043	-
(R4,5)	-4.20	2.06	-6.22	1.07	-	-	0.056	-
(R4,6)	-10.23	2.08	-11.7	1.20	-	-	0.073	-
(R4,7)	-13.26	2.09	-15.5	1.39	-	-	0.091	-
(R4,8)	-14.61	2.10	-19.0	1.79	-	-	0.124	-
(R4,9)	-15.31	2.20	-14.8	2.07	-	-	0.195	-
(R4,10)	-16.92	2.78	-3.62	2.17	-	-	0.135	-

a) Para los sistemas (P4,8), (P4,9) y (P4,10) la multiplicidad es quintuplete, y para (P8,10) la multiplicidad es heptuplete.

Deleuze y colaboradores ^[20] realizaron cálculos de diagnóstico T1 para acenos considerando hasta el heptaceno y concluyeron que estas moléculas no exhiben un carácter multiconfiguracional significativo. Cabe mencionar que a diferencia del análisis T1, el diagnóstico D1 es consistente en tamaño y por lo tanto puede ser utilizado para sistemas grandes y para comparar resultados de moléculas de distintos tamaños. Hay que tener en cuenta que los valores de D1 (MP2) > 0.04 y D1 (CC2) > 0.05 indican que el sistema no puede ser descrito adecuadamente utilizando métodos mono referenciales. ^[88] Como se puede ver en la tabla 4-1, en el caso de los acenos el valor de D1 (CC2) excede 0.05 para hexaceno, y coincide con la estructura donde el análisis de estabilidad SCF para la solución singulete RB3LYP/cc-pVDZ presenta inestabilidad del triplete. Para sistemas grandes el valor de D1 (MP2) correlaciona de mejor forma con la inestabilidad del triplete que al utilizar D1 (CC2). Cabe mencionar que al utilizar este último se obtuvieron valores mayores al valor crítico de 0.05 aún en sistemas donde la solución singulete de capa cerrada resultó ser estable.

Además las estructuras (Rm,n) presentaron valores más bajos de los análisis D1(CC2) y D1(MP2) en comparación con los hidrocarburos policíclicos (Pm,n), donde dichos resultados correlacionaron con la inestabilidad detectada para el estado basal a nivel B3LYP/cc-pVDZ. Y más aún no se encontraron estados con multiplicidad de espín mayor a 3 que fueran más estables que el estado triplete para hidrocarburos tipo (Rm,n).

Por lo tanto, los datos del diagnóstico D1 y la inestabilidad del triplete se pueden utilizar como indicadores de los límites de aplicabilidad de un tratamiento mono determinantal para los PAHs. Como se aprecia en la tabla 4-1, en el caso de acenos se podría esperar un carácter multiconfiguracional del estado basal para

hidrocarburos más grandes que octaceno. En el caso de a serie (Pm,n) se sugiere un carácter multiconfiguracional importante para los sistemas a partir de (P2,7), (P3,5) y (P4,4) y también para la serie de hidrocarburos (Rm,n) como (R3,6) y (R4,5).

4.1.2 Cálculos a nivel CASSCF (10,10)/6-31G(d) de la estructura electrónica de hidrocarburos policíclicos aromáticos y estructuras de nanolistones de grafeno (GNRs).

Los resultados de los cálculos CASSCF (10,10)/6-31G(d) se muestran en la tabla 4-2. Los cálculos de energías de punto simple CASSCF(10,10) se realizaron para las geometrías optimizadas a nivel B3LYP/cc-pVDZ correspondientes a la multiplicidad singulete, singulete capa abierta (OSS), triplete y multipletes (quintuplete o heptuplete). Como se puede observar, la diferencia más notable entre los resultados obtenidos mediante DFT y CASSCF es que mediante este último los estados quintuplete y heptuplete, que se estudiaron para (P4,8), (R4,9), (P4,10), y (P8,10) resultaron ser estados poco estables comparados con los singuletes y tripletes.

Los estados de alta multiplicidad (quintuplete y heptuplete) presentaron una configuración dominante donde el cuadrado del coeficiente de la expansión CI fue cercano a 0.90 para las estructuras (P4,8), (R4,9) y (P4,10), mientras que para el sistema (P8,10) se obtuvo un valor de 0.98 (Ver tabla 4-3). Por lo tanto, los estados multipletes pueden ser adecuadamente tratados a través de DFT.

Por otro lado, los estados triplete y en particular singulete de estos hidrocarburos resultaron ser multiconfiguracionales. Y esto se manifiesta en las contribuciones de las configuraciones dominantes de los estados singuletes que presentaron valores de 40, 32, 23 y 4 %, para los sistemas (P4,8), (R4,9) y (P4,10), respectivamente (tabla 4-3). Las contribuciones de la configuración dominante que se obtuvieron para los sistemas antes mencionados, pero en su estado triplete fue de 55, 65, 28 y 4 %.

En el caso del sistema más grande estudiado (P8,10), las configuraciones dominantes de los estados singulete y triplete no corresponden con el estado de más baja energía esperado, sino que tienen contribuciones de al menos 15 configuraciones distintas en las cuales se detectó participación de estados multi-radicalarios. El estado más favorecido a nivel energético corresponde con el singulete de capa abierta que se ubicó tan sólo 1.5 kcal/mol por debajo del triplete.

El estado basal de la estructura (P8,10) muy probablemente corresponde con un singulete polirradical. Todas las configuraciones dominantes en (P8,10) son de naturaleza polirradicálica incluyendo desde birradicales hasta hexa-radicales. Por lo tanto, el estado basal de la molécula (P8,10) se puede definir como singulete polirradical, lo que concuerda con el resultado encontrado previamente en la literatura para nanolistones de grafeno.^[25]

Tabla 4-2. Energías relativas calculadas a nivel CASSCF(10,10)/6-31G(d) para los estados con multiplicidad triplete (T), multiplete (M) y singulete de capa abierta (OSS) (a partir de geometrías optimizadas a nivel B3LYP/cc-pVDZ) con respecto al singulete (kcal/mol). N se refiere al número de electrones fuera de los niveles de orbitales que están doblemente ocupados, obtenidos mediante el análisis de los números de ocupación de los orbitales naturales.

Molécula	Multiplicidad			Molécula	Multiplicidad			
	OSS	T	N		OSS	T	M ^{a)}	N
(1,2) (naftaleno)	-	65.3	0.31	(P4,5)	-1.25	5.61	-	0.61
(1,3) (antraceno)	-	48.2	0.38	(P4,6)	0.26	9.53	-	1.06
(1,4) (tetraceno)	-	32.8	0.43	(P4,7)	3.57	4.35	-	1.12
(1,5) (pentaceno)	-	15.3	0.46	(P4,8)	2.60	4.95	15.3	1.38
(1,6) (hexaceno)	5.17	18.6	0.45	(P4,9)	3.06	1.21	13.1	1.56
(1,7) (heptaceno)	8.63	18.0	0.51	(P4,10)	7.42	12.4	19.5	1.94
(1,8) (octaceno)	4.39	3.36	0.62	(P8,10)	-2.84	-1.34	21.2	3.49
(1,9) (nonaceno)	4.32	14.11	0.59	(R3,1) (fenantreno)	-	68.26	-	0.36
(1,10) (decaceno)	9.53	6.98	1.08	(R3,2)	-	56.74	-	0.34
(P2,2) (pireno)	-	48.17	0.36	(R3,3)	-	41.68	-	0.32
(P2,3)	-	44.05	0.36	(R3,4)	-	18.97	-	0.36
(P2,4)	-	30.47	0.38	(R3,5)	0.49	-0.51	-	0.59
(P2,5)	8.44	12.19	0.42	(R3,6)	-4.66	-4.79	-	0.92
(P2,6)	0.56	6.46	0.47	(R3,7)	-2.40	-1.23	-	1.17
(P2,7)	-7.78	-0.94	0.80	(R3,8)	-11.74	-15.00	-	1.27
(P2,8)	-8.73	-7.28	1.07	(R3,9)	-15.91	-19.19	-	1.27
(P2,9)	-6.14	-2.21	0.97	(R3,10)	-3.11	-8.95	-	1.52
(P2,10)	3.53	-8.93	1.12	(R4,1) (criseno)	-	67.11	-	0.33
(P3,3)	-	26.57	0.35	(R4,2)	-	69.51	-	0.35
(P3,4)	12.2	21.16	0.35	(R4,3)	-	31.19	-	0.25
(P3,5)	13.50	10.24	0.44	(R4,4)	-3.00	8.78	-	0.33
(P3,6)	13.83	0.44	0.95	(R4,5)	-8.43	-4.91	-	0.84
(P3,7)	8.94	-3.22	1.14	(R4,6)	-3.96	-3.90	-	1.19
(P3,8)	3.78	4.61	1.21	(R4,7)	-4.39	-8.74	-	1.21
(P3,9)	-4.56	-7.56	1.27	(R4,8)	-10.3	-10.3	-	1.32
(P3,10)	1.48	-3.42	1.32	(R4,9)	2.95	-1.42	-	1.50
(P4,4)	0.24	0.32	0.49	(R4,10)	12.4	2.88	-	2.00

a) Para los sistemas (P4,8), (P4,9), y (P4,10) la multiplicidad es quintuplete, y para (P8,10) la multiplicidad es heptuplete.

En la tabla 4-3 se presentan los valores de los coeficientes elevados al cuadrado de la expansión CI para las configuraciones dominantes de la función de onda CASSCF para los PAHs y GNRs estudiados. Sólo se presentan las configuraciones más importantes, ya que el espacio de configuraciones CAS incluyó un número considerable de determinantes que resultaría muy extenso de presentar. Dado que la suma de los cuadrados de los coeficientes CI (C_i^2) debe ser uno, se puede asociar un porcentaje de contribución de cada determinante a la función CAS, de acuerdo al valor de C_1^2 .

Tabla 4-3. Cuadrado de los coeficientes de la expansión CI para las configuraciones dominantes de las moléculas estudiadas a nivel CASSCF(10,10)/6-31G(d) para el estado singulete utilizando la geometría estado singulete (S) optimizada a nivel RB3LYP y las optimizadas a nivel UB3LYP del triplete(T) y multipletes (M).

Molécula	S	S	T	M
	2222200000	2222020000	222211000	
(1,2) (naftaleno)	0.84	-	0.77	-
(1,3) (antraceno)	0.81	0.02	0.79	-
(1,4) (tetraceno)	0.79	0.03	0.77	-
(1,5) (pentaceno)	0.77	0.04	0.75	-
(1,6) (hexaceno)	0.77	0.04	0.79	-
(1,7) (heptaceno)	0.75	0.04	0.82	-
(1,8) (octaceno)	0.70	0.07	0.77	-
(1,9) (nonaceno)	0.67	0.04	0.81	-
(1,10) (decaceno)	0.50	0.23	0.79	-
(P2,2) (pireno)	0.82	0.02	0.75	-
(P2,3)	0.82	0.02	0.81	-
(P2,4)	0.81	0.03	0.82	-
(P2,5)	0.79	0.03	0.79	-
(P2,6)	0.77	0.05	0.81	-
(P2,7)	0.62	0.22	0.82	-
(P2,8)	0.50	0.31	0.79	-
(P2,9)	0.54	0.28	0.81	-
(P2,10)	0.47	0.34	0.79	-
(P3,3)	0.82	0.01	0.81	-
(P3,4)	0.82	0.01	0.82	-
(P3,5)	0.79	0.04	0.84	-
(P3,6)	0.54	0.27	0.82	-
(P3,7)	0.47	0.33	0.81	-
(P3,8)	0.44	0.37	0.82	-
(P3,9)	0.43	0.30	0.82	-
(P3,10)	0.39	0.36	0.72	-
(P4,4)	0.75	0.07	0.82	-
(P4,5)	0.70	0.12	0.84	-
(P4,6)	0.50	0.31	0.86	-
(P4,7)	0.50	0.33	0.84	-
(P4,8)	0.39	0.30	0.54	0.90 ^{a)}
(P4,9)	0.32	0.30	0.65	0.90 ^{a)}
(P4,10)	0.22	0.20	0.28	0.90 ^{a)}
(P8,10)	0.04 ^{c)}	-	0.04 ^{d)}	0.98 ^{b)}
(R3,1) (fenantreno)	0.82	0.01	0.75	-
(R3,2)	0.82	0.01	0.77	-
(R3,3)	0.84	0.01	0.82	-
(R3,4)	0.82	0.01	0.84	-
(R3,5)	0.72	0.11	0.81	-
(R3,6)	0.57	0.26	0.79	-
(R3,7)	0.44	0.33	0.81	-
(R3,8)	0.44	0.34	0.79	-
(R3,9)	0.43	0.30	0.81	-
(R3,10)	0.33	0.27	0.42	-
(R4,1) (criseno)	0.84	0.01	0.81	-
(R4,2)	0.82	0.01	0.81	-
(R4,3)	0.86	0.01	0.84	-
(R4,4)	0.82	0.01	0.82	-
(R4,5)	0.59	0.23	0.82	-
(R4,6)	0.44	0.36	0.81	-
(R4,7)	0.43	0.38	0.81	-
(R4,8)	0.39	0.34	0.81	-
(R4,9)	0.33	0.33	0.80	-
(R4,10)	0.20	0.23	0.32	-

a) Multiplicidad =5

b) Multiplicidad =7

c) Configuración dominante 2022210100

d) Configuración dominante 2111200012

2 se refiere a doble ocupación, 1 se refiere a ocupación con un electrón con espín alfa y $\bar{1}$ denota a una ocupación con un electrón con espín beta.

Por lo que se refiere a los hidrocarburos policíclicos aromáticos la situación es diferente, como puede verse de la tabla 4-3 en la mayor parte de los casos solo una o dos configuraciones dominantes contribuyen en más del 50% al total del espacio de configuraciones del espacio activo. Por ejemplo, en el caso de los poliacenos (aún inclusive para decaceno), la contribución de la configuración dominante es del 50% para el estado singulete y 79% para el triplete. La segunda configuración más importante en decaceno, que contribuye con un 23%, es un singulete doblemente excitado (tabla 4-3). Las siguientes cinco configuraciones son polirradicálicas (bi- y tetra- radicálicas) y contribuyen junto con las configuraciones antes mencionadas en un 80% al espacio de configuraciones del espacio activo. Por lo tanto, conforme a los resultados obtenidos se puede decir que los poliacenos al menos hasta el decaceno pueden ser descritos como singuletes de capa cerrada con un moderado carácter polirradical.

Los hidrocarburos policíclicos de la serie (P2,n) tienen una configuración dominante que contribuye en alrededor de un 50% a la expansión tipo CI del espacio activo y esto ocurre hasta el sistema (P2,8) en el estado singulete y en el caso de los tripletes aún para la estructura (P2,8) la configuración esperada para el triplete contribuye en un 79%. Las dos configuraciones dominantes que contribuyen al estado singulete del sistema (P2,10), el más grande de los miembros de esta serie, corresponden con singuletes de capa cerrada (47%) y configuraciones doblemente excitadas asociadas a singuletes (34%). Las siguientes 6 configuraciones son tetra-radicalicas y junto con las anteriores contribuyen con un 90% al total del espacio de configuraciones del espacio activo. Para los estados tripletes la contribución de la configuración dominante triplete es mayor al 75% en todos los casos (Ver tabla 4-3).

A partir de los cálculos realizados se propone el carácter polirradical de los poliacenos, lo cual resulta importante para el decaceno y acenos más grandes. Cabe mencionar que a pesar de que se detectó carácter multiconfiguracional en el estado basal de sistemas más pequeños como el hexaceno esto no necesariamente implica un carácter polirradical ya que las configuraciones más importantes son singuletes y singuletes doblemente excitados, a diferencia de los resultados obtenidos por otros autores que asignan una naturaleza birradical al hexaceno.^[16]

Es importante destacar que, a medida que el sistema incrementa su tamaño, las contribuciones de las configuraciones polirradicálicas aumentan. Para los estados singulete de las series (P3,n) y (P4,n) la configuración capa cerrada dominante participa en algunos casos con más del 50% al total del espacio de configuraciones CASSCF y esto ocurre hasta los sistemas (P3,6) y (P4,5) respectivamente. La segunda configuración más importante se refiere a un singulete doblemente excitado. Para la molécula más grande de la serie (P3,n) (P3,10) la suma de las primeras dos configuraciones participa con un 75% al total de contribuciones, mientras que el resto de configuraciones son de naturaleza polirradical. Los estados tripletes de los hidrocarburos (P3,n) tiene una configuración triplete dominante que contribuye en más de 70% al total.

Para los estados singulete de los hidrocarburos policíclicos de la serie (P4,n) se encontraron dos configuraciones; estas son (2222200000) y (2222020000) donde el 2 se refiere a un nivel orbital doblemente ocupado, que prevalecen como dominantes hasta el sistema (P4,9) donde la suma del cuadrado de los coeficientes de la expansión tipo CI es de 0.62, el resto de las configuraciones resultaron ser polirradicales. Sólo se detectaron dos ejemplos de hidrocarburos con geometría tipo romboide (P) donde las contribuciones polirradicalarias son las más importantes para el estado singulete.

En el caso de los estados triplete de la serie (P4,n), la configuración triplete esperada domina hasta para la estructura (P4,9), y luego disminuye rápidamente a 0.28 para el sistema (P4,10) y pierde prácticamente su participación en el espacio activo para el sistema (P8,10) donde la configuración más significativa es de tipo tetra-radical ($2\bar{1}11200012$) (1 y $\bar{1}$ se refiere a niveles orbitales que están ocupados por un solo electrón ya sea con espín alfa o beta) y contribuye con tan sólo el 4% al total de configuraciones del espacio activo.

