



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE NANOMATERIALES DE GRAFENO,  
NANOBELTS, CINTAS DE MÖBIUS Y DE ORDEN SUPERIOR**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**QFB MARTÍNEZ OLMEDO ESAU**

**TUTOR: DR. FOMINE SERGEI**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**Ciudad universitaria, Cd. Mx.**

**Agosto 2018**



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 MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE NANOMATERIALES DE GRAFENO,  
NANOBELTS, CINTAS DE MÖBIUS Y DE ORDEN SUPERIOR**

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

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

**QFB MARTÍNEZ OLMEDO ESAU**



Ciudad de México

Agosto 2018

## **JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>DR. VLADIMIR A. BASSIOUK EVDOKIMENKO</b>
<b>VOCAL</b>	<b>DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ</b>
<b>VOCAL</b>	<b>DRA. ANGÉLICA ESTRELLA RAMOS PEÑA</b>
<b>VOCAL</b>	<b>DR. JOAQUÍN BARROSO FLORES</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>DR. JORGE MARTÍN DEL CAMPO RAMÍREZ</b>

### **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Instituto de Investigaciones en Materiales, Edificio E, Laboratorio de Nanomateriales in Silico, Ciudad Universitaria UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA: DR. SERGEI FOMINE**

**SUSTENTANTE: ESAU MARTÍNEZ OLEMDO**

## AGRADECIMIENTOS

Especial agradecimiento a mi madre y hermana por apoyarme en todo momento y alentarme a continuar trabajando, a ellas les debo todo. También quiero agradecer a mi tutor y amigo Dr. Sergei Fomine por confiar en mí, dándome la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, así como por todo su apoyo y amistad, lo que se de química teórica y computacional se lo debo a él . A mis profesores y jurado quienes amablemente aceptaron participar en este trabajo; Dr. Vladimir, Dr. Joaquín, Dra. Estrella, Dr.Jorge y Dr. Francisco, gracias por sus consejos para mejorar este trabajo. También quiero agradecer a mi alma mater UNAM, al IIM en particular al departamento de polímeros, al posgrado en ciencias químicas, así como a todos sus integrantes, secretarias, secretarios y coordinadores. A Kit y al Profesor R. Schrock por invitarme a formar parte de su grupo de trabajo en el MIT el invierno pasado, así como su amistad. Al Department of Chemistry y al Department of Facilities por todos los entrenamientos en RMN, espectrometría de masas, etc. y todos los cursos, a mis compañeros y amigos del MIT que me apoyaron durante mi estadía. Finalmente agradecer a CONACYT por la beca nacional 620713 otorgada durante 18 meses.

## ABREVIATURAS

HF	Hartree Fock
DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad
CASSCF	Campo Autoconsistente con Espacio completo Activo
S	Singulete
OSS	Singulete de capa abierta
T	Triplete
Q	Quintuplete
Sep	Septuplete
N	Noneto
QTAIM	Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas
CP	Punto Crítico
BCP	Punto Crítico de Enlace

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>RESUMEN</b>	2
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>MÉTODOS DE CÁLCULO COMPUTACIONAL</b>	4
TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD	5
MÚLTIPOLO ACELERADO, RESOLUCIÓN DE LA IDENTIDAD	8
PRINCIPIO VARIACIONAL	10
INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES	10
FÓRMULA DE WEYL-ROBINSON	11
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>OBJETIVOS</b>	12
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE NANOHOJUELAS DE GRAFENO, ANÁLISIS DFT-CASSCF</b>	
ANTECEDENTES	13
RESULTADOS Y ANÁLISIS	14
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE CINTAS DE MÖBIUS Y DE ORDEN SUPERIOR</b>	
ANTECEDENTES	23
RESULTADOS Y ANÁLISIS	25

## **CAPÍTULO 5**

### **CÁLCULO DE LA PROBABILIDAD DE TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN NANOMATERIALES DE GRAFENO EMPLEANDO LA FUNCIÓN DE GREEN**

ANTECEDENTES	33
TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN NANOMATERIALES DE GRAFENO	
RESULTADOS Y ANÁLISIS	35

## **CAPÍTULO 6**

### **ÍNDICES DE AROMATICIDAD DE CINTAS DE MÖBIUS EMPLEANDO LA TEORÍA CUÁNTICA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS**

ANTECEDENTES	
Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)	38
Índice de Aromaticidad	40
Indices a partir de la energía	40
Índices a partir del magnetismo	41
Índices por estructura	41
Aromaticidad de Shannon	42
CÁLCULO DE LOS INDICES DE AROMATICIDAD DE LAS CINTAS DE MÖBIUS EMPLEANDO LA TEORÍA CUÁNTICA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS	
RESULTADOS Y ANÁLISIS	45

## **CONCLUSIONES**

53

## **APÉNDICE**

SCRIPT EN PYTHON PARA GENERAR CINTAS DE MÖBIUS	54
--	----

## **REFERENCIAS**

57

## RESUMEN

En este trabajo se investigan las estructuras electrónicas de nanomateriales de grafeno empleando nanohojuelas de tamaños diferentes, nanoanillos y cintas de Möbius de hasta una torsión máxima de  $540^\circ$ . El nivel de teoría usado fue una combinación del espacio completo activo (CASSCF)-Funcionales de la densidad (DFT) con simetría rota. Se optimizaron las geometrías con diferentes funcionales y diferentes multiplicidades empleado la base cc-pVDZ y los funcionales pbe, blyp, b3lyp, bhlyp estos tres funcionales difieren por la fracción de intercambio Hartree-Fock incorporado, además se empleó el método Hartree-Fock mismo. todos estos cálculos se hicieron considerando la corrección de dispersión D3bj. Se sabe que los funcionales puros presentan la menor contaminación de espín, partiendo de esto se espera que las optimizaciones con el funcional blyp arrojen los mejores resultados. Los estados de espín que se consideraron son singuletes de capa abierta, triplete, quintuplete y septuplete, dado su carácter multiconfiguracional. De acuerdo con estos cálculos, ninguno de los nanomateriales de grafeno presenta estado singlete en su estado fundamental, violando así la regla de Ovchinnikov. También se realizaron cálculos de conducción eléctrica, con la función Green cero se obtuvieron las probabilidades de transporte electrónico de una nanohojuela de grafeno con tres métodos de optimización diferentes para estudiar qué dirección es más probable, Zigzag o Armchair. Para las cintas de Möbius de diferentes órdenes se estudió el efecto de la torsión sobre el transporte de electrones. Finalmente, empleando la teoría de Átomos en Moléculas, se determinaron las entropías de Shannon para determinar la variación de la aromaticidad en las diferentes cintas de Möbius.

# INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos cuyo esqueleto molecular está constituido de átomos de carbono, generan un espacio químico extremadamente grande, el espacio químico orgánico, debido a esto, en métodos basados en química computacional se emplean subespacios que son definidos a través de descriptores moleculares, como por ejemplo en el diseño de Fármacos en el cual el tamaño de dicho subespacio químico se estima entre 1018 y 10200 compuestos con esqueleto molecular a base de átomos de carbono y con posible actividad farmacológica<sup>1</sup>, el índice de aromaticidad es otro descriptor químico muy importante, en este trabajo se determina empleando la teoría de átomos en moléculas. En este sentido se puede decir que el carbono es único en la naturaleza, debido al vasto espacio químico que puede generar, inclusive se puede afirmar que el tamaño de su espacio químico es mucho mayor que la suma de los espacios químicos de todos los elementos de la tabla periódica combinados.

En 1960 en una reunión de la sociedad americana de Física, Richard Feynman, presento una conferencia titulada [There is a plenty of room at the bottom] especulando sobre las posibilidades y propiedades de los materiales nanométricos. Feynman predijo la posibilidad de crear estructuras de unos pocos átomos de grosor empleando haces de electrones, algo que hoy en día se conoce como litografía de haz de electrones, empleada para producir chips de Silicio. Además, propuso manipular los átomos individualmente para construir nanoestructuras, hoy posible mediante el uso de la microscopia de fuerza atómica<sup>2</sup>. Aún así, desde los años 50 ya se trabajaba de forma experimental sobre superficies metálicas pequeñas, he incluso en 1956 Uhlir reporto la primera observación de silicio poroso<sup>3</sup>.

Las aplicaciones de los nanomateriales son diversas, actualmente es un campo que llama la atención, sobre todo por su prometedora visión en resolver problemas de gran importancia, uno de los cuales es el tratamiento y prevención de enfermedades mediante el diseño de nanopartículas que lleguen específicamente a un blanco terapéutico, se lograra el efecto sin reacciones secundarias<sup>4</sup>, el tratamiento quimioterapéutico no solo de uno de los padecimientos más importantes como lo es el cáncer si no de cualquier enfermedad, pues con nanomedicina sería posible monitorear, reparar y construir sistemas biológicos.

Otras aplicaciones interesantes se encuentran en los nanomateriales de carbono tales como Fullerenos, nanotubos y grafeno tienen actualmente un campo emergente en cuanto aplicaciones. El interés de este trabajo de investigación llama la atención las aplicaciones de los nanomateriales debidas a sus propiedades eléctricas. Entre los materiales con propiedades electrónicas especiales se encuentra el grafeno<sup>5</sup>. De las principales propiedades que hacen especial al grafeno como potencial material en dispositivos electrónicos podemos mencionar el efecto Hall Cuántico que presenta a temperatura ambiente, alta movilidad de portador<sup>6</sup>.

El grafeno es un material nanométrico 2-D de átomos de carbono  $sp^2$ . Fue sintetizado en 2004 por dos científicos rusos, Andrei Geim y Konstantin Novoselov por medio exfoliación micromecánica de grafito pirolítico exfoliante altamente orientado<sup>7</sup>, a pesar de que su existencia había sido fuertemente cuestionada teóricamente por el teorema de Mermin-Wagner<sup>8</sup> sobre la estabilidad química de estructuras bidimensionales. En 2010 recibieron el premio nobel por

la obtención de grafeno. Los materiales de grafeno son prometedores para las aplicaciones en electrónica molecular, el principal inconveniente es que grafeno es de brecha cero, este inconveniente, significa que no hay forma de controlar y parar el flujo de electrones en los materiales de grafeno, para lo cual es necesario hacer circuitos eléctricos<sup>5</sup>. Este problema de banda cero puede ser resuelto empleando nanohojuelas y nanoanillos de grafeno de tamaño menor a 50nm en vez de grafeno en los aparatos electrónicos. Es decir, es posible que los materiales de grafeno puedan comportarse como metales, semiconductores, semimetal, ferromagnéticos y antiferromagnéticos, dependiendo del tamaño, forma y terminaciones químicas<sup>9</sup>.

# CAPÍTULO 1

## MÉTODOS DE CÁLCULO COMPUTACIONAL

La Química teórica computacional es un campo relativamente nuevo, a partir de cálculos por computadora puede simular numéricamente las configuraciones de un sistema químico empleando los postulados de la mecánica cuántica y en segundas ocasiones las leyes de la física clásica para hacer aproximaciones que faciliten computacionalmente la simulación. Actualmente existen muchos métodos de cálculo, pero básicamente se pueden dividir en dos tipos los métodos cuánticos y los métodos clásicos. Este último describe a los sistemas moleculares como un conjunto de partículas elementales. Los métodos cuánticos emplean los postulados de la mecánica cuántica. Por ejemplo, el método del campo autoconsistente o de Hartree-Fock (HF), que es el más sencillo entre los métodos llamados *ab initio*, se basa en el teorema variacional y pretende encontrar la función de onda que minimiza la energía del sistema. La función de onda se calcula considerando que cada electrón se mueve en un campo debido a los núcleos fijos y un campo promedio creado por todos los demás electrones. Así, el método HF no incluye la interacción entre cada electrón y el resto de los electrones individualmente (correlación electrónica dinámica) lo que provoca una sobre-estimación de la repulsión electrónica<sup>9</sup>.

Otro tipo de método es la aproximación DFT la cual se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn que demuestran la existencia de un funcional de la densidad electrónica que determina la energía del estado fundamental, si bien, no determinan la forma del funcional, la densidad electrónica puede ser representada como la suma de  $N$  densidades de orbitales mono-electrónicos, lo que hace que los cálculos DFT puedan ser fácilmente aplicables. A partir de estas ideas se calcula energía electrónica como la suma de varios términos que son función de la densidad electrónica,  $\rho$ <sup>10</sup>.

## TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

La DFT representa una forma alternativa a la de los métodos ab initio convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. De acuerdo con esta teoría, la energía del estado fundamental de un sistema polieletrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica, y de hecho el uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía constituye la base fundamental de la DFT. Por desgracia, la fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. Estas expresiones acostumban a proporcionar resultados sorprendentemente buenos si uno considera las aproximaciones en que estas se basan. El principal inconveniente de estos métodos se encuentra en el hecho de que para sistemas en que la DFT da resultados erróneos no hay forma sistemática de mejorarlos. Aun así, los métodos basados en la DFT se han popularizado para el cálculo de sistemas de cierto tamaño, y en especial para los complejos de metales de transición, a partir de la introducción de funcionales de correlación-intercambio que proporcionan resultados de calidad comparables o superior a la que ofrece el método MP2<sup>11</sup>.

Como ya se mencionó, la base de la teoría del funcional de la densidad es el teorema de Hohenberg-Kohn, el cual afirma que la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse si se conoce su densidad electrónica  $\rho$ , es decir, la energía es un funcional de la densidad y se expresa de la siguiente forma<sup>12</sup>.

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (1)$$

Donde  $T(\rho)$  representa la energía cinética,  $E_{en}(\rho)$  la energía de interacción electrón-núcleo y  $E_{ee}(\rho)$  la interacción electrón-electrón. Sin embargo, el teorema no dice cuál es la forma exacta del funcional o como construirlo. El gran paso que permitió aplicar este formalismo a la química cuántica fue dado por Kohn y Sham al considerar un sistema de  $2N$  electrones sin interaccionar descrito por un orbital  $\psi_i$  de forma que la densidad electrónica de este sistema  $\rho_s(\vec{r})$ , coincide con la del sistema real  $\rho(\vec{r})$ , en el que si hay interacciones.

$$\rho_s(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (2)$$

y así la expresión del funcional puede describirse de la siguiente forma

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xe}(\rho) \quad (3)$$

$T_s(\rho)$  es una aproximación a la energía cinética real  $T(\rho)$  ya que corresponde a la de un sistema de  $N$  electrones sin interactuar:

$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \rangle = \rho(\vec{r}) \quad (4)$$

$J(\rho)$  es la energía de interacción de Coulomb electrón-electrón clásica y  $E_{xe}(\rho)$  es el denominado término de correlación de intercambio.

$$E_{xe}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{xe}(\rho) - J(\rho) \quad (5)$$

Notar que  $E_{xe}(\rho)$  engloba el resto de la energía cinética que no se tenía en cuenta en  $T_s(\rho)$  por asumir un sistema de partículas independientes, además de la energía de interacción no clásica electrón-electrón.

La dificultad del método DFT reside en encontrar expresiones adecuadas para  $E_{xe}(\rho)$ . Pero asumiendo que se conoce dicho funcional el problema es muy parecido al del método Hartree-Fock, es decir, se debe determinar el conjunto de orbitales que minimicen la energía con el requerimiento de que estos sean ortogonales.

Las ecuaciones que resultan son las denominadas ecuaciones de Kohn-Sham.

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 V(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{xe}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (6)$$

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (7)$$

El funcional de la densidad local reduce un problema de muchos electrones a un problema de una sola partícula. Las ecuaciones de Kohn-Sham pueden escribirse en forma reducida

como<sup>13</sup>.

$$V_{eff} = V(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{xe}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (8)$$

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (9)$$

## MÚLTIPOLO ACELERADO, RESOLUCIÓN DE LA IDENTIDAD<sup>11</sup>.

Sea  $V$  un espacio vectorial complejo, todo vector  $a$  que pertenece a  $V$  se puede expresar como una combinación lineal de un conjunto de bases Ket,  $\{|i\rangle_N\}$ , como

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle a_i \quad (10)$$

Donde  $a_i$  es la componente del vector  $a$  en la dirección  $i$ . Como  $V$  es complejo, se puede representar como

$$\langle a| = \sum_{i=1}^N a_i^* \langle i| \quad (11)$$

Ahora bien, la componente  $a_i$  del vector  $a$  se puede obtener al multiplicar por la izquierda en esa dirección  $\langle j|$

$$\langle j|a\rangle = \langle j| \sum_{i=1}^N |i\rangle a_i = \sum_{i=1}^N \langle j|i\rangle a_i = \sum_{i=1}^N \delta_{ji} a_i = a_j \quad (12)$$

Análogamente, multiplicando por la derecha

$$\langle a|j\rangle = \sum_{i=1}^N a_i^* \langle i|j\rangle = \sum_{i=1}^N a_i^* \delta_{ij} = a_j^* \quad (13)$$

Sustituyendo 10 en la expresión vectorial de 12 se sigue que

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^N \langle i| a_i = \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i|a\rangle = \left( \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i| \right) |a\rangle \quad (14)$$

Y al multiplicar por  $\langle a|$  se obtiene

$$\sum_{i=1} |i\rangle \langle i| = \hat{1} = 1 \quad (15)$$

que es la resolución de la identidad.

En el cálculo computacional y particularmente en los métodos DFT, HF y MP resulta una limitante la evaluación de la integral de Coulomb, y se suelen emplear métodos algebraicos en vez de ecuaciones diferenciales para su evaluación<sup>14</sup>. En algunos casos usando las funciones base de átomos centrados (sistemas moleculares y periódicos) la convergencia se dificulta bastante debido al termino de interacciones electrostáticas que es muy grade, para resolver el problema de convergencia se suelen usar técnicas como la simulación de Ewald<sup>15</sup> o el método rápido de multipolo en un periodo continuo<sup>16</sup>. La simulación de Ewald funciona bien para un sistema DFT periódico en base GTO. En el caso de los múltiplos continuos se hace una partición de campos, campo cercano (NF) y campo lejano (FF), en FF se consideran las interacciones de largo alcance del cristal y son evaluadas usando una expansión en múltiplos. NF representa la parte molecular y periódica del sistema debidas a las integrales de repulsión de cuatro centros.

$$\int \int \frac{\mu(r)\nu(r)\kappa(r')\lambda(r')}{|r-r'|} dr dr' = (\mu\nu|\kappa\lambda) \quad (16)$$

Donde  $\mu, \nu, \kappa$  y  $\lambda$  son funciones base, una forma de reducir el costo computacional de esta expresión de cuatro centros es empleando la resolución de la identidad (RI)<sup>17</sup>.

En la formulación de la resolución de la identidad, la densidad electrónica  $\rho$  se aproxima a una combinación lineal  $\bar{\rho}$  de funciones bases auxiliares alfa.

$$\rho(r) = \bar{\rho}(r) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \alpha(r) \quad (17)$$

La expansión de los coeficientes  $c$  queda determinada al minimizar la norma del operador bielectrónico  $g$  de la diferencia entre  $\rho(r)$  y  $\bar{\rho}(r)$ .

$$\int \int [\rho(r) - \bar{\rho}(r)]g(r, r')[\rho(r') - \bar{\rho}(r')]drdr' \quad (18)$$

## PRINCIPIO VARIACIONAL

Analíticamente no es posible resolver la ecuación de Schrödinger, debemos emplear aproximaciones, estas aproximaciones hacen que las energías obtenidas sean inexactas, pero en la práctica funcionan bien. Una herramienta muy poderosa para tratar con la función de onda aproximada es el principio variacional<sup>18</sup> el cual postula que, si una función de onda  $\Psi$  arbitraria satisface las condiciones a la frontera del problema, el valor esperado de su energía  $E = \langle H \rangle$  es siempre mayor o igual al valor real de la energía en el estado fundamental  $E_0$ , esto es si  $\Psi$  está normalizada.

$$\bar{E} \equiv \langle \bar{\psi} | H | \bar{\psi} \rangle \geq E_0 \quad (19)$$

En el caso de que la igualdad se cumpla, la función  $\Psi$  corresponde a la función real en el estado fundamental. De aquí se sigue que, si la función de onda  $\Psi$  contiene cualquier parámetro variable, la mejor función de onda  $\Psi$  obtenida es la que minimiza la energía  $\bar{E}$ .

## INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES

Las funciones de onda de los sistemas de capa abierta no pueden ser expresada en términos de un solo determinante de Slater, deben ser expresados como una combinación lineal de determinantes de Slater. La idea básica en el método de interacción de configuraciones es en diagonalizar la matriz Hamiltoniana de  $N$  electrones<sup>10</sup>. La expansión de la función de onda como una combinación lineal se hace considerando que en un conjunto base de dimensión  $K$  y  $N$  electrones se pueden formar  $2K$  espinorbitales, en donde los  $N$  orbitales estarán ocupados y los  $2K - N$  vacíos Distribuyendo los  $N$  electrones en los  $2K$  espinorbitales se pueden formar  $(2K, N)$  determinantes distintos<sup>11</sup>. La función de onda, en términos de la combinación lineal de todos los determinantes de Slater posibles se conoce como interacción de configuraciones completa (FCI).

$$|\Psi\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (20)$$

Donde el primer determinante se refiere al de más baja energía,  $a, b, \dots$  son los espínorbitales ocupados en el primer determinante,  $r, s, \dots$  las etiquetas de los orbitales que no están ocupados.

## FÓRMULA DE WEYL-ROBINSON

El número de configuraciones en CASSCF de la función de onda con  $N$  electrones en  $m$  orbitales activos y con  $S$  espín total, está dado por

$$\frac{2S+1}{m+1} \begin{bmatrix} m+1 \\ m - \frac{1}{2}N - S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m+1 \\ \frac{1}{2}N - S \end{bmatrix} \quad (21)$$

Que es la Formula de Weyl-Robinson. Algo muy impórtate es que la presencia de puntos de simetría reduce el espacio de configuraciones<sup>19</sup>.

## CAPÍTULO 2

### OBJETIVOS

Determinar el carácter multiconfiguracional de los nanomateriales de grafeno láminares y cintas de Möbius en el estado fundamental, además de obtener las energías de tensión relativas, y analizar como varían con los diferentes sistemas empleados.

Determinar en que dirección de las láminas de grafeno es más probable que se lleve a cabo el transporte electrónico, ZigZag o Armchair, evaluando con tres métodos de cálculo la probabilidad de transporte electrónico, y determinar como varia la conducción eléctrica con el orden de la cinta de Möbius.

Finalmente, empleando QTAIM determinar que sistemas Möbius de grafeno son aromáticos.

## CAPÍTULO 3

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LAS NANOHOJUELAS DE GRAFENO, ANÁLISIS DFT-CASSCF

#### ANTECEDENTES

Las moléculas orgánicas de alto espín en estado fundamental son fundamentalmente interesantes por sus numerosas aplicaciones en diferentes campos, tales como magnetismo orgánico, resonancia magnética nuclear de imagen como agentes de contrastes, y el uso que se les pueda dar en espintrónica<sup>20</sup>. Las moléculas que presentan estos fenómenos son los compuestos conjugados los cuales pueden dividirse en alternantes y no alternantes. En el primer caso cada uno de los átomos en cuestión está unido a uno de grupo opuesto, es decir mediante el etiquetado alternante no debe haber coincidencia de unión de cada grupo, en consecuencia, los sistemas alternantes son conjugados si y solo si no contienen anillos con número impar<sup>21</sup>. Una clase importante de estas moléculas conjugadas alternantes es cuando el número de átomos de los dos etiquetados posibles no es igual. Se ha encontrado que, para este tipo de moléculas en el estado fundamental, se encuentra con alta multiplicidad, y de acuerdo a lo propuesto por Ovchinnikov<sup>22</sup> el espín total es positivo y es igual a:

$$S = \frac{|n_A - n_{A^*}|}{2} \quad (22)$$

Donde  $n_A$  y  $n_{A^*}$  se refieren al número de átomos de carbono en el grupo  $n_A$  y  $n_{A^*}$ , respectivamente. La fórmula anterior nos dice que es posible construir polímeros que exhiban propiedades ferromagnéticas, debido a que se puede partir de moléculas pequeñas que presentan baja diferencia en el número de átomos etiquetados, pero al polimerizar estas moléculas podremos ir aumentando el espín total tanto como se requiera.

En este trabajo se presenta el estudio de tres nanohojuelas de grafeno, que consisten en moléculas orgánicas alternadas, neutras y en su estado basal. Se estudiarán diferentes tamaños de nanohojuelas por que posiblemente al aumentar el número de celdas el gap HOMO-LUMO decrezca, lo que incrementaría su carácter multiconfiguracional. De inicio se esperaría una multiplicidad de singulete de acuerdo con la regla de Ovchinnikov, pero la naturaleza del estado fundamental de las nanohojuelas de grafeno depende de su tamaño, es decir las nanohojuelas de tamaño mediano y grande presentan carácter multiconfiguracional<sup>23</sup>, esto es un problema al emplear métodos de determinante único como en DFT, el problema de la contaminación de espín en la estructura electrónica. Los métodos no restringidos de referencia única no funcionan adecuadamente para describir la estructura electrónica de las nanohojuelas debido a que la función de onda no restringida no es una autofunción del operador  $S^2$ , lo que da como resultado que la función de onda esté contaminada llevando a energías inexactas<sup>24</sup>. El método estándar de función no restringida Hartree-Fock resulta ser un método simple y efectivo para tratar sistemas de capa abierta, porque aun cuando se

trate de una función de onda monodeterminata, es muy fácil de interpretar y sus resultados pueden ser usados para estimar energías de correlación a partir de la teoría de perturbaciones Moller-Plesset, por ejemplo, aunque como ya mencionamos, la principal desventaja de los métodos HF no restringidos es la contaminación de espín.

La contaminación por espín es un problema en los cálculos de capa abierta, pero no todos los cálculos de capa abierta presentan graves problemas de contaminación de espín, por ejemplo, cálculos de interacciones de configuraciones completa (Full CI) y Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) con funcionales exactos, no presentan contaminación de espín<sup>25</sup>, este tipo de cálculos son computacionalmente inalcanzables por eso en la práctica debemos lidiar con este problema. La razón por la cual hay presencia de contaminación de espín es debido a que el Hamiltoniano de la función de onda no restringida, no conmuta con el operador de espín  $S^2$ . La contaminación de espín degrada la calidad de la superficie de energía potencial y la densidad de espín en moléculas pequeñas. Una medida de la calidad de la función de onda es el valor de  $S^2$ , solo aplicable para métodos post SCF, la razón es que el valor de  $S^2$  de las funciones de onda calculadas con DFT no tiene significado físico. Se ha encontrado que el grado de contaminación de espín para los funcionales híbridos de DFT, incrementa con el porcentaje de intercambio Hartree Fock. Se han propuesto varios métodos para eliminar la contaminación de espín, por ejemplo, el método de proyección de espín, proyecta la auto función del espín más alto, después de la aniquilación de la primera contaminación de espín por este método,  $S^2$  puede incrementar<sup>26</sup>. Métodos de cálculo de capa abierta restringida son otra forma de eliminar los problemas de contaminación de espín, la desventaja con este método es que, aunque arroja valores correctos de  $S^2$ , el arreglo electrónico obtenido por este método es incorrecto.

Los funcionales empleados para la optimización de las geometrías son similares en cuanto a su definición, pero difieren del porcentaje Hartree-Fock BLYP<sup>27</sup> presenta 0% de carácter Hartree-Fock B3LYP<sup>28</sup> presenta 20% de carácter Hartree-Fock y BHandHLYP<sup>29</sup> tiene 50% de carácter Hartree-Fock. El porcentaje de carácter Hartree-Fock afecta la contaminación de espín para las funciones de onda no restringida.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las estructuras electrónicas de tres nanohojuelas de tamaño diferentes fueron estudiadas por medio de la Teoría de los funcionales de la densidad (DFT) con simetría rota y Campo Autoconsistente en Espacio Completo Activo (CASSCF). Las optimizaciones se hicieron con tres funcionales diferentes, para evaluar el efecto del porcentaje HF, los funcionales que se emplearon fueron BLYP, B3LYP y BHandLYP, así como el método HF. El biradical m-xileno también fue estudiado con la finalidad de comparar los resultados con datos experimentales y los métodos de cálculo empleados. Las estructuras se muestran en la figura 1.

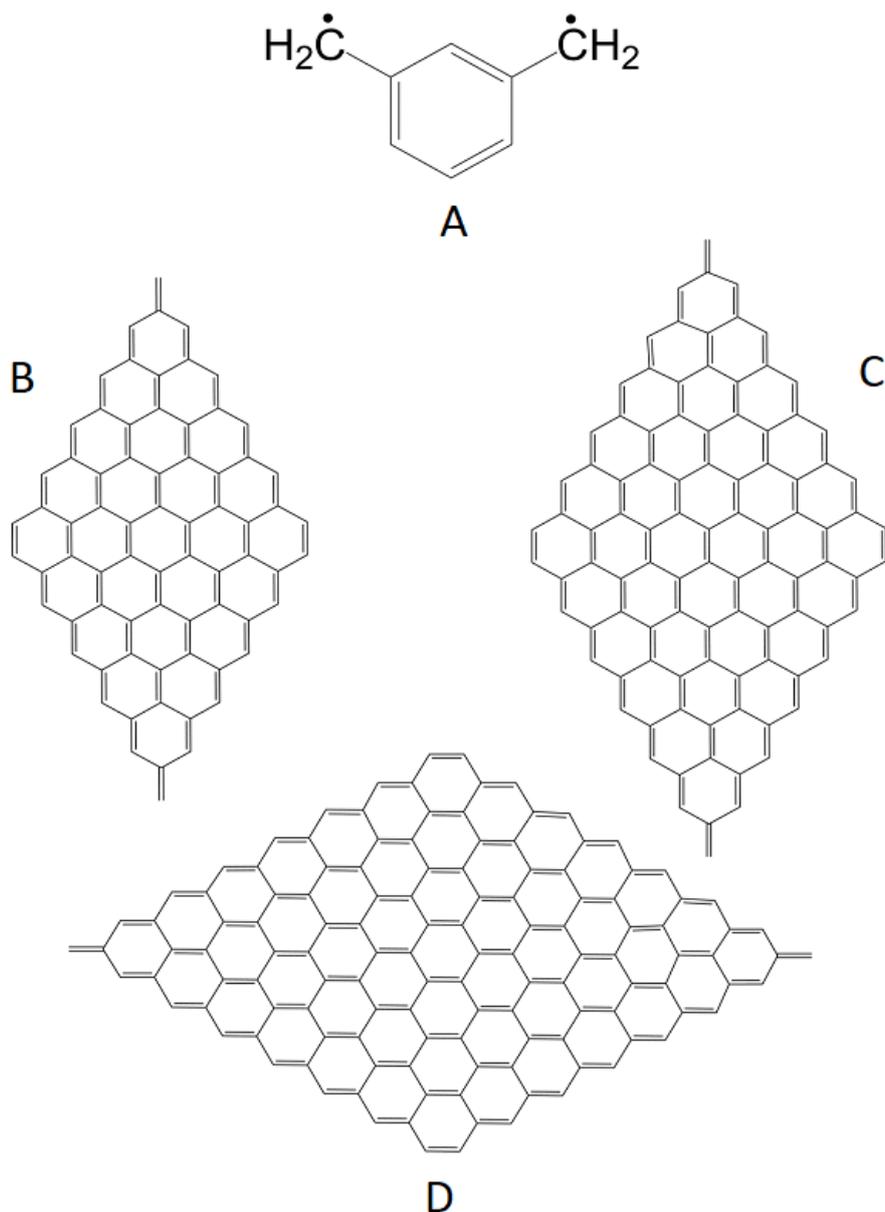


Figura 1: A es el radical m-xileno, B, C y D son nanohojuelas de grafeno en orden creciente en tamaño.

Las optimizaciones para el cálculo de la energía, se hicieron en Turbomole 7.1 con un damp inicial de 9.7 al mínimo de 0.5. Además, se emplearon coordenadas internas y la metodología de Hückel extendido para generar los orbitales junto con las respectivas multiplicidades. Dentro del nivel de teoría, se empleó la base de Dunning cc-pVDZ<sup>30</sup> con un tamaño de malla 4m, y con corrección de dispersión D3bj, con el objetivo de acelerar los cálculos, los múltiplos y la resolución de la identidad fueron empleados, para lo cual la base auxiliar también fue cc-pVDZ. Para obtener los singuletes de capa abierta no se empleó el método usual que consiste en hacer un guess inicial con simetría rota de la mezcla HOMO-LUMO de Kohn-Shan, se optó por hacer un flip de los tripletes ajustando el número de espines  $\alpha$  y  $\beta$ . Para el caso del cálculo Hartree Fock se presentó el problema de no convergencia debido al gap de orbitales HOMO-LUMO relativamente pequeño, para lograr la convergencia se hizo un ajuste de Fermi. Las energías fueron obtenidas a partir de estos métodos y con diferentes

multiplicidades usando CASSCF con el conjunto base g-31G\*. Para los cálculos CASSCF se emplearon tres espacios activos diferentes, (6,6) seis electrones y seis orbitales, (10,10) diez electrones en diez orbitales y (14,14) catorce electrones en catorce orbitales. El espacio activo (14,14) fue el más grande posible debido al tamaño del sistema y a las restricciones del programa Gaussian 09 para los cálculos CASSCF<sup>31</sup>.

A continuación, se muestran los resultados de los cálculos de la molécula que se empleó para evaluar el método, el biradical m-xileno. En este caso, los 8 electrones pi fueron usados en 8 orbitales, (8,8) espacio completo activo.

Tabla 1: Energías relativas (kcal/mol). para los estados singulete  $S$  y triplete  $T$  del biradical m-xileno. El nivel de teoría es especificado DFT-CASSCF (8,8)/6-31G\* y  $\langle S^2 \rangle$  es el valor esperado.

$S^a)$	$\langle S^2 \rangle$	<b>T</b>	$\langle S^2 \rangle$
<b>BLYP</b>			
4.33(9.4-9.8) <sup>b)</sup>	1.01	0.00	2.03
<b>CASSCF(8,8)//BLYP</b>			
3.17		0.00	
<b>B3LYP</b>			
6.56	1.01	0.00	2.07
<b>CASSCF(8,8)//B3LYP</b>			
11.04		0.00	
<b>BHandHLYP</b>			
10.65	1.02	0.00	2.17
<b>CASSCF(8,8)//BHandHLYP</b>			
10.41		0.00	
<b>HF</b>			
25.0	1.04	0.00	2.63
<b>CASSCF(8,8)//HF</b>			
8.80		0.00	

a) Simetría rota

b) Gap experimental

De acuerdo a la regla de Ovchinnikov, el estado de espín esperado para el biradical m-xileno es Triplete, la tabla anterior muestra que esta regla se cumple, el estado de menor energía es Triplete. Como se puede notar, el funcional BLYP sub estima el gap  $S$ - $T$ , de acuerdo al experimental<sup>32-34</sup>, mientras que los funcionales con intercambio HF, sobre estiman este valor. Este efecto ya se ha reportado para sistemas conjugados<sup>35</sup>, los mejores resultados los arroja los funcionales B3LY (20% de intercambio HF) y BHandHLYP (50% de intercambio HF). Para todos los casos de singuletes de capa abierta, independientemente del porcentaje de intercambio HF empleado, el valor esperado de  $\langle S^2 \rangle$  es muy cercano a 1, lo que implica que la mezcla de estados  $S$  y  $T$  es en proporciones iguales, la contaminación de espín se refleja más en el estado  $T$ , donde se pronuncia más con el método HF.

Tabla 2: Energías relativas al punto cero (kcal/mol) de los estados  $S$  y  $T$  usando CASSCF(8,8)/6-31G\* empleando las geometrías obtenidas con los funcionales BLYP/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVDZ, BHandHLYP/cc-pVDZ y HF/cc-pVDZ del biradical m-xileno.

State	BLYP	B3LYP	BHandHLYP	HF	CASSCF(8,8)
<b>S*</b>	5.39	2.99	1.58	1.65	0.00
<b>T</b>	12.4	1.82	1.04	1.31	0.00

\*Solución con simetría rota.

Notar que el resultado del cálculo CASSCF llevado a cabo depende del método de optimización de la geometría empleado. La diferencia energética  $S$ - $T$  varía de 3.17 a 11.4 Kcal/mol y de un análisis de la población orbital se confirma que m-xileno es un sistema multiconfiguracional,  $S$  y  $T$  tienen 1 y 0.12 electrones fuera de la capa de valencia, respectivamente, por tanto, el método CASSCF debe ser más confiable comparado con los métodos de referencia única.

De acuerdo con el principio variacional, la geometría menos confiable, es la obtenida con el funcional puro BLYP, la cual tiene la mayor energía, los métodos que arrojan la mejor geometría corresponden a HF y DFT-BHandHLYP. Estas observaciones van de acuerdo con la idea de que los funcionales puros producen geometrías malas para las moléculas conjugadas debidas a problemas de sobre deslocalización, error de autointeracción<sup>36</sup>. La peor geometría es en el caso de  $T$  donde la diferencia de energía es mayor a 12 Kcal/mol.

A hora analicemos para las nanojueles de Grafeno. Los cálculos CASSCF se hicieron con la base 6-31g\*5d empleando espacio completo activo de (6,6), (10,10) y (14,14). Para lograr convergencia en los cálculos, lo primero que se hizo fue obtener orbitales con un cálculo preliminar de acuerdo a lo señalado en la literatura<sup>37</sup>. Donde se empleó UHF/STO-3G como metodología de partida y después con DFT/ b3lyp 6-31g. Partiendo de esto se calcularon los estados multireferenciales de cada multiplicidad, pero primero se calculó para  $OSS$  y después con los orbitales generados se calculó para triplete, los dos siguientes se calcularon empleando el criterio del principio variacionales para la elección de los orbitales. Se ha demostrado que los estados singulete y triplete de este tipo de moléculas son de carácter altamente multireferencial<sup>38</sup>. La siguiente tabla resume los cálculos CASSCF para los diferentes funcionales y Hartree Fock, las energías están dadas en energías relativas en Kcal/mol.

Table 3. Energías relativas de optimización DFT y CASSCF (kcal/mol) de los estados  $S, T$  y  $Q$  para la nanohojuelas de grafeno de menor tamaño (B), también se muestran los valores de  $\langle S^2 \rangle$ .

