

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



ESTUDIO DE LA DISOCIACIÓN Y/O ADSORCIÓN DE *NOX* EN NUEVOS
MATERIALES PARA COMBATIR LA CONTAMINACIÓN (AIRE, SUELO)

Por

MARÍA GUADALUPE SALAS ZEPEDA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Diciembre, 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis ESTUDIO DE LA DISOCIACIÓN Y/O ADSORCIÓN DE NOX EN NUEVOS MATERIALES PARA COMBATIR LA CONTAMINACIÓN (AIRE, SUELO), realizada por la alumna MARÍA GUADALUPE SALAS ZEPEDA, con número de matrícula 1594046, sea aceptada para su defensa con opción al grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial.



Dr. Alfredo Tlahuice Flores
Presidente
Asesor de Tesis (interno)



Dr. Claudio Davet Gutiérrez Lazos
Secretario (interno)



Dra. Oxana Vasilievna Kharissova
1er Vocal (interno)

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Diciembre, 2020

AGRADECIMIENTOS

Principalmente, a mi madre, María D., por todo el apoyo incondicional a lo largo de mis estudios, por su crianza, amor, confianza. Por creer en que podría y por su aliento en los momentos más difíciles.

Al Dr. Alfredo, por guiarme con firmeza, mostrándome que la vida profesional se debe ejercer con gusto y decoro. Por su paciencia y esmero durante las enseñanzas que me ayudaron a concluir en tiempo las actividades encomendadas. Su ejemplo perdurará en mi formación profesional y confío en que podré alcanzar mis metas personales.

A mi familia y la familia F. P. por todos los mensajes de aliento y que, a pesar de la contingencia, me apoyaron y animaron durante el proceso más difícil. Por creer y confiar en mí, y por los consejos que me ayudaron a concretar mis metas.

Al Dr. Claudio y la Dra. Oxana, quienes con sus recomendaciones durante el trabajo de tesis me ayudaron a mejorarla y concluirla. Por sus consejos, que me servirán en mis proyectos futuros, y en mi crecimiento profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios. Así como al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS) y al Centro Nacional de Supercómputo (CNS) del IPICYT, por brindarnos un espacio de computó, haciendo posible la realización de este trabajo.

RESUMEN

Durante la combustión producida por automóviles, plantas nucleares y otros procesos de incineración, los óxidos de nitrógeno (NO_x) son los principales contaminantes que se producen. Siendo los combustibles fósiles quienes generan casi el 5% de NO_2 y el 95% de NO .¹ La eliminación de NO_x puede darse de dos formas: Removiendo los NO_x de los gases de combustión por medio de la adsorción, o bien, mediante la disociación o destrucción de dichas moléculas, transformándolas en gases benignos. La principal desventaja de la eliminación de los óxidos de nitrógeno por este método es transferir estos compuestos de los gases de combustión a otro medio, generando residuos que necesitan otro tipo de tratamiento.²

Estos compuestos se han estudiado con diferentes estructuras, comparando su comportamiento y el cambio de propiedades del material. Se ha estudiado con configuraciones 2D, como los *nanoribbons* de nitruro dopado con boro, aluminio y galio, alcanzando energías de adsorción de -5.83 eV (nitruro de boro).³ También, se han usado superficies de oro (997, 110)

exhibiendo una rica química en catalizadores, logrando energías de adsorción de -0.75 eV (Au 997) y -0.71 eV (Au 110).⁴

Con el estudio del Volleyballeno puro⁵ y dopado, y habiéndose verificado su capacidad para adsorber hidrógeno,^{6,7} se encontró que los elementos metálicos contenidos en dichas estructuras exhibieron una fuerte afinidad química con los óxidos de nitrógeno, por lo cual se decidió probar la interacción entre ambos materiales. Mediante un estudio con la teoría del funcional de la densidad se estudiaron tres diferentes materiales: Volleyballeno puro, Volleyballeno dopado con nitrógeno y Volleyballeno dopado con fósforo. Cada uno de ellos se hizo interaccionar con una, dos, cuatro y seis moléculas de *NO*, dentro y fuera del material. La idea de colocar la molécula dentro del Volleyballeno surgió de revisar la bibliografía de los *metallofullerenos endoédricos*,⁷ que consiste en encerrar moléculas pequeñas dentro de fullerenos (regularmente del C_{60}) y ver el cambio en sus propiedades físicas.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	10
1.1 Óxidos de nitrógeno y sus consecuencias	11
1.2 Motivación	13
1.3 Hipótesis	14
1.4 Objetivos generales	14
1.4.1 Objetivos Específicos	15
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 Átomos	16
2.2 Introducción a moléculas	19
2.2.1 Tipos de enlace	21
2.3 Ecuación de Schrödinger	23
2.3.1 Unidades atómicas	26
2.3.2 Pozo de barreras finitas e infinitas	28
2.3.3 Antisimetría y principio de exclusión de Pauli	33
2.3.4 Efectos cuánticos: Correlación e intercambio	36
2.3.5 Energía de correlación	38