Como se aprecia en la tabla 3-1 (Sección 3 Metodología), mediante el uso del nivel de teoría CASSCF fue posible reproducir razonablemente las diferencias energéticas de los estados singulete-triplete obtenidos a nivel experimental para el naftaleno, antraceno tetraceno, pentaceno y hexaceno, y que están de acuerdo con los resultados obtenidos por Hachmann y colaboradores a través del método de Grupo de Renormalización de la Matriz Densidad (DMRG).^[16]

De los resultados obtenidos y de los citados previamente, se desprende que el no considerar la correlación dinámica no afecta significativamente la diferencia energética entre los estados singulete triplete de los poliacenos, parece que subestima dichos valores en tan solo 1-2 kcal/mol y los cálculos CASSCF permiten calcular de manera razonable este valor. Para los cálculos CASSCF del estado singulete, se utilizaron dos diferentes tipos de geometrías que se obtuvieron a partir de cálculos RB3LYP y UB3LYP con ruptura de simetría. Para los acenos, a partir de las geometrías RB3LYP se obtuvieron energías CAS más bajas que las obtenidas por el método BSDFT (tabla 4-2).

El estado singulete corresponde con el estado basal de los acenos en concordancia con otros autores.^[15-18] Para sistemas más grandes, se detectó un resultado diferente, no se obtuvo una diferencia significativa entre las energías CAS para las geometrías optimizadas a nivel RB3LYP o UB3LYP, no obstante, en el sistema (P8,10) que presentó un carácter multiconfiguracional muy significativo se encontró que la energía CAS obtenida para la geometría BSDFT resultó energéticamente más favorable. Como se puede ver en la tabla 4-2 para algunos de los hidrocarburos policíclicos aromáticos se encontró que su estado basal era triplete. Ahora bien, para los hidrocarburos con geometría tipo hexagonal se caracterizaron con un estado basal triplete a las estructuras (P2,10), (P3,7), (P3,9) y (P3,10).

Por otro lado, con ambos métodos B3LYP y CASSCF, se encontró un estado basal triplete para la molécula (P3,10). La mayor parte de los sistemas que presentaron un estado basal triplete son de la geometría rectangular, sin embargo, la diferencia energética de los estados singulete-triplete no resultó ser muy grande (incluso la diferencia energética singulete-triplete más grande obtenida corresponde con 5.84 kcal/mol para (R3,10)). Para los sistemas de mayor tamaño estudiados (P4,10) y (R4,10) el estado basal asignado es singulete (ver tabla 4-2).

Como puede verse en las tablas 4-2 y 4-3, las propiedades electrónicas de los hidrocarburos policíclicos más grandes no pueden ser extrapoladas a partir de las propiedades de sistemas pequeños, dado que estas no cambian uniformemente con el tamaño del sistema. Esta tendencia se puede observar claramente al analizar las gráficas de correlación entre el diagnóstico D1 y el número de electrones fuera del espacio de orbitales doblemente ocupados, este último dato obtenido a nivel CASSCF. Cabe señalar que para los GNRs estudiados se encontró una buena correlación entre los resultados obtenidos mediante el análisis de estabilidad SCF y diagnóstico D1. Es decir, ambos métodos coinciden en cuanto a la predicción de la estructura a partir de la cual los sistemas pudieran presentar una naturaleza multiconfiguracional, esto apoyado además por los resultados obtenidos a nivel CASSCF.

El carácter multiconfiguracional del estado basal que correlaciona con los resultados del análisis de diagnóstico D1/MP2 y el número de electrones fuera de los orbitales doblemente ocupados N (Fig. 4-2), muestra que para sistemas pequeños y de tamaño mediano estos parámetros aumentan gradualmente, sin embargo, en sistemas grandes hay un incremento abrupto de los mismos. Este aumento se detectó para decaceno, y las estructuras (P2,7), (P3,6), (P4,8) y (R3,10). Para sistemas (R4,n) no se detectó ese cambio abrupto en la tendencia de las propiedades antes mencionadas. Por lo tanto, considerando el análisis previo se puede decir que la extrapolación de propiedades electrónicas de sistemas pequeños y medianos de hidrocarburos policíclicos aromáticos a sistemas grandes no sería adecuada y conduciría a una subestimación del carácter multiconfiguracional.

Por otro lado, para la mayor parte de sistemas estudiados, excepto para los más grandes ((P4,10), (P8,10) y (R4,10)), el carácter multiconfiguracional del estado basal no necesariamente implicó un estado polirradicálico. Ya que aún en el caso donde el sistema presentaba un carácter multiconfiguracional significativo, las configuraciones dominantes correspondían con configuraciones singuletes de capa cerrada.

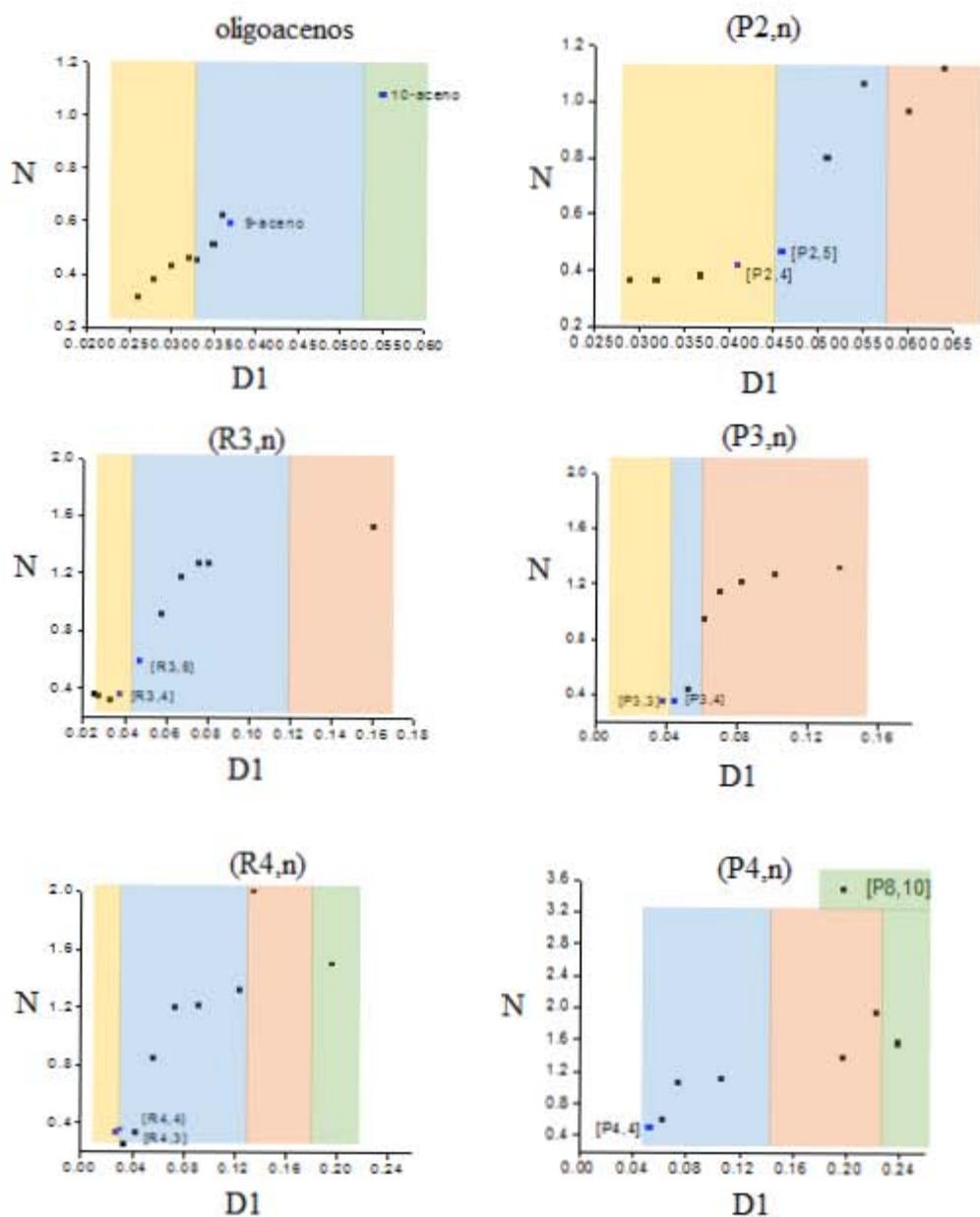


Figura 4-2 Correlación entre los valores obtenidos a partir del análisis de diagnóstico D1/MP2 y el número de electrones fuera del espacio de configuración de capa cerrada N. El valor de N se obtuvo del análisis de números de ocupación de los orbitales naturales. Se indican en azul los datos en los que D1 se encuentra cercano a un valor de 0.04. Los datos que se ubican a la derecha del valor de 0.04 sugieren un carácter multiconfiguracional de acuerdo al valor del diagnóstico D1.

Con el propósito de proponer una clasificación cualitativa de los sistemas estudiados en el presente trabajo, de acuerdo a su posible naturaleza multiconfiguracional y posible carácter polirradical se consideraron como factores a tomar en cuenta los siguientes:

- El sistema para el cual se detectó un cambio abrupto en el valor del diagnóstico D1/MP2 (que excede el valor de 0.04) con respecto al número de electrones fuera de la configuración de capa cerrada (N) discutido anteriormente.
- La estructura a partir de la cual se identificó inestabilidad SCF (tipo triplete) del estado singulete de capa cerrada.
- Los valores obtenidos a partir de los cálculos CAS(10/10) de los coeficientes de la expansión CI para el estado caracterizado como el basal.

Esquemáticamente se presenta esta clasificación en la figura 4-2 mediante las zonas de diferentes colores que dividen diferentes regiones de acuerdo al comportamiento detectado para cada sistema PAH y GNR. La región I de color amarillo contiene a las estructuras de cada serie que no presentaron una naturaleza multiconfiguracional, ni tampoco carácter polirradical. La región II de color azul define a los sistemas con moderado carácter multiconfiguracional y bajo carácter polirradical. La región III de color anaranjado engloba a las estructuras con un importante carácter multiconfiguracional y moderado carácter polirradical (que excede el de los sistemas en la región II). Y por último la región IV, que no aparece en todas las gráficas, incluye a los GNRs que exhibieron un importante carácter multiconfiguracional y además una naturaleza polirradical significativa.

4.1.3 Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos en el presente trabajo, se puede concluir que se detectó un carácter multiconfiguracional importante para el estado basal de las estructuras tipo GNR estudiadas. Este carácter multiconfiguracional fue más significativo cuando el número de átomos del sistema excede alrededor de 40-50. Asimismo, se encontró que el análisis de diagnóstico D1(MP2) y D1(CC2) como posibles indicadores del carácter multiconfiguracional del estado basal, correlacionan con la inestabilidad triplete de las soluciones singulete de capa cerrada.

Asimismo, la utilización de la aproximación no restringida con ruptura de simetría a nivel B3LYP, describió de mejor manera la estructura electrónica de las diferentes moléculas estudiadas en comparación con el método restringido a expensas de la contaminación de espín para sistemas con moderado carácter multiconfiguracional, para sistemas con carácter multiconfiguracional significativo la descripción no es adecuada.

Los cálculos CAS mostraron que cuando el valor de D1(MP2) excedió 0.04 el coeficiente al cuadrado de la configuración dominante del espacio CI contribuyó entre 72-82% al total de las configuraciones del espacio activo, lo cual es indicativo de un carácter multiconfiguracional importante.

Es importante mencionar que el carácter multiconfiguracional, no necesariamente implicó un estado polirradical, sin embargo, únicamente para los sistemas más grandes estudiados R4,10, P4,10 y P8,10 el estado basal resultó polirradicálico lo cual se reflejó en el carácter multiconfiguracional significativo y en la naturaleza de las configuraciones dominantes. Los otros hidrocarburos policíclicos aromáticos con importante carácter multiconfiguracional, pero de menores dimensiones, mostraron dos configuraciones dominantes: singulete de capa cerrada y singulete doblemente excitado.

Y, por otra parte, los sistemas más pequeños (<40 átomos) exhibieron un estado basal singulete con carácter monoconfiguracional, los sistemas medianos pero que mostraron carácter multiconfiguracional

significativo en su estado basal (singulete o triplete) presentaron un moderado carácter polirradical y para los sistemas más grandes el estado basal más probable resultó ser singulete de capa abierta polirradical.

4.2 Efecto del dopaje con nitrógeno en la estructura electrónica de sistemas tipo nanolistones de grafeno (N-GNRs).

4.2.1 Estructura electrónica del estado basal de sistemas de nanolistones de grafeno dopados con nitrógeno.

Se calcularon las energías relativas de las diferentes estructuras tipo nanolistones de grafeno dopadas con nitrógeno, denotados como N-GNRs en estado singulete considerando como referencia la estructura con energía más baja mediante cálculos DFT (ver figura 3-3 en el capítulo 3 Metodología). A nivel CASSCF en algunos casos se tomó como referencia la energía del estado triplete ya que resultó ser el estado basal. Los resultados se muestran en la tabla 4-4.

Para todas las estructuras mostradas en la figura 3-3, excepto para la especie neutra de la molécula j, se detectó inestabilidad tipo triplete, por lo tanto, también se optimizaron los estados polirradicálicos con una multiplicidad singulete a través del método UB3LYP. Cabe señalar que al utilizar el método UDFT se obtienen densidades de espín sin sentido físico, ya que la contaminación de espín (que puede ser obtenida cualitativamente a partir de la desviación del valor esperado del operador de espín total con respecto al valor exacto) puede ser significativa.^[116] No obstante debido a la naturaleza de la función de onda Kohn-Sham no restringida con ruptura de simetría, funciona mejor para describir sistemas con moderado carácter multiconfiguracional si se compara con respecto a tratamientos restringidos.

Se consideró a la estructura de más baja energía j, como referencia para calcular las energías relativas a nivel B3LYP de todos los sistemas de N-GNRs que aparecen en la figura 3-3. Como se puede ver en la tabla 4-4, el orden de la estabilidad de las estructuras depende del método. Ahora, bien, mediante estudios teórico-experimentales se ha planteado el siguiente orden relativo creciente de acuerdo a la estabilidad entre especies de N-GNRs: orto (estructura b), meta (sistema d) y para (molécula h), si se compara esto con respecto a los resultados obtenidos en el presente trabajo se encontró la misma tendencia al utilizar B3LYP.^[117]

Las estructuras N-GNRs menos estables (al comparar las estructuras dopadas dentro de la estructura del N-GNR en posiciones relativas orto, meta y para) corresponden con las que están dopados en orto y esto se puede atribuir a la menor fuerza del enlace N-N (~260-276 kJ/mol) comparado con los enlaces tipo C=C (~611 kJ/mol) y C-N (357 kJ/mol) que están presentes en los isómeros restantes.^[118-119]

Tabla 4-4 Energías relativas calculadas para los sistemas N-GNRs presentados en la figura 3-3 (kcal mol^{-1}). Singuletes de capa cerrada (S_0) calculados mediante RB3LYP/cc-pVDZ y singuletes de capa abierta (OSS) obtenidos a nivel BS-B3LYP/cc-pVDZ. Las geometrías optimizadas del estado S_0 se utilizaron para realizar cálculos de punto simple CAS(10,10)/6-31G(d) (CAS).

GNR	Energía relativa		
	S_0	CAS	OSS ^{a)}
b	44.6	40.7 ^{b)}	27.0
c	48.2	56.2	31.2
d	34.0	50.5	17.1
e	16.1	18.2	-2.0
f	18.8	69.4	1.2
g	22.3	27.4	4.3
h	7.3	0.0 ^{b)}	-9.9
i	-	-	-
j	0.0	28.7	0.0

- a) La energía S_0 /B3LYP de la estructura h se tomó como referencia para calcular la energía relativa de los estados singulete de capa abierta (OSS).
- b) Los estados triplete de estas estructuras resultaron ser el estado basal de referencia a nivel CASSCF.

En la tabla 4-5 se presentan las configuraciones más importantes que contribuyen a la función de onda multiconfiguracional del estado S_0 de las estructuras GNRs prístina y dopadas con nitrógeno. Se utilizaron las geometrías optimizadas a nivel DFT para los estados S_0 y OSS para realizar cálculos de energía de punto simple a nivel CAS/6-31G(d). Cabe destacar que para las estructuras b y h, el estado singulete de capa cerrada no resultó ser el estado basal de acuerdo a los resultados obtenidos a partir de CAS, por lo que la información que se presenta sólo es para fines comparativos.

En cuanto al sistema j (donde ambos nitrógenos están alejados entre sí dentro de la estructura del N-GNR) es relevante indicar que la solución RB3LYP resultó ser estable y posee una configuración dominante que contribuye en casi el 90% a la función CAS. Lo cual sugiere, que dicho sistema pudiera ser tratado adecuadamente utilizando un método mono-referencial como DFT convencional y sugiere que la distancia entre nitrógenos influye en la correlación estática de los sistemas N-GNRs.

Para todos los sistemas (excepto j y f) la contribución de la configuración dominante al total del espacio de configuraciones del espacio activo es menor al 50%, indicando así un carácter multiconfiguracional significativo.

En los sistemas N-GNRs restantes el dopaje con nitrógeno no modificó el carácter multiconfiguracional de los GNRs. Esto se deriva del hecho de que las configuraciones más importantes detectadas para la estructura prístina también se encontraron en los sistemas dopados y con una contribución semejante (dos configuraciones dominantes de capa cerrada participan en poco más del 80% en la función CAS del estado singulete).