$S^a)$	$\langle S^2 \rangle$	T	$\langle S^2 \rangle$	Q	$\langle S^2 \rangle$
<b>BLYP</b>					
0.00	2.01	3.84	2.77	1.88	6.05
<b>CASSCF(6,6)//BLYP</b>					
0.63		1.43		0.00	
<b>CASSCF(10,10)//BLYP</b>					
0.50		1.38		0.00	
<b>CASSCF(14,14)//BLYP</b>					
0.43		1.12		0.00	
<b>B3LYP</b>					
23.22	3.04	3.31	3.59	0.00	6.15
<b>CASSCF(6,6)//B3LYP</b>					
9.51		0.00		0.18	
<b>CASSCF(10,10)//B3LYP</b>					
3.73		0.00		0.24	
<b>CASSCF(14,14)//B3LYP</b>					
4.43		0.00		0.28	
<b>BHandHLYP</b>					
0.00	4.29	13.65	5.05	18.9	6.52
<b>CASSCF(6,6)//BHandHLYP</b>					
8.87		10.81		0.00	
<b>CASSCF(10,10)//BHandHLYP</b>					
8.74		10.78		0.00	
<b>CASSCF(14,14)//BHandHLYP</b>					
8.02		9.92		0.00	
<b>HF</b>					
0.00	10.7	24.47	11.6	43.85	14.4
<b>CASSCF(6,6)//HF</b>					
2.69		5.43		0.00	
<b>CASSCF(10,10)//HF</b>					
2.52		5.33		0.00	
<b>CASSCF(14,14)//HF</b>					
0.00		3.34		2.07	

a) Solución con simetría rota.

De acuerdo a la regla de Ovchinnikov, todas las nanohojuelas deberían de presentar estados de espín singuletes, cálculos previos basados en optimización de geometría con el funcional B3LYP y espacio completo activo sugieren que los estados de la nanohojuela más pequeña aquí empleada (B en la figura) presenta estado de espín quintuplete, y las nanohojuelas de tamaño mediano y grande (C y D respectivamente) presentan estado de espín septuplete<sup>39</sup>, sugieren que esto se debe a la contaminación de espín que sobre estabiliza artificialmente las geometrías de estados de alto espín. A continuación, se presentan estos resultados.

Tabla 4. Energías relativas de los estados de espín  $S, T, Q$  y  $SEP$  de la tres nanohojuela de grafeno de tamaño mediano (C), con los funcionales BLYP/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVDZ, BHandHLYP/cc-pVDZ and HF/cc-pVDZ, también se presentan los valores esperados de  $\langle S^2 \rangle$  y las energías al punto cero con CASSCF empleando las geometrías de DFT.

$S^a)$	$\langle S^2 \rangle$	T	$\langle S^2 \rangle$	Q	$\langle S^2 \rangle$	Sep	$\langle S^2 \rangle$
<b>BLYP</b>							
8.16	2.36	2.35	3.43	0.00	6.05	2.29	12.08
<b>CASSCF(10,10)//BLYP</b>							
0.00		0.60		2.05		2.71	
<b>CASSCF(14,14)//BLYP</b>							
0.00		0.38		1.67		2.46	
<b>B3LYP</b>							
12.9	3.16	11.3	4.02	3.44	7.02	0.00	12.26
<b>CASSCF(10,10)//B3LYP</b>							
0.00		0.86		0.80		0.72	
<b>CASSCF(14,14)//B3LYP</b>							
12.59		13.00		13.72		0.00	
<b>BHandHLYP</b>							
49.7	4.52	20.90	4.83	2.94	8.88	0.00	12.92
<b>CASSCF(10,10)//BHandHLYP</b>							
7.95		0.87		6.21		0.00	
<b>CASSCF(14,14)//BHandHLYP</b>							
7.73		1.86		5.41		0.00	
<b>HF</b>							
101.36	13.53	80.43	13.22	0.00	17.98	19.91	22.90
<b>CASSCF(10,10)//HF</b>							
14.0		7.1		0.21		0.00	
<b>CASSCF(14,14)//HF</b>							
14.99		7.91		0.00		0.96	

a) Solución con simetría rota.

Como se puede observar para la nanohojuela B, no hay correlación del valor esperado de  $\langle S^2 \rangle$  con la multiplicidad en el estado fundamental de la nanohojuela de grafeno. La contaminación de espín es mucho mayor para los resultados con el funcional BHandHLYP y el método HF en comparación con el funcional B3LYP, estas tendencias son similares para la nanohojuela C, en donde se puede observar que todos los métodos, predice el estado de espín septuplete en el estado fundamental, a excepción de HF cuyo estado de espín es quintuplete. En la siguiente tabla se presentan los resultados para la nanohojuela de grafeno mas grande (D), podemos observar que el comportamiento es similar, es decir, el método de mayor contaminación de espín predice la multiplicidad en el estado fundamental, triplete.

Tabla 5 : Energías relativas de los estados de espín  $S$ ,  $T$ ,  $Q$  y  $SEP$  de la tres nanohojuela de grafeno de tamaño grande (D) con los funcionales BLYP/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVDZ, BHandHLYP/cc-pVDZ and HF/cc-pVDZ, también se presentan los valores esperados de  $\langle S^2 \rangle$  y las energías al punto cero con CASSCF empleando las geometrías de DFT.

$S^a$	$\langle S^2 \rangle$	T	$\langle S^2 \rangle$	Q	$\langle S^2 \rangle$	Sep	$\langle S^2 \rangle$
<b>BLYP</b>							
7.54	3.06	2.80	4.07	2.84	6.06	0.00	12.1
<b>CASSCF(10,10)//BLYP</b>							
2.08		2.96		0.63		0.00	
<b>CASSCF(14,14)//BLYP</b>							
0.00		0.33		1.38		0.19	
<b>B3LYP</b>							
12.7	3.86	1.95	5.05	13.4	6.17	0.00	12.3
<b>CASSCF(10,10)//B3LYP</b>							
2.49		3.63		1.20		0.00	
<b>CASSCF(14,14)//B3LYP</b>							
4.27		0.86		3.38		0.00	
<b>BHandHLYP</b>							
4.27		0.86		3.38		0.00	
<b>CASSCF(10,10)//BHandHLYP</b>							
7.21		8.38		9.88		0.00	
<b>CASSCF(14,14)//BHandHLYP</b>							
7.24		5.82		9.51		0.00	
<b>HF</b>							
49.9	17.6	0.00	18.9	40.12	21.9	18.1	26.7
<b>CASSCF(10,10)//HF</b>							
2.08		0.00		4.96		2.74	
<b>CASSCF(14,14)//HF</b>							
3.95		1.77		1.45		0.00	

a) Solución con simetría rota.

Para el caso de la nanohojuela de tamaño intermedio (C), los espacios activos empleados fueron solo (10,10) y (14,14), a diferencia de la nanohojuela más pequeña en donde también se empleó el espacio activo (6,6), esto es porque el espacio activo (6,6) no puede ser aplicado al estado de espín septuplete, para el caso de la nanohojuela C. El tamaño del espacio activo juega un papel importante en los resultados como se puede ver en las tablas, porque diferentes espacios activos llevan a diferentes multiplicidades.

Todos los métodos, a excepción de HF, con la menor contaminación de espín predicen el espín en el estado fundamental como septuplete. Estos resultados muestran que los métodos de descontaminación de espín como combinaciones lineales de la mayor y menor multiplicidad, y donde se considera  $MS = 0$ , no son aplicables en estos sistemas. Pero considerando el método CASSCF se espera una menor contaminación de espín, debido a su naturaleza multirreferencial, no obstante, en las geometrías optimizadas con el método DFT, aún hay problema de contaminación de espín.

Tabla 6. Energías relativas (Kcal/mol) del método CASSCF/6-31G\* para los estados de espín *S*, *T* y *Q* de la nanohojuela de grafeno B, las geometrías empleadas fueron obtenidas con los métodos BLYP/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVDZ, BHandHLYP/cc-pVDZ, y HF/cc-pVDZ.

Estado	BLYP	B3LYP	BHandHLYP	HF
<b>CASSCF(6,6)</b>				
<b>S<sup>a)</sup></b>	24.5	10.1	0	8.06
<b>T</b>	23.4	4.31	0	8.86
<b>Q</b>	32.7	15.3	0	14.24
<b>CASSCF(10,10)</b>				
<b>S<sup>a)</sup></b>	24.5	10.07	0	8.08
<b>T</b>	23.4	4.31	0	8.85
<b>Q</b>	32.7	15.3	0	14.3
<b>CASSCF(14,14)</b>				
<b>S<sup>a)</sup></b>	23.5	10.35	0	7.64
<b>T</b>	22.3	4.03	0	9.09
<b>Q</b>	31.1	14.24	0	17.72

a) Solución con simetría rota.

Para seleccionar el método de optimización, se compararon las energías electrónicas al punto cero de los cálculos CASSCF a partir de los diferentes métodos de optimización. De acuerdo a estos resultados para todos los sistemas y para todos los espacios activos las menores energías vienen de las optimizaciones con el funcional BHandHLYP, las energías más altas vienen de los cálculos de geometría con el funcional puro BLYP. A continuación, se presentan las tablas restantes donde se observan estos resultados.

Tabla 7. Energías relativas (Kcal/mol) del método CASSCF/6-31G\* para los estados de espín *S*, *T* y *Q* de la nanohojuela de grafeno C, las geometrías empleadas fueron obtenidas con los métodos BLYP/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVDZ, BHandHLYP/cc-pVDZ, y HF/cc-pVDZ.

Estado	BLYP	B3LYP	BHandHLYP	HF
<b>CASSCF(10,10)</b>				
<b>S<sup>a)</sup></b>	36.8	9.91	0.0	28.5
<b>T</b>	38.5	12.0	0.0	22.7
<b>Q</b>	34.6	8.72	0.0	10.5
<b>Sep</b>	41.4	11.7	0.0	16.5
<b>CASSCF(14,14)</b>				
<b>S<sup>a)</sup></b>	29.9	4.66	0.0	22.5
<b>T</b>	36.3	11.1	0.0	21.5
<b>Q</b>	34.1	8.31	0.0	10.0
<b>Sep</b>	40.3	0.0	0.0	16.4

a) Solución con simetría rota.

Tabla 8. Energías relativas (Kcal/mol) del método CASSCF/6-31G\* para los estados de espín S, T y Q de la nanohojuela de grafeno D, las geometrías empleadas fueron obtenidas con los métodos BLYP/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVDZ, BHandHLYP/cc-pVDZ, y HF/cc-pVDZ.

Estado	BLYP	B3LYP	BHandHLYP	HF
<b>CASSCF(10,10)</b>				
<b>S<sup>a)</sup></b>	47.7	13.2	0.0	18.4
<b>T</b>	47.4	13.7	0.0	15.1
<b>Q</b>	43.6	9.24	0.0	18.7
<b>Sep</b>	52.8	17.9	0.0	26.3
<b>CASSCF(14,14)</b>				
<b>S<sup>a)</sup></b>	39.5	8.09	0.0	18.4
<b>T</b>	41.2	6.10	0.0	17.6
<b>Q</b>	38.6	4.91	0.0	13.6
<b>Sep</b>	40.3	0.0	0.0	16.4

a) Solución con simetría rota.

Como se puede notar en las tablas anteriores, los cálculos CASSCF con el funcional BHandHLYP son consistentes para los tres tamaños de las nanohojuelas de grafeno. Para nanohojuela de tamaño pequeño (B), la multiplicidad predicha por estos cálculos es quintuplete, mientras que para las nanohojuelas de tamaño mediano (C) y grande (D) el estado de espín que predicen estos cálculos es el septuplete. Tomando en consideración esto, podemos comparar las diferencias energéticas con respecto al funcional BHandHLYP, esto es, para el caso de la nanohojuela B, la diferencia energética del estado de espín singulete al estado triplete predicho por este funcional es 8.02 Kcal/mol, la diferencia para la nanohojuela C del estado de espín singulete al septuplete es 7.73Kcal/mol, para la nanohojuela de mayor tamaño, D, la diferencia resulta ser 7.24 Kcal/mol, la contaminación de espín solo es debida al método de optimización. En el caso de los cálculos del birradical m-xileno, se empleó el espacio completo activo (8,8) que contiene todos los  $\pi$  electrones del sistema, algo computacionalmente imposible para para las nanohojuelas de grafeno que empleamos en este trabajo aun con la de menor tamaño. Para averiguar la dependencia del tamaño del espacio activo empleado con el gap energético  $S-T$  del birradical m-xileno, se hicieron los cálculos con los espacios activos (6,6) y (4,4), los resultados fueron gaps de 10.8 y 7.1 kcal/mol respectivamente, cercanos al gap experimental (9.4-9.8 Kcal/mol), por tanto podríamos afirmar que aunque se emplean espacios activos pequeños, relativos al número de electrones pi, para el cálculo de energético  $S-T$  en sistemas pi conjugados con carácter multireferencial, los resultados son confiables.

## CAPÍTULO 4

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE CINTAS DE MÖBIUS Y DE ORDEN SUPERIOR

#### ANTECEDENTES

Podemos definir y construir cintas de Möbius de varias formas, incluso matemáticamente podemos hablar de estas estructuras y su orden, escribiendo las ecuaciones paramétricas asociadas. Aquí solo definiremos las cintas de Möbius como una tira rectangular cuyas orillas están unidas, si las orillas de la tira se unen sin torsión, la cinta formada es una cinta de orden cero. Si giramos un lado de la tira  $180^\circ$  y después las unimos, el resultado es una cinta de Möbius de primer orden. Es decir, nuestra definición de una cinta de Möbius y su orden es : una tira rectangular de torsión  $n108^\circ$  cuyas orillas han sido unidas, es una cinta de Moebius de orden  $n$ . Notar que para toda cinta de Möbius de orden mayor al cero, existen dos estructuras asociadas, y esto es desde que la dirección de giro produce dos diferentes estructuras, en sentido de las manecillas de reloj o en sentido contrario, dos estructuras isomorfas, pero no superponibles, es decir, son enantioméricas<sup>40</sup>. Y así una cinta de Möbius quedaría definida por dos parámetros, el orden y la dirección de giro de la tira. Otra característica interesante de las cintas de Möbius es el número de lados, si se trata de una cinta formada a partir de una tira no sólida, entonces solo hay dos posibilidades, si el orden de la cinta es un numero par o cero, entonces la cinta tendrá dos lados, si el orden es un número impar, cinta tendrá un solo lado. La orientabilidad es intrínseca de las cintas de Möbius es otra característica interesante. Una superficie se llama orientable si no es posible mover una forma en la superficie tal que se transforma en su imagen especular, que lo que es verdad para objetos de dos lados. Por ejemplo, considere Fischer la fórmula de ácido D-láctico dibujado sobre una cinta de Möbius si se mueve la estructura alrededor de la banda, la estereoquímica se invierte y vuelve como su imagen especular, el L-ácido láctico y al revés. Esto significa que las cintas de Möbius de un solo lado no son orientable<sup>40</sup>.

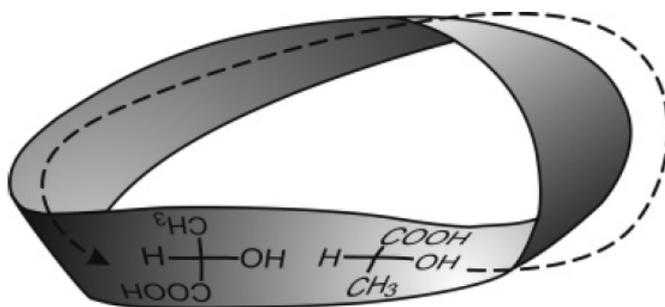


Figura 2: Cinta de Möbius de primer orden, en la figura se aprecia que el ácido láctico al recorrer la cinta Möbius regresa como su imagen especular.

Veamos a hora el comportamiento de los orbitales en los sistemas  $\pi$  en una cinta de Möbius. Los sistemas  $\pi$  de una cinta de Möbius son definidos por el o los planos nodales

del sistema  $\pi$ , entonces para un sistema  $\pi$  de una cinta de Möbius de orden cero, solo hay interacciones de enlace. En el caso de encontrar una inversión de signo de los orbitales, modelo de Hückel<sup>41</sup> el sistema tiene una torsión de  $180^\circ$  y en consecuencia se trata de un sistema  $\pi$  de una cinta de Möbius de primer orden<sup>42</sup>, como se muestra en la figura 3.

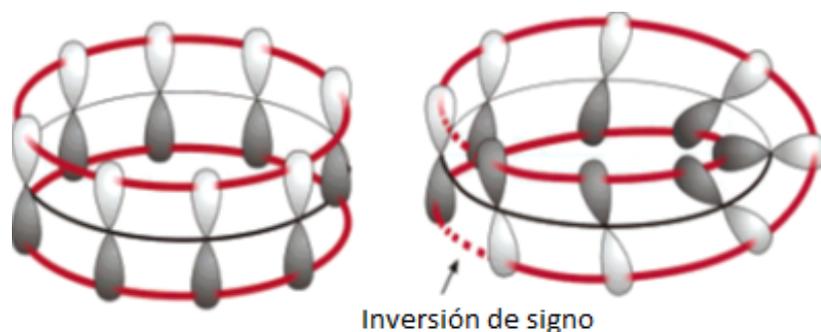


Figura 3: En la izquierda se muestra la cinta de Möbius de orden cero, en una representación de Hückel, las líneas rojas indican el traslape de los orbitales.

Como se muestra en la figura anterior, un resultado de la torsión de las cintas, es que invierte los signos de los  $\pi$  orbital, y como Hückel lo predijo, las reglas de aromaticidad de su teoría ( $4n + 2$  electrones), no se cumplen para las cintas de Möbius con torsión<sup>41</sup>. En las cintas de Möbius pues, el traslape de los orbitales se reduce, esto evidentemente afecta la aromaticidad de los sistemas  $\pi$ .

Estamos interesados en las cintas de Möbius de grafeno, cuyas propiedades electrónicas dependen del orden de la cinta. Dentro de las propiedades modificables se encuentra la brecha de energía que puede ser de carácter semimetálica o de semiconductor<sup>43</sup>. Otra propiedad interesante es que el interior de las cintas de Möbius de orden cero actúa como un aislante, mientras que las orillas tienen un gap intermedio. Por otro lado, las estructuras en ZigZag presentan propiedades más interesantes que las correspondientes en Armchair, por ejemplo, las estructuras en ZigZag tienen estados localizados (propiedades antiferromagnéticas, un espín en un borde y el otro espín en otro borde) y bordes magnéticos<sup>44</sup> que no aparecen en las estructuras Armchair. Esta reportado que el estado fundamental para los anillos [n]ciclacenos con geometría ZigZag, presentan estados de singulete de capa abierta<sup>45</sup> calculados a con DFT y simetría rota de espín, al igual que cálculos de espacio completo activo CASSC y teoría de perturbaciones multirreferencial MRMP2.

La primera síntesis de cicloparafenilenos se reportó en 2008, y es que la energía de tensión de los anillos dificulta que este tipo de moléculas puedan ser sintetizados, la idea que se empleó para sintetizar estos sistemas fue partir de los macrociclos de los cicloparafenilenos que tienen poca o nula tensión<sup>46</sup>. La síntesis de los ciclacenos no se ha podido lograr aun, los trabajos de Nakamura<sup>47</sup> y colaboradores han permitido únicamente sintetizar fullerenos sustituidos que exhiben estructuras  $\pi$  conjugadas de ciclofenaceno. Otros intentos por sintetizar ciclacenos se han hecho, pero han fallado, por ejemplo, por deshidrogenación<sup>48</sup> y también por medio de una macroanulación por doble lección de Diels-Alder<sup>49</sup>. Una manera de determinar si

un anillo y cintas de Möbius es viablemente sintetizables, es por medio del cálculo de las energías de tensión, altas energías de tensión determinan la reactividad y estabilidad de las estructuras<sup>50</sup>. Recientemente cálculos a primeros principios han demostrado que las cintas Möbius de Grafeno de quiralidad ZigZag, que se pueden obtener a partir de una lámina de grafeno, son en general estables, cuyas formas dependen del radio de la cinta<sup>51</sup>.