Capítulo	Página
2.4 Principio variacional	39
2.5 Aproximación Hartree-Fock	42
2.5.1 Ecuaciones de Hartree Fock	43
2.5.2 Determinante de Slater	47
2.6 Teoría de Thomas-Fermi	49
2.7 Teoría del funcional de la densidad	54
2.7.1 Ecuaciones de Kohn-Sham	59
2.8 Orbitales moleculares	63
2.8.1 Geometría molecular	68
2.8.2 Método de Hückel	72
2.9 Visualización científica: Raytracing	75
3. METODOLOGÍA	80
3.1 ORCA	80
3.2 Funcionales	81
3.3 Bases	83
3.3.1 Tipos de bases	84
3.3.2 Bases auxiliares	87
3.4 Análisis topológico ELF	89
3.5 Análisis topológico LOL	91
3.6 Análisis de cargas	93

Capítulo	Página
3.7 Espectro de emisión	96
3.7.1 Infrarrojo	97
3.7.2 Raman	99
3.8 Parámetros utilizados para el cálculo	102
4. RESULTADOS	103
4.1 Molécula de NO	103
4.2 Molécula de NO ₂	111
4.3 Volleyballenos	114
4.3.1 Volleyballeno puro	114
4.3.1.1 Análisis del Volleyballeno puro	117
4.3.2 Dopamiento del Volleyballeno	119
4.3.2.1 Volleyballeno dopado con nitrógeno y fósforo	119
4.3.2.2 Análisis vibracional de los Volleyballenos	123
4.4 NO/Sc ₂₀ C ₆₀ y NO@Sc ₂₀ C ₆₀	128
4.4.1 Análisis vibracional	131
4.5 NO ₂ /Sc ₂₀ C ₆₀ y NO ₂ @Sc ₂₀ C ₆₀	135
4.5.1 Análisis vibracional	137
4.6 NO@Sc ₂₀ C ₄₈ N ₁₂	141
4.6.1 Análisis vibracional	145
4.7 (NO) ₆ @Sc ₂₀ C ₄₈ N ₁₂	149

Capítulo	Página
4.7.1 Análisis vibracional	154
4.8 NO@Sc ₂₀ C ₄₈ P ₁₂	158
4.8.1 Análisis vibracional	161
4.9 (NO) ₂ @Sc ₂₀ C ₄₈ P ₁₂	164
4.9.1 Análisis vibracional	169
4.10 (NO) ₄ @Sc ₂₀ C ₄₈ P ₁₂	172
4.10.1 Análisis vibracional	175
5. CONCLUSIONES	179
6. BIBLIOGRAFÍA	181

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, se espera que los avances científicos se centren en la solución de problemas que nos aquejan como sociedad. La ONU ha recopilado 17 objetivos de desarrollo sostenible como una medida para lograr un futuro mejor para todos⁸, abordando desafíos globales. Entre ellos se encuentran el cambio climático y la degradación ambiental, esperando cumplir con la meta número 7: energías limpias y la meta número 13: Acción climática. En este contexto mundial, se decidió estudiar materiales nuevos que puedan ser diseñados para contribuir a alcanzar los objetivos 7 y 13 de la ONU.

Para lograr esto, hacemos uso de la nanotecnología: una rama de la ciencia dedicada al estudio y manipulación de materia en tamaños increíblemente pequeños (entre uno y 100 nanómetros). Esta ciencia ha logrado grandes avances en campos tan importantes como: Materiales avanzados, Biomedicina, Catálisis, Electrónica y Farmacéutica, así como la expansión de campos nuevos como son recursos de energía, filtración de agua, agricultura, etc. Su crecimiento financiero es favorable, teniendo en 2009 un impacto en el mercado de USA de aproximadamente 91 mil millones de dólares y 254 mil millones de dólares a nivel mundial.

Por ello, se reconoce la importancia de la teoría, el modelado y la simulación en cada rama de la nanotecnología, donde se logra un entendimiento fundamental de los bloques en la nanoescala. Además, se reconoce el diseño de materiales mediante la predicción computacional, permitiendo conocer las propiedades de las nanoestructuras antes de ser sintetizadas en un laboratorio, apoyando el hecho de que la simulación puede acelerar el progreso en investigación teórica y experimental. Por lo tanto, es importante hacer que la simulación sea “universal” y poner al alcance de las personas estas herramientas esperando contribuir a la solución de los problemas de nuestra sociedad actual.