No obstante, para los sistemas sustituidos con nitrógeno dentro de la estructura del N-GNR, orto (c), así como meta (d) y para el sustituido en orillas (g) el dopaje promovió el carácter polirradical del estado basal donde las dos configuraciones dominantes de capa cerrada solo contribuyen en aproximadamente un 64%. Siendo el resto de configuraciones polirradicálicas (principalmente bi- y tetra- radicálicas). En el estudio

previo presentado en la sección 4.1, se encontró que el carácter multiconfiguracional del estado electrónico de los hidrocarburos aromáticos fusionados disminuyó al incrementarse la multiplicidad.

Es importante mencionar que, para los sistemas b y h donde el estado basal resultó ser triplete, el cuadrado de los coeficientes de la expansión CI de la configuración dominante del triplete presentaron valores de 0.84 y 0.83, respectivamente, sugiriendo un posible carácter mono- referencial de estos estados electrónicos.

Tabla 4-5. Cuadrado de los coeficientes de la expansión CI para las configuraciones dominantes en los GNRs calculados a nivel CAS(10,10)/6-31G(d) para el estado singlete de capa cerrada (S_0) y para el singlete con la geometría optimizada para el estado singlete de capa abierta (OSS) a nivel BS-B3LYP/cc-pVDZ.

GNR (S_0)	22222000 00 ^a	2222020 000 ^a	GNR(OSS)	2222200 000 ^a	222202000 0 ^a
a	0.42	0.42	a	0.42	0.42
b	0.43	0.43	b	0.43	0.43
c	0.32	0.32	c	0.32	0.32
d	0.32	0.32	d	0.32	0.32
e	0.42	0.42	e	0.42	0.42
f	0.84	0.00	f	0.41	0.41
g	0.32	0.32	g	0.14	0.53
h	0.41	0.41	h	0.40	0.40
i	0.46	0.46	i	0.45	0.45
j	0.85	0.00	j	-	-

^a Distribución de los electrones en los orbitales activos de las configuraciones dominantes.

Los datos que se muestran en la tabla 4-5 indican que no hay una diferencia significativa entre las configuraciones dominantes del espacio activo para el estado singlete de capa cerrada S_0 y la estructura del estado singlete con la geometría optimizada a nivel BS-B3LYP para el estado singlete de capa abierta OSS, por lo que quizá la geometría de ambos estados sea muy semejante. Como excepción únicamente en las estructuras f y g se encontró que la geometría de ambos estados S_0 y OSS mostró un efecto sobre la función de onda multiconfiguracional, ya que la participación de las configuraciones dominantes es muy diferente en cada uno de ellos.

4.2.2 Cálculos de algunas propiedades electrónicas: potenciales de ionización y afinidades electrónicas de estructuras de nanoliones de grafeno dopadas con nitrógeno (N-GNRs).

En la tabla 4-6 se muestran los potenciales de ionización (EIs) y afinidades electrónicas (AEs) para los nanoliones de grafeno calculados a través de diferentes aproximaciones. Como se puede observar, a nivel DFT al utilizar el estado singlete de capa abierta (OSS) como referencia para calcular las propiedades electrónicas antes mencionadas, se obtienen potenciales de ionización más altos y menores afinidades electrónicas si se comparan con las obtenidas para el singlete de capa cerrada, debido a la mayor estabilidad energética que exhiben en general las estructuras en su estado singlete de capa abierta.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante DFT, el dopaje con nitrógeno tipo grafitico induce una disminución de los potenciales de ionización, mientras que el tipo piridínico tiende a incrementarla (estructura i). En efecto, la mayor disminución de la EI se detectó para la estructura meta (d).

Tabla 4-6. Potenciales de ionización adiabáticos (EI) y afinidades electrónicas (AE) calculadas a nivel CAS(10,10)/6-31G(d) (CAS), ^aRB3LYP/cc-pVDZ (S₀), ^bB2PLYP/cc-pVDZ (S₀) y BS-UB3LYP/cc-pVDZ (OSS) expresados en (eV).

GNR	EI S ₀	EI OSS	EI S ₀ ^b	EI CAS ^a	AE S ₀	AE OSS	AE S ₀ ^b	AE CAS ^{a)}
a	4.43	5.19	6.68	5.75	-2.90	-2.13	0.08	0.37
b	3.89	4.65	9.19	6.38 ^c	-2.83	-2.07	2.12	0.63 ^c
c	3.76	4.49	6.07	3.63	-2.85	-2.11	-1.03	1.11
d	3.54	4.27	6.65	6.04	-2.82	-2.08	-0.31	0.92
e	3.96	4.74	6.39	6.22	-2.84	-2.06	-0.78	0.76
f	3.92	4.68	6.83	4.19	-2.85	-2.08	0.17	-1.20
g	3.61	4.39	5.42	3.96	-2.82	-2.04	-0.56	0.42
h	3.84	4.58	6.13	6.25 ^c	-2.84	-2.09	-0.27	0.39 ^c
i	4.51	5.27	4.79	5.92	-2.96	-2.19	-2.75	0.41
j	4.55	-	5.61	5.94	-2.10	-	-1.55	0.06

^a Se utilizaron estructuras optimizadas a nivel RB3LYP/cc-pVDZ y UB3LYP/cc-pVDZ para cálculos de la molécula neutra y el catión respectivamente.

^c El estado triplete se tomó como referencia para la estructura neutra.

Ahora bien, dado que no hay información experimental disponible en lo que se refiere a los potenciales de ionización para GNRs, el único dato para realizar un análisis comparativo de los valores obtenidos en el presente trabajo es la función trabajo del grafeno que tiene un valor reportado de 4.33eV.^[120] En este respecto, como se puede apreciar de los resultados obtenidos el potencial de ionización obtenido para la estructura prístina (a) de 4.43eV (calculada a partir del estado singulete restringido S₀ como referencia) es muy cercano al valor de la función trabajo de grafeno.

Más aún, se sabe que los potenciales de ionización de los sistemas conjugados tienden a disminuir con el incremento en el número de átomos que participan en la conjugación. Por consiguiente, la utilización de un estado restringido S₀ como referencia para el cálculo de las EIs subestima dicha propiedad para la estructura prístina. Cabe señalar que el estado basal detectado para la estructura prístina fue singulete de capa abierta.

Ciertamente los cálculos de potenciales de ionización a nivel CASSCF parecen ser más cercanos a los valores esperados de acuerdo al argumento antes planteado. Asimismo, en otros estudios ha sido mostrado que el método CASSCF es adecuado para el cálculo de potenciales de ionización en diversos sistemas de hidrocarburos conjugados, obteniéndose valores cercanos a los obtenidos a nivel experimental.^[107] De acuerdo a los resultados CASSCF, el potencial de ionización del GNR prístino (a) es de 5.75 eV, mientras que el método UB3LYP predice un valor de 5.19 eV.

Considerando lo anterior, esto sugiere que a nivel UB3LYP se obtiene un resultado razonable para la EI, aún a costa de la contaminación de espín presente en la especie neutra ($\langle S^2 \rangle = 2.11$, ver tabla 4-7). Al utilizar la aproximación RB3LYP se tiende a sobrestimar la energía de la especie neutra y esto conlleva a su vez a la sobrestimación de la afinidad electrónica. Como se puede ver, la mayoría de las afinidades electrónicas calculadas con el estado S₀ como referencia son aproximadamente 1eV más altas que las obtenidas mediante BS-DFT (considerando al estado OSS como referencia).

Por otra parte, los aniones radicales presentan una baja contaminación de espín (tabla 4-7) lo cual produce AEs más confiables para los sistemas estudiados. En este aspecto, el método CASSCF subestima de manera pronunciada las afinidades electrónicas debido a la falta de correlación dinámica, lo cual es importante a

tener en cuenta sobre todo en el cálculo de especies aniónicas, por lo tanto, se obtienen afinidades electrónicas positivas para la mayor parte de sistemas estudiados.

En cuanto a los resultados obtenidos a nivel B2PLYP es de mencionar que al utilizarlo se obtienen energías de ionización muy altas en casi todos los casos y afinidades electrónicas con valores incorrectos positivos o poco negativos. Esto puede ser debido a la falta de correlación estática en este método y que es importante tomar en cuenta al tratar este tipo de moléculas y también pudiera atribuirse a que la función de onda capa cerrada que se toma como referencia no describe adecuadamente al sistema. En otras palabras, la función de onda S_0 que se considera como referencia difiere significativamente de la función de onda sistema real (que al parecer tiene naturaleza multiconfiguracional y exhibe contribuciones de configuraciones de capa abierta) por lo tanto, el tratamiento que utiliza B2PLYP será poco adecuado ya que la corrección perturbativa asociada a este método será muy grande.

Como se puede ver en la tabla 4-6, los resultados obtenidos a nivel B2PLYP son los que difieren más con respecto a los resultados obtenidos mediante CAS y B3LYP. Asimismo, la diferencia de energía entre los diferentes isómeros en algunos casos es de más de 10 kcal/mol para todos los niveles de teoría utilizados. Por lo tanto, la topología del dopaje afecta la energía relativa de los sistemas dopados. Por ejemplo, el dopaje modificó la naturaleza del estado basal en dos sistemas estudiados a nivel CASSCF, de manera que para las estructuras b y h los estados más favorecidos energéticamente resultaron ser tripletes y no singuletes. Cabe mencionar que a nivel DFT en todos los casos los estados triplete y polirradicales (OSS; singulete de capa abierta) resultaron ser degenerados con apenas 0.1-0.2kcal/mol de diferencia entre ambos estados.

La propiedad electrónica que cambió en mayor medida debido al dopaje con nitrógeno corresponde con el potencial de ionización, mientras que las afinidades electrónicas disminuyeron muy poco en el caso del dopaje grafitico y aumentó para la estructura sustituida con nitrógeno tipo piridínico (sistema i). Esto puede deberse al hecho de que el electrón extra sobre el nitrógeno grafitico puede contribuir a facilitar el proceso de ionización del sistema dopado. Por ejemplo, en la figura 4-4 se muestra la distribución de densidad de espín del catión radical para la estructura d en la que participan los 2 átomos de nitrógeno. Mientras que no se encontró la contribución en la distribución de densidad de espín de los átomos de nitrógeno para el anión radical.

Tabla 4-7. Valores esperados de $\langle S^2 \rangle$ para los GNRs neutros (NEU), cationes (CAT) y aniones (ANI) a nivel B3LYP/cc-pVDZ.

GNR	NEU	CAT	ANI
a	2.11	0.80	0.78
b	1.11	1.86	0.79
c	1.22	1.86	0.79
d	1.52	1.91	0.94
e	1.11	1.84	0.79
f	1.16	1.87	0.79
g	2.08	1.85	1.59
h	1.12	1.86	0.79
i	1.12	0.79	0.79
j	0.00	0.83	0.77

Las contribuciones de las configuraciones dominantes de la función de onda CASSCF se presentan en la tabla 4-8 para los aniones y cationes, así como la diferencia de cargas naturales de los átomos de nitrógeno en las especies neutras con respecto a las cargadas de los N-GNRs.

Tabla 4-8. Cuadrado de los coeficientes de la expansión CI para las configuraciones dominantes del radical catión (C_{1+}^2) y anión (C_{1-}^2) formados a partir de las estructuras a-j, calculados a nivel CAS(9,10)/6-31G(d) y CAS(11,10). Diferencia entre las cargas naturales para los átomos de nitrógeno entre los sistemas neutros y catiónicos (Δ^+) y neutros y aniónicos (Δ^-) determinados con el método UB3LYP/cc-pVDZ.

molécula	C_{1+}^2	Configuración	Δ^+	C_{1-}^2	Configuración	Δ^-
a	0.94	2222a00000	-	0.94	222220a000	-
b	0.98	2222a00000	0.100	0.94	22222a0000	-0.006
c	0.94	a2220ab000	0.119	0.98	222a220000	-0.005
d	0.98	2222a00000	0.015	0.98	22222a0000	-0.003
e	0.98	2222a00000	0.102	0.98	222220a000	-0.008
f	0.96	a22200b00a	0.145	0.98	22222a0000	-0.010
g	0.34	2a2abab000	0.050	0.90	22222a0000	0.000
h	0.94	a2220ab000	0.139	0.92	222220a000	-0.009
i	1.00	2222a00000	0.014	1.00	22222a0000	-0.015
j	1.00	2222a00000	0.004	0.90	22222a0000	-0.030

A diferencia de los sistemas de GNRs neutros, la mayor parte de los sistemas cargados pueden ser descritos mediante una sola configuración excepto para el catión g+ donde la configuración dominante tan solo contribuye con un 34% al total de configuraciones del espacio activo CAS. Para algunos de los sistemas catiónicos, la configuración dominante es polirradicálica como es el caso de los cationes radicales c, f, g y h. Todos los aniones radicales pueden ser bien descritos mediante una sola configuración que posee un electrón desapareado. Este comportamiento se refleja en los valores esperados de S^2 de las especies catiónicas y aniónicas ya que la contaminación de espín es para todos los casos mayor para los cationes radicales con respecto a los aniones, lo cual puede ser indicativo de un mayor carácter polirradicalario en las especies positivamente cargadas. Esta diferencia puede deberse en alguna medida al tipo de deslocalización de los polarones (sección 1.3.1 de la Introducción) en los radicales iónicos. Por ejemplo, en la figura 4-4 se muestra un sistema dopado donde los electrones de los átomos de nitrógeno participan en la densidad de espín de un radical catión y no así en el caso del anión, cabe señalar que se detectó un comportamiento semejante para las demás especies cargadas.

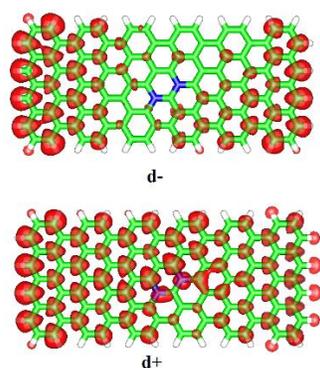


Figura 4-4 Distribución de la densidad de espín en los radicales anión y catión de la estructura d (con dopaje N-N meta, para la sustitución dentro de la estructura N-GNR). Las regiones en color rojo son aquellas donde hay mayor densidad de espín y las zonas en amarillo poseen menor densidad de espín.

Es interesante mencionar que para la estructura prístina (a) se encontró baja contaminación de espín en el anión y catión correspondientes, en comparación con los cationes dopados con nitrógeno tipo grafitico. Este comportamiento muestra el efecto del dopaje grafitico con nitrógeno sobre el carácter polirradical de los radicales catiónicos de los N-GNRS. Este resultado también es apoyado por el análisis de las diferencias de cargas naturales sobre los átomos de nitrógeno entre los estados ionizados y neutros. Como se puede ver en la tabla 4-8, las cargas naturales sobre los átomos de nitrógeno son prácticamente las mismas para las especies neutras y aniónicas, mientras que, en el caso de los cationes, los átomos de nitrógeno participan en la localización de la carga positiva. Por lo tanto, en el caso del catión h^+ al menos el 14% de la carga positiva se localizó sobre los dos átomos de nitrógeno, mientras que el resto de la carga positiva permaneció deslocalizada sobre los 106 átomos de carbono restantes del N-GNR.

En el caso del dopaje tipo piridínico (estructura i de la figura 3-3), los átomos de nitrógeno casi no participaron en la localización de la carga positiva de los cationes radicales como se puede ver en la tabla 4-8, ya que los valores de Δ^- son prácticamente cero.

4.2.3 Energías de reorganización de huecos y electrones calculados para los nanolitos de grafeno dopados con nitrógeno (N-GNRs).

Un aspecto importante a considerar para intentar racionalizar la conductividad de los sistemas de GNRs dopados, es caracterizar los factores estructurales que afectan las velocidades de transferencia de carga. Cabe mencionar que ha sido demostrado que la movilidad de huecos en estado sólido de aril aminas está relacionada con las energías de reorganización interna.^[121,122] Los valores bajos de energías de reorganización para moléculas aisladas se asocian con movilidades de carga en estado sólido altas (cuando se combinan con un acoplamiento electrónico importante), lo cual es crítico para el desarrollo de dispositivos electrónicos de alta eficiencia. Se sabe que la mayoría de los semiconductores orgánicos tienen energías de reorganización mayores a 0.1 eV. Es interesante señalar que para los semiconductores tipo p orgánicos han sido reportados valores de energías de reorganización menores a 0.1 eV. Sin embargo, solamente se conocen pocos aceptores tipo p con energías de reorganización menores a 0.1 eV incluyendo al fulereno C60 (0.060 eV).^[123]

La energía de reorganización tiende a disminuir al aumentar la conjugación; por ejemplo, para el trifenileno es de 0.18 eV, para coroneno 0.13 eV y para hexa-peri-hexabenzocoroneno 0.1 eV.^[121,122,124] El mecanismo de transporte de carga en los GNRs depende de su tamaño, así que en el caso de los GNRs más grandes (40nm de ancho) el mecanismo de transporte balístico es el que predomina, no obstante, para sistemas más pequeños los datos experimentales indican un mecanismo de salto (“*hopping*”, su acepción en inglés).^[125]

En la tabla 4-9 se presentan los valores de las energías de reorganización λ^+ y λ^- de las estructuras prístinas y dopadas. La solución singulete de capa cerrada resultó ser inestable para los GNRs neutros a nivel B3LYP debido al carácter multiconfiguracional del estado basal, por lo que el método UB3LYP en conjunción con el método restringido fueron utilizados para cálculos de las energías correspondientes a la especie neutra (E_n), y las especies neutras con geometría del catión (E_n^+) y neutra con geometría del anión (E_n^-).

Al utilizar el método RB3LYP se obtuvieron soluciones convergidas solamente para las moléculas b, g, h y j. Al parecer hasta el momento no hay información experimental disponible con respecto a las energías de reorganización de las estructuras prístinas y dopadas de GNRs, no obstante, parece razonable sugerir que la energía de reorganización de la estructura prístina del GNR debe tener un valor del orden de 0.1 eV o menos.