Como la aromaticidad de los compuestos se debe a que presentan geometrías planas, resulta muy interesante tratar de diseñar Möbius aromáticos y más interesante aun estudiar sus estructuras electrónicas. El concepto de estructuras aromáticas Möbius Y deslocalización ha sido ampliamente discutido en la literatura<sup>52</sup>, en este sentido los únicos Möbius de carbono que se han logrado sintetizar son los anulenos, los cuales tienen estructura  $\pi$  estable<sup>53</sup>. se han hecho muchos intentos por sintetizar Möbius<sup>54</sup>. Las cintas de quiralidad ZigZag presentan propiedades electrónicas interesantes, en sus bordes principalmente, los electrones localizados traen como consecuencia propiedades antiferromagnéticas en el estado basal, esto es con espines opuestos no apareados, este efecto se ha observado no solo en cintas de grafeno infinitamente grandes, sino también se presenta en estructuras finitas de grafeno<sup>55</sup>. Algo interesante sería saber qué pasa con el orden de espín y el comportamiento antiferromagnético de las cintas de grafeno con quiralidad ZigZag, si los transformamos en estructuras Möbius. Wakabayashi y Harigaya<sup>56</sup> encontraron que la magnetización total de las cintas de Möbius es cero para estructuras con número par (grosor de la cinta) y diferente de cero para estructuras con número impar.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se analizaron las estructuras electrónicas de las cintas de Möbius que se presentan en la figura. Todas las geometrías fueron calculadas con el código Turbomole 7.1, empleando los funcionales BLYP, B3LYP y BHandLYP con base de Dunning cc-pVDZ, tamaño de malla 4m, y con corrección de dispersión D3bj, con el objetivo de acelerar los cálculos, los múltiplos y la resolución de la identidad fueron empleados, para lo cual la base auxiliar también fue cc-pVDZ. Las estructuras de las cintas de Möbius fueron construidas con un Script en Python (se puede encontrar en el apéndice, al final de este trabajo). Para propósitos de la evaluación de los métodos empleados, con datos experimentales, se hace referencia a los cálculos del m-xileno.

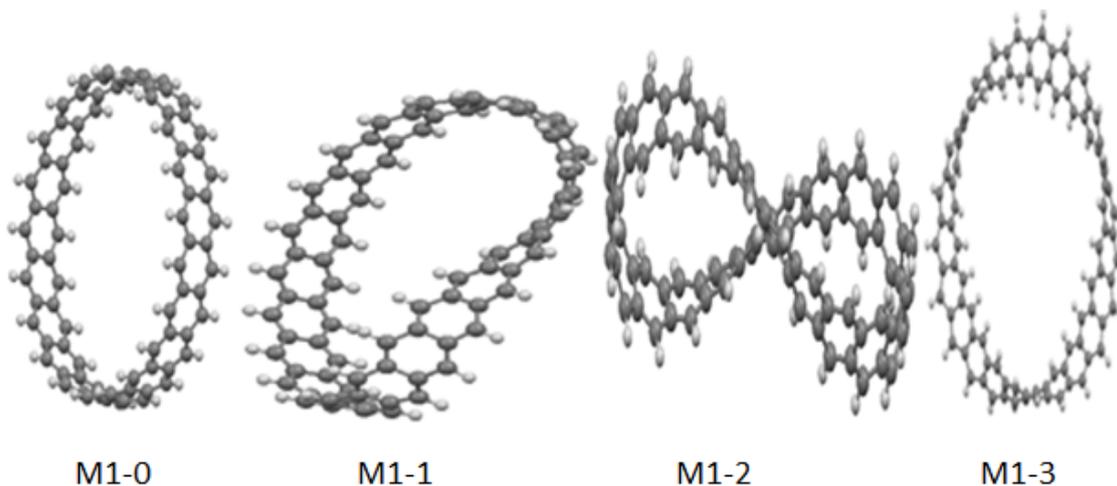


Figura 4:  $M1 - 0$  es el nanoanillo de grafeno de elicidad  $0^\circ$  con 24 repeticiones,  $M1 - 1$  es la cinta de Möbius de elicidad  $180^\circ$ ,  $M1 - 2$  es la citas de Möbius de elicidad  $360^\circ$  y  $M1 - 3$  es la cinta de Möbius de elicidad  $540^\circ$ .

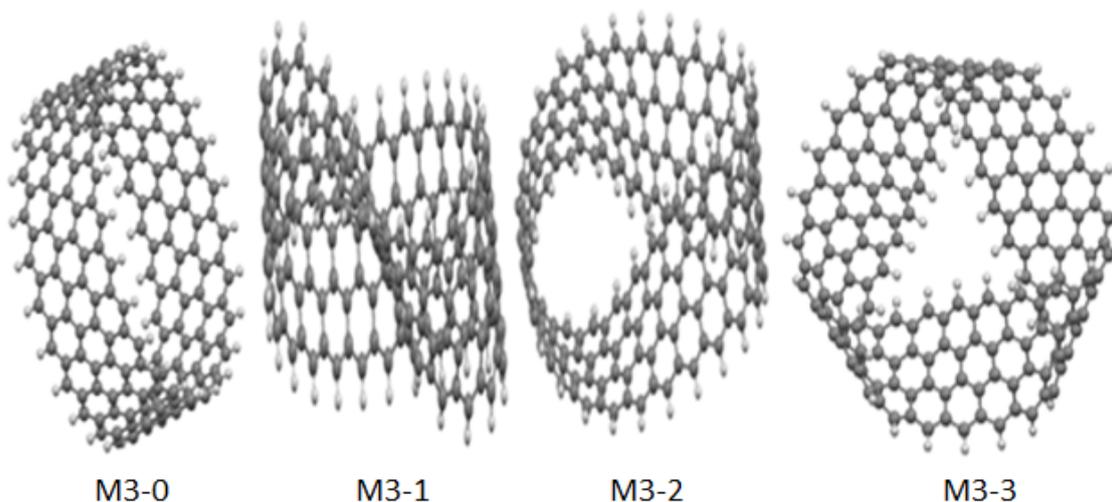


Figura 5:  $M3 - 0$  es el nanoanillo de grafeno de elicidad  $0^\circ$  con 24 repeticiones,  $M3 - 1$  es la cinta de Möbius de elicidad  $180^\circ$ ,  $M3 - 2$  es la cinta de Möbius de elicidad  $360^\circ$  y  $M3 - 3$  es la cinta de Möbius de elicidad  $540^\circ$ .

Análogamente que en el caso de las nanohojuelas de grafeno, para obtener la función de onda no restringida del singulete de capa abierta,  $OSS$ , se rompió la simetría haciendo un flip de espines para triplete,  $T$ , el cual fue optimizado previamente. Los restantes estados de espín se obtuvieron de un modo análogo, pero la función de onda empleada fue elegida de acuerdo al principio variacional. De los cálculos para m-xileno, vemos que el peor método es BLYP porque contiene los resultados de más alta energía, en cambio el mejor método es BHandLYP. Como los cálculos CASSCF son computacionalmente muy costosos, en el caso de las cintas de Möbius solo se realizaron los cálculos para las geometrías optimizadas con el funcional BHandHLYP, y para la evaluación de la energía al punto cero del cálculo CASSCF se empleó el conjunto base 6-31G\*. El espacio complete activo consistió de 14 electrones y 14

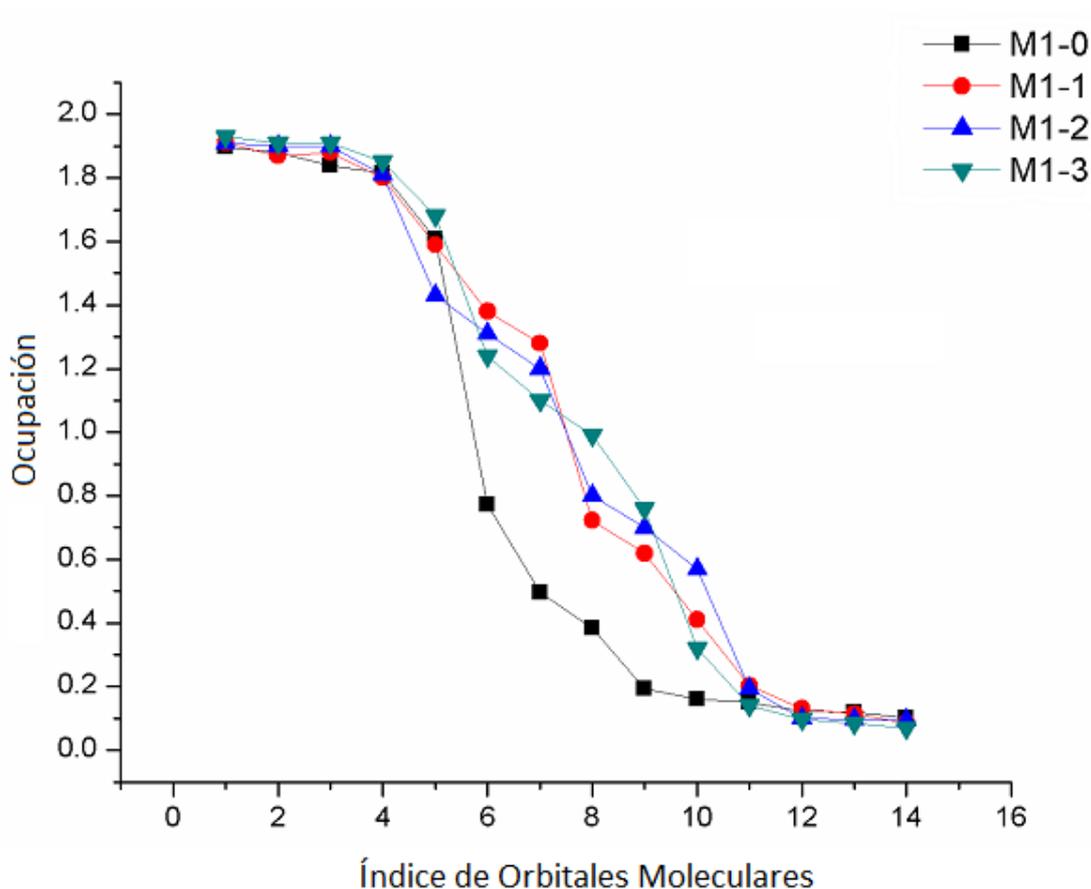
orbitales (14,14), que fue el espacio más grande que se pudo emplear en Gaussian 09. También se optimizaron los sistemas con el funcional B3LYP, solo para propósitos de comparación de las energías.

Tabla 9: Energías electrónicas relativas (Kcal/mol) de las cintas de Möbius  $M1, M3$  optimizadas con BHandHLYP y B3LYP, también se presenta el valor esperado  $\langle S^2 \rangle$  y los cálculos CASSCF/BHandHLYP.

M	OSS	$\langle S^2 \rangle$	T	$\langle S^2 \rangle$	Q	$\langle S^2 \rangle$	Sep	$\langle S^2 \rangle$	N	$\langle S^2 \rangle$
<b>B3LY</b>										
<b>M1-0</b>	0	4.11	11.8	4.76	23.9	7.37	29.3	12.5	-	-
<b>M1-1</b>	70.0	3.84	70.5	4.67	81.4	7.44	87.8	12.3	-	-
<b>M1-2</b>	94.3	4.10	104.6	4.70	109.7	7.13	121.0	12.3	-	-
<b>M1-3</b>	194.8	3.01	184.8	4.62	192.7	7.36	203.5	12.2	-	-
<b>M3-0</b>	16.0	6.00	8.84	7.02	0.47	10.5	0	15.3	4.34	22.0
<b>M3-1</b>	162.6	6.08	163.8	6.69	163.5	9.93	157.6	15.2	157.5	22.1
<b>M3-2</b>	201.7	6.29	202.7	7.25	198.8	10.49	204.2	15.3	208.4	21.9
<b>M3-3</b>	458.1	5.73	452.7	6.24	442.6	9.69	439.5	14.9	440.3	21.9
<b>BHandHLYP</b>										
<b>M1-0</b>	23.8	5.9	0	7.1	23.8	9.6	37.8	14.1	-	-
<b>M1-1</b>	56.9	6.2	65.0	7.1	82.3	9.5	96.2	13.7	-	-
<b>M1-2</b>	103.8	5.8	107.3	6.7	111.2	9.5	117.5	14.0	-	-
<b>M1-3</b>	202.9	5.9	181.9	7.3	199.7	9.4	208.3	13.7	-	-
<b>M3-0</b>	0.37	9.6	17.0	10.1	26.3	12.9	0	18.6	11.9	25.2
<b>M3-1</b>	184.3	9.1	191.3	9.6	186.9	12.9	171.8	18.6	175.7	25.3
<b>M3-2</b>	210.6	9.9	213.2	10.9	206.1	14.3	220.1	18.8	232.3	25.3
<b>M3-3</b>	517.4	7.8	518.1	9.0	480.8	13.2	474.1	18.7	480.1	25.4
<b>CASSCF/BHandHLYP</b>										
<b>M1-0</b>	0	-	3.0	-	7.2	-	21.9	-	-	-
<b>M1-1</b>	76.4	-	81.6	-	78.5	-	67.0	-	-	-
<b>M1-2</b>	108.3	-	105.6	-	103.4	-	107.6	-	-	-
<b>M1-3</b>	222.7	-	222.1	-	225.4	-	214.7	-	-	-
<b>M3-0</b>	0.3	-	0	-	3.0	-	6.6	-	37.7	-
<b>M3-1</b>	183.9	-	182.4	-	194.6	-	189.5	-	190.7	-
<b>M3-2</b>	259.0	-	260.0	-	263.4	-	264.6	-	266.8	-
<b>M3-3</b>	524.3	-	524.8	-	532.5	-	539.8	-	540.2	-

Como se puede observar en la tabla, hay diferencias notables entre las multiplicidades en el estado fundamental con los diferentes métodos empleados, los resultados de la serie  $M1$  con el funcional BHandHLYP indican que los estados fundamentales para  $M1 - 0$ ,  $M1 - 3$  son tripletes y para  $M1 - 1$ ,  $M1 - 2$  los estados fundamentales son singuletes. El valor esperado de  $\langle S^2 \rangle$  es muy alto para el estado singulete antiferromagnético, lo cual indica una gran contaminación de espín y posiblemente un carácter multirreferencial en el estado fundamental. Los resultados con el funcional B3LYP al igual que el funcional BHandHLYP que los sistemas,  $M1 - 0$ ,  $M1 - 1$  y  $M1 - 2$  son singuletes antiferromagnéticos en el estado fundamental y que  $M1 - 3$  presenta estado triplete. Aunque los valores de  $\langle S^2 \rangle$  con el funcional B3LYP son más bajos, aún hay alta contaminación de espín lo que significa que

carácter multirreferencial de los estados de espín singuletes antiferromagnéticos. Se sabe que los funcionales puros estabilizan los estados de espín singuletes mientras que los funcionales híbridos estabilizan los estados de alto espín, a su vez este efecto se incrementa con el porcentaje de intercambio en el funcional, cuyos resultados están reportados para sistemas conjugados<sup>57</sup>.



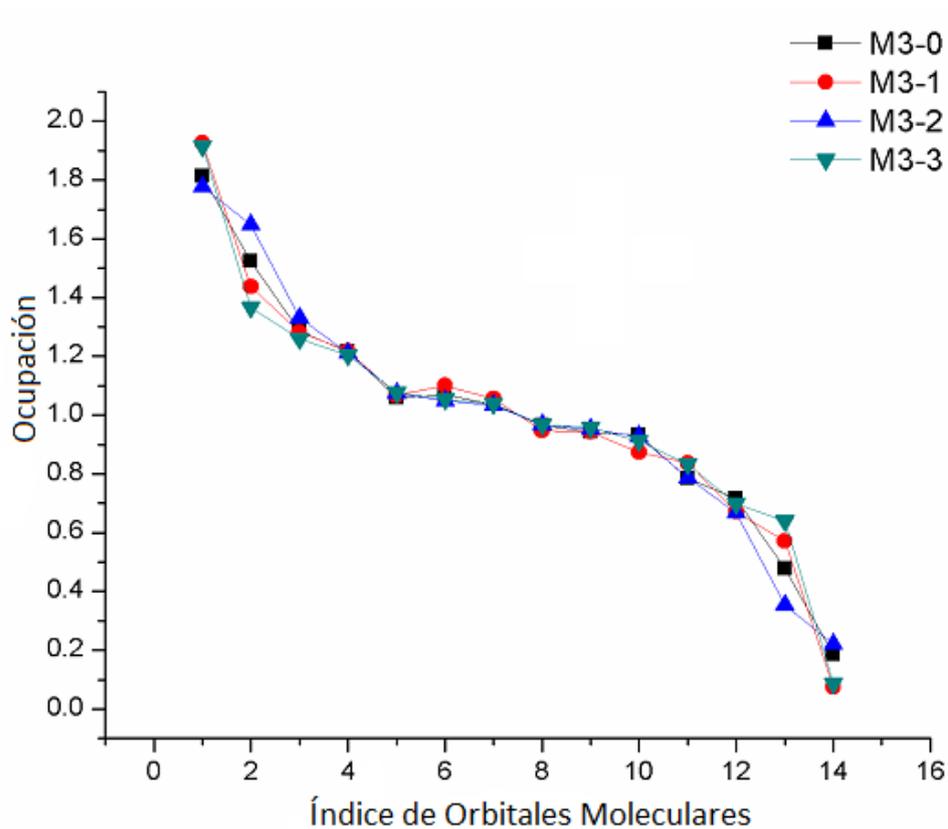
Gráfica 1: Número de ocupación de Orbitales Naturales para el estado de espín singlete de la serie  $M1$ , CASSCF(14,14) .