1.1 Óxidos de nitrógeno y sus consecuencias

Los óxidos de nitrógeno o NO_x , son compuestos formados por átomos de nitrógeno y átomos de oxígeno. Por ejemplo, el N_2O es el segundo gas de efecto invernadero con los niveles de emisión más bajos, 6% en comparación con el 16% que generan el metano y 76% que genera el dióxido de carbono,¹⁰ es más pernicioso que el CO_2 , se espera que en un siglo tenga un efecto de calentamiento global de aproximadamente 200 a 300 veces superior al del dióxido de carbono.

El NO , NO_2 , y otros derivados de los NO_x , se generan a partir de procesos de incineración en combustibles fósiles y son responsables de diversos problemas ambientales y sociales. Por ejemplo, el NO se propaga fácilmente a todas las partes del sistema respiratorio debido a su baja solubilidad en agua. Se difunden a través de las células alveolares y los vasos capilares adyacentes de los pulmones y alteran las estructuras alveolares y su función en los pulmones,¹⁰ causando problemas cardiovasculares, tos crónica, asma, etc. Además, participa en la producción de smog fotoquímico, lluvia ácida, eutrofización y contribuye al agujero de la capa de ozono, pues al estar en la troposfera el NO y el O_3 se dan reacciones de NO_2 y O_2 , evitando que se complemente el O_3 a la mesosfera que es donde se encuentra al ozono.

El NO también desempeña un papel en varios procesos bioquímicos, ayuda a regular la presión arterial y la neurotransmisión, además de tener una serie de aplicaciones médicas, y suele utilizarse en recién nacidos con problemas pulmonares y pacientes con angina de pecho.¹¹

El óxido de nitrógeno resulta ser una molécula simple, pero que genera varios problemas como los que se explicaron en los párrafos anteriores. Desde el punto de vista científico, resulta interesante por el carácter iónico covalente de su enlace. En este trabajo se estudió a la molécula de NO por ser la que más

se produce en la familia de los NO_x y tiende a dar paso a que se formen los demás compuestos como NO_2 , N_2O , entre otros.

1.2 Motivación

La contaminación del aire es un estado de la atmósfera con presencia predominante de sustancias peligrosas que son perjudiciales para los seres vivos. Estos degradan la calidad del aire y la exposición constante puede ocasionar distintos problemas de salud, tal como se vio en la sección anterior (1.1).

La falta de materiales capaces de disociar a la molécula de NO es evidente, ya que regularmente los materiales la adsorben y requieren de una energía mínima (superficies de oro) para aislarlo. La motivación del presente trabajo surgió al ver la necesidad de eliminar estos compuestos del aire o suelo, y por consecuencia contribuir a la solución del problema mediante la propuesta de nuevos materiales que sean capaces de adsorber el compuesto con energías relativamente altas (como los mencionados nanoribbons dopados con boro) que dificulten la desorción del material o bien, que sean capaces de disociar a la molécula en átomos que no dañen al medio ambiente (O_2 y N_2).

1.3 Hipótesis

Los óxidos y dióxidos de nitrógeno son considerados radicales químicos, que presentan una gran afinidad por los elementos metálicos. Dado que el *NO* es el gas contaminante de mayor concentración en el ambiente, se plantea hacer interaccionar la molécula de *NO* con Volleyballenos puros/dopados, que poseen elementos metálicos, esperando la posible disociación o adsorción del *NO* en el material.

1.4 Objetivos generales

Para disminuir la presencia de los NO_x en el medio ambiente, se plantea estudiar su interacción con Volleyballenos. Estas reacciones químicas los modificarán o eliminarán. Se espera que estos nuevos materiales actúen como un catalizador, es decir, disminuirán la temperatura o energía de disociación del NO_2 y *NO*.

1.4.1 Objetivos Específicos

- Proponer nuevas estructuras de Volleballenos que contengan sitios reactivos para adsorber a los NO_x .
- Cuantificar la interacción (E_{ads}, E_{coh}) entre la molécula de NO/NO_2 con el nuevo material.
- Comprobar la hipótesis mediante los espectros Infrarrojo y Raman, donde la ausencia de los picos debidos a vibraciones $N - O$ confirmará el rompimiento de estos enlaces.

2. MARCO TEÓRICO

Antes de introducirnos a la teoría, es importante entender que son las moléculas, es decir, saber de qué se componen, los tipos que hay, cómo se forman y todo aquello que nos ayude a entender de forma clara y concisa nuestro tema de investigación.