Tabla 4-9. Energías de reorganización para electrones (λ_-) y huecos (λ_+) (eV) calculados utilizando los métodos BS-B3LYP y RB3LYP para las especies neutras.

GNR	BS-B3LYP/cc-pVDZ		RB3LYP/cc-pVDZ	
	λ_+	λ_-	λ_+	λ_-
a	0.021	0.020	^{a)}	^{a)}
b	0.274	0.004	0.010	0.317
c	0.104	0.009	^{a)}	^{a)}
d	0.335	0.330	^{a)}	^{a)}
e	0.077	0.002	^{a)}	^{a)}
f	0.101	0.037	^{a)}	^{a)}
g	0.248	0.201	0.063	-0.567
h	0.060	0.037	0.022	0.026
i	0.029	0.029	^{a)}	^{a)}
j	-	-	0.011	0.010

a) SCF no convergido.

Ha sido mostrado en estudios previos que el funcional B3LYP utilizado para el cálculo de energías de reorganización reproduce adecuadamente los datos experimentales para sistemas orgánicos conjugados.^[126]

Como se puede ver en la tabla 4-9, con el método RB3LYP se obtienen energías de reorganización poco adecuadas (valores negativos como en el caso del sistema dopado g). Los factores que pudieran contribuir a un resultado equivocado de la energía de reorganización se deben a la inestabilidad de las soluciones restringidas para el cálculo de las especies neutras y estructuras neutras con geometrías de los iones correspondientes. Asimismo, para la mayor parte de los sistemas, con el método RB3LYP no se obtienen soluciones convergidas.

A través del método UB3LYP, como se puede ver en la tabla 4-9 se obtuvieron valores muy pequeños de λ^+ y λ^- para el sistema prístino (a). También se detectó que el dopaje con nitrógeno tiene un efecto sobre las energías de reorganización, ya que por ejemplo en la posición meta (estructuras d y g) se incrementaron significativamente los valores de las energías de reorganización de hueco y electrones. Y por otra parte los sistemas b, c y f donde los átomos de nitrógeno están en posición relativa orto, formando un enlace covalente entre ellos, exhiben un incremento en λ^+ mientras que el valor de λ^- permanece pequeño.

Finalmente, las energías de reorganización de los sistemas e y h, donde los átomos de nitrógeno residen en posición para, así como la estructura i se ven menos influenciados por el dopaje, en comparación con otras estructuras. Por lo tanto, a partir de los resultados presentados en la tabla 4-9, se encontró que la posición relativa de los átomos de nitrógeno entre sí es un factor más importante que su posición relativa dentro de la estructura del GNR o en la orilla.

Para el nanolistán más estable, que es j, la energía de reorganización prácticamente no fue afectada por el dopaje ya que esta propiedad resultó tener un valor muy cercano al de la estructura prístina, presentándose en ambos casos valores muy bajos. Para otros semiconductores orgánicos de tamaño discreto se ha considerado un mecanismo de transporte de carga de salto y se ha planteado que la energía de reorganización interna es inversamente proporcional a la movilidad electrónica^[127]. Al respecto, se detectó que el dopaje en posiciones relativas para (dentro de la estructura del nanolistán) induce una disminución muy pronunciada de la energía de reorganización de electrones, por lo que esto sugiere que la movilidad electrónica se incrementaría mediante este tipo de dopaje, en comparación con la estructura prístina.

4.2.4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se encontró que la posición mutua de los átomos dopantes es un factor muy importante en la estabilidad relativa de los N-GNRs e incluso podría tener mayor impacto que la posición relativa de los nitrógenos dentro del nanolístón. El dopaje afecta el carácter multiconfiguracional del N-GNR en su estado neutro. Para el modelo j donde los átomos de nitrógeno están muy separados entre sí el estado basal es mono referencial. Cabe señalar que a pesar del carácter multiconfiguracional significativo que presentaron la mayoría de los sistemas en su estado basal singulete, los GNRs mostraron principalmente dos configuraciones dominantes que correspondieron con configuraciones singuletes de capa cerrada.

Para las especies iónicas se encontró un comportamiento distinto, ya que debido a su naturaleza mono referencial la utilización de métodos mono determinatales para estudiar este tipo de sistemas conduce una descripción adecuada de los mismos. Como resultado de las diferencias exhibidas en cuanto al carácter multiconfiguracional entre especies neutras y cargadas, al utilizar un método mono determinantal se obtiene una descripción desequilibrada para ambas estructuras por lo que se obtienen energías de ionización muy bajas y afinidades electrónicas muy altas (Figura 4-5).

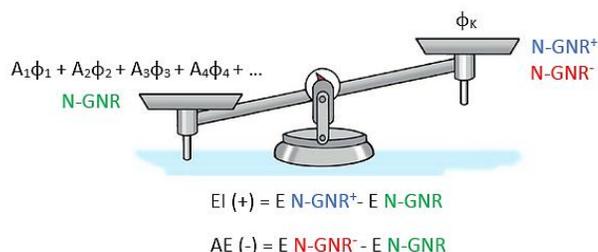


Figura 4-5. El carácter multiconfiguracional de las especies neutras y el cálculo de propiedades electrónicas.

En cuanto al dopaje con nitrógeno, el tipo grafítico afectó en mayor medida a las especies catiónicas con respecto a las aniónicas, debido a la participación de los átomos de nitrógeno en la localización de la carga positiva, lo cual resultó en una disminución de las energías de ionización de los N-GNRs. Por otro lado, los átomos de nitrógeno no participaron en la localización de la carga negativa en los aniones, por lo tanto, el dopaje no afectó el valor de las afinidades electrónicas en los GNRs. En cuanto al dopaje piridínico (modelo i), este ocasionó un incremento en los valores de EI y AE, por lo que se puede considerar que se obtuvo un dopaje tipo p a diferencia del dopaje tipo n inducido por dopaje con nitrógeno tipo grafítico.

La aproximación UB3LYP resultó ser un método adecuado y computacionalmente accesible para el cálculo de potenciales de ionización y afinidades electrónicas de este tipo de estructuras. Con el método restringido B3LYP se obtuvieron resultados poco adecuados. Mientras que, mediante CAS a pesar de obtener energías de ionización razonables, se subestimaron las afinidades electrónicas. Cabe señalar que los resultados a nivel CASSCF para las propiedades electrónicas se pudieran mejorar aplicando una corrección perturbativa a la energía CAS, no obstante, el costo computacional de esta corrección es muy alto para ser implementado para este tipo de sistemas de gran tamaño.

Por otra parte, la aplicación de un método como B2PLYP sobrestimó los valores de energías de ionización y subestimó los correspondientes a afinidades electrónicas, debido muy probablemente a la baja calidad de la función singulete de capa cerrada que se utilizó como referencia y a la falta de correlación estática. Esto mismo se encontró en las energías de reorganización, donde el método RB3LYP produjo resultados

incorrectos (incluso valores negativos y problemas de convergencia), mientras que el método BS-B3LYP condujo a resultados cualitativamente correctos ya que corresponden con aquellos estimados para otros sistemas conjugados orgánicos conocidos. El dopaje influyó en las energías de reorganización de los GNRs; ya que las energías de reorganización de huecos resultaron ser mayores que las energías de reorganización electrónicas del dopaje tipo grafitico esto posiblemente debido a la participación de los átomos dopantes en la localización de la carga positiva.

4.3. Estudio teórico de la estructura electrónica de sistemas conjugados tipo π lineales (poliacetilenos, poli meta-fenilenos) y sus análogos bidimensionales (nano-hojuelas de grafeno y estructuras de grafeno poroso) basados en carbono.

Se realizó el estudio comparativo aplicando la estrategia metodológica previamente utilizada en los estudios anteriores en las que se exploró la posible naturaleza multiconfiguracional de sistemas conjugados tipo π , en este caso estructuras lineales (trans-poliacetilenos (**PA**), poli meta-fenilenos (**PMP**)) y sus análogos bidimensionales (nano-hojuelas de grafeno (**2D-PA-n**) y estructuras de grafeno poroso(**2D-PMP-n**)) basados en carbono, que tienen estructuras muy semejantes a los sistemas de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y nanolistones de grafeno (GNRs), ver figura 3-4 de la sección 3 Metodología.

Asimismo, se analizaron algunas propiedades electrónicas como; potenciales de ionización, afinidades electrónicas y el ancho de banda prohibida, así como propiedades de trasporte electrónico como energías de reorganización de electrones y huecos para los sistemas conjugados. Dicho estudio se llevó a cabo con la finalidad de aplicar la metodología anteriormente utilizada para tratar de obtener una mejor descripción de la estructura electrónica de este tipo de sistemas de carbono.

4.3.1 Estructura electrónica del estado basal y propiedades electrónicas de sistemas de poli meta-fenilenos (lineales) 1D-PMP y estructuras de grafeno poroso 2D-PMP.

De acuerdo con los resultados que se obtuvieron, el estado basal de los sistemas lineales poli-meta fenileno (1D-PMP) y sus análogos bidimensionales de grafeno poroso (2D-PMP) mostrados en la figura 4-6) corresponde con la multiplicidad singulete de capa cerrada. Cabe señalar que dichos sistemas exhibieron estabilidad en el análisis SCF, sin importar el tamaño, por lo que esto sugiere un carácter mono configuracional del estado basal que es independiente de la dimensionalidad.

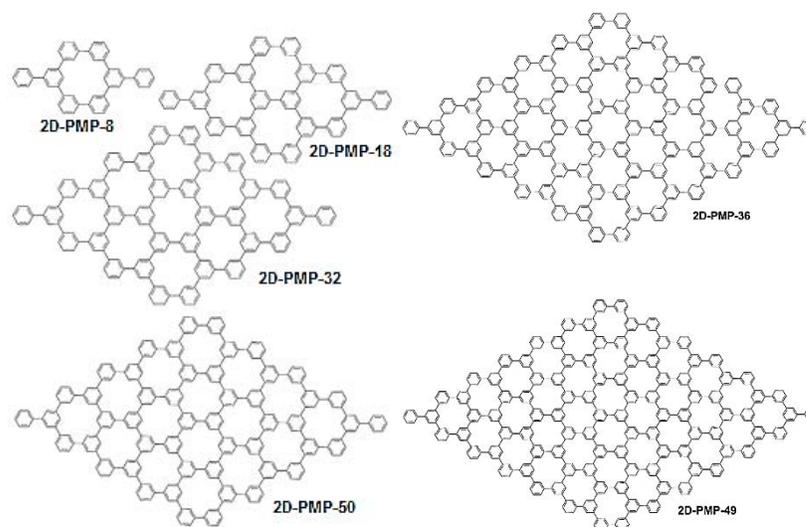


Figura 4-6. Estructuras 2D-PMP

Tabla 4-10. Diferencias energéticas de los orbitales HOMO-LUMO (HLG), energías de ionización adiabáticas (EI), afinidades electrónicas (AE), electronegatividad (Mulliken, χ), energías de reorganización de huecos (λ_+) y electrones (λ_-) para los sistemas **1D-** y **2D-PMP** calculados a nivel B3LYP-D3(bj)/cc-pVDZ, energías de excitación S_0-S_1 (E_g) calculadas utilizando TD-M06-2X/cc-pVDZ (eV).

Molécula	HLG	E_g	EI	AE	χ	λ_+	λ_-
1D-PMP-8	4.52 (4.59) ^{a)}	4.47	6.73	0.52	3.6	0.0021	0.0032
2D-PMP-8	4.18 (4.28) ^{a)}	4.26	6.75	0.64	3.7	0.0026	0.0031
1D-PMP-18	4.47 (4.55) ^{a)}	4.45	6.41	0.91	3.7	0.0012	0.0014
2D-PMP-18	4.02 (4.14) ^{a)}	4.11	6.49	1.08	3.8	0.0023	0.0015
1D-PMP-32	4.46 (4.55) ^{a)}	4.45	6.36	1.09	3.7	0.0007	0.0008
2D-PMP-32	3.94 (4.07) ^{a)}	4.07	6.37	1.33	3.9	0.0005	0.0009
1D-PMP-50	4.46	4.45	6.16	1.19	3.7	0.0005	0.0005
2D-PMP-50	3.88	4.05	6.31	1.49	3.9	0.0003	0.0006
1D-PMP-72	4.46	4.45	6.10	1.25	3.7	0.0003	0.0003
2D-PMP-72	3.84	4.04	6.31	1.60	4.0	0.0003	0.0003
1D-PMP-98	4.45	4.45	6.07	1.30	3.7	0.0004	0.0004
2D-PMP-98	3.81	4.03	6.19	1.70	3.9	0.0003	0.0003

a) Calculadas a nivel B3LYP/6-31G(d).^[83]

Se calculó el ancho de la banda prohibida a través de 2 aproximaciones; como la diferencia de las energías de los orbitales HOMO-LUMO a nivel B3LYP-D3/cc-pVDZ y mediante las energías de excitación más bajas S_0-S_1 (E_g) utilizando TD-M06-2X/cc-pVDZ. Asimismo, para fines comparativos, se presentan los valores del ancho de banda calculado mediante la diferencia HOMO-LUMO (HLG) publicados por Gutzler y Perepichka^[83] de algunos sistemas 1D y 2D-PMP y se muestra entre paréntesis en la columna HLG de la tabla 4-10. Los resultados se muestran en la tabla 4-10 y se puede observar que hay una concordancia entre los valores HLG y las energías de excitación S_0-S_1 (E_g). Cabe señalar que los valores de ancho de banda E_g de los sistemas bidimensionales son más bajos que los de los sistemas análogos unidimensionales, lo cual es consistente con los resultados obtenidos en la referencia 83.

Se ha propuesto que uno de los factores estructurales que contribuyen a la disminución del ancho de banda prohibida es transformando estructuralmente al sistema π conjugado en una estructura rígida disminuyendo

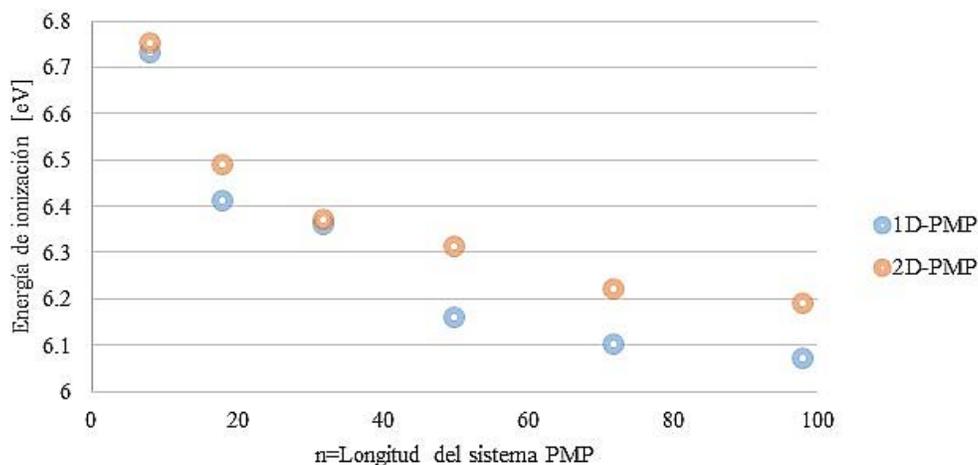
las rotaciones entre anillos del esqueleto del polímero conjugado. Esto puede inducir la formación de estructuras planas conjugadas con menor E_g y esto se refleja en una disminución en la alternancia de enlaces.^[53] Este argumento puede explicar el hecho de que, para las estructuras bidimensionales, que poseen mayor número de enlaces intramoleculares, una estructura más rígida y en su geometría presentan una menor alternancia de enlaces sencillos-dobles, se detectó un menor ancho de banda prohibida que en las moléculas lineales.

De acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que la diferencia entre los valores de E_g para los sistemas 1D y 2D aumenta con el tamaño. No obstante, el ancho de banda no disminuye para los sistemas 1D-PMP a medida que la longitud de la cadena polimérica incrementa su tamaño, lo cual va de acuerdo con el teorema de Peierls y para estructuras más grandes que **1D-PMP-18** el valor de E_g tiende asintóticamente al valor de ~ 4.4 .^[128] Por otro lado, para los sistemas 2D-PMP el ancho de banda prohibida disminuyó con el tamaño del sistema, ya que la distorsión de Peierls no parece ser importante al incrementarse la dimensionalidad del sistema (1D \rightarrow 2D).

En cuanto a los potenciales de ionización y afinidades electrónicas se detectó que en ambos tipos de sistemas uni y bi dimensionales las EIs disminuyen mientras que las AEs aumentan con el tamaño de la molécula debido al mayor número de fragmentos π conjugados que pueden estabilizar a las especies cargadas. Sin embargo, los potenciales de ionización y afinidades electrónicas de los sistemas 2D-PMP resultaron ser mayores que los correspondientes a sistemas 1D. Esto pudiera atribuirse a la diferencia en el contenido de átomos de carbono con respecto a los de hidrógeno que hay en los sistemas 1D y 2D, ya que los carbonos sp^2 son más electronegativos comparados a los hidrógenos ($\chi_c=2.5$ y $\chi_H=2.1$).^[129]

Por ejemplo, la relación C/H en el sistema unidimensional 8-PMP es de 1.41, mientras que la estructura bidimensional es de 1.5 y para las moléculas 1D-32-PMP y 2D-32-PMP es de 1.47 y 1.71. Además, la proporción C/H se incrementa con el tamaño de los sistemas 2D y casi no cambia en las 1D. Conforme a los resultados obtenidos en la tabla 4-10, se encontró que la electronegatividad molecular aumenta con el tamaño de las moléculas bidimensionales y prácticamente no se detecta cambio en las 1D lo que resulta en EIs y AEs más altas para los sistemas bidimensionales.