La gráfica anterior muestra los números de ocupación para el estado singlete en CASSCF (14,14) de la serie  $M1$ , donde la mayoría de ellos están entre 1.9-0.1 lo que indica un carácter multirreferencial del estado singlete, y esto indica que las energías relativas calculadas con DT de los diferentes estados de espín, no son confiables y que las energías calculadas con CASSCF son más confiables a pesar de que CASSCF carece de correlación dinámica. Está demostrado que el método CASSCF es confiable para encontrar los estados de espín en estado fundamental de los poliacenos<sup>58</sup>. Se puede observar que  $M1 - 1$  y  $M1 - 3$  tienen una diferencia de energía con respecto al siguiente estado de espín de 7 Kcal/mol, en comparación de con  $M1 - 2$  que tiene una diferencia de 5 Kcal/mol, lo que hace menos confiable la asignación del espín en el estado fundamental. Para el caso de  $M1 - 0$  aunque presenta estado singlete, se observa de naturaleza poliradical, similar a los acenos, estas conclusiones se siguen del hecho de que varios orbitales tienen números de ocupación cercanos a 1. Usando

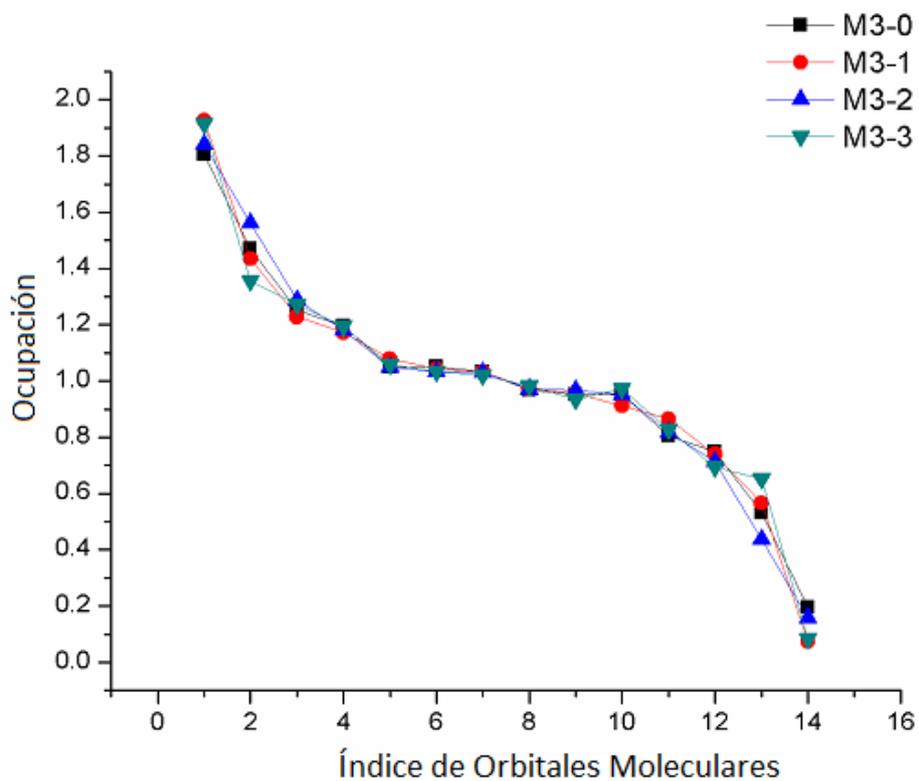
la fórmula de Takatsuka<sup>59</sup> se puede estimar el número de electrones desapareados, en el  $M1 - 0$  es aproximadamente 5.6 electrones.  $M1 - 1$ ,  $M1 - 2$  y  $M1 - 3$  tienen 7.7, 7.3 y 6.5 respectivamente, electrones desapareados. Estos números hablan de la naturaleza de la estructura electrónica de las Cintas de Möbius de la serie  $M1$ . Para la misma serie  $M1$ , se pueden hacer cálculos similares en donde el número de electrones desapareados para  $M1 - 1$ ,  $M1 - 2$  y  $M1 - 3$  es 7.0, 6.4 y 7.2, con estado de espín septeto, quintuplete y septeto, respectivamente. Como se puede notar para multiplicidades más altas, el número de electrones desapareados se aproxima a los valores teóricos 4 y 6 para quinteto y séptuple, comparados a estado de espín singulete, estos indican menor carácter multirreferencial para los estados de alto espín.

Para el caso de la serie  $M3$ , la diferencia entre los resultados de los cálculos con DFT y CASSCF son más notables comparados con los de la serie  $M1$ . Los valores esperados de  $\langle S^2 \rangle$  para la serie  $M3$ , están entre 8-10, lo que indica un carácter multirreferencial del estado fundamental. Para todos los sistemas de  $M3$ , el funcional BHandHLYP predice estados de espín septeto en el estado fundamental, mientras que el funcional B3LYP predice septeto para los sistemas  $M3 - 0$  y  $M3 - 3$ , y predice noneto y quintuplete para los sistemas  $M3 - 1$  y  $M3 - 2$  respectivamente. El método DFT es inconsistente para predecir los estados de espín de las cintas de Möbius y los anillo de grafeno debido al carácter multiconfiguracional de la función de onda en estos sistemas, para averiguar el estado fundamental de estos sistemas, el método CASSCF es más confiable.

Los resultados de los cálculos CASSCF indican que los estados de los sistemas  $M3$ , son singuletes o tripletes, con una diferencia de 2 Kcal/mol, el estado de espín triplete es el de menor energía para  $M3 - 0$  y  $M3 - 1$  y singulete para  $M3 - 2$  y  $M3 - 3$ . Estos resultados están en contradicción para el estudio de sistemas Möbius de 15 a 18 anillos de benceno fusionados, los cuales se hicieron con funcionales GGA<sup>60</sup>, de acuerdo con estos cálculos la multiplicidad en el estado fundamental se incrementa con el número de repeticiones de unidades, de triplete para 15, a quintuplete para 18 repeticiones, estos resultados coinciden con los resultados de BHandHLYP y B3LYP obtenidos en este trabajo. Los dos funcionales, puro e híbrido estabilizan estados de alto espín en comparación al método CASSCF porque el carácter multirreferencial estabiliza estados de bajo espín.

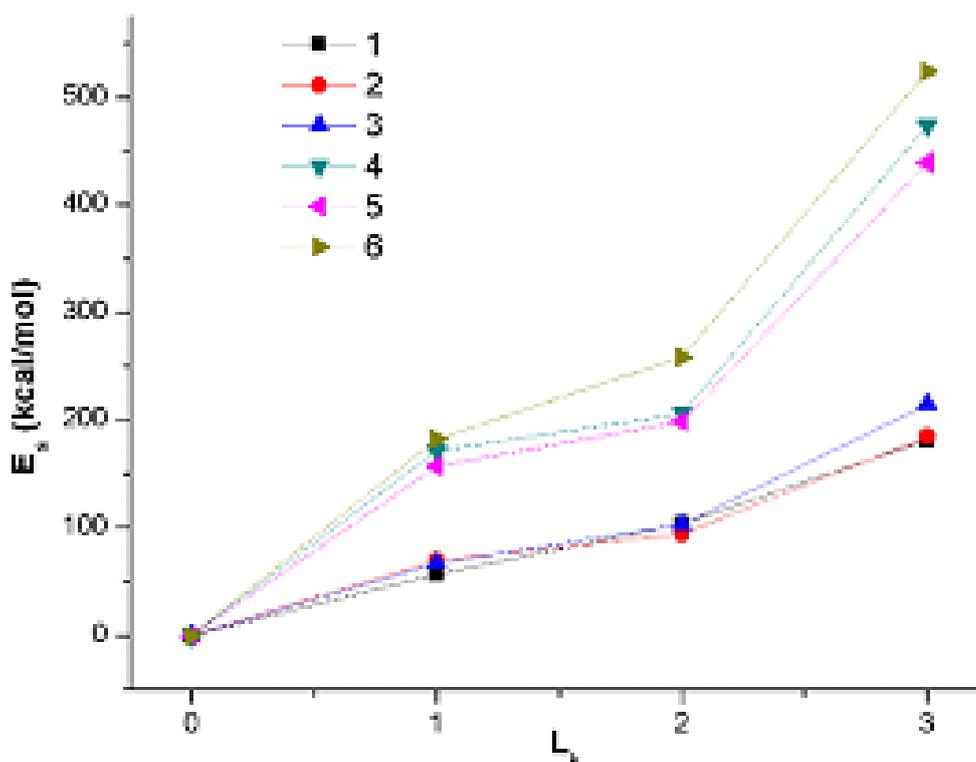


Gráfica2: Número de ocupación de Orbitales Naturales para el estado espín singlete de la serie M3, CASSCF(14,14) .



Gráfica 3: Número de ocupación de Orbitales Naturales para el estado espín Triplete de la serie M3, CASSCF(14,14).

Como se puede observar en la gráfica 2, el estado singulete en la serie  $M3$ , es altamente multiconfiguracional, casi todos los números de ocupación están entre 1.9 y 0.1 independientemente del orden de la cinta de Möbius ( $L_k$ ). Aplicando la fórmula de Takatsuka, el número de electrones desapareados para los cuatro sistemas de la serie, está entre 11-12, lo que revela fuerte carácter polirradical del estado singulete, esto explica las diferencias entre los resultados DFT y CASSCF. DFT sobrestima la energía del estado singulete debido a la gran contaminación de espín que mezcla el estado singulete con estados de alto espín. Como puede notarse en la gráfica 3, ocurre algo similar con el estado triplete. El valor esperado de  $\langle S^2 \rangle$  para los estados triplete está entre 9-10, para el funcional BHandHLYP y 6-7 para el funcional B3LYP, revelando gran contaminación de espín, aun para el estado triplete. De los resultados para la serie  $M3$ , solo los estados nonetos presentan una contaminación de espín razonable con los funcionales BHandHLYP y B3LYP de 25 y 22, respectivamente, en comparación del valor teórico, 22, son relativamente cercanos. Los demás estados de espín presentan una alta contaminación de espín y por tanto sus energías no son confiables.



Gráfica 4: Energía de tensión ( $E_s$ ) (kcal/mol) como la diferencia total de energía entre Cintas con diferente orden ( $L_k$ ). Se muestra la serie  $M1$  con el nivel de teoría BHandHLYP, B3LYP y CASSCF/BHandHLYP, (1, 2 y 3), respectivamente. La serie  $M3$  con el nivel de teoría BHandHLYP, B3LYP y CASSCF/BHandHLYP, (4,5 y 6), respectivamente.

Las energías de tensión de las cintas de Möbius han sido estudiadas con diferentes longitudes<sup>59</sup> y diferentes grosores<sup>51</sup>, en el caso de los nanoanillos las energías estimadas con cálculos DFT son cercanas a  $\frac{1}{n}$ , donde  $n$  es el número de unidades repetidas. En el caso de las cintas de Möbius de diferente grosor, la energía de tensión, definida como la energía de deformación de la densidad, incrementa con el grosor y se satura a un valor constante. En nuestros casos, se

determinó la contribución de la energía de tensión de las cintas de Möbius con el orden ( $L_k$ ). Para todas las cintas  $M1-0$  y  $M3-0$ , la energía de tensión es considerada cero. La energía de tensión de las cintas de Möbius con orden 1,2 y3 fueron calculadas como la diferencia de energías.

$$E_S = E_0 - E_k \quad (23)$$

Donde  $E_S$  es la energía de tensión calculada,  $E_0$  es la energía electrónica total de la cinta de Möbius ( $M1-0$  o  $M3-0$ , según la serie que se esté evaluando) y  $E_k$  es la energía electrónica total de la cinta de Möbius de orden  $k$  a la que se le quiere determinar su energía de tensión.

La gráfica 4 muestra la dependencia de las energías de tensión con el orden de las Cintas de Möbius para el correspondiente método de cálculo, la energía total fue tomada como la energía total en el estado fundamental para cada método correspondiente. Hay similitudes para todos los sistemas con todos los métodos empleados, por tanto, la energía de tensión incrementa con el orden, como se esperaba, no obstante, la tensión la tensión incrementa más rápido para los sistemas  $M3$  comparado con los sistemas  $M1$ , es decir que el grosor de las Cintas de Möbius también influye en la energía de tensión, cuanto es más ancha la cinta de Möbius más tensa se vuelve. Para los sistemas de la serie  $M1$ , todos los métodos arrojan resultados similares, lo que no ocurre para los sistemas de la serie  $M3$ , donde las energías de tensión calculadas con el método CASSC son notablemente más altas que las energías de tensión calculadas con el método DFT. Este resultado puede ser debido al carácter altamente multirreferencial de los sistemas  $M3$ , resultando en una notable diferencia entre las energías de tensión calculadas con CASSCF y las calculadas con DFT. También se puede observar que el aumento de la energía de tensión al aumentar el orden, no es un incremento lineal, este efecto es menos notable para los sistemas de la serie  $M3$ .

## CAPÍTULO 5

### CÁLCULO DE LA PROBABILIDAD DE TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN NANOMATERIALES DE GRAFENO EMPLEANDO LA FUNCIÓN DE GREEN

#### ANTECEDENTES

Transporte de electrones en moléculas  $\pi$  conjugadas.

En la actualidad se están buscando nuevos materiales con posible aplicación en electrónica molecular, tales como diodos moleculares, cables moleculares y materiales con memoria molecular, para tales fines el estudio de la transferencia de los electrones es esencial<sup>61</sup>. En este trabajo se presenta un estudio del transporte electrónico en moléculas en términos de la teoría de orbitales frontera, donde la fase y amplitud de los orbitales HOMO y LUMO en moléculas  $\pi$  conjugadas determina las propiedades esenciales del transporte de electrones. La fórmula de Landauer en combinación con la función de Green, ofrecen un tratamiento matemático para calcular la probabilidad de transporte de los electrones<sup>62</sup>.

La aproximación de Landauer del transporte eléctrico considera que los sistemas estudiados se encuentran dentro del régimen de respuesta lineal, es decir cerca del equilibrio térmico particularmente cuando los cambios de voltaje a través del sistema transportador son muy pequeños<sup>63</sup>. La fórmula de Landauer expresa la conductancia de un sistema en el límite de temperatura al cero absoluto, en términos de los coeficientes de la mecánica cuántica de transmisión. Esta fórmula puede ser derivada a partir de la expresión de tunelización de corriente unidimensional.

De lo anterior, necesitamos un método con el cual podamos estudiar el transporte de electrones cuando los sistemas no se encuentran en equilibrio, este método consiste en emplear la función de Green en combinación con la Teoría de los Funcionales de la Densidad, este método nos permite calcular la probabilidad de transmisión electrónica<sup>64</sup>. El análisis de la amplitud de los orbitales moleculares (OM) cerca de la energía de Fermi, basado en cálculos a primeros principios, demuestra que la deslocalización de los orbitales es importante en la ruta de conducción<sup>65</sup>. De acuerdo al modelo de Landauer, la conductancia para un sistema Metal—Molécula—Metal en el límite del cero absoluto y voltaje de polarización cero, puede expresarse como<sup>66</sup>.

$$g = \frac{2e^2}{h} T(E_F) \quad (24)$$

Donde  $e$  es la magnitud de la carga sobre el electrón,  $h$  es la constante de Planck,  $T$  es la probabilidad de transmisión del electrón y  $E_F$  es la energía de Fermi de los electrodos.

Empleando el método de la función de Green al no equilibrio, es posible calcular  $T$ . Dentro del cálculo con función de Green de transporte electrónico basado en el análisis de la fase y amplitud en los orbitales, se considera la unión Metal-molécula y molécula-metal de contacto débil, esta función de Green es conocida como función de Green cero y juega un papel importante en el cálculo de la transmisión electrónica<sup>67</sup>. A la energía de Fermi, la propagación de tunelaje electrónica que va del sitio  $r$  al sitio  $s$  a través de los orbitales moleculares, está dada por los elementos de matriz de la función de Green y puede ser expresada como

$$G_{rs}^{(0)R/A}(E_F) = \sum_k \frac{C_{rk}C_{sk}^*}{E_F - \epsilon_k \pm in} \quad (25)$$

Donde  $C_{rk}$  es el coeficiente del  $K$ ésimo orbital molecular en el sitio  $r$ , asterisco se refiere al complejo conjugado,  $\epsilon_k$  es la energía del  $K$ ésimo orbital molecular y  $n$  es un número infinitesimal determinado por la densidad local de los estados y la parte imaginaria de la función de Green.

Y en términos de orbitales frontera, de la fórmula anterior es posible ver que la mayor contribución en la función de Green cero es debida a los orbitales HOMO y LUMO, la expresión queda como

$$G_{rs}^{(0)R/A}(E_F) = \frac{C_{rHOMO}C_{sHOMO}^*}{E_F - \epsilon_{HOMO} \pm in} + \frac{C_{rLUMO}C_{sLUMO}^*}{E_F - \epsilon_{LUMO} \pm in} \quad (26)$$

Teniendo en cuenta la inversión de signos en los denominadores, se formulan las dos reglas de Yoshizawa que dan un entendimiento químico a la función de Green cero para obtener el transporte efectivo a través de una sola molécula<sup>61</sup>.

1.- Para dos átomos donde el signo del producto de los coeficientes en el *HOMO* ( $C_{rHOMO}C_{sHOMO}^*$ ) es diferente al *LUMO* ( $C_{rLUMO}C_{sLUMO}^*$ ) tienen que estar conectados a los electrodos.

2.- Para dos átomos en los cuales la amplitud de los orbitales frontera HOMO Y LUMO es significativa, tienen que estar conectados con los electrodos.

La fórmula nos permite, examinar visualmente la posibilidad de transmisión electrónica entre dos sitios  $s$  y  $r$  por medio de observar el diagrama de orbitales moleculares. En ambos sitios  $s$  y  $r$ , la magnitud de los coeficientes es grande y la fase relativa de los orbitales frontera HOMO y LUMO es diferente y por tanto la magnitud de  $G$  será larga, esto indicará que la transmisión electrónica entre los sitios  $s$  y  $r$  será favorecida. Generalmente el término  $in$  es ignorado debido a que es un término relativamente pequeño, y en la mayoría de los casos, en los conductores orgánicos las orbitales sigmas tienen una pequeña contribución a la transmisión electrónica, por tanto, como una aproximación, solo se presentan las funciones de Green en términos de las orbitales  $\pi$  únicamente.

# TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN NANOMATERIALES DE GRAFENO.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se empleó una nanohojuela de grafeno para estudiar la probabilidad de transporte de los electrones tanto en la dirección ZigZag como en la dirección Armchair, así mismo el cálculo realizado se hizo para tres funcionales diferentes. Por otro lado, el transporte de electrones también fue estudiado con las cintas de Möbius  $M1$  de primer orden y de orden superior. Las rutas consideradas en este trabajo son consistentes con las reglas de Yoshizawa para una ruta de simetría permitida<sup>61</sup>.

El nivel de teoría empleado para la nanohojuela fue DFT con la base cc-pVDZ y con corrección de dispersión D3bJ.

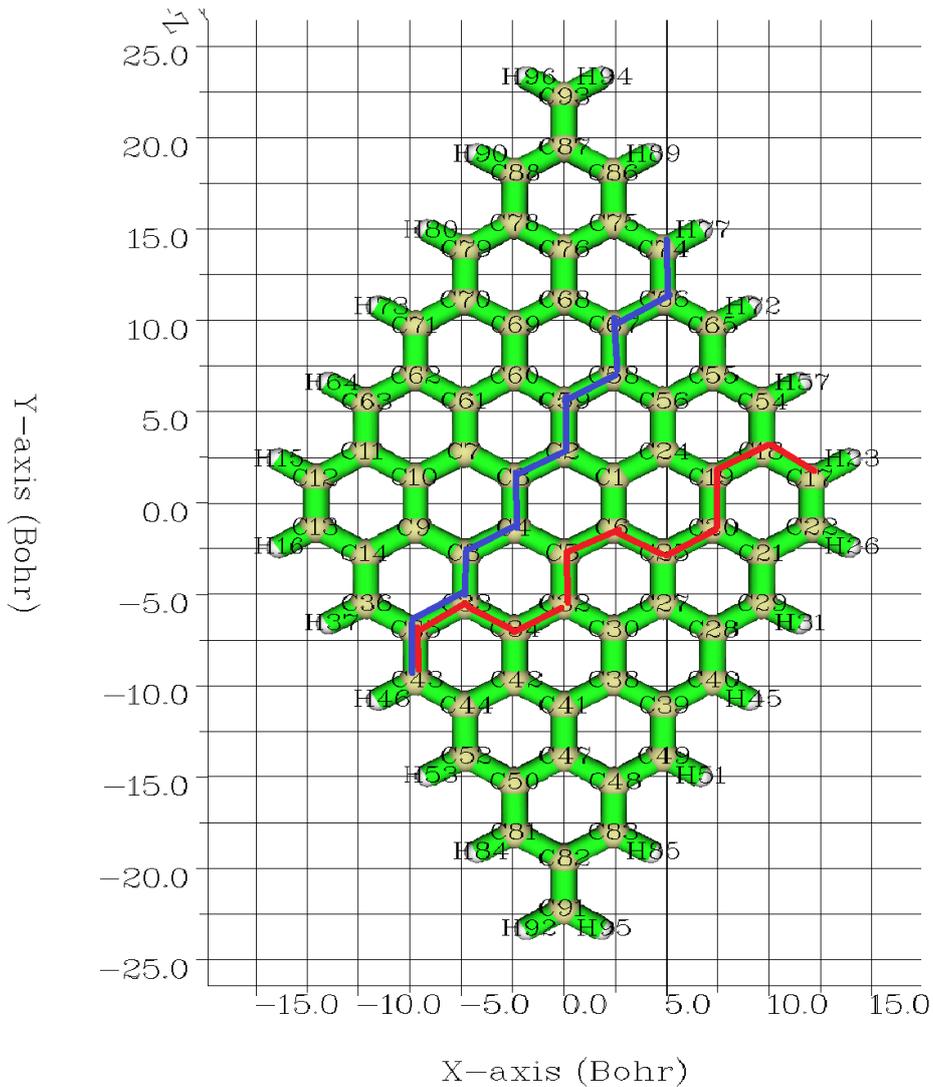


Figura 6: Transporte electrónico para una nanohojuela de grafeno en dirección Zigzag (Azul) y en dirección Armchair (rojo).