2.1 Átomos

El átomo es la unidad más pequeña que constituye a la materia y que tiene las propiedades de un elemento químico. Los átomos, están constituidos por electrones, protones y neutrones y el número de electrones y/o protones define a los elementos químicos conocidos, por ejemplo, el átomo de hidrógeno es el más simple de todos los elementos y está constituido por un protón en su núcleo y un electrón que orbita alrededor de éste. El helio, es el segundo elemento más simple en la naturaleza tiene dos neutrones y dos protones constituyendo el núcleo y dos electrones orbitándolo.

El descubrimiento del comportamiento dual onda-partícula del electrón marca una línea entre la mecánica clásica y la mecánica cuántica, viéndose resumido en la fórmula de *De Broglie*, que demuestra la naturaleza ondulatoria de los electrones y un gran paso al desarrollo de la mecánica cuántica. De esta manera, se puede pensar en un electrón como una *onda de materia*, por lo tanto, su comportamiento puede ser matemáticamente descrito por una función de onda. Usando esta idea, se logró resolver de manera analítica sistemas más complejos como: las moléculas de H_2 , H_2^+ y H_2^- .

El átomo de hidrógeno es el sistema más importante en la mecánica cuántica, porque se tiene una solución exacta de su ecuación de Schrödinger. La solución con simetría radial del átomo de hidrógeno (2.1) nos trajo consigo la idea de orbitales atómicos, mientras que la solución angular (2.2) y su graficado, nos dio idea de la "forma" de los orbitales hidrogenoides.

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right) \quad (2.1)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta) \quad (2.2)$$

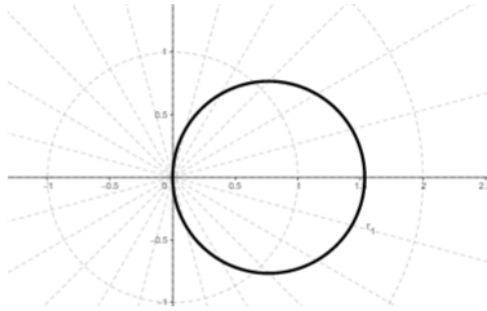


Figura 2.1. Representación de la función de onda para el átomo de hidrógeno, se muestra la configuración Ψ_{n10} dando forma al orbital s.

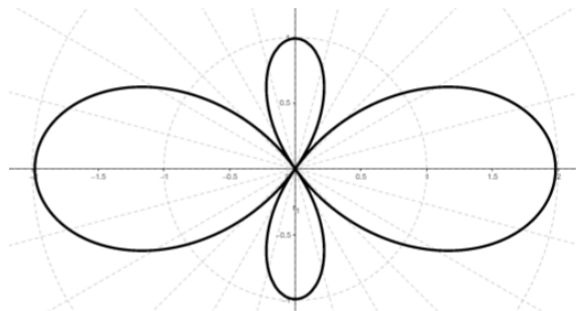


Figura 2.2. Representación de la función de onda para el átomo de hidrógeno, se muestra la configuración Ψ_{n20} dando forma al orbital tipo d_{xy} .

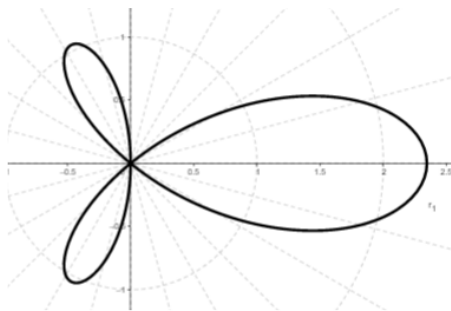


Figura 2.3. Representación de la función de onda para el átomo de hidrógeno, se muestra la configuración Ψ_{n30} dando forma al orbital tipo f.

Desde el punto de vista energético, se conocen los niveles de energía presentes en el átomo de hidrógeno y los demás elementos multielectrónicos y se puede conocer el orden de llenado de los niveles electrónicos apelando al ***principio de Aufbau***, que nos dice que primero se deben llenar los niveles de menor energía para los átomos en su estado base. El estado base del átomo de hidrógeno se representa con la función de onda:

$$\Psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} e^{-r/a} \quad (2.3)$$

Donde a es el radio de Bohr y la energía correspondiente al estado base es de -13.6 eV, que es la energía necesaria para arrancar el electrón del átomo de hidrógeno.

2.2 Introducción a moléculas

Si pensamos que asociado a cada electrón tenemos una función de onda, parece directo cuestionarse: ¿Qué pasa si dicha función de onda se combina con la de otro electrón colocado sobre un átomo vecino? Se van a tener dos tipos de interacción, la primera corresponde a una interacción constructiva (de enlace), que requiere un mínimo de energía, mientras que el tipo de

interacción debido a los electrones que requiere mayor energía es la del tipo destructiva (antienlace).