EIs de sistemas 1D y 2D PMP



AEs de sistemas 1D y 2D PMP

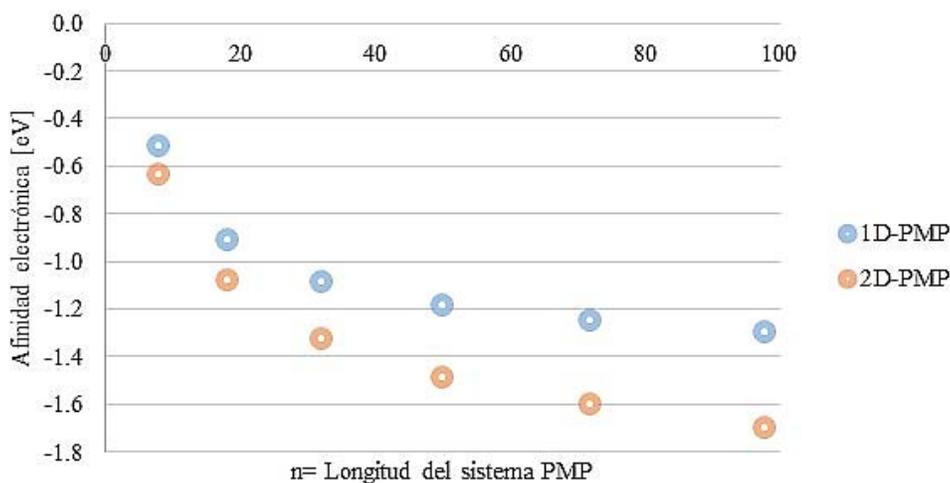


Figura 4-7. Variación de las energías de ionización (EIs) y afinidades electrónicas (AEs) en polímeros lineales (poli-m fenílenos; 1D-PMP) y bidimensionales (estructuras de grafeno poroso; 2D-PMP) con el incremento en tamaño del sistema.

Para los poli-meta fenílenos así como estructuras de grafeno poroso, se aprecia en la figura 4-7 una disminución paulatina de los potenciales de ionización y un incremento de las afinidades electrónicas conforme aumenta el tamaño del sistema hasta un punto donde prácticamente no cambia. En cuanto a los potenciales de ionización se sugiere que esta tendencia se puede explicar en virtud de que hay un incremento del número de electrones tipo π que podrían participar en una mayor deslocalización del polaron radical catiónico.

De acuerdo al análisis de orbitales frontera de los cationes (figura 4-9) se puede observar una concentración local de la distribución espacial orbital en los extremos de las estructuras de grafeno poroso. En lo que respecta a la afinidad electrónica, su incremento también se puede atribuir a una estabilización de la especie

aniónica que aumenta con el grado de conjugación del sistema, de hecho los orbitales HOMO muestran una deslocalización de la distribución espacial orbital sobre toda la estructura de grafeno poroso.

Es de mencionar que las energías de ionización y las afinidades electrónicas tanto de los polímeros lineales de este tipo de sistemas como sus análogos bidimensionales siguen la misma tendencia y no se detectó un cambio sustancial por la extensión en la dimensionalidad del sistema (figura 4-7).

Por otro lado, para entender el comportamiento de la conductividad en polímeros orgánicos conjugados, es importante caracterizar los factores estructurales que pudieran influir en la transferencia de carga. Cabe mencionar, que se ha encontrado que la movilidad de huecos de las aril aminas en estado sólido está relacionado con la energía de reorganización interna λ .^[122] Asimismo, se ha planteado en otros estudios que existe una correlación lineal entre la energía de reorganización y el parámetro $1/n$ para polímeros conjugados como politiofeno y poliselenofeno, donde n es número de unidades de repetición.^[130]

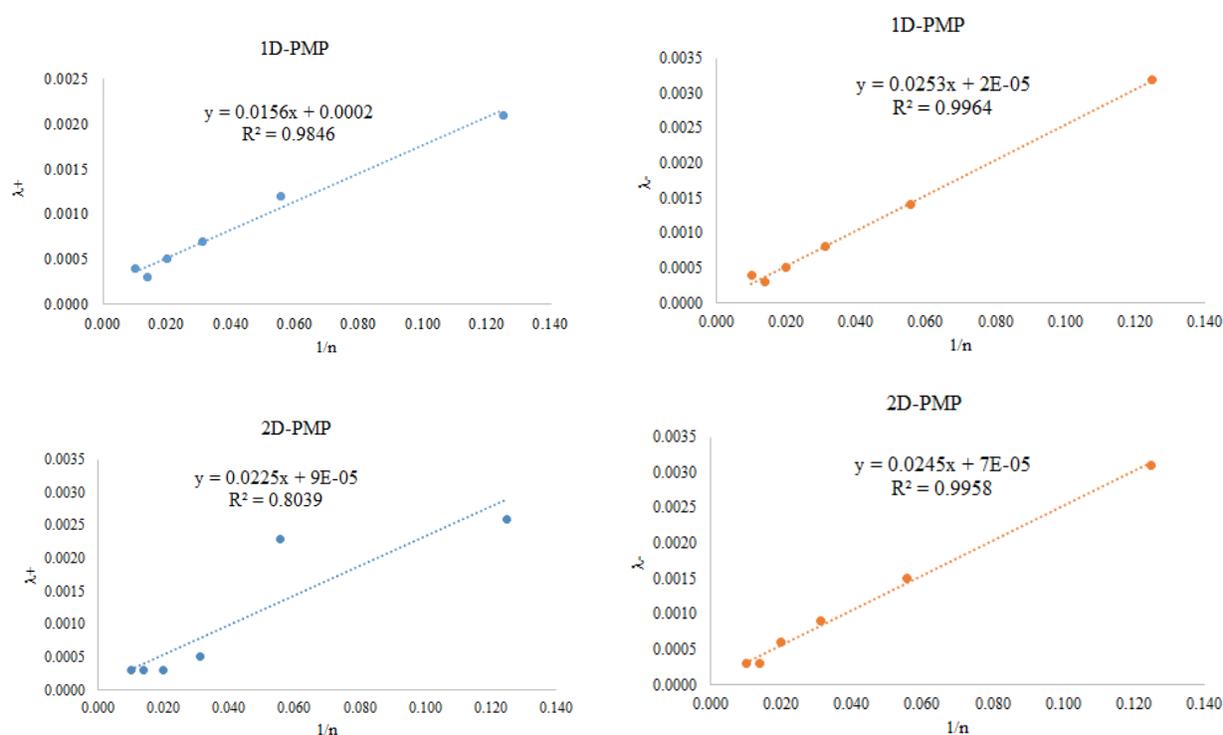


Figura 4-8 Gráficas de correlación lineal entre las energías de reorganización y el inverso de la longitud del polímero para los sistemas 1D y 2D de la serie PA.

Conforme a los resultados de energías de reorganización mostrados en la tabla 4-10 y figura 4-8, esta tendencia lineal entre los parámetros antes mencionados se detectó para los sistemas 1D-PMP donde el valor de R^2 para la correlación lineal entre λ y $1/n$ es de 0.996 y 0.985 para las energías de reorganización de electrones y huecos, respectivamente. En cambio, para los sistemas 2D-PMP, R^2 es de 0.996 y 0.804 para λ - y λ ₊.

En la figura 4-9 se muestran los orbitales HOMO de los radicales cationes y aniones para los sistemas más pequeños y más grandes de la serie 1D y 2D-PMP que pueden ser interpretados como deslocalización de los polarones.

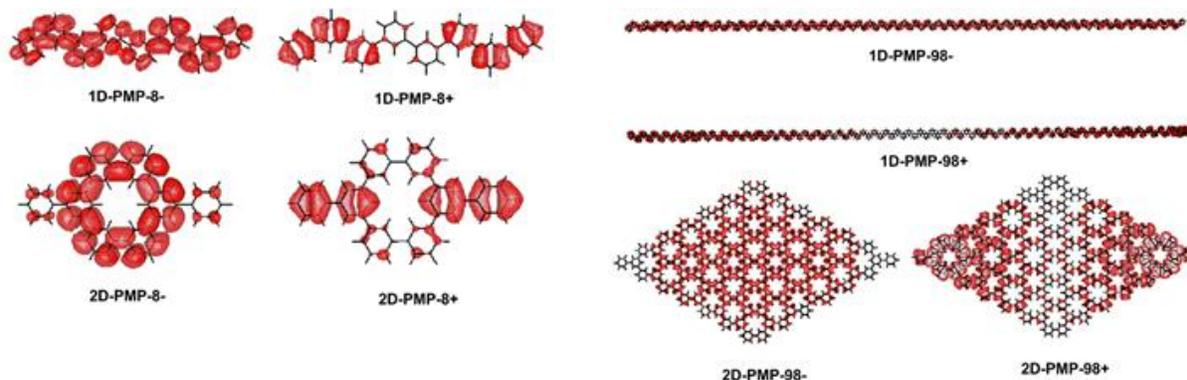


Figura 4-9. Orbitales HOMO para algunos sistemas iónicos 1D y 2D-PMP

Como se puede observar, el patrón de deslocalización es diferente para los sistemas uni- y bidimensionales, ya que, en el caso de los aniones, la deslocalización de los polarones involucra a toda la molécula, lo cual pudiera contribuir a una mayor correlación lineal entre las energías de reorganización de electrones y el inverso de la longitud del polímero. Mientras que en los cationes los polarones están localizados en las orillas de las moléculas 1D-PMP y exhiben diferentes patrones en las moléculas 2D-PMP por lo que esto sugiere el valor pequeño de R^2 para el caso de λ_+ en el sistema 2D.

4.3.2 Estructura electrónica del estado basal y propiedades electrónicas de sistemas de trans-poliacetenos (lineales), 1D-PA y estructuras de nano-hojuelas de grafeno, 2D-PA.

A diferencia de los sistemas previamente discutidos, para los sistemas uni y bidimensionales tipo poliacetileno PA (ver figura 4-10), la solución singulete de capa cerrada, solamente resultó ser estable para los sistemas más pequeños de la serie 2D-PA. Mientras tanto, para los sistemas 1D-PA se detectó como estado basal al singulete de capa cerrada para los sistemas más pequeños que el polímero 1D-PA-49 (1D-PA-4, 9, 16, 25, 36) pero los polímeros más grandes se caracterizaron como singuletes de capa abierta.

El comportamiento previamente descrito pudiera ser indicio de un carácter multiconfiguracional de los estados singuletes para la mayoría de los sistemas bidimensionales PA estudiados y para los sistemas más grandes de la serie 1D-PA. Como consecuencia de esto, las diferencias energéticas de los orbitales HOMO-LUMO (HLG) obtenidas a nivel DFT resultarían poco adecuadas para sistemas con un pronunciado carácter multiconfiguracional.

El valor calculado para el HLG del sistema más grande que fue estudiado, **1D-PA-144**, es de 1.15 eV y resultó significativamente menor que el reportado a nivel experimental para el trans-poliacetileno (1.4 eV ^[131]). No obstante, a nivel TD-M06-2X, se obtuvo un valor más cercano de 1.57 eV. Sin embargo, ambos resultados HLG y TD-M06-2X coincidieron en que el ancho de banda prohibida es menor en sistemas 2D

en comparación con los 1D-PA, lo cual está de acuerdo con los resultados de Perepichka et. al.^{183]} Los resultados de los valores del ancho de banda prohibida HLG y TD-M06 en general mostraron concordancia para los sistemas **1D-PA** y las estructuras más pequeñas de la serie **2D-PA**, en cambio para los sistemas medianos y más grandes **2D-PA** los resultados mostraron diferencias superiores a 1 eV. Para los sistemas **2D-PA-121** y **2D-PA-144** no se logró convergir la solución singulete de capa cerrada y por lo tanto no fue posible obtener sus valores del HLG.

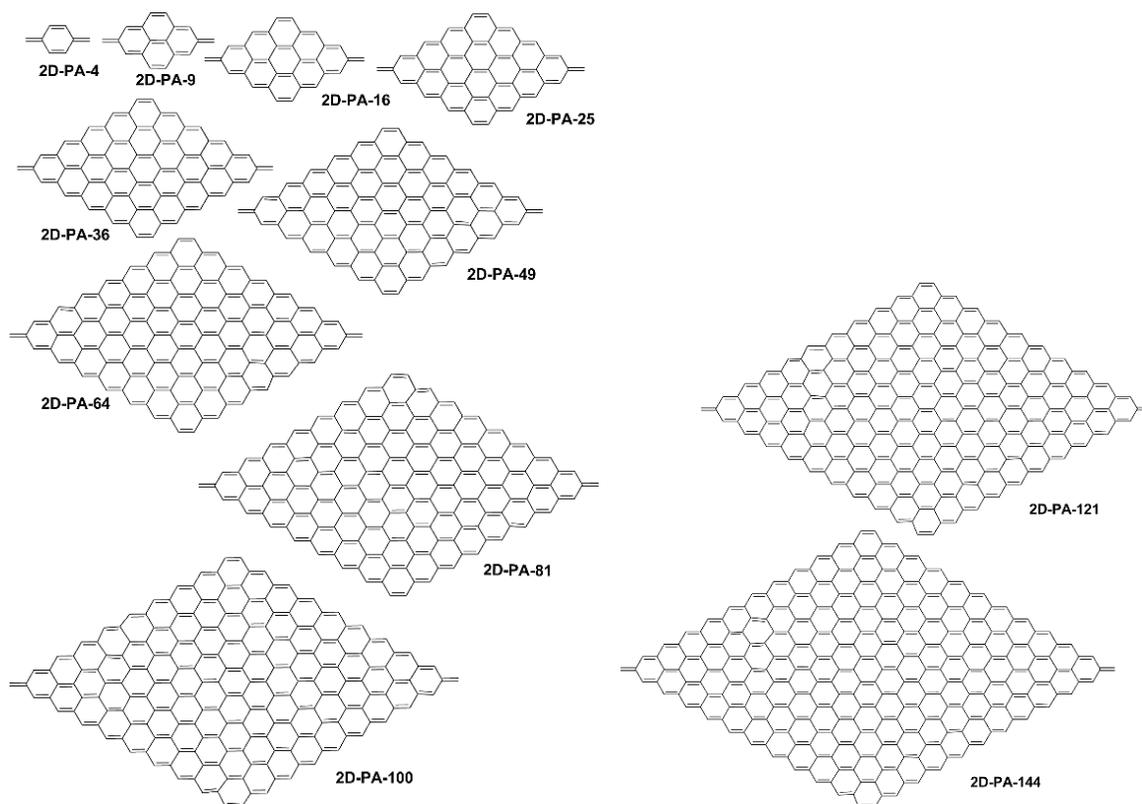


Figura 4-10. Sistemas 2D-PA

Es importante hacer mención que los resultados que se obtuvieron para los sistemas bidimensionales de nano-hojuelas de grafeno resultaron interesantes ya que sugieren la posibilidad de un carácter ferromagnético que se incrementa con el tamaño del sistema. El comportamiento detectado para este tipo de sistemas a partir de **2D-PA-36** es que no presentaron un estado basal singulete sino por el contrario estados de alta multiplicidad, donde la multiplicidad del estado basal se incrementó desde quintuplete para la estructura **2D-PA-36** hasta tridecaplete para el polímero **2D-PA-144**.

Las energías de los estados de alto espín se encontraron por debajo de las energías de los estados singulete de capa abierta y tripletes. Y los valores esperados de $\langle S^2 \rangle$ obtenidos para los multipletes fueron cercanos al valor teórico, indicando baja contaminación de espín, por lo que esto también sugiere un carácter mono referencial del estado basal. Esto ya se había detectado previamente en los resultados obtenidos en la primera etapa del presente estudio, para hidrocarburos policíclicos aromáticos y GNRs, ya que a mayor multiplicidad del estado electrónico la contaminación de espín fue menor.

Tabla 4-11. Diferencias energéticas de los orbitales HOMO-LUMO (HLG), energías de ionización adiabáticas (EI), afinidades electrónicas (AE), energías de reorganización para huecos (λ_+) y electrones (λ_-) de sistemas **1D** y **2D-PA** calculadas a nivel B3LYP-D3/cc-pVDZ, energías de excitación más baja (E_g) calculadas mediante TD-M06/cc-pVDZ (eV), diferencias energéticas de los estados triplete-singulete (E_{t-s}) (kcal/mol).