En la tabla 10 se presentan los resultados obtenidos, las distancias de ruta han sido transformadas en Amstrongs. También es importante mencionar que la distancia de ruta no equivale a hablar de la trayectoria electrónica, la trayectoria electrónica también puede ser determinada a partir de la función de Green cero en pasos cortos, pero en este caso no es necesario porque únicamente lo que estamos evaluando es en qué dirección es más probable que haya transporte de los electrones. Es este caso en particular  $r$  es el átomo de carbono etiquetado como 43, y  $s$  es el átomo de carbono etiquetado con el número 17 para la dirección Armchair y 74 para la dirección ZigZag.

Tabla10: Probabilidad de transición electrónica de una nanohojuela de grafeno. Se muestran los funcionales evaluados, BHLYP, y PBE así como el método HF. La probabilidad  $T_e$ , se refiere a la de transporte de electrones, la distancia esta dada en Amstrongs y se refiere a la distancia de ruta.

Funcional	Dirección	Probabilidad $T_e$	Distancia (A)
<b>BHLYP</b>	ZigZag	0.000236	13.595338
<b>BHLYP</b>	Armchair	0.000214	11.304346
<b>HF</b>	ZigZag	0.000305	13.477612
<b>HF</b>	Armchair	0.000111	11.333729
<b>PBE</b>	ZigZag	0.000115	13.525972
<b>PBE</b>	Armchair	0.000001	11.417464

Para el caso de la Nanohojuela de grafeno se puede observar que el transporte de electrones siempre esta favorecida en la dirección ZigZag, el cálculo con diferentes funcionales indica que el método empleado no influye en el resultado, debido al porcentaje HF empleado y se muestra que la dirección ZigZag es mejor conductora de los electrones. La probabilidad de transporte para este sistema es pequeña debido al tamaño del sistema. Aun así, se puede notar que para el caso del funcional BHLYP, la diferencia entre la transición en la dirección Zigzag y la dirección Armchair es muy pequeña, no obstante, en el caso de HF y el funcional PBE la probabilidad de transición electrónica es menor. Para BHLYP es un décimo de diferencia aproximadamente, para HF es el doble y finalmente para PBE es cien veces. Notar además que la probabilidad de transición electrónica no depende de la distancia de ruta, esto es cierto porque como ya señalamos, la distanciada de ruta no equivale a la distancia de trayectoria.

Por último, se evaluaron las funciones de Green cero para las cintas de Möbius, en este caso se optó por considerar solamente las cintas de Möbius  $M1$ , la razón es que al considerar las cintas  $M3$  tendríamos que considerara la dirección de la transición electrónica, pero ya estudiamos ese comportamiento con la nanohojuela de grafeno. La idea es solo ver el efecto que tiene el orden de las cintas de Möbius sobre la probabilidad de transición electrónica.

Tabla 11: Probabilidad de transición electrónica de la cinta de Möbius  $M1$  de orden 0, 1, 2, 3.

<b>Orden</b>	<b>Probabilidad T e</b>	<b>Distancia (A)</b>
<b>M1-0</b>	0.013636	16.349456
<b>M1-1</b>	0.030027	14.046425
<b>M1-2</b>	0.024815	8.683488
<b>M1-3</b>	0.470886	13.787905

De la tabla anterior se puede observar que hay un incremento de la probabilidad transporte electrónico al aumentar el orden de las cintas, pero del primer orden al segundo orden hay una disminución, esto supone que las cintas de Möbius de dos lados tienen menor probabilidad de transporte electrónico que las de un solo lado. Es decir, al ir aumentando el orden aumenta la probabilidad, pero las cintas de dos lados presentan una probabilidad de transición electrónica menor a la cinta del orden anterior inmediato.

## CAPÍTULO 6

### ÍNDICES DE AROMATICIDAD DE LAS CINTAS DE MÖBIUS EMPLEANDO LA TEORÍA CUÁNTICA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS

#### ANTECEDENTES

##### Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)

Esta teoría ofrece una descripción rigurosa del concepto de enlace químico y actualmente es la única teoría que es totalmente compatible con todos los principios de la mecánica cuántica. El concepto de enlace químico es remplazado por el de unión química, debido a la existencia de puntos críticos de enlace (BCPs) y caminos de enlace como criterio de la unión química entre los átomos<sup>68</sup>. Por un lado, la densidad electrónica es un observable de Dirac y por otro la se puede hacer una construcción de la topografía de la densidad electrónica con los caminos de enlace, lo que da un significado físico a los BCPs, los cuales pueden indicar enlaces covalentes e interacciones no covalentes, un ejemplo típico de esto es la descripción isomérica de las moléculas de antraceno y fenantreno, QTAIM indica la presencia adicional de un BCP éntrelos átomos de Hidrogeno cercanos en la molécula de fenantreno, bahía de fenantreno. Algunos autores atribuyen la existencia de este BCP a la atracción entre átomos de Hidrogeno<sup>69</sup>. Algunos aseguran que se trata de interacciones repulsivas<sup>70</sup>.

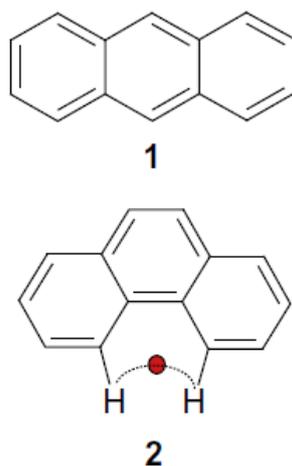


Figura 7: Isómeros, 1 es antraceno y 2 es fenantreno, entre los átomos de Hidrogeno cercanos se forma la bahía de fenantreno.

La figura anterior muestra que es posible la existencia de uniones químicas entre los átomos de Hidrogeno en la molécula de fenantreno, este resultado de QTAIM está comprobado por observaciones experimentales no solo para la molécula de fenantreno, también para varios

hidrocarburos no planares en estudios de difracción de rayos x<sup>71</sup>.

En topología molecular un grafo es la descripción de la estructura molecular con un conjunto de nodos y aristas. En otras palabras, un grafo es un conjunto no vacío de pares ordenados<sup>72</sup>.

Dos grafos son isomorfos, si cada par de vértices adyacentes, corresponde con un par de vértices adyacentes del otro.

Sea  $G = (V, E)$  y  $G' = (V', E')$  y sea  $f : V \rightarrow V'$  una biyección tal que  $uv \in E$  si y solo si  $f(u)f(v) \in E'$ , esta biyección se denomina isomorfismo de  $G$  a  $G'$ .

En el lenguaje de análisis topológico, los CPs son los puntos donde la norma del gradiente de la función vale cero, excepto en el infinito. Los puntos críticos pueden clasificarse en cuatro categorías dependiendo de cuantos autovalores de la matriz Hessiana son negativos<sup>73</sup>.

(3,-3): Los tres autovalores de la matriz Hessiana son negativos, se trata de un máximo local. En el análisis de la densidad electrónica y para átomos pesados, este CP corresponde con las posiciones nucleares, por esta razón también es conocido como punto crítico nuclear (NCP), generalmente el número de NCP es igual al número de átomos, una excepción a esto es Li<sub>2</sub>.

(3,-1) Dos autovalores de la matriz Hessiana son negativos, se conoce como punto de ensilladura de segundo orden. Dentro del análisis de la densidad electrónica, este punto generalmente aparece entre los puntos de atracción de pares de átomos. Se trata del punto Crítico de enlace (BCP). Los valores de los BCPs tienen significados muy importantes, el valor de la densidad electrónica y su Laplaciano están estrechamente relacionados con la fuerza de enlace y el tipo de enlace, respectivamente. La localización de los BCP es un indicador de la aromaticidad.

El camino de gradiente máximo que une los BCPs, revela la interacción atómica y todos los tipos de enlace, la colección de estos caminos de enlace se conoce como grafo molecular.

(3,+1) Solo un valor propio de la matriz Hessiana es negativo, se conoce como punto crítico de ensilladura de primer orden. En el análisis de la densidad electrónica, este punto aparece en el centro de los anillos, y se le conoce como punto crítico de anillo, el cual juega un papel importante en los efectos estéricos.

(3,+3) Ninguno de los autovalores de la matriz Hessiana es negativo, se trata de un mínimo local. En el análisis de la densidad electrónica, generalmente aparece dentro de un sistema de caja, se conoce como punto crítico de caja.

Para asegurar que se lograron encontrar todos los puntos críticos (y con un poco de criterio común) se debe de emplear la relación de Poincare-Hopf , esta relación para un sistema aislado está dada por

$$NCP_{(3,-3)} - BCP_{(3,-1)} + RCP_{(3,+1)} - CCP_{(3,+3)} \quad (27)$$

Donde  $NCP$  se refiere al número de puntos críticos nucleares,  $BCP$  es el número de puntos críticos de enlace,  $RCP$  el número de puntos críticos de anillo y por último,  $CCP$  es el número de puntos críticos de caja.

Si la relación anterior no se cumple, significa que hace falta encontrar  $CPs$  y es necesario intentar buscar los  $CPs$  de nuevo. Esto es una condición necesaria mas no suficiente porque el hecho de que la relación de Poincare-Hopf se cumpla no asegura que fueron encontrados todos los  $CPs$ .

## Índice de Aromaticidad

El concepto de aromaticidad en Química es muy importante, sobre todo por que a partir de este concepto se fundamentan algunas de las propiedades químicas de los compuestos orgánicos conjugados, e incluso sus mecanismos de reacción. Este concepto muy útil, sobre todo para los químicos orgánicos, no puede ser definido inequívocamente debido a que no es una cantidad que pueda ser medida directamente y no existe alguna propiedad que pueda ser tomada como medida de la aromaticidad. A partir de este inconveniente, para tener una medida de la aromaticidad de un sistema químico, se han propuesto varios índices, particularmente divididos en cuatro categorías, índices a partir de la energía<sup>74</sup>, estructura<sup>75</sup>, propiedades magnéticas<sup>76</sup> y electrónicas<sup>77</sup>. Cabe destacar que es muy importante correlacionar los índices de aromaticidad preferiblemente solo dentro de sistemas químicos estructuralmente similares, para obtener resultados consistentes.

## Índices a partir de la energía

Se emplea el concepto de Energía de Resonancia como medida cuantitativa de aromaticidad<sup>78</sup> el cual consiste en determinar la estabilidad relativa de los compuestos aromáticos en estudio con respecto a un sistema de referencia no aromático, olefinas o polieneos conjugados<sup>79</sup>, su valor se puede calcular teórica y experimentalmente. Para determinar la energía de estabilización teóricamente se emplean las reacciones isodésmicas y homodesmóticas, en una reacción isodésmica se conserva el mismo número de enlaces y tipo de enlaces, mientras que

en una reacción homodesmótica es una reacción isodésmica con la condición de que el número de cada tipo de enlace y el número de hidrógenos unidos a cada tipo de átomo de carbono sea el mismo. Por último, experimentalmente se emplean los calores de hidrogenación y combustión para obtener las energías de estabilización. Además, los índices basados en las propiedades energéticas hacen uso del acertó de que todos los sistemas cíclicos conjugados son más estables que sus análogos lineales<sup>80</sup>.

### Índices a partir del magnetismo

Cuando un compuesto aromático es expuesto a un campo magnético externo, genera una corriente de anillo diamagnética, mientras que cuando se trata de un compuesto antiaromático, la respuesta a un campo magnético externo es una corriente de anillo paramagnética<sup>81</sup>. De acuerdo con esta idea, experimentalmente se puede cuantificar los índices de aromaticidad con la susceptibilidad diamagnética y los desplazamientos químicos empleando Resonancia Magnética Nuclear.

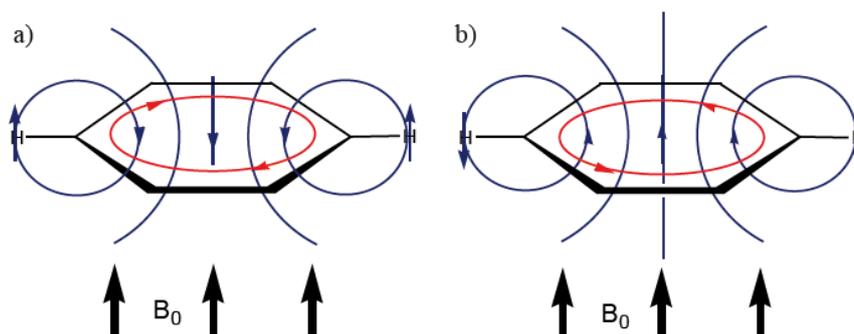


Figura 8: Al aplicar un campo externo  $B_0$  se genera una corriente de anillo a) diamagnética y b) paramagnética, para un sistema aromático y una antiaromático, respectivamente.

### Índices por estructura

Se compara la estructura con los compuestos aromáticos conocidos, la longitud de enlace y la planaridad de las moléculas son las principales características que se estudian para determinar los índices de aromaticidad por estructura.

## Aromaticidad de Shannon

El índice de aromaticidad de Shannon (SA) es un nuevo método para caracterizar la aromaticidad de los sistemas químicos, este método se basa en la teoría de la información de Shannon<sup>82</sup>. El índice SA depende de la distribución de carga electrónica entre átomos en un anillo, puede ser obtenido a partir del formalismo de la teoría cuántica de átomos en moléculas de Richard Bader. Por otro lado, está demostrado que los índices de aromaticidad basados en las propiedades de distribución electrónicas son mucho más confiables que los demás métodos<sup>83</sup>, es por esta razón que en este trabajo se presentan índices SA para describir la aromaticidad de las cintas de Möbius hechas de grafeno.

Basado en la teoría de la información, Shannon defina una nueva medida de la entropía de la siguiente manera<sup>84</sup>.

$$S(r) = - \sum_i p_i \ln p_i \quad (28)$$

Donde  $p$  es la probabilidad estimada normalizada, de que ocurra un dato específico, de acuerdo con esto se puede definir la entropía de Shannon de la probabilidad de distribución electrónica de carga como

$$S[\rho] = - \int \rho(r) \ln \rho(r) dr \quad (29)$$

Y de esta manera la entropía de Shannon queda especificada a partir de la densidad electrónica,  $\rho(r)$ . La entropía de Shannon en Química, es pues una medida de la deslocalización de densidad electrónica y como la aromaticidad depende de la deslocalización de los electrones, se sigue que la entropía de Shannon puede ser usada como una medida de la aromaticidad.

La teoría de átomos en moléculas nos ofrece una visión de la conectividad química diferente a la habitual que conocemos, la conectividad química en términos de caminos de enlace y puntos críticos ( $CP$ ), que está asociada con la densidad electrónica<sup>85</sup>. De esta manera se puede construir una interpretación de la aromaticidad de Shannon en términos de TAIM.

Como la información de la fuerza de enlace está contenida en la densidad electrónica de los puntos críticos de enlace ( $BCPs$ ), es posible definir el concepto de entropía local de la información, a partir de la densidad electrónica en cada punto crítico de enlace  $\rho(r_c)$  como

sigue

$$S_i(r_c) = -p_i(r_c) \ln p_i(r_c) \quad (30)$$

Recordando que la densidad de probabilidad electrónica de debe estar normalizada

$$p_i = \frac{\rho_i(r_c)}{\sum_{i=1}^N \rho_i(r_c)} \quad (31)$$

Donde  $N$  es el número de *BCPs* en el sistema químico.

Para un sistema químico aromático, podemos considerar la deslocalización electrónica como resultado de la resonancia de varias estructuras canónicas de las densidades electrónicas en los *BCPs*. Así la entropía total de Shannon, es la suma de la información de la entropía local de todos los microestados que constituyen un anillo o más generalmente un sistema químico.

$$S_i(r_i) = \sum_{i=1}^N S_i(r_c) \quad (32)$$

Aproximando el sistema a un comportamiento aromático ideal, la densidad electrónica en dicho sistema para cada *BCPs* debe ser exactamente la misma y así  $p = \frac{1}{N}$  permanece constante y la entropía de Shannon total para este sistema de aromaticidad ideal se puede aproximar como

$$S_{max}(r_c) = \ln(N) \quad (33)$$

En consecuencia, dado que se está aproximando a un sistema de aromaticidad ideal,  $S_{max}$  es la máxima entropía esperada para el sistema aromático estudiado. Y así, la diferencia entre la entropía de Shannon total evaluada y la máxima entropía de Shannon esperada para un sistema químico aromático, es pues el índice de aromaticidad de Shannon<sup>86</sup>.

$$SA = S_{max}(r_c) - S_t \quad (34)$$

De la ecuación anterior, no es difícil ver que a menor índice  $SA$  mayor es el carácter aromático del sistema químico. Un resultado interesante de la QTAIM es que la aproximación topológica empleada considera tanto a los electrones sigma como a los electrones  $\pi$ , luego, de aquí se sigue que tanto los enlaces sigma como los  $\pi$  contribuyen al carácter aromático de los sistemas químicos, este resultado es una conclusión fuerte que va más allá del concepto habitual de aromaticidad.

# CÁLCULO DE LOS ÍNDICES DE AROMATICIDAD DE LAS CINTAS DE MÖBIUS EMPLEANDO LA TEORÍA CUÁNTICA DE ÁTOMOS EN MOLECULAS.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

Todos los cálculos realizados fueron hechos al mismo nivel de teoría, con la ayuda del código Turbomole 7.1 empleando el funcional híbrido B3LYP y la base de Dunig cc-pVDZ, se obtuvo la función de onda en formato fortran y se realizó el cálculo topológico de las estructuras, obteniendo los *CPs* y caminos de enlace para luego empleando la teoría de Shannon de la entropía que relaciona la aromaticidad con la densidad electrónica, obtener los índices de aromaticidad. Además se muestran los grafos moleculares de las cintas de Möbius, resaltando que el orden Möbius cambia los caminos de enlace en el centro de la cinta, así como el número y tipo de *CPs*. Las comparaciones de los índices de aromaticidad se hicieron solo entre sistemas estructuralmente similares, es decir con el mismo número de átomos.

En la siguiente figura se muestran los grafos moleculares de las Cintas de Möbius para los sistemas *M1*, resulta interesante que en las cintas de Möbius de orden 0 y 1 no se hayan podido encontrar todos los *CPs*, sus grafos no cumplen con la regla de Poincare-Hopf, por otro lado, las cintas de orden superior cumplen con esta regla.