Una molécula puede constituirse por dos o más átomos de un mismo elemento químico, a la que se conoce como molécula homonuclear. Sí, por el contrario, se unen dos átomos diferentes, se tendría una molécula heteronuclear. Por ejemplo, la molécula de oxígeno (O_2) posee dos átomos y es homonuclear, mientras que el monóxido de carbono (CO) es del tipo heteronuclear. Las moléculas también se pueden componer de 2 o más átomos, por ejemplo, el agua o H_2O . Los átomos constituyentes forman enlaces químicos, y durante la interacción, sólo entran en contacto sus regiones más externas, o, dicho de otro modo, sus *electrones de valencia*. Esto nos ayuda a entender cómo se forman las moléculas y los compuestos, debido a que los átomos se combinan para alcanzar una configuración más estable. Una forma de representar a los electrones de valencia es usando la **estructura de Lewis**, que consta del símbolo del elemento químico y un punto por cada electrón de valencia, por ejemplo, la molécula de agua está representada de la siguiente manera:



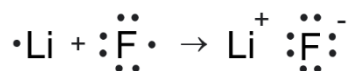
En la fórmula anterior, se tiene dos H con configuración electrónica $1s^1$ y el O con $1s^2 2s^2 2p^4$, con lo cual al oxígeno le faltan 2 electrones para completar

su capa 2 y comparte con cada H un electrón. De esta manera el H completa su primera capa y el O su segunda capa.

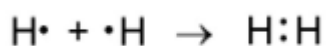
La *representación de Lewis* se conoce también como regla del octeto, estableciendo que los átomos se enlazan en el intento de completar su capa de valencia. Dicha capa se completa cuando su configuración electrónica más externa es parecida a la de los gases nobles, es decir a los que tienen 8 electrones de valencia. El esquema de Lewis ayuda a entender de manera simple cómo se está formando el enlace entre átomos.

2.2.1 Tipos de enlace

Los enlaces químicos pueden clasificarse en tres tipos: Iónico, covalente y metálico. El enlace iónico es una interacción entre átomos ionizados con carga opuesta, formando una fuerza electrostática que los mantiene unidos. Algunos ejemplos de este enlace son: LiF, NaCl, AgNO₃, MgCl₂, MgO, KI, entre otros. Para entender cómo se da este enlace, pensemos en el LiF, donde el litio ($1s^2 2s^1$) tiene que ionizarse para perder a su electrón de valencia, así que se requiere 5.3914 eV para poder arrancar su electrón, quien, al estar cerca del flúor ($1s^2, 2s^2, 2p^5$), lo aceptará para completar su capa tipo p. Entonces, suponemos que los dos iones separados se enlazan para formar la molécula de LiF.



Cuando dos electrones son compartidos por dos átomos se forma un *enlace covalente*. Estos enlaces se caracterizan por una participación más igualitaria de los dos átomos, a diferencia de como sucede con el enlace iónico. Algunos ejemplos de enlaces covalentes son: H₂, O₂, CO₂, H₂O, N₂, CH₄, entre otros. El enlace covalente más simple es el H₂, cada electrón del par compartido es atraído por los núcleos de ambos átomos, así se mantienen unidos los dos átomos de hidrógeno formando la molécula de H₂.



Cuando los átomos de hidrógeno se acercan, las funciones de onda de los electrones se distorsionan y se concentran más en la región entre los protones. La atracción neta de los electrones hacia cada protón balancea la repulsión de los protones y los dos electrones, produciendo una interacción atractiva donde cada átomo contribuye con un electrón obteniendo una energía de enlace de -4.48 eV.¹²

Los átomos pueden formar distintos tipos de enlaces covalentes. El enlace descrito anteriormente corresponde a un enlace sencillo. En el caso del CO₂ y el C₂H₄ se crean enlaces dobles, es decir, cuando dos átomos comparten dos pares de electrones. El enlace triple surge cuando dos átomos comparten tres pares de electrones, por ejemplo, en la molécula de dinitrógeno N₂. Lo importante de esto es que los enlaces múltiples son más cortos que los enlaces

covalentes sencillos, o sea, que su longitud de enlace es menor. Por ejemplo, para el NO_2 , la distancia entre el núcleo del átomo de nitrógeno y del átomo de oxígeno es de 1.2 \AA ,¹³ (coincidiendo con el cálculo numérico) teniendo un enlace doble y simple, respectivamente. Para la molécula de NO , el enlace es de 1.15 \AA siendo esta mucho más estable que el NO_2 . Entre más corto sea el enlace de la molécula, mayor estabilidad presenta la estructura.