Molécula	HLG	E_g	EI	AE	λ_+	λ_-	E_{t-s}
1D-PA-4	3.76 (3.80) ^{a)}	4.39	7.05	0.22	0.0100	0.0160	35.52
2D- PA-4	3.73 (3.80) ^{a)}	4.54	7.24	0.04	0.0076	0.0129	31.39
1D- PA-9	2.34 (2.30) ^{a)}	2.86	5.75	1.49	0.0120	0.013	17.68
2D- PA-9	1.91 (1.90) ^{a)}	1.95	6.12	1.25	0.010	0.0121	6.61 ^{b)}
1D-PA-16	1.75 (1.70) ^{a)}	2.19	5.11	2.11	0.0110	0.0130	10.19
2D-PA-16	0.96 (0.90) ^{a)}	1.35	5.97	1.49	0.0048	0.0044	2.96 ^{b)}
1D-PA-25	1.48 (1.30) ^{a)}	1.89	4.78	2.44	0.0127	0.0130	6.35
2D-PA-25	0.48 (0.50) ^{a)}	1.76	5.78	1.57	0.0048	0.0020	6.53 ^{b)}
1D-PA-36	1.34	1.75	4.59	2.62	0.0009	0.0148	4.06
2D-PA-36	0.26	0.96	5.10	2.25	0.0024	0.0028	-23.22 ^{b,c)}
1D-PA-49	1.28	1.68	4.50	2.71	0.0175	0.0174	2.89 ^{b)}
2D-PA-49	0.19	0.84	4.94	2.59	0.0017	0.0019	-12.95 ^{b,d)}
1D-PA-64	1.24	1.64	4.46	2.75	0.0169	0.0167	2.20 ^{b)}
2D-PA-64	0.10	0.26	4.76	2.67 ^{c)}	0.0373	0.0093	-12.70 ^{b,e)}
1D-PA-81	1.22	1.62	4.44	2.77	0.0071	0.010	1.94 ^{b)}
2D-PA-81	0.12	0.65	4.81	2.61	0.0012	0.0020	-16.58 ^{b,f)}
1D-PA-100	1.20	1.60	4.43	2.77	0.0351	0.0347	1.82 ^{b)}
2D-PA-100	0.21	0.64	4.62	2.55	0.0012	0.0020	-13.4 ^{b,g)}
1D-PA-121	1.20	1.60	4.31	2.92	0.0273	0.0419	1.54 ^{b)}
2D-PA-121	-	0.53	4.73	2.90	0.0008	0.0015	-20.6 ^{b,h)}
1D-PA-144	1.15	1.57	4.35	2.85	0.011	0.0137	5.45 ^{b)}
2D-PA-144	-	0.53	4.58	2.84	0.0009	0.0016	-14.28 ^{b,i)}

a) Calculados a nivel B3LYP/6-31G(d) ^[83]

b) Singulete de capa abierta con ruptura de simetría

c) Estado basal quintuplete, 3.31 kcal/mol por debajo del triplete

d) Estado basal septuplete, 3.12 kcal/mol por debajo del triplete

e) Estado basal septuplete, 10.8 kcal/mol por debajo del triplete

f) Estado basal nonaplete, 11.86 kcal/mol por debajo del triplete

g) Estado basal undecaplete, 13.2 kcal/mol por debajo del triplete

h) Estado basal undecaplete, 18.8 kcal/mol por debajo del triplete

i) Estado basal tridecaplete, 19.9 kcal/mol por debajo del triplete

Cabe destacar que la propuesta de altas multiplicidades de espín para sistemas 2D conjugados fue predicha desde 1978 utilizando el método de enlace valencia. ^[132] Recientemente, los estados de alto espín se confirmaron a través de cálculos a nivel UDFT para diversos hidrocarburos policíclicos aromáticos. ^[16,17] No obstante, en algunos casos se propuso que las soluciones singulete de capa abierta con ruptura de simetría son más estables que los estados de alto espín. ^[13]

En la presente investigación se caracterizó al estado basal de la mayoría de los sistemas bidimensionales de nano-hojuelas de grafeno estudiados (e incluso las especies iónicas que se derivan de los mismos) como

estados de alta multiplicidad, donde las soluciones singulete de capa abierta, calculadas mediante BS-DFT, resultaron ser más altas en energía.

La importancia de la alta multiplicidad detectada en los sistemas tipo nano hojuelas de grafeno radica en que en actualmente se ha planteado como reto para la química el crear moléculas orgánicas de alto espín con valores de ancho de banda (calculado como la diferencia energética entre el estado basal de alto espín y el primer estado excitado, E_g) de al menos 10 kcal/mol y con estabilidad cinética superior a la de los radicales orgánicos más estables conocidos. Cabe destacar que el desarrollo en el diseño de moléculas orgánicas de alto espín puede influir positivamente en áreas como la espín-trónica e idealmente pudiera conducir a la obtención de imanes orgánicos con temperaturas de Curie^a superiores a la temperatura ambiente, que en un futuro tengan posibilidad de reemplazar a los materiales metálicos y cerámicos utilizados actualmente en dispositivos electrónicos.^[133]

Se ha planteado que los imanes orgánicos moleculares presentan propiedades magnéticas semejantes a las de los imanes basados en metales, por ejemplo; histéresis con saturación^b y coercitividad^c, además exhiben ventajas como solubilidad en disolventes orgánicos convencionales y no requieren de métodos preparativos metalúrgicos que son energéticamente demandantes. También ofrecen la posibilidad de reemplazar imanes basados en elementos poco abundantes (Co, Ni, Gd Cr, Nd) con imanes basados en elementos más abundantes y costeables como lo es el carbono.^[134]

En cuanto a las especies iónicas de los **2D-PAs** con estado basal de alta multiplicidad, en la mayor parte de los sistemas el estado basal del radical anión resultó tener un electrón desapareado más y el catión un electrón desapareado menos que el estado neutro. Las excepciones a este comportamiento resultaron ser los radicales catiónicos **2D-PA-36** y **2D-PA-64** para los cuales se encontraron 5 y 7 electrones desapareados y para el radical anión **2D-PA-49** que posee 5 electrones desapareados. En la figura 4-11 se presentan los orbitales HOMO de los sistemas bidimensionales 2D-PA con estado basal de alto espín. Como se puede observar en la mayoría de los casos el patrón de deslocalización se ubica en la cercanía de los grupos metileno y en las orillas de los hidrocarburos, independientemente del número de electrones desapareados presentes en el estado basal.

a) Cuando la energía de acoplamiento magnético es mayor que la energía térmica que favorece una aleatoriedad en los espines, el ordenamiento magnético ocurre y los espines permanecen alineados (ordenamiento ferromagnético), sin embargo, a la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético se le denomina temperatura de Curie.

b) Histéresis magnética se refiere al fenómeno donde al magnetizar un ferromagneto éste mantiene la señal magnética tras retirar el campo magnético que la ha inducido y en el instante a partir del cual, por más fuerza magnética que se induzca al material ya no se magnetiza más, se le conoce como punto de saturación.

c) La coercitividad es la resistencia de un material ferromagnético a ser desmagnetizado.

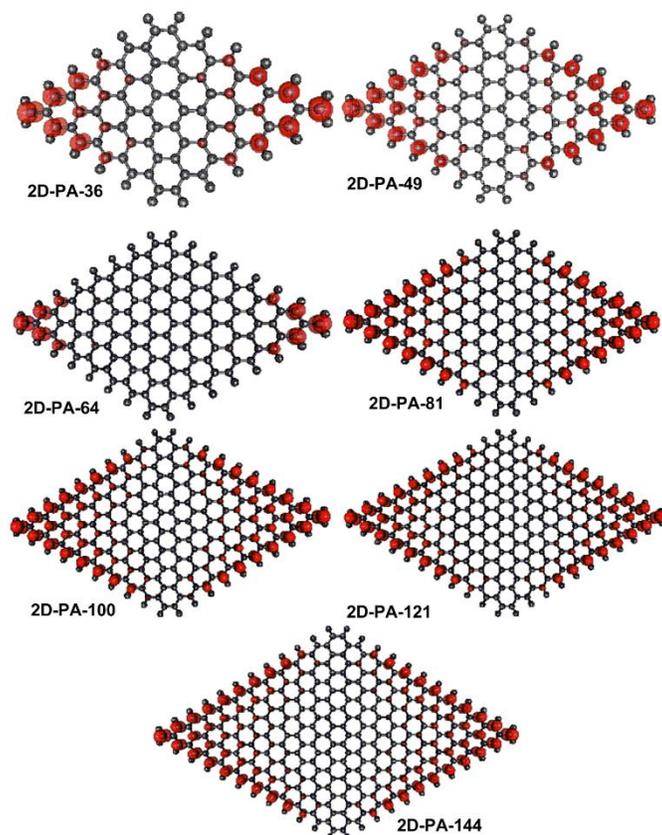


Figura 4-11. Orbitales HOMO para algunos sistemas 2D-PAs en su estado basal de alta multiplicidad correspondiente.

Las energías de ionización disminuyeron con el incremento en tamaño de los sistemas 1D-PA y 2D-PA como puede observarse en la figura 4-12 de manera similar a los sistemas PMP, sin embargo, la diferencia radica en el comportamiento exhibido por las afinidades electrónicas, ya que las AEs de los sistemas 2D-PA resultaron ser menores (menos negativas) que las de sistemas 1D-PA. Esto puede estar relacionado con el hecho de que hay mayor número de enlaces intramoleculares en los sistemas **2D-PA** en comparación con los **1D-PA** lo cual resulta en una mayor densidad de electrones tipo π .

Se obtuvieron las energías de repulsión electrónica a partir de los cálculos DFT para los aniones (en su estado de más baja energía) pertenecientes a la serie PA de polímeros uni y bidimensionales. Y se encontraron los siguientes valores para los sistemas **1D-PA-16** (2620.48 u.a.), **2D-PA-16** (3409.77u.a.), **1D-PA-25** (4534.99 u.a.), **2D-PA-25** (6521.33 u.a.), **1D-PA-36** (7057.47 u.a.) y **2D-PA-36** (11114.04 u.a.).

Al analizar comparativamente estos resultados, se propone que las repulsiones electrónicas en las especies con carga negativa serían mayores en los sistemas 2D-PA en comparación con los 1D-PA, lo cual podría conducir a una menor afinidad electrónica. También se encontraron diferencias en las energías de reorganización ya que no se observó una correlación entre esta propiedad y el tamaño de los sistemas para la serie de PAs.

El valor experimental para la energía de ionización del trans-PA es de 4.7 eV que resulta muy cercano al valor calculado para la molécula **1D-PA-121** (4.73 eV, tabla 4-11). En particular, para el sistema más grande estudiado **1D-PA-144** la EI calculada es un poco menor (4.35eV). Esto pudiera deberse a que la longitud del sistema **1D-PA-144** excede la longitud efectiva de conjugación del polímero conjugado de trans-poliacetileno que está limitada por la presencia de diferentes tipos de defectos en su estructura.

En un polímero π conjugado la longitud efectiva de conjugación se define como la distancia efectiva sobre la cual los electrones tipo π están deslocalizados. Dicha propiedad se puede determinar experimentalmente midiendo alguna propiedad como por ejemplo el ancho de banda óptico mientras que se varía el grado de polimerización, así hasta que el ancho de banda óptico alcanza un valor asintótico. Para un polímero lineal tipo π conjugado se puede interpretar como la longitud del segmento de polímero (oligómero) a partir del cual ocurre una saturación de alguna propiedad física (la propiedad medida alcanza un valor asintótico).^[135]

Considerando el argumento previo se sugiere que la longitud efectiva promedio del polímero conjugado PA es de alrededor de 121 unidades de repetición (el tamaño del sistema 1D-PA-121).

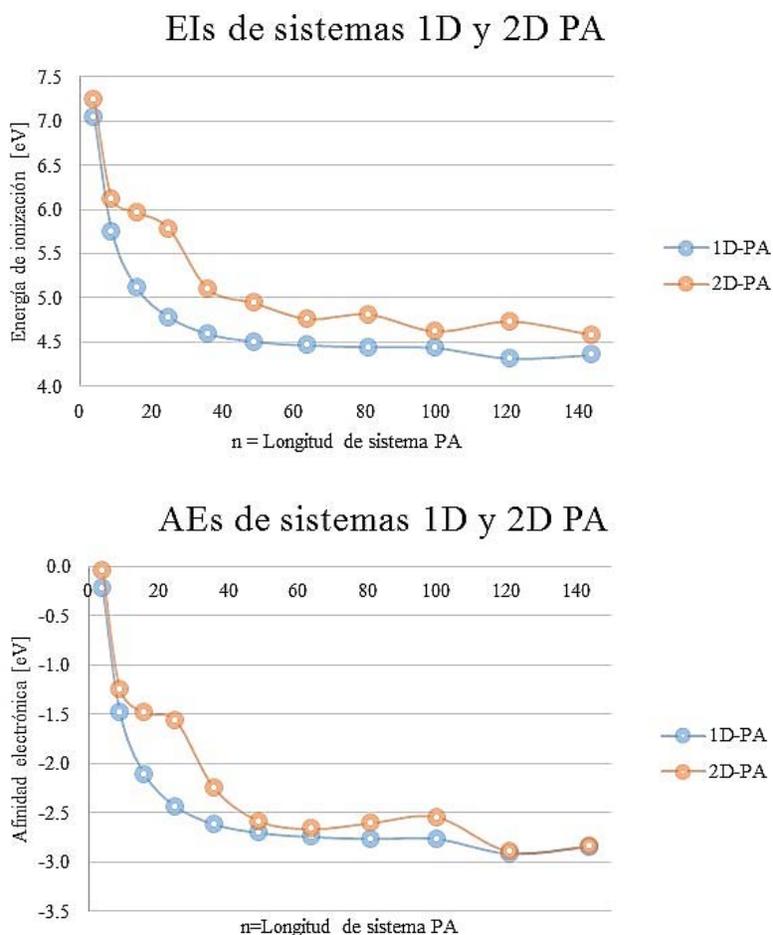


Figura 4-12 Variación de las energías de ionización (EIs) y afinidades electrónicas (AEs) en polímeros lineales (poliacetilenos; 1D-PA) y bidimensionales (estructuras de nano-hojuelas de grafeno; 2D-PA) con el incremento en tamaño del sistema.

La tabla 4-12 muestra los resultados RASSCF para las estructuras PA. Se encontró un carácter monoconfiguracional para el estado basal de los sistemas 1D-PA (a pesar de que se detectó una contaminación de espín importante a nivel DFT para sistemas grandes). Debido a limitaciones

computacionales no fue posible calcular las energías RAS para los sistemas más grandes **1D** y **2D-PA-144** (336 y 578 átomos).

En el caso de los sistemas 2D-PAs, únicamente el sistema más pequeño de la serie presentó un carácter mono determinantal ya que a partir de **2D-PA-9** la contribución de la configuración dominante resultó ser menor al 50% para el estado basal singulete. Además, a partir del sistema **2D-PA-81** la configuración dominante esperada no contribuyó a los estados singulete y triplete (razón por la cual aparece 0.00 como el coeficiente al cuadrado de la configuración dominante). Esto conllevó a plantear que los estados singulete y triplete de los sistemas medianos y grandes de nano-hojuelas de grafeno (2D-PA) no pueden ser descritos adecuadamente dentro del esquema de algún método mono determinantal como DFT. Por otro lado, el método de BS-DFT permitió una mejor descripción de estos sistemas, pero a expensas de una alta contaminación de espín que está presente a partir del sistema **2D-PA-25** y se hizo más importante para sistemas más grandes. Por lo tanto, las energías relativas singulete triplete a nivel DFT de sistemas medianos y grandes de nano-hojuelas de grafeno no son confiables y deben compararse con aquellas obtenidas por métodos multi determinantes.

Tabla 4-12. Cuadrado de los coeficientes CI de las configuraciones dominantes para los estados singulete (C_s^2) y triplete (C_t^2) de las estructuras **1D** y **2D PA**, así como las diferencias energéticas de los estados triplete – singulete (E_{t-s}) calculadas mediante RAS. Número de electrones fuera de la capa de valencia para los estados singulete (N_s) y triplete (N_t).

Molécula	E_{t-s}	C_s^2	N_s	C_t^2	N_t
2D- PA-9	22.2	0.71	0.85	0.78	0.25
1D-PA-16	29.2	0.79	0.42	0.72	0.46
2D-PA-16	-5.68	0.44	1.27	0.75	0.45
1D-PA-25	32.5	0.76	0.51	0.68	0.53
2D-PA-25	-10.9	0.31	1.70	0.75	0.51
1D-PA-36	44.9	0.76	0.51	0.70	0.52
2D-PA-36	-18.8 ^{a)}	0.18	2.19	0.77 ^{a)}	0.34 ^{a)}
1D-PA-49	60.7	0.76	0.52	0.72	0.53
2D-PA-49	-23.9	0.15	2.31	0.07	2.09
1D-PA-64	69.4	0.78	0.46	0.72	0.55
2D-PA-64	-50.0 ^{b)}	0.11	2.61	0.72 ^{b)}	0.38 ^{b)}
1D-PA-81	83.9	0.78	0.46	0.71	0.52
2D-PA-81	-75.6	0.00	4.00	0.00	2.28
1D-PA-100	110.7	0.75	0.54	0.74	0.53
2D-PA-100	-83.4 ^{c)}	0.00	4.00	0.80 ^{c)}	0.29 ^{c)}
1D-PA-121	134.3	0.75	0.54	0.73	0.54
2D-PA-121	-105.4 ^{d)}	0.00	4.00	0.81 ^{d)}	0.31 ^{d)}

a) Estado basal quintuplete, 2.4 kcal/mol por debajo del triplete.

b) Estado basal septuplete, 10.8 kcal/mol por debajo del triplete.

c) Estado basal undecaplete, 80.1 kcal/mol por debajo del triplete.

d) Estado basal undecaplete, 73.1 kcal/mol por debajo del triplete.

En general los resultados DFT y RAS coincidieron cualitativamente en cuanto al estado basal detectado para los sistemas 2D-PA, proponiéndose así un estado basal de alto espín para los sistemas **2D-PA-36**, **2D-PA-64**, **2D-PA-100** y **2D-PA-121**, en cambio para las moléculas **2D-PA-49** y **2D-PA-81** el método RAS predijo una multiplicidad triplete (estado que se detectó a 3.57 y 7.72 kcal/mol por debajo de los multipletes) a diferencia de DFT donde se detectó un estado basal septuplete y nonaplete, respectivamente. Los estados de alto espín resultaron ser monoconfiguracionales, como se mencionó anteriormente, lo cual se refleja en el cuadrado del coeficiente de la configuración dominante que excede

el valor de 0.7 (Ver tabla 4-12) y a nivel DFT se presentó baja contaminación de espín. Por lo que la estructura electrónica pudiera ser descrita adecuadamente utilizando la teoría de funcionales de la densidad.