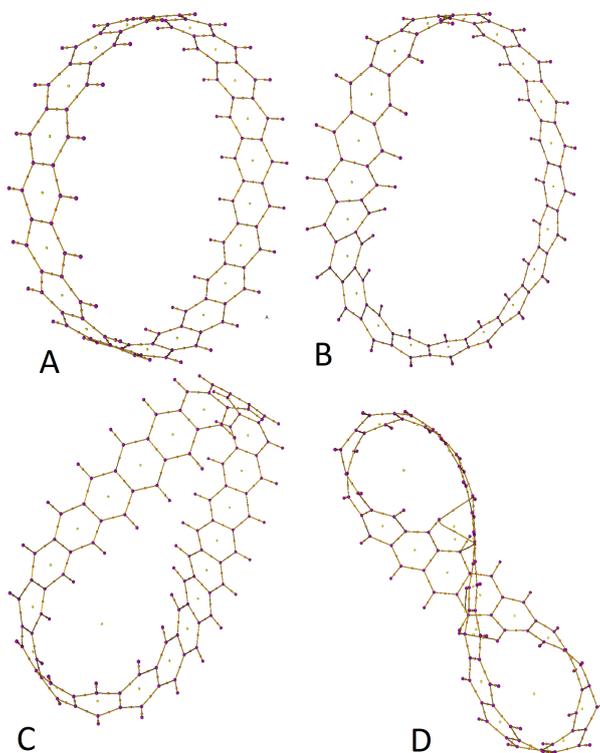


Figura 9: Grafos moleculares de  $M1 - 0$ (A),  $M1 - 1$ (B),  $M1 - 2$ (C) y  $M1 - 3$ (D). Diferentes multiplicidades presentan grafos similares.

Los grafos de las cintas del mismo orden, pero con diferente multiplicidad, son isomorfos, por esta razón únicamente se presentan estas estructuras. En el caso de las cintas de Möbius que no cumplen con la regla de Poincare-Hopf, se puede notar que es consecuencia de dos razones, la primera es la naturaleza topológica cíclica y la segunda razón es que el tamaño nanométrico de estos materiales dificulta la búsqueda de los *CPs*. Esto se puede corroborar con las cintas de orden superior donde los radio vectores en unas direcciones se acortan, pudiéndose encontrar puntos críticos de anillo, es decir para las cintas de orden 1 y 0 de estos sistemas, hace falta encontrar un punto crítico de anillo para que la regla de Poincare-Hopf se cumpla. Podemos proponer encontrar el radio vector máximo para el cual el punto crítico de anillo en el centro de la cinta pueda ser localizado, con la misma metodología empleada, este estudio lo podemos hacer al variar el tamaño de la cinta, aunque no es propósito de este trabajo, y en efecto podemos localizar el punto crítico de anillo restante pero es computacionalmente costoso y no es necesario localizarlo por que nuestro algoritmo de cálculo solo contempla la densidad electrónica en los *BCPs*.

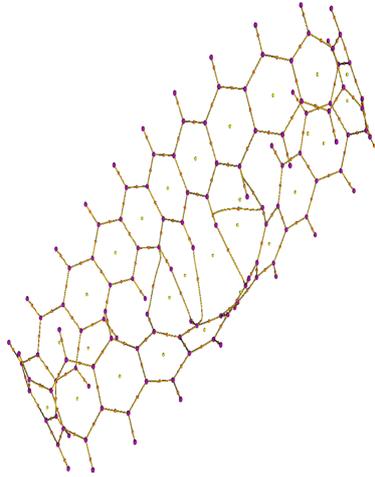


Figura 10: Grafo molecular de  $M1 - 3$  (D), se presenta en otra perspectiva para apreciar los caminos de enlace y los *CPs* dentro la cinta de Möbius.

Aunque la regla de Poincare-Hopf para las cintas de Möbius de orden 1 y 0 no se cumple, esto no significa que los cálculos realizados arrojen resultados erróneos, pues recordemos que esta regla se aplica para mostrar que los grafos presentados son consistentes, pero no asegura que todos los *CPs* han sido encontrados, en el caso de este trabajo lo que nos interesa es evaluar la densidad electrónica en cada *BCP*, es decir encontrar solo los *BCPs*, analizando la estructura y con el número de la regla de Poincare-Hopf es como podríamos afirmar si todos los puntos críticos que nos interesan han sido encontrados. En estos casos debido a la topología de los sistemas de orden 1 y 0, no es difícil notar que solo hace falta encontrar un punto crítico de anillo, esto es verdad desde que las distancias atómicas son relativamente grandes como para que se pudiesen formar más puntos críticos de enlace, cualquier otra combinación de más de un punto crítico de anillo faltante necesariamente llevaría a que no se cumpliera la regla de Poincare-Hopf o tener que introducir más *BCPs*.

Tabla 12: Índices de aromaticidad de las cintas de Möbius  $M1$  de orden 0,1,2 y 3.  $P - H$  es el resultado al aplicar la relación de Poincare-Hopf,  $SA$  es el índice de aromaticidad de Shannon y  $SA_r$ , es el índice de aromaticidad relativo a la estructura  $M1 - 1OSS$ .

M/CP	NCP	BCP	RCP	CCP	P-H	SA	$SA_r \times 10^{-3}$
<b>M1-0</b>							
<b>OSS</b>	126	147	21	0	0	0.1004939505	0.559275
<b>T</b>	126	147	21	0	0	0.1003930273	0.458352
<b>Q</b>	126	147	21	0	0	0.1004929595	0.558284
<b>Sep</b>	126	147	21	0	0	0.1005955761	0.660901
<b>M1-1</b>							
<b>OSS</b>	126	147	21	0	0	0.0999346755	0
<b>T</b>	126	147	21	0	0	0.1000140117	0.079330
<b>Q</b>	126	147	21	0	0	0.1001749112	0.240236
<b>Sep</b>	126	147	21	0	0	0.1004227464	0.488071
<b>M1-2</b>							
<b>OSS</b>	126	147	22	0	1	0.1057840834	5.849408
<b>T</b>	126	147	22	0	1	0.1059409740	6.006298
<b>Q</b>	126	147	22	0	1	0.1060822643	6.147589
<b>Sep</b>	126	147	22	0	1	0.1061279470	6.193272
<b>M1-3</b>							
<b>OSS</b>	126	153	28	0	1	0.1664849453	66.55027
<b>T</b>	126	153	28	0	1	0.1665247748	66.59009
<b>Q</b>	126	153	28	0	1	0.1669604899	67.02581
<b>Sep</b>	126	154	29	0	1	0.1768936123	76.95893

Los cálculos obtenidos muestran lo que se puede predecir a partir de los conceptos habituales clásicos de aromaticidad de Hückel, y es que al ir aumentando el orden de las cintas de Möbius disminuye el carácter aromático de  $M1$ , esto es congruente con los conceptos clásicos debido a que al aumentar el orden la planaridad de los orbitales moleculares disminuye y en consecuencia el traslape de los orbitales  $\pi$  disminuyendo, a su vez la deslocalización de los orbitales lo cual hace que el carácter aromático disminuya. Otro resultado es que a menor multiplicidad mayor es el carácter aromático. Por último, resulta interesante ver que de todas las estructuras moleculares el de mayor aromaticidad es el sistema  $M1 - 1 - OSS$ , este resultado está de acuerdo con el tratamiento de orbitales moleculares de Hückel en el contexto de Heilbronner<sup>42</sup>, cuyos resultados indican que para una cinta de Möbius de orden cero con  $4n + 2 \pi$  electrones, tiene un comportamiento antiaromático pero su equivalente Möbius de primer orden resulta ser aromático.

A continuación se muestran los grafos moleculares para los sistemas  $M3$ . Los grafos de las cintas  $E, F$  y  $G$  del mismo orden pero con diferente multiplicidad, son isomorfos. Los caminos de enlace así como el número y tipo de  $CPs$  para la estructura  $H$  son diferentes a diferentes multiplicidades.

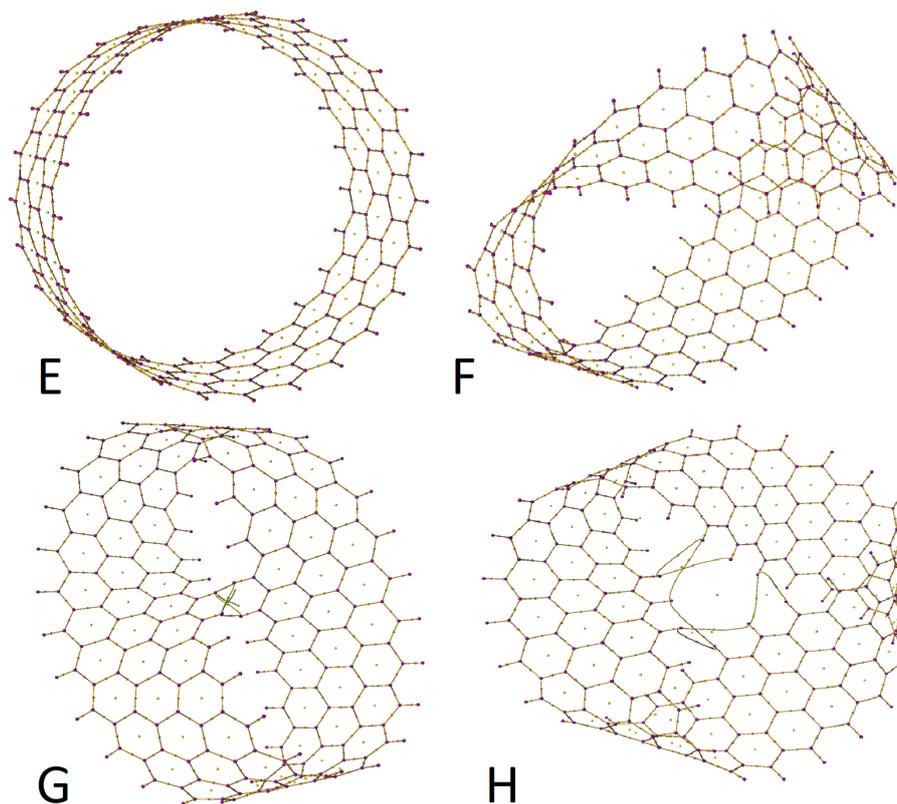


Figura 11: Grafos moleculares en el estado de espín  $OSS$ , para  $M3 - 0$  ( $E$ ),  $M3 - 1$  ( $F$ ),  $M3 - 2$  ( $G$ ) y  $M3 - 3$  ( $H$ ).

Los grafos de las cintas de Möbius de orden 0,1 y 2 no cumplen con la regla de Poincare-Hopf, no se pudieron encontrar todos los  $Cps$ , estos sistemas son más complicados que los  $M1$ , aquí no se puede solo suponer la falta de puntos críticos de anillos por que pueden formarse puntos críticos de caja<sup>87</sup> lo cual supondría la falta de más puntos críticos de anillo y esto a su vez llevaría a errores en el cálculo de la  $SA$ . Por otra parte, para  $M3 - 3 - OSS$  no se encontró punto crítico de caja, pero la regla de Poincare-Hopf se cumple lo que puede asegurar que posiblemente todos los  $CPs$  han sido encontrados. Para las diferentes multiplicidades de  $M3 - 3$  existe un punto crítico de caja y los caminos de enlace son diferentes.

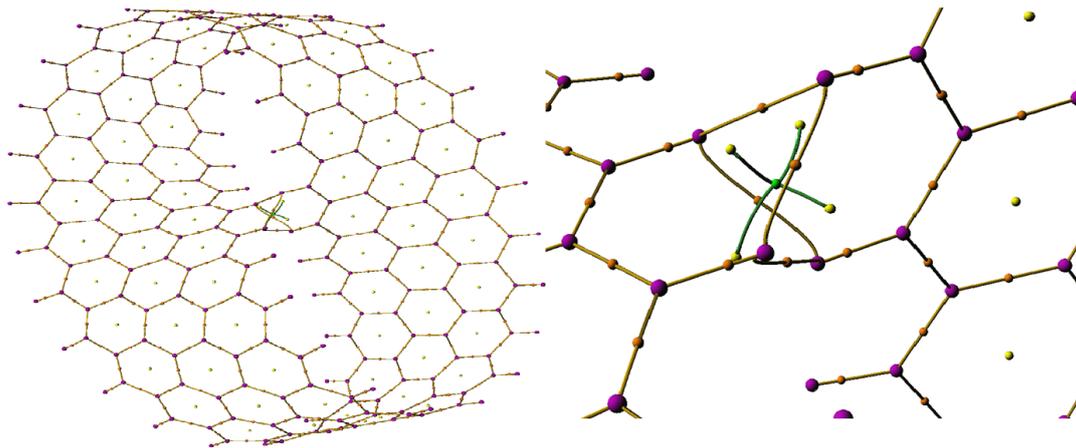


Figura12: Grafo molecular de  $M3 - 2$  en el estado  $OSS$ , a la izquierda se muestra la ampliación del centro de la cinta de Möbius donde se pueden observar los caminos de enlace, así como los  $CPs$ , notar la existencia de un punto crítico de caja a partir del segundo orden.

Como se puede observar en la figura anterior, todos los nuevos  $CPs$  formados aparecen en el centro del anillo, además se forma un punto crítico de caja.

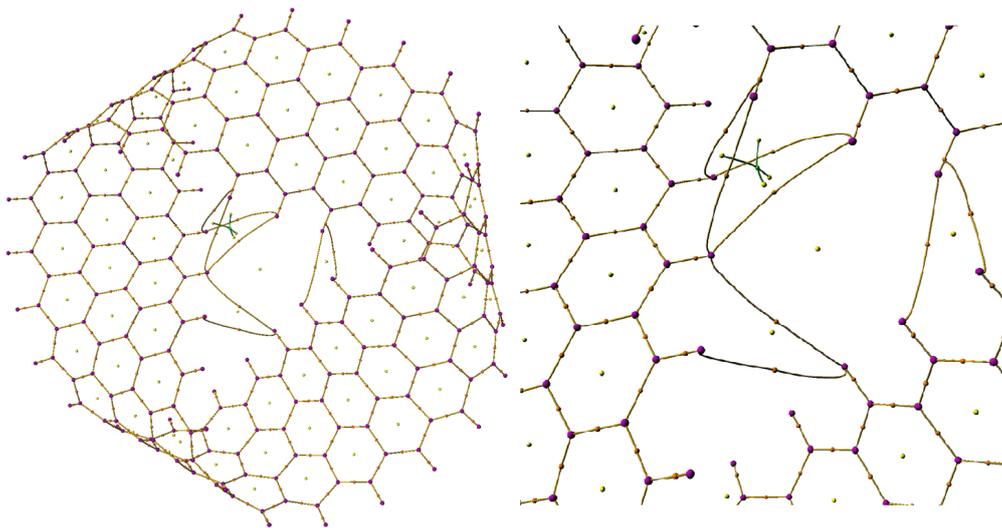


Figura 13: Grafo molecular de  $M3 - 2$  en el estado  $T$ , a la izquierda se muestra la ampliación del centro de la cinta de Möbius donde se pueden observar los caminos de enlace, así como los  $CPs$ .

El grafo del sistema  $M3 - 3 - OSS (H)$  no presenta punto crítico de caja y la regla de Poincare-Hopf se cumple, pero en la figura anterior se puede observar que a partir de la multiplicidad  $T$ , aparece un punto crítico de caja.

A continuación, se presentan los grafos de las multiplicidades restantes para el sistema  $M3-3$ , todos cumplen con la regla de Poincare-Hopf pero sus caminos de enlace son diferentes así como el número y tipo de  $BCPs$ .

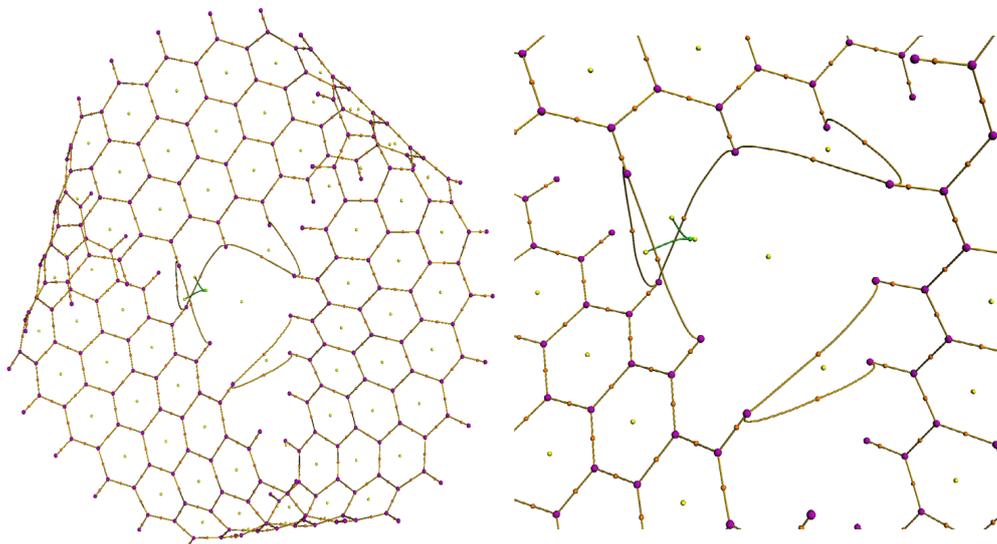


Figura 14: Grafo molecular de  $M3-3$  en el estado  $Q$ , a la izquierda se muestra la ampliación del centro de la cinta de Möbius donde se pueden observar los caminos de enlace, así como los  $CPs$ .

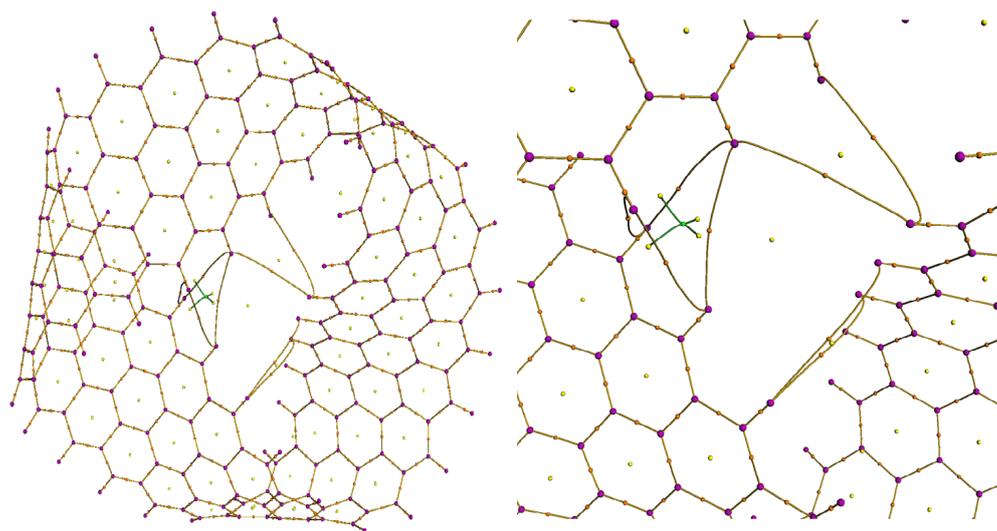


Figura 15: Grafo molecular de  $M3-3$  en el estado  $Sep$ , a la izquierda se muestra la ampliación del centro de la cinta de Möbius donde se pueden observar los caminos de enlace, así como los  $CPs$ .