Para que se formen los enlaces covalentes es necesario que los átomos tengan espín opuesto, cumpliendo el *principio de exclusión de Pauli*, que se detallará más adelante.

2.3 Ecuación de Schrödinger

La mecánica cuántica es la ley que rige los sistemas de baja dimensión, estos sistemas pueden ser desde unas cuantas moléculas o átomos, como un nanocrystal, película delgada o un átomo simple. En general, los sistemas con energías del orden menor que 1 eV hasta el orden de KeV .

Por ello, se debe tener una idea clara de sus alcances y de su metodología. Su aplicación es vital porque en la fisicoquímica nos ayuda a calcular propiedades termodinámicas de los gases, a interpretar espectros moleculares, determinar propiedades moleculares, entender fuerzas

intermoleculares y en cálculos numéricos nos ayuda a determinar las propiedades de los nanomateriales. Toda esta información está contenida en la función de onda $\Psi(x, t)$ que nos permite estudiar la dinámica del sistema, para ello es necesario resolver la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi \quad (2.4)$$

La ecuación anterior es la ecuación de onda dependiente del tiempo, donde \hbar es la constante de Planck reducida y es equivalente a $h/2\pi$.

Otra forma de ver la función de onda es con el Hamiltoniano, un operador que contiene los términos cuyo valor propio es la energía del sistema:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (2.5)$$

La ecuación (2.4) corresponde a una partícula de masa m moviéndose en todo el espacio, para tener el caso unidimensional, solo consideramos el desplazamiento en una dirección.

Cuando hablamos de moléculas, el sistema no es tan simple, pues consiste en la interacción de los núcleos y electrones que lo componen. Por lo tanto, el hamiltoniano del sistema dependerá de las coordenadas de los núcleos y los electrones: $\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i$. Para un sistema de n electrones y N núcleos con una carga Z_μ , la ecuación de onda a resolver queda de la siguiente forma:

$$(T_I + V_{II} + V_{eI} + T_e + V_{ee})\Psi(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i) \quad (2.6)$$

Donde:

$$\text{Energía cinética de cada núcleo: } T_I = - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\mu} \nabla_\mu^2 \quad (2.7)$$

$$\text{Repulsión Coulómbica entre núcleos:} \quad (2.8)$$

$$V_{II} = - \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|}$$

$$\text{Interacción Coulómbica entre núcleo y electrón:} \quad (2.9)$$

$$V_{eI} = -e^2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\mu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{r}_i|}$$

$$\text{Energía cinética de los electrones: } T_e = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (2.10)$$

$$\text{Repulsión Coulómbica entre electrones:}$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.11)$$

Los índices μ, ν corren sobre los N núcleos, mientras que i, j corren sobre los n electrones que componen el sistema. Los operadores laplacianos están

definidos como la suma de los operadores diferenciales cartesianos con respecto al i – *ésimo* electrón y el μ – *ésimo* núcleo:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.12)$$

$$\nabla_\mu^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_\mu^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\mu^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\mu^2} \quad (2.13)$$

Resolver estas ecuaciones requiere de un esfuerzo impresionante, por lo que más adelante se retomará el tema y se profundizará en cómo obtener la solución cuando tenemos un sistema de muchos átomos. Es importante mencionar que, para obtener la energía de un sistema químico, se emplea la versión independiente del tiempo de la ecuación (2.5) porque se tienen estados estacionarios (sin cambio en el tiempo).

2.3.1 Unidades atómicas

Las unidades atómicas (au) forman un sistema de unidades conveniente para la física atómica, electromagnetismo y electrodinámica cuántica.

El Hamiltoniano para el átomo de hidrógeno en el sistema internacional de unidades, asumiendo una masa nuclear infinita se escribe de la siguiente manera:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.14)$$

Las unidades de masa, carga y momento angular están definidas por la masa del electrón m_e , la carga del protón e y \hbar , respectivamente. La unidad de la permeabilidad es $4\pi\epsilon_0$. Cuando se utilizan las unidades atómicas: \hbar , e , m_e y $4\pi\epsilon_0$, cada una tiene un valor numérico de 1. Por lo tanto, la ecuación (2.14) se puede reescribir como:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \quad (2.15)$$

Donde r ahora está en unidades atómicas (**radio de Bohr**) en lugar de metros. Cuando la energía está en unidades atómicas las unidades son conocidas como Hartree:

$$\begin{aligned} 1 \text{ hartree} \equiv E_h &\equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 27.2114 \text{ eV} \\ &= 4.3597 \times 10^{-18} \text{ J} \end{aligned} \quad (2.16)$$

La unidad atómica de longitud es llamada Bohr:

$$1 \text{ bohr} \equiv a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.5292 \text{ \AA} \quad (2.17)$$

Muchos trabajos de química cuántica reportan sus resultados con estas unidades, debido a que se elimina el uso de exponentes grandes (10^{68} y 10^{-19} en la expresión anterior), y se evita errores numéricos.