4.3.3 Conclusiones

Se puede concluir que las diferencias entre los sistemas uni- y bi- dimensionales de los sistemas tipo π conjugados estudiados en el presente trabajo dependen de la conectividad intramolecular y esto puede influir en sus propiedades electrónicas. La diferencia entre los sistemas 1D y 2D PMP consistió en que los sistemas bidimensionales presentaron menores valores del ancho de banda prohibida y mayores energías de ionización, así como afinidades electrónicas. El estado basal detectado resultó ser singlete de capa cerrada para la serie de moléculas PMP.

Por otro lado, las diferencias encontradas para los sistemas PA mono y bidimensionales radican en la naturaleza del estado basal de los sistemas bidimensionales que corresponde con estados de alta multiplicidad de espín que sugieren un carácter ferromagnético, y van desde estados con 4 hasta 12 electrones desapareados dependiendo del tamaño del polímero. Cabe mencionar que utilizando RAS y DFT se confirmó el estado basal de alto espín para los sistemas poliacetilenos 2D grandes, mientras tanto, los sistemas análogos unidimensionales mostraron un estado basal singlete independientemente del tamaño del sistema.

La mayor conectividad intramolecular (número de enlaces intramoleculares C-C) en los sistemas 2D-PA pudiera influir en el estado basal de los sistemas, así como en los valores del ancho de banda prohibida y afinidades electrónicas, ya que los valores de E_g disminuyeron de manera significativa en los sistemas 2D-PA con el tamaño del sistema en comparación con los 2D-PMP. Y las afinidades electrónicas de los sistemas 2D-PA resultaron ser menores que los sistemas análogos unidimensionales posiblemente debido a una mayor repulsión electrónica.

Bibliografia

1. Fujita M.; Wakabayashi K.; Nakada K.; Kusakabe K.; Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 1920–1923.
2. Nakada K.; Fujita M.; Dresselhaus G.; Dresselhaus M. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17954–17961.
3. Wakabayashi K.; Fujita M.; Ajiki H.; Sigrist M. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 8271–8282.
4. Barone V.; Hod O.; Scuseria G.E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano. Lett.* **2006**, *6*, 2748–2754.
5. Han M.Y.; Ozyilmaz B.; Zhang Y.; Kim P. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206805–206808.
6. Son Y.W.; Cohen M.L.; Louie S.G. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature* **2006**, *444*, 347–349.
7. Son Y.W.; Cohen M. L.; Louie S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 216803–216806.
8. Li X.; Wang X.; Zhang L.; Lee S.; Dai H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **2008**, *319*, 1229–1232.
9. Kim W.Y.; Kim K.S. Prediction of very large values of magnetoresistance in a graphene nanoribbon device. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 408–412.
10. Schwierz F. Graphene transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 487–496.
11. Bradley D. Electroluminescent polymers: materials, physics and device engineering. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 789–797.
12. Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern physical organic chemistry*. University Science: Sausalito, CA, 2006; pp 1018–1021.
13. Qu Z.; Zhang D.; Liu C.; Jiang Y. Open-shell ground state of polyacenes: a valence bond study. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7909–7914.
14. Houk, K. N.; Lee, P. S.; Nendel, M. Polyacene and Cyclacene Geometries and Electronic Structures: Bond Equalization, Vanishing Band Gaps, and Triplet Ground States Contrast with Polyacetylene *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5517–5521.
15. Bendikov M.; Duong H. M.; Starkey K.; Houk K.N.; Carter E. A.; Wudl F. Oligoacenes: theoretical prediction of open-shell singlet diradical ground states. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416–7417.
16. Hachmann J.; Dorando J. J.; Avilés M.; Chan G.K.-L. The radical character of the acenes: a density matrix renormalization group study. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 134309.

17. Jiang D.; Dai S. Electronic ground state of higher acenes. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 332–335.
18. Qu Z.; Zhang D.; Liu C.; Jiang Y. Open-shell ground state of polyacenes: a valence bond study. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7909–7914.
19. dos Santos M. C. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 045426.
20. Hajgató B.; Szieberth D.; Geerlings P.; De Proft F.; Deleuze M.S. A benchmark theoretical study of the electronic ground state and of the singlet-triplet split of benzene and linear acenes. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224321.
21. Huzak M.; Deleuze M.S.; Hajgató B. Half-metallicity and spin contamination of the electronic ground state of graphene nanoribbons and related systems: an impossible compromise? *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 104704.
22. Malrieu J.-P.; Trinquier G. A recipe for geometry optimization of diradical singlet states from broken-symmetry calculations. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8226–8237.
23. Rayne S.; Forest K. A comparison of density functional theory (DFT) methods for estimating the singlet–triplet (S0–T1) excitation energies of benzene and polyacenes. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *976*, 105–112.
24. Rayne S.; Forest K. Singlet–triplet (S0–T1) excitation energies of the [4xn] rectangular graphene nanoribbon series (n=2–6): a comparative theoretical study. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *977*, 163–167.
25. a) Plasser F.; Pašalić H.; Gerzabek M.H.; Libisch F.; Reiter R.; Burgdörfer J.; Müller T.; Shepard R.; Lischka H. The multiradical character of one- and two-dimensional graphene nanoribbons. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2581–2584. b) Das A., Müller T., Plasser F., Lischka H. Polyradical Character of Triangular Non-Kekulé Structures, Zethrenes, p-Quinodimethane-Linked Bisphenaleny, and the Clar Goblet in Comparison: An Extended Multireference Study. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1625–1636.
26. Nielsen I.M.B.; Janssen C.L. Double-substitution-based diagnostics for coupled-cluster and Møller–Plesset perturbation theory. *Chem Phys Lett.* **1999**, *310*, 568–576.
27. Rivero P.; Jiménez-Hoyos C.; Scuseria G. Entanglement and polyradical character of polycyclic aromatic hydrocarbons predicted by projected Hartree–Fock theory. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 12750–12758.
28. Ramos E.; Salvador P. Characterization and Quantification of Polyradical Character. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 634–641.
29. Geim A. K.; Novoselov K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.*; **2007**, *6*, 183–191.
30. Castro A. H.; Guinea F.; Peres N. M. R.; Novoselov K. S.; Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, **2009**, *81*, 109–162.
31. T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, M. D. Morton, E. Berglund, L. Kong, P. M. Wilson, P. A. Dowben, A. Ender and A. Sinitskii. Large-scale solution synthesis of narrow graphene. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3189.

32. Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature* **2010**, *466*, 470-473.
33. Baringhaus J.; Ruan M.; Edler F.; Tejada A.; Sicot M.; Taleb-Ibrahimi A.; Li A.; Zhigang J.; Conrad E. H.; Berger C.; Tegenkamp C.; de Heer W. A. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature*, **2014**, *506*, 349-354.
34. Chernozatonskii L. A.; Sorokin P. B.; Artukh A. A. Novel graphene-based nanostructures: physicochemical properties and applications. *Russ. Chem. Rev.*, **2014**, *83*, 251-279.
35. Usachov D.; Vilkov O.; Grüneis A.; Haberer D.; Fedorov A.; Adamchuk V. K.; Preobrajenski A. B.; Dudin P.; Barinov A.; Oehzelt M.; Laubschat C.; Vyalikh D. V. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5401-5407.
36. Usachov D. Y.; Fedorov A. V.; Vilkov V.; Senkovskiy B. V.; Adamchuk V. K.; Andryushechkin B. V.; Vyalikh D. V. Synthesis and electronic structure of nitrogen-doped graphene. *Phys. Solid State*, **2013**, *55*, 1325-1332.
37. Bruice, P. Y. *Organic chemistry*. Pearson/Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2004.
38. Ayala P.; Arenal R.; Rümmele M.; Rubio A.; Pichler T. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*, **2010**, *48*, 575-586.
39. Peköz R.; Erkoç S. A theoretical study of chemical doping and width effect on zigzag graphene nanoribbons. *Physica E* **2009**, *42*, 110-115.
40. Zeng J.; Chen K. Q.; He J., Fan Z. Q.; Zhang X. J. Nitrogen doping-induced rectifying behavior with large rectifying ratio in graphene nanoribbons device. *J. Appl. Phys.*, **2011**, *109*, 124502.
41. Chauhan S. S.; Srivastava P.; Shrivastava A. K. Electronic and transport properties of boron and nitrogen doped graphene nanoribbons: an ab initio approach. *Appl. Nanosci.*, **2014**, *4*, 461-467.
42. Vo T. H.; Shekhirev M.; Kunkel D. A.; Orange F.; Guinel M. J.-F.; Enders A.; Sinitskii A. Bottom-up solution synthesis of narrow nitrogen-doped graphene nanoribbons. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4172-4174.
43. Ewels C. P., Glerup M. Nitrogen doping in carbon nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1345-1363.
44. Luo Z.; Lim S.; Tian Z.; Shang J.; Lai L.; MacDonald B.; Fu C.; Shen Z.; Yu T.; Lin J. Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 8038-8044.
45. Robertson J.; Davies C.A., Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon. *Diam. Rel. Mat.*, **1995**, *4*, 441-444.
46. H. S. Kim, H. S. Kim, S. S. Kim and Y.-H. Kim, Atomistic mechanisms of codoping-induced p- to n-type conversion in nitrogen-doped graphene. *Nanoscale*, **2014**, *6*, 14911-14918.
47. B. Hajgato; Deleuze M. S. Quenching of magnetism in hexagonal graphene nanoflakes by non-local electron correlation. *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, *553*, 6-10.

48. Deleuze M. S.; Huzak M.; Hajgato B. Half-metallicity of graphene nanoribbons and related systems: a new quantum mechanical El Dorado for nanotechnologies ... or a hype for materials scientists? *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2699-2714.
49. Chien J.C.W. Polyacetylene: Chemistry, physics, and material science. Academic Press: Orlando, Florida, 1984.
50. Seymour R. B. Conductive Polymers. Plenum Press: New York, London, 1981.
51. Patel D.; Ohnishi Y.; Yang Y.; Eom S.; Farley R.; Graham K.; Xue J.; Hirata S.; Schanze K.; Reynolds J. Conjugated polymers for pure UV light emission: Poly (meta-phenylenes), *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2011**, *49*, 557–565.
52. Bredas J. L. Street G. B. Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309-315.
53. Roncali J. *Macromol. Rapid Commun.* 2007, *28*, 1761–1775. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications.
54. Jensen F. An Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Son Ltd: New York, 1998.
55. Hollet J. W.; Gill P. M.W., The two faces of static correlation. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 114111.
56. Schmidt M. W.; Gordon M. S. The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 233.
57. Leszczynski J. Handbook of Computational Chemistry. World Scientific Publishing Co Pte Lt, Singapore, 2001.
58. Taylor P.R.; Olsen J. Multiconfigurational and multireference methods. *Notas ESQC* 11, 2011.
59. Helgaker T.; Jorgensen P.; Olsen J. Molecular electronic-structure theory. Wiley: New York, 2000.
60. Bearpark M.J.; Ogliaro F.; Vreven T.; Boggio-Pasqua M.; Frisch M.J.; Larkin S.M.; Morrison M.; Robb. M.A. CASSCF calculations for photoinduced processes in large molecules: Choosing when to use RASSCF, ONIOM and MMVB approximations. *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* **2007**, *190*, 207-227.
61. Roos B.O. Lecture Notes in Quantum Chemistry: European Summer School in Quantum Chemistry. Springer Verlag: Berlin, 1992.
62. Christiansen O.; Koch H.; Jorgensen P. The second order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409-418.
63. Simons J.; Nichols J. Quantum Mechanics in Chemistry. Oxford University Press: New York, 1997.
64. Levine I.N. Quantum chemistry. Prentice Hall: Upper Saddle River, 5a ed., 2000.
65. Hättig C. Beyond Hartree-Fock: MP2 and Coupled-Cluster Methods for Large Systems. In Computational Nanoscience: Do It Yourself! Grotendorst J.; Blügel S.; Marx D., Ed.; John von Neumann Institute for Computing: Jülich, NIC Series, Vol. 31, 2006, pp. 245-278.

66. Kock W.; Holthausen M. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2001.
67. Parr R.G.; Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press: New York, 1989.
68. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
69. Polo V.; Kraka E.; Cremer D. Some thoughts about the stability and reliability of commonly used exchange-correlation functionals- coverage of dynamic and nondynamic correlation effects. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 291-303.
70. Krylov A.I.; Slipchenko L.V.; Levchenko S. V. Breaking the course of the non-dynamical correlation problem: the spin flip method. In Electron correlation methodology; ACS Symposium Series 958; **2007**, 89-102 DOI:10.1021/bk-2007-0958.ch006.
71. Turbomole 6.1 manual en línea. http://www.turbomole/gmbh.com/manuals/version_6_1/DOK_HTML/node57.html (Recuperado el 8 de febrero del 2016).
72. Moreira I. P. R.; Costa R.; Filatov M.; Illas F. Restricted Ensemble-Referenced Kohn-Sham versus Broken Symmetry Approaches in Density Functional Theory: Magnetic Coupling in Cu Binuclear Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 764-774.
73. Grafenstein J.; Kraka E.; Filatov M.; Cremer D. Can Unrestricted Density-Functional Theory Describe Open Shell Singlet Biradicals? *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, *3*, 360-394.
74. Polo V.; Kraka E.; Cremer D. Some thoughts about the stability and reliability of commonly used Exchange-correlation functionals - coverage of dynamic and nondynamic correlation effects. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 291-303.
75. Diaconu C.; Cho A.; Doll J. Broken-symmetry unrestricted hybrid density functional calculations on nickel dimer and nickel hydride. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10026-10040.
76. Grafenstein J.; Cremer D. On the diagnostic value of S^2 in Kohn Sham density functional theory. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 981-989.
77. Cohen A.; Tozer D.; Handy N. Evaluation of S^2 in density functional theory. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 214104.
78. Shuai Z.; Wang L.; Song C. Theory of Charge Transport in Carbon Electronic Materials. Briefs in Molecular Science. Springer, Heidelberg, 2012.
79. Natta G.; Mazzanti G.; Corradini P.; *Atti. Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1958**, *25* (8) 3.
80. Novoselov K.S.; Geim A.K.; Morozov S.V.; Jiang D.; Zhang Y.; Dubonos S.V.; Grigorieva I.V.; Firsov A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **2004**, *306*, 669.
81. Yamamoto T.; Hayashi Y.; Yamamoto A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2091.

82. Bieri M.; Nguyen M.-T.; Gr. ning O.; Cai J.; Treier M.; Ait-Mansour K.; Ruffieux K.P.; Pignedoli C.A.; Passerone D.; Kastler M.; Müllen K.; Fasel R. Two-Dimensional Polymer Formation on Surfaces: Insight into the Roles of Precursor Mobility and Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16669-16676.
83. Gutzler R.; Perepichka D. F. π -Electron Conjugation in Two Dimensions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16585-16594.
84. Grimme S.; Antony J.; Ehrlich S.; Krieg H. A consistent and accurate Ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
85. TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
86. Grimme S.; Ehrlich S.; Goerigk L. Effect of damping function in dispersion corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
87. Dunning TH Jr (1989) Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J Chem Phys* 90:1007–1023.
88. Janssen C. L.; Nielsen I. M. B. New diagnostics for coupled cluster and Moller-Plesset perturbation theory. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 423–430.
89. Noodleman L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
90. Noodleman, L.; Davidson E. R. Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131-143.
91. Yamaguchi, K.; Jensen, F.; Dorigo, A.; Houk, K. N. A spin correction procedure for unrestricted Hartree-Fock and Møller-Plesset wavefunctions for singlet diradicals and polyradicals. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *149*, 537.
92. Hegarty D.; Robb M. A. Application of unitary group-methods to configuration-interaction calculations. *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 1795-812.
93. Eade R. H. A.; Robb M. A. Direct minimization in MC SCF theory - the Quasi-Newton method. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 362-368.
94. Schlegel H. B.; Robb M. A. MCSCF gradient optimization of the $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ transition structure. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 43-46.
95. Bernardi F.; Bottini A.; W. McDougall J. J.; Robb M. A.; Schlegel H. B. MCSCF gradient calculation of transition structures in organic reactions. *Far. Symp. Chem. Soc.* **1984**, *19*, 137.
96. Frisch M. J.; Ragazos I. N.; Robb M. A.; Schlegel H. B. An Evaluation of 3 Direct MC-SCF Procedures. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 524-528.
97. Yamamoto N.; Vreven T.; Robb M. A.; Frisch M. J.; Schlegel H. B. A Direct Derivative MC-SCF Procedure. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 373-78.