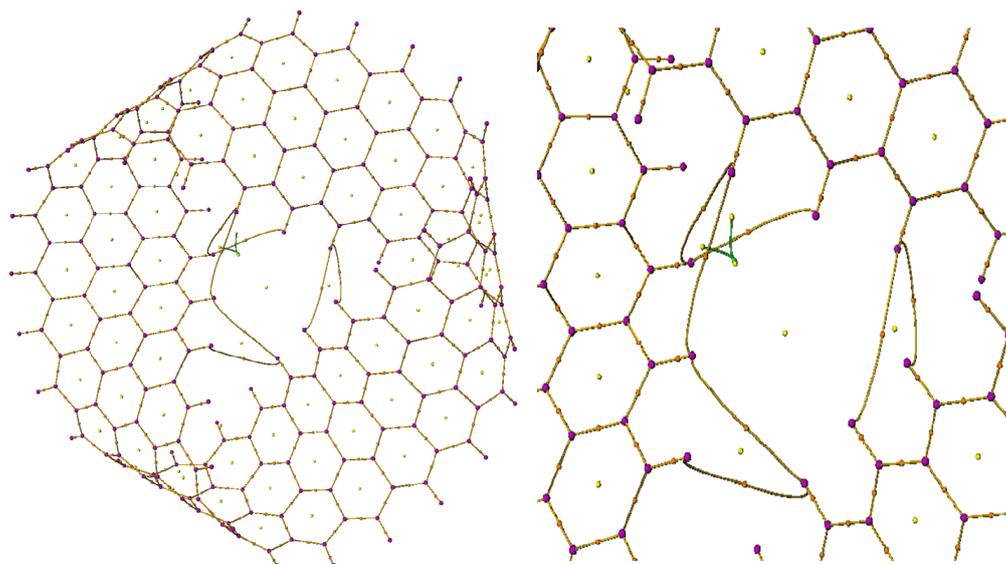


Figura 16: Grafo molecular de  $M3-3$  en el estado  $N$ , a la izquierda se muestra la ampliación del centro de la cinta de Möbius donde se pueden observar los caminos de enlace, así como los  $CPs$ . Los resultados obtenidos para las cintas de Möbius  $M3$  junto con el cálculo del índice  $SA$ , se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 13: Índices de aromaticidad de las cintas de Möbius  $M3$  de orden 0,1,2 y 3.  $P - H$  es el resultado al aplicar la relación de Poincare-Hopf,  $SA$  es el índice de aromaticidad de Shannon y  $SA_r$ , es el índice de aromaticidad relativo a la estructura  $M1 - 1N$ .

M/CP	NCP	BCP	RCP	CCP	P-H	SA	$SA_r \times 10^{-3}$
<b>M3-0</b>							
<b>OSS</b>	240	312	72	0	0	0.1537744177	0.681803
<b>T</b>	240	312	72	0	0	0.1537872685	0.694654
<b>Q</b>	240	312	72	0	0	0.1537918049	0.699191
<b>Sep</b>	240	312	72	0	0	0.1537649920	0.672378
<b>M3-1</b>							
<b>OSS</b>	240	312	72	0	0	0.1531303529	0.037738
<b>T</b>	240	312	72	0	0	0.1531369871	0.044372
<b>Q</b>	240	312	72	0	0	0.1531133166	0.020702
<b>Sep</b>	240	312	72	0	0	0.1531045683	0.011954
<b>N</b>	240	312	72	0	0	0.1530926143	0
<b>M3-2</b>							
<b>OSS</b>	240	316	76	1	-1	0.1724079296	19.315315
<b>T</b>	240	316	76	1	-1	0.1724214057	19.328791
<b>Q</b>	240	316	76	1	-1	0.1723640106	19.271396
<b>Sep</b>	240	316	76	1	-1	0.1723972754	19.304661
<b>N</b>	240	316	76	1	-1	0.1724008531	19.308239
<b>M3-3</b>							
<b>OSS</b>	240	320	81	0	1	0.1800725966	26.979982
<b>T</b>	240	320	82	1	1	0.1999913857	46.898771
<b>Q</b>	240	319	81	1	1	0.1950216992	41.929085
<b>Sep</b>	240	320	82	1	1	0.1999735581	46.880944
<b>N</b>	240	319	81	1	1	0.1949879671	41.895353

De los cálculos anteriores para los sistemas  $M3$  se puede observar que se conservan las tendencias del carácter aromático que arrojan los resultados para  $M1$ , las razones son las mismas si se quiere dar explicación de la aromaticidad en términos de la planaridad de la estructura. Y similarmente a  $M1$ , el orden de la estructura más aromática de  $M3$  es 1. Las tendencias aquí no son tan claras hay alternancias, e incluso aunque el orden más aromático es 1, la multiplicidad más aromática es  $N$ , a diferencia de los sistemas  $M1$ , cuya mayor aromaticidad se presenta en  $OSS$ .

## CONCLUSIONES

Los cálculos con el método *DFT* muestran que no hay correlación del valor esperado de  $S^2$  de la función no restringida con las energías en el estado basal correspondiente a cada estado de espín evaluado. Esto sugiere que el método empleado no puede ser empleado para descontaminar la función de onda. Los cálculos *CASSCF* realizados para la evaluación del método con el birradical m-xileno, muestran resultados razonables para la transición  $S - T$  sobre los sistemas que presentan carácter multiconfiguracional, es decir, para obtener las energías de los sistemas, un cálculo de energía al punto cero con *CASSCF* es adecuado. El funcional *BHandHLYP* es el que mejor reproduce la superficie de energía potencial de *CASSCF* en las nanohojuelas de grafeno. Para estos sistemas que en principio se esperaba una multiplicidad de sigulete, la regla de Ovchinnikov no se cumple, presumiblemente es debido a las repulsiones electrónicas que favorecen las energías de los sistemas a alto espín electrónico.

Los cálculos de las cintas de Möbius confirman el carácter multiconfiguracional de estos sistemas de grafeno, no hay consistencia del estado de espín calculado con *DFT* y con *CASSCF*. Especialmente es notable el carácter multiconfiguracional que predicen los cálculos por *DFT* de los sistemas *M3*, los cuales presentan el mayor carácter multiconfiguracional, *Q*, *Sep* o *N*, mientras que *CASSCF* predice estados de espín *S* y *T*. Los estados de bajo espín tienen alto carácter multiconfiguracional en comparación con los estados de alto espín, por tanto, los métodos de referencia única de *DFT* sobrestiman la energía de los estados de bajo espín comparado con los estados de alto espín. Por esta misma razón los métodos de referencia única *DFT* predicen estados de espín más altos en los sistemas *M3* que en los sistemas *M1*. Ni los cálculos *DFT* ni los cálculos *CASSCF* muestran una dependencia clara entre el orden de las cintas de Möbius con el estado de espín de los sistemas. Con respecto a la energía de tensión, se ve claramente que aumenta al aumentar el orden de las cintas de Möbius, para todos los sistemas.

La conducción eléctrica en láminas de grafeno está favorecida en la dirección ZigZag. Las cintas de Möbius de un solo lado son mejor conductoras que las de dos lados y al aumentar el orden de las cintas de Möbius, aumenta la probabilidad de transporte electrónico. Finalmente, empleando la teoría cuántica de átomos en moléculas comprobamos que solo las cintas de Möbius de grafeno de primer orden son aromáticas.

## APÉNDICE

### SCRIPT EN PYTHON PARA GENERAR CINTAS DE MÖBIUS

```
from NL.Math.Utilities import rotationMatrix
import math
from NanoLanguage import *

def twister_displacement(x, rotation_angle_per_z,
rotation_axis,
rotation_axis_center, z_start, z_end):
    """
    Function for twisting a 1-d structure
    @param x : Coordinates of 1-d structure
    @param rotation_angle_per_z : size of twist in
angle/length
    @param rotation_axis : axis to apply twist along
    @param rotation_axis_center : center of the rotation
axis
    @param z_start : z value for starting the twist
    @param z_end : z value for ending the twist
    """

    # do not twist for z > z_end
    z = x[2]
    z = min(z, z_end)
    # do not twist for z < z_start
    z = z - z_start
    z = max(z, 0.0)
    # find twist angle
    theta = z*rotation_angle_per_z
    # calculate the rotation matrix
    rotation_matrix = rotationMatrix(theta, *rotation_axis)
    # apply rotation
    return rotation_axis_center+numpy.dot(rotation_matrix,
x-rotation_axis_center)

def wrapping_displacement(x, width, wrapping_angle):
    """
    Function for converting a nanosheet coordinate into
a partly wrapped nanotube
    @param x : Coordinates of nanosheet atom
    @param width : Width of the nano-sheet
    @param wrapping_angle : maximum wrapping angle of
the nanotube in radians
    """
```

```

"""
    # calculate the average radius of the incomplete
wrapped tube
    radius = width/wrapping_angle
    # find the angle of the current atom
    angle = (x[2]-width/2.)/radius
    # calculate the radius of the current atom
    atom_radius = radius+x[1]

    # return atom position of the wrapped atom
    return numpy.array([x[0],
atom_radius*math.cos(angle),atom_radius*math.sin(angle)])

def Moebius(ribbon, n, m, repetition):
    """
        Function for generating a moebius molecule
        @param n : Chiral vector index
        @param m : Chiral vector index
        @param repetition : Repetition along z
    """

    # build n,m ribbon
    #ribbon = NanoRibbon(n,m)
    ribbon = ribbon.repeat(1,1,repetition)

    # get properties of the ribbon
    lattice = ribbon.bravaisLattice()
    elements = ribbon.elements()

cartesian_coordinates=ribbon.cartesianCoordinates().inUnits
Of(Angstrom)

    # calculate the length of the 1-d structure
    z_length =
numpy.linalg.norm(lattice.primitiveVectors()[2].inUnitsOf(A
ngstrom))

    # calculate twist parameters
    rotation_angle_per_z = math.pi /z_length
    rotation_axis = numpy.array([0,0,1])
    rotation_axis_center =
numpy.sum(cartesian_coordinates,axis=0)/len(cartesian_coord
inates)

    # define a function of one variable, f(c), for
displacing the atoms
    f = lambda c : twister_displacement(c,
rotation_angle_per_z, rotation_axis,
rotation_axis_center,
0.,z_length)

```

```

        # apply the function to find new displaced coordinates
        cartesian_coordinates = numpy.apply_along_axis(f, 1,
cartesian_coordinates)
        cartesian_center =
numpy.sum(cartesian_coordinates,axis=0)/len(cartesian_coord
inates)
        cartesian_coordinates = cartesian_coordinates -
cartesian_center

        # define a function of one variable, f(c), for
displacing the atoms
        f = lambda c : wrapping_displacement(c,
z_length,2.0*math.pi)
        # apply the function to find new displaced coordinates
        cartesian_coordinates = numpy.apply_along_axis(f, 1,
cartesian_coordinates)

        return MoleculeConfiguration(
            elements=elements,
            cartesian_coordinates=cartesian_coordinates *
Angstrom
        )

ribbon = nload('ribbon.nc', BulkConfiguration)[-1]
moebius = Moebius(ribbon,1,1,100)
nlsave('moebius.nc', moebius)

```

## REFERENCIAS

- 1.-Kurt, L.; Drew, M.; Hakim B.; Prashanna, K.; Bo, Y.; Jóhannes R. J. Pharm. Pharmacol. 2011, 64, 4, 490-495.
- 2.-Charles, P.; Poole, J.; Frank, J. Introducción a la nanotecnología. Reverté. 2007, 51-56.
- 3.-Uhlir, A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. Wiley. 1956, 35, 333-347.
- 4.-Sudhakar, C.; Nitish, U.; Arpit, V.; Ankush, J.; Narayana, C.; Sanjay, J. Nanomedicine and tissue engineering. Elsevier. 2015, 1-19.
- 5.-Castro, N.; Guinea, F.; Novoselov, K.; Geim, A. Rev. Mod. Phys. 2009, 81, 109-162.
- 6.-Abergel, D.; Apalkov, V.; Berashevich, J.; Ziegler K.; Chakraborty, T. Adv. Phys. 2010, 59, 261-482.
- 7.-Yujia, Z.; Zhen, Z.; Hongwei, Z.; Zhong, Y. FlatChem. 2017, 4, 20-32.
- 8.-Mermin, N. Phys. Rev. 1968, 176, 250.
- 9.-Levine, N. Química Cuántica, Pearson, 2001.
- 10.-Szabo, A.; Ostlund, N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications, Inc.: Mineola, New York, 1996.
- 11.-Juan Andrés, B. Química teórica y computacional. Universitat Jaume D.L 2000.
- 12.-Bertran, R.; Branchadell, G.; Moreno, F.; Sodupe, R. Química Cuántica fundamentos y aplicaciones computacionales. Síntesis. 2002.
- 13.-Kohn, W.; Sham, L. Phys. Rev. 1965, 140.
- 14.-Strain, G.; Scuseria, E.; Frisch, M. Science. 1996, 51, 271.
- 15.-Ewald, P. Phys. 1921, 369, 253.
- 16.-Kudin K.; Scuseria, E.J. Chem. Phys. 2004, 121, 2886.
- 17.-Baerends, E.; Ros, Chem. Phys. 2, 41, 1973.
- 18.-Borghi, R. Eur. Phys. J. C. 2018, 39, 3, 1-16.
- 19.-Pauncz R. The Symmetric Group in Quantum Chemistry. Boca Raton, FL: CRC, 1995.
- 20.-Nolan, M.; Gallagher, A.; Andrzej, R. J. Org. Chem. 2015, 80, 1291-1298.
- 21.-Ralph, C. Teoría de las perturbaciones de los orbitales moleculares en química orgánica. Reverte, 1980, 85-96.
- 22.-Ovchinnikov, A. Theoret. Claim. Acta. 1978, 297-304.
- 23.-Torres, A.; Guadarrama, P.; Fomine, S.J. Mol. Model. 2014, 20, 2208.
- 24.-Gill, P.; Pople, J.; Radom, L.; Nobes R. J. Chem. Phys. 1988, 89, 7307-7314.
- 25.-Lee, S.; Shukri S.; Mohamed, I. Sains Malaysiana. 2012, 41, 4, 445-452.
- 26.-Davidson, C.; Plakhutin. Int. J. Quantum Chem. 2005, 103, 1-9.
- 27.-Becke, A. Phys. Rev. 1988, 38, 3098-3100.
- 28.-Yang, L.; Parr, R. Phys. Rev. 1988, 37, 785-789.
- 29.-Becke A. Phys. Rev. 1988, 38, 3098-3100.
- 30.-Dunning, T. J. Chem. Phys. 1989, 90, 1007-1023.
- 31.-Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, Hl. Gaussian 09, Revision E.01, Wallingford, Gaussian, Inc. 2009.
- 32.-Wright, B.; Platz, M. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 628-630.
- 33.-Wenthold, P.; Kim, J.; Lineberger, W. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 1354-1359.
- 34.-Neuhaus, P.; Grote, D.; Sander, W. J. Am. Chem. Soc. 2007, 130, 2993-3000.
- 35.-Brückner, C.; Engels, B.; Chemical Physics. 2017, 482, 319-338.
- 36.-Ciofini, I.; Adamo, C.; Chermette, H. J. Chem. Phys. 2005, 123, 121102.
- 37.-Foresman, J. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA. 2015, 228-232.
- 38.-Torres, A.; Flores, R. Fomine, S. Synthetic Met. 2016, 213, 78-87.
- 39.-Malrieu, M.; Trinquier G. J. Chem. Phys. 2016, 144, 211101.
- 40.-Rainer, H. Chem. Rev. 2006, 106, 4820-4842.

- 41.-Huckel, E. *Phys.* 1931, 70, 204.
- 42.-Heilbronner, E. *Tetrahedron Lett.* 1964, 1923-1928.
- 43.-Son, Y.; Cohen, M.; Louie, S. *Nature.* 2006, 444,347.
- 44.-Nakada, K.; Fujita, G.; Dresselhaus. *Phys. Rev.* 1996, 54, 17954.
- 45.-Zhongfang, C.; De-en, J.; Xin, Lu.; Holger, F.; Bettinger, S.; Pau, V.; Kendall, N. *Org. Lett.* 2007, 9, 26.
- 46.-Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 17646.
- 47.-Nakamura, E.; Tahara, K.; Matsuo, Y.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2834.
- 48.-Kohnke, F.; Slawin, A.; Stoddart, J.; Williams, D. *Chem. Int. Engl.* 1987, 26, 892.
- 49.-Cory, R. M.; McPhail, C. L. *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 1983-1986.
- 50.-Smith, P.; Liebman, J.; Hopf, H.; Stary, I.; *Hydrocarbons* ,2009.
- 51.-Wang, X.; Ni, L.; Zeng, Z. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 123103.
- 52.-Moll, J.; Pemberton, R.; Gutierrez, M.; Castro, C.; Karney, W. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 274-275.
- 53.-Ajami, D.; Oeckler, O.; Simon, A.; Herges, R. *Nature* 2003, 426,819-821.
- 54.-Stepien, M.; Latos-Grazynski, L.; Sprutta, N.; Chwalisz, P.; Szterenber, L. *Angew. Chem. Int.* 2007, 46, 7869-7873.
- 55.-Jiang, D.; Sumpter, B.; Dai, S. *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 124703.
- 56.-Wakabayashi, K.; Harigaya, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2003, 72, 998- 1001.
- 57.-Brückner, C; Engels, B. *Chemical Physics.* 2017, 482, 319-338.
- 58.-Johannes, H.; Jonathan, J.; Michael, A.; Garnet, K. *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 134309.
- 59.-Yasutomo, S.; Akiko, Y.; Hideto, I.; Kenichiro, I.; *Org. Lett.* 2016, 18, 1430-1433.
- 60.-De-en, J.; Sheng, D. *J. Phys. Chem.* 2008, 112, 5348-5351.
- 61.-Yoshizawa, K.; Tada, T.; Staykov, A. *J Am Chem Soc.* 2008, 23, 30.
- 62.-Landauer,R.; *Res. J. Develop.* 1957, 1, 233.
- 63.-Kubo, R. *J. Phys. Soc. Japan* 12, 570 (1957).
- 64.-Xue, Y.; Datta, S.; Ratner, M. *J. Chem. Phys.* 2001,115, 4292-4299.
- 65.-Lang, N.; Avouris, P. *Phys. Rev.* 2001, 64, 125323.
- 66.-Datta,S.*Quantum Transport: Atom to Transistor*; Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2005.
- 67.-Datta, S.*Electronic Transport in Mesoscopic Systems*; Cambridge University Press, Cambridge, U.K.,1995.
- 68.-Bader, R. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1994.
- 69.-Vashchenko, A.; Borodina, T. *J Struct. Chem.* 2013, 54, 479-483.
- 70.-Poater, J.; Visser, R.; Solà, R.; Bickelhaupt,F. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 1134-1142.
- 71.-Wolstenholme, D.; Matta, C.; Cameron, T.*J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 111, 8803-8813.
- 72.-Bollobás, B.*Modern Graph Theory*, Springer Verlag, New York, 1998.
- 73.-Bader, R. *Atoms in molecules*, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 2008.
- 74.-Cyran, S. *Chem. Rev.*, 2005, 105, 3773.
- 75.-Krygowsk, T.; Cyranski, M. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1385.
- 76.-Chen, Z.; Wannere, Z.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. *Chem. Rev.*, 2005, 105, 3842.
- 77.-Poater, J.; Duran, M.; Sola M.; Silvi, B. *Chem. Rev.*, 2005, 105, 3911.
- 78.-Pauling, G.; Wheland, W. *J. Chem. Phys.* 1933, 1, 362-374.
- 79.-Cyrański, M. *Chem. Rev.* 2005, 105, 3773-3811.
- 80.-Slayden, S.; Liebmen, J. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1541.
- 81.-Lazzeretti, P. *Phys. Chem.* 2004, 6, 217-223.
- 82.-Jaynes, E. *Phys. Rev.* 1957, 106, 620.

- 83.-Feixas, F.; Matito, E.; Poater, J.; Sola, M. *J. Comput. Chem.*, 2008, 29, 1543.
- 84.-Shannon, C.; Bell, S.; *Tech. J.* 1948, 27, 379.
- 85.-Cioslowski.; Mixon, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 4382.
- 86.-Noorizadeh, S.; Shakerzadeh, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 4742–4749.
- 87.-Rashidi-Ranjbar, P.; et al. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2008, 856, 79–87.