98. Ditchfield R.; Hehre W. J.; Pople J. A self-consistent molecular orbital method. 9. Extended Gaussian-type basis for molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
99. Birks J. B. Photophysics of aromatic molecules. Wiley: London, 1970.
100. Birks J. B. Organic molecular photophysics. Wiley: London, Vol. 2, 1975.
101. Schiedt J.; Weinhauf R. Photodetachment photoelectron spectroscopy of mass selected anions: anthracene and the anthracene-H₂O cluster. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *266*, 201–205.
102. Siebrand W. Radiationless transitions in polyatomic molecules. II. Triplet–ground–state transitions in aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2411.
103. Burgos J.; Pope M.; Swenberg C. E.; Alfano R. R. Heterofission in pentacene-doped tetracene single crystals. *Phys. Status Solidi B.* **1977**, *83*, 249.
104. Angliker H.; Rommel E.; Wirz J. Electronic spectra of hexaceno in solution (ground state, triplet state, dication and dianion). *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *87*, 208–212.
105. Grimme S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
106. Malmqvist P.; Rendell A.; Ross B. O. The Restricted Active Space Self-Consistent-Field Method, Implemented with a Split Unitary Group Approach. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5477–5482.
107. Moughal-Shahi A. R.; Cramer C. J.; Gagliardi L. Second-order perturbation theory with complete and restricted active space reference functions applied to oligomeric unsaturated hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10964–10972.
108. Zhao Y.; Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
109. D.S. Huh D. S.; Choe S.J. Comparative DFT study for molecular geometries and spectra of methyl pheophorbides-a: test of M06-2X and two other functionals. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* **2010**, *14*, 592.
110. Kantchev E.A.; Norsten T.B.; Sullivan M.B. Time-dependent density functional theory (TDDFT) modelling of Pechmann dyes: from accurate absorption maximum prediction to virtual dye screening. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6682–6692.
111. Kawuchi S.; Antonov L.; Okuno Y. Prediction of the color of dyes by using time-dependent density functional theory (TD-DFT). *Bulg. Chem. Commun.* **2014**, *46* (Special Issue A) 228–237.
112. Wang C.; Zhang J.; Long G.; Aratani N.; Yamada H.; Zhao Y.; Zhang Q. Synthesis, Structure, and Air-stable N-type Field-Effect Transistor Behaviors of Functionalized Octaazanonacene-8,19-dione. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6292–6296.
113. Nelsen, S. F.; Yunta, M. J. R. Estimation of Marcus λ for p-Phenylenediamines from the Optical Spectrum of a Dimeric Derivative. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 55–62.

114. M. J. Frisch, et al., Gaussian 09, revision D.01, Gaussian Inc, Wallingford, 2013.
115. Radbuck A.D., Scuseria G.E. Improving self-consistent field convergence by varying occupation numbers *J. Chem. Phys.* 110,695 1999.
116. Menon S.; Radom A. L. Consequences of Spin Contamination in Unrestricted Calculations on Open-Shell Species: Effect of Hartree-Fock and Møller-Plesset Contributions in Hybrid and Double-Hybrid Density Functional Theory Approaches. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13225–13230.
117. Lv R.; Li Q.; Botello-Méndez A. R.; Hayashi T.; Wang B.; Berkdemir A.; Hao Q.; Elías A. L.; Cruz-Silva R.; Gutiérrez H. R.; Kim Y. A; Muramatsu H.; Zhu J.; Endo M.; Terrones H.; Charlier J.-C.; Pan M.; Terrones M. Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 586.
118. Luo Y.-R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
119. Leonard M.S. Intermediate Organic chemistry, First Edition; Lulu: 2013.
120. Hibino H.; Kageshima H.; Kotsugi M.; Maeda F.; Guo F.-Z.; Watanabe Y. Dependence of electronic properties of epitaxial few-layer graphene on the number of layers investigated by photoelectron emission microscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79*, 125437.
121. Malagoli, M.; Bredas, J. L. Density functional theory study of the geometric structure and energetics of triphenylamine-based hole-transporting molecules. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 13-17.
122. Lin, B. C.; Cheng, C. P.; Lao, Z. P. M. Reorganization Energies in the Transports of Holes and Electrons in Organic Amines in Organic Electroluminescence Studied by Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5241-5251.
123. Senevirathna W.; Daddario C. M.; Sauve G. Density Functional Theory Study Predicts Low Reorganization Energies for Azadipyromethene-Based Metal Complexes. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 935-941.
124. Sakanoue K.; Motoda M.; Sugimoto M.; Sakaki S. a Molecular Orbital Study on the Hole Transport Property of Organic Amine Compounds. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5551-5556.
125. Han M. Y.; Brant J. C.; Kim P. Electron Transport in Disordered Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 056801.
126. Gruhn N. E.; da Silva D. A.; Bill T. G.; Malagoli M.; Coropceanu V.; Kahn A.; Brédas J. L. he Vibrational Reorganization Energy in Pentacene: Molecular Influences on Charge Transport. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7918.
127. Lan Y.-K.; Huang C.-I. A Theoretical Study of the Charge Transfer Behavior of the Highly Regioregular Poly-3-hexylthiophene in the Ordered State. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14857.
128. Peierls R. E. Quantum Theory of Solids. Clarendon: Oxford, 1955, p. 108.

129. Carey F. A.; R. J. Sundberg. *Advanced Organic Chemistry (Part A- Structure and Mechanism; Part B- Reactions and Synthesis)*, 2nd ed. Plenum Press: New York, N. Y., 1983.
130. S.S. Zade; M. Bendikov Study of Hopping Transport in Long Oligothiophenes and Oligoselenophenes: Dependence of Reorganization Energy on Chain Length. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6734-6741.
131. T.C. Chung; A. Feldblum; A.J. Heeger; A.G. MacDiarmid. Experimental studies of sodium-doped polyacetylene: Optical and ESR results for metallic $(\text{CHNa})_x$. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5504-5507.
132. A.A. Ovchinnikov. Multiplicity of the Ground State of Large Alternant Organic Molecules with Conjugated Bonds. *Theoret. Chim. Acta* **1978**, *47*, 297-304.
133. Gallagher N. M.; Olankitwanit A.; Rajca A. High-Spin Organic Molecules. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1291–1298.
134. Miller J. S. Organic- and molecule-based magnets. *Mater. Today* **2014**, *17*, 224-235.
135. Martin R. E. Monodisperse Poly(triacetylene) Oligomers, Thesis Sc. D. Swiss Federal Institute of Technology: Zurich, 1998.

Glosario de acrónimos y abreviaturas

PAH	hidrocarburo policíclico aromático
GNR	nanolistón de grafeno
N-GNR	nanolistón de grafeno dopado con nitrógeno
GNP	nano-hojuela de grafeno
HF	teoría de Hartree-Fock
DFT	teoría de funcionales e la densidad
BS-DFT	teoría de funcionales de la densidad con ruptura de simetría
UDFT	teoría de funcionales de la densidad no restringida
LDA	aproximación del funcional de densidad local
GGA	aproximación de gradiente generalizado
CASSCF (CAS)	método de espacio activo completo de campo autoconsistente
RASSCF (RAS)	método de espacio activo restringido de campo autoconsistente
MCSCF	método multiconfiguracional de espacio activo completo
MP2	método de perturbaciones Møller Plesset
CC2	método de cúmulos acoplados aproximado a segundo orden
CCSD(T)	método de cúmulos acoplados que incluye excitaciones simples y dobles y las triples las trata de manera perturbativa.
DMRG	algoritmo de cálculo de grupo de renormalización de la matriz de densidad
PHF	teoría de Hartree Fock proyectado
D1	análisis de diagnóstico
OLED	diodo orgánico de emisión de luz
SCF	método de campo autoconsistente
E_g	energía de excitación más baja
HLG	diferencia energética de los orbitales HOMO-LUMO
HOMO	orbital ocupado de más alta energía
LUMO	orbital desocupado de más baja energía
PA	poliacetileno
PMP	poli meta-fenileno
OSS	singulete de capa abierta
EI	energía de ionización
AE	afinidad electrónica
T1	diagnóstico T1 vía amplitudes de excitaciones simples CCSD(T)
D3	corrección de dispersión de Grimme ^[84]
B3(bj)	corrección de dispersión de Grimme con función de damping bj ^[86]

Multiconfigurational character of the ground states of polycyclic aromatic hydrocarbons. A systematic study

Ana E. Torres · Patricia Guadarrama · Serguei Fomine

Received: 13 January 2014 / Accepted: 9 March 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract A systematic study of the electronic structure of polycyclic hydrocarbons from naphthalene to a system containing 80 fused benzene has been carried out. Geometries were optimized for closed shell singlet, open shell singlet, triplet and multiplet states at B3LYP/cc-pVDZ level of theory, D1 (second order Møller–Plesset) and D1 (second-order approximate coupled-cluster) diagnostics have been calculated for studied molecules. Complete active space self-consistent field (10,10)/6-31G(d) single point energy calculations have been carried out for all optimized structures. Multireference character of the ground state becomes important when the number of atoms in the polycyclic hydrocarbon exceeds 40–50. At this point, D1 diagnostics reaches 0.04–0.05 and the squared configuration interaction expansion coefficient for dominant configuration drops to about 0.6. However, only for the three largest systems predominantly polyradical ground states have been detected. All other polycyclic hydrocarbons showing significant multiconfigurational character of singlet ground state have only two dominant configurations which are closed shell singlet and doubly excited singlet, respectively. Thus, small polycyclic hydrocarbons have mostly single reference singlet ground state, the medium size systems have notably multireference ground state (singlet or triplet) with only moderate polyradical character. The ground state of largest systems is singlet polyradical.

Keywords DFT · Complete active space · Multiconfigurational ground state · Graphene

A. E. Torres · P. Guadarrama · S. Fomine (✉)
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, Mexico, DF 04510, Mexico
e-mail: fomine@servidor.unam.mx

Introduction

Graphene nanoribbons are segments of graphene that can be considered as unrolled single-walled carbon nanotubes. According to a number of experimental and theoretical research works, these materials are shown to be promising for applications in nanoelectronics [1–10]. The electronic structures of graphene ribbons and closely related linear acenes have recently been a subject of intense theoretical studies. In 2004, Bendikov et al. [11] reported that the oligoacenes larger than hexacene showed triplet instability of the closed shell singlet ground state at hybrid density functional theory (DFT) B3LYP/6-31G(d) level. The lowest energy state for highest oligoacenes has been interpreted as diradical with antiferromagnetic (AFM) spin ordering. In more sophisticated investigation of linear acenes reported by Hachmann et al. [12] oligoacenes up to dodecacene have been studied using complete active space self-consistent field (CASSCF) calculations in the framework of the density matrix renormalization group (DMRG) algorithm [12] with unrestricted B3LYP/6-31G(d) optimized geometries used by Bendikov [11]. In agreement with this study, singlet ground state has been identified for all larger acenes. The larger acenes were found to be polyradical species having one unpaired electron every five to six rings. The analysis of Hachmann [12] found further support in recent works of Jiang and Dai [13] where oligoacenes up to 40 repeat units have been studied using spin polarized DFT, and Qu et al. [14] where DMRG method has been applied. Finally, dos Santos used periodic boundary conditions for AFM states and the results were in line with the findings of Bendikov [11] and Jian and Dai [13]. On the other hand, Deleuze et al. [15] arrived at the conclusion that polyacenes have closed shell singlet ground state at least up to heptacene and very small S0-T1 adiabatic excitation energies in the limit of indefinitely large polyacene. According to Deleuze et al. giant symmetry breaking effects in unrestricted



Cite this: DOI:10.1039/c5cp00227c

Electronic structure of graphene nanoribbons doped with nitrogen atoms: a theoretical insight

A. E. Torres and S. Fomine*

The electronic structure of graphene nanoribbons doped with a graphitic type of nitrogen atoms has been studied using B3LYP, B2PLYP and CAS methods. In all but one case the restricted B3LYP solutions were unstable and the CAS calculations provided evidence for the multiconfigurational nature of the ground state with contributions from two dominant configurations. The relative stability of the doped nanoribbons depends mostly on the mutual position of the dopant atoms and notably less on the position of nitrogen atoms within the nanoribbon. N-graphitic doping affects cationic states much more than anionic ones due to the participation of the nitrogen atoms in the stabilization of the positive charge, resulting in a drop in ionization energies (IPs) for N-graphitic doped systems. Nitrogen atoms do not participate in the negative charge stabilization of anionic species and, therefore, the doping does not affect the electron affinities (EAs). The unrestricted B3LYP method is the method of choice for the calculation of IPs and EAs. Restricted B3LYP and B2PLYP produces unreliable results for both IPs and EAs while CAS strongly underestimates the electron affinities. This is also true for the reorganization energies where restricted B3LYP produces qualitatively incorrect results. Doping changes the reorganization energy of the nanoribbons; the hole reorganization energy is generally higher than the corresponding electron reorganization energy due to the participation of nitrogen atoms in the stabilization of the positive charge.

Received 14th January 2015,
Accepted 11th March 2015

DOI: 10.1039/c5cp00227c

www.rsc.org/pccp

Introduction

Recently, graphene has been widely investigated due to its unique physical and electronic properties, since it could represent one of the most promising materials for its implementation in electronic devices.^{1,2} It was the research on graphene that unleashed the investigations in the area of graphene nanoribbons. Graphene nanoribbons (GNRs) are graphene strips of nanometric size that, in contrast to their parent structure, were predicted to have a band gap, opening a new field of application in digital electronics.³ It is inferred that structures fabricated from GNRs (that are just a few nanometres wide) will become key elements for nanoelectronics. Nowadays these structures have been synthesized and they were found to have higher electron mobilities compared to graphene.^{4–6}

The properties of GNRs are governed by their geometric parameters and chemical composition. In this regard, the chemical doping is an important strategy for tuning the electronic properties of graphene and the modification of the energy gap, similar to that developed for silicon based technology.⁷ One of the most employed methods is substitutional doping, where heteroatoms such as nitrogen or boron replace some of

the carbon atoms of the sp^2 lattice of graphene. In particular, nitrogen has approximately the same atomic radius as carbon, and has one extra electron, thus modifying its electronic and transport properties.^{3,8}

N-doped graphene nanoribbons have recently been studied both experimentally and theoretically. It was found that the nitrogen doping effect depends on the doping site. The most common types of nitrogen in the hexagonal carbon lattice are graphitic, pyridinic and pyrrolic^{9–12} (Fig. 1).

It was predicted that N-pyridinic and N-pyrrolic doping of graphene is p-type doping, while graphitic nitrogen induces

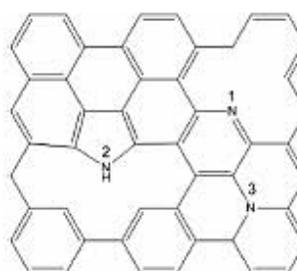


Fig. 1 Nitrogen doping sites in a GNR model structure: pyridinic (1), pyrrolic (2) and graphitic (3).

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, México, México. E-mail: fomine@unam.mx



A comparative study of one and two dimensional π -conjugated systems

Ana E. Torres, Reyes Flores, Serguei Fomine*

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México, DF 04510, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 November 2015

Accepted 7 January 2016

Available online xxx

Keywords:

Graphene

DFT

Restricted active space

Multiconfigurational

Polyacetylene

Porous graphene

ABSTRACT

The comparative study of one (1D) and two dimensional (2D) π -conjugated systems has been carried out at D3 dispersion corrected B3LYP and restricted active space (RAS) levels of theory using oligomer approach. Two sets of systems differing by the connection density have been studied. The first one is poly-*m*-phenylene (1D-PMP) and the corresponding 2D analogue, porous graphene (2D-PMP). The second one is *trans*-polyacetylene (1D-PA) and graphene nanoflakes (2D-PA). Both 1D- and 2D-PMP have closed shell singlet ground state. 2D-PMP systems have higher ionization potential (IP), electron affinity (EA) and lower band gap (E_g) than 1D-PMP of the similar size. The ground state of 1D-PA is a single reference singlet while the nature of 2D-PA ground state depends strongly on the size. The small members of 2D-PA series have singlet ground states (single- or multireferential). The larger members have single reference high spin ground states with number of unpaired electrons increasing with their size and reaching 12 for the largest member of 2D-PA series according to both B3LYP and RAS methods. Similar to PMP, E_g decreases with size more rapidly for 2D-PA than for 1D-PA and ionization potentials are higher for 2D-PA of the similar size. Unlike 1D-PMP and 2D-PMP the electron affinities of 1D-PA are consistently higher than these of 2D-PA.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In 1964 Little [1] proposed that replacing some of the hydrogen atoms in polyacetylene (PA) by specifically designed substituents would create a high temperature superconductor. The hope of a room temperature superconductor has not yet been fulfilled, however, this idea promoted the interest in π -conjugated polymers culminating in the discovery that their conductivity increases notably upon doping [2,3]. Many research groups, in both industry and academy were exploring the field of π -conjugated systems ranging from small molecules and fullerenes to polymers and nanotubes revealing their unique semiconducting and optical properties, paving the way for the field of photonics and plastic electronics [4,5].

Nowadays, π -conjugated polymers and structurally similar carbon nanotubes are the mainstream of organic electronics. They can be considered as one-dimensional (1D) systems. However, two dimensional (2D) structures have been becoming increasingly important since the discovery of graphene in 2004 [6]. There is a fundamental difference in the electronic structure between 1D and 2D conjugated systems due to the Peierls instability which is

inherent for 1D systems [7]. The Peierls distortion opens up a gap which is proportional to the bond length alternation in the conjugated polymers [8]. It can, however, be manipulated to some extent by the appropriate choice of the repeat units, the substituents or the alternating electron donating and electron withdrawing groups in the polymer main chain [9].

The electronic structure of 1D conjugated systems is a well-established area. A notable band gap in 1D conjugated systems leads mostly to the single reference ground state, therefore, DFT can widely be used as a research tool for these systems. However, 2D conjugated systems are much less explored. The first attempts to predict electronic properties of 2D conjugated systems are dated back to 1980–1990s [10–12].

The discovery of graphene unleashed the interest in the electronic structure of 2D organic conjugated systems. Thus, Deleuze et al. studied graphene nanoribbons using the formalism of crystalline orbitals [13]. They found that for singlet states, symmetry-breakings in spin-densities are necessarily the outcome of a too approximate treatment of static and dynamic electron correlation in single-determinant approaches, and is thus nothing else than a methodological artefact. Rayne and Forest [14,15] studied polyacenes and rectangular graphene nanoribbons assuming a closed shell singlet ground state. They concluded that graphene [nanoribbons] have closed shell ground state with

* Corresponding author.

E-mail address: fomine@servidor.unam.mx (S. Fomine).