2.3.2 Pozo de barreras finitas e infinitas

Uno de los primeros modelos derivados de la mecánica cuántica es el pozo de potencial infinito, el contraste de este modelo con el pozo de potencial finito es que, al tener al electrón confinado en una región, este no se enlaza, es decir que no está sometido a ninguna fuerza. Los niveles de energía para la partícula confinada en el pozo finito son similares a los de una banda de valencia, mientras que en el modelo del pozo de potencial infinito están cuantizados y representa los estados de enlace de los electrones al resolver la ecuación de onda y encontrar la energía. Si la $E < 0$, tendremos estados ligados, de lo contrario ($E > 0$) tendremos estados dispersos.

En el pozo de potencial infinito, la solución de onda representa el desplazamiento del electrón en la caja, mientras que la profundidad del pozo o valor de V_0 indica que tan amarrado está al núcleo dicho electrón. El modelo nos permite estudiar el comportamiento de un electrón atrapado en una caja de paredes infinitas y su solución nos proporciona tanto los niveles de energía correspondientes como las funciones de onda de sus estados posibles. Para resolver el problema, se requiere la ecuación de Schrödinger estacionaria (independiente del tiempo) unidimensional y conocer cómo se comporta el

potencial en los extremos de la caja. Para la resolución del problema mostrado a continuación, se debe tener en cuenta que no se usan unidades atómicas.

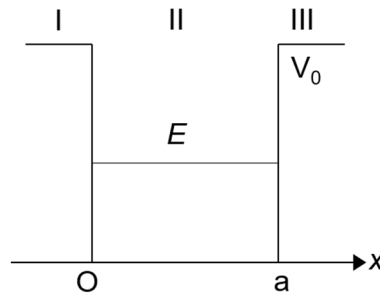


Figura 2.4. Pozo rectangular finito. E representa la energía del electrón atrapado, que es menor que la altura del pozo V_0 ; “ a ” es la anchura del pozo.

El pozo se divide en tres regiones, de ellas obtenemos el comportamiento del potencial:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \in (0, a) \\ V_0 & x \notin (0, a) \end{cases} \quad (2.18)$$

Usando separación de variables en (2.4) y usando las condiciones del potencial, obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (2.19)$$

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \psi = 0 \quad (2.20)$$

La ecuación (2.19) corresponde al electrón dentro de la caja de potencial, mientras que la ecuación (2.20) corresponde a cuando está fuera del pozo. A cada región le corresponde la siguiente solución:

$$\Psi_I = B e^{x \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}} \text{ cuando } x \leq 0 \quad (2.21)$$

$$\Psi_{II} = C \sin \left(x \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \right) + D \cos \left(x \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \right) \quad (2.22)$$

cuando $0 < x < a$

$$\Psi_{III} = F e^{-(x-a) \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}} \text{ cuando } x \geq a \quad (2.23)$$

Pero, cuando consideramos que el potencial $V_0 \rightarrow \infty$ la ecuación (2.21) y (2.22) son nulas y solo queda la información de lo que sucede dentro del pozo de potencial. Las condiciones que exigen la continuidad de la solución, así como su derivada, en los extremos del pozo reducen la solución a:

$$\Psi_{II} = C \sin \left(x \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \right) \quad (2.24)$$

Donde los valores propios de la energía están dados por:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.25)$$

Utilizando unidades atómicas, la energía quedaría:

$$E_n = \frac{\pi^2 n^2}{2a^2} = C \left(\frac{n}{a} \right)^2$$

Donde C representa el valor de una constante. La ecuación (2.25) representa los niveles de energía del electrón en el pozo de potencial y nos garantiza que el espectro de energía es discreto para los estados ligados al

pozo. Por lo tanto, las funciones propias correspondientes a la función de onda en el estado estacionario son:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad (2.26)$$

Con la ecuación (2.26) obtenemos información sobre los estados de energía y el de mayor interés es cuando $n = 1$, aquí obtenemos el estado base que corresponde al de menor energía del sistema. En la siguiente figura se representan algunos niveles de energía:

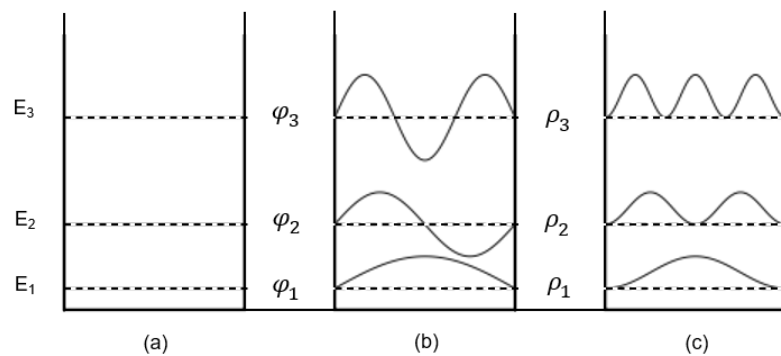


Figura 2.5. (a) Se ilustran los primeros niveles de energía; (b) corresponde a las amplitudes de las funciones propias; (c) representa la densidad electrónica de los estados dentro del pozo.

Discutiendo con más detalle la figura 2.5; los niveles de energía representan los valores propios del hamiltoniano, por lo que las funciones de onda son las funciones propias y muestran como al aumentar la energía aparecen nodos. Los nodos son puntos donde no es posible encontrar al electrón cuando está excitado, mientras que con la densidad (probabilidad de encontrar al electrón

en una región dada) podemos ver la cantidad de estados existentes en ese intervalo de energía. Los niveles energéticos también pueden verse como las capas que componen a un átomo, así al primer nivel le correspondería la configuración electrónica 1s, para el segundo nivel se tendría la configuración 2s, 2p, así hasta llegar a las capas que tiene el átomo en cuestión.

Ahora, ¿qué sucede cuando el potencial es finito dentro de la caja?, es decir, cuando $V(x) = -V_0$. En este caso obtenemos las mismas soluciones que para el potencial infinito (ecuaciones 2.21 a 2.23), la diferencia está en las condiciones de contorno que se impondrían sobre las soluciones con la finalidad de garantizar la continuidad de la función de onda. El sistema de ecuaciones que resulta se resuelve numéricamente, dada la ecuación trascendental que se obtiene al tratar de resolver el sistema de ecuaciones homogéneas que resulta de las condiciones de continuidad. Sin embargo, se obtiene lo ya mencionado en la figura 2.5 al resolver el sistema numéricamente.

En química, este modelo descrito es muy empleado y nos sirve para estudiar compuestos de carbono que contengan enlaces simples y dobles alternados. Donde es necesario tomar en cuenta solamente las interacciones entre átomos cercanos. Este método se conoce como **método de Huckel** y se explicará más adelante.

2.3.3 Antisimetría y principio de exclusión de Pauli

Según la mecánica clásica, las partículas son idénticas y distinguibles, mientras que en la mecánica cuántica las partículas son idénticas e indistinguibles. La posición de un electrón en un tiempo t , no es posible conocerla, incluso en un tiempo $t + \Delta t$ con delta infinitesimalmente pequeño podríamos obtener valores definidos de la posición del electrón. Si llegáramos a identificar al electrón en algún momento, no podremos identificarlo en un instante posterior, por lo tanto, si logramos localizar un electrón en la misma posición que identificamos al anterior no será posible saber si es otro electrón o el que se logró identificar. Así, la función de onda asociada a un sistema de partículas idénticas que no interactúan no distinguirá entre las partículas.

Supongamos que todas las partículas de un sistema son iguales, el hamiltoniano estaría dado de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V^{ext}(\mathbf{r}_i) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_i \hat{H}_i(\mathbf{r}_i) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\end{aligned}\tag{2.27}$$

Donde la expresión anterior depende de un potencial externo que actúa sobre los núcleos con los electrones y un potencial que actúa sobre los núcleos de los átomos. El término $\widehat{H}_i(\mathbf{r}_i)$ es el hamiltoniano de la i – *esima* partícula que se mueve en el potencial común V^{ext} . Introduciendo un operador de intercambio \widehat{P}_{ij} para reducir la notación de (2.27), obtenemos:

$$\widehat{P}_{ij}\widehat{H} = \widehat{H}\widehat{P}_{ij} \quad (2.28)$$

Donde la expresión anterior nos dice que el hamiltoniano sólo depende de las distancias entre las partículas que, al ser intercambiadas, las distancias no cambian y la expresión (2.27) no se modifica.

Si $\Psi = \Psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots)$ es una función propia de \widehat{P}_{ij} , los valores propios se obtienen partiendo de la ecuación de valores propios:

$$\widehat{P}_{ij}\Psi = \lambda_{ij}\Psi \quad (2.29)$$

$$\rightarrow \widehat{P}_{ij}^2\Psi = \lambda_{ij}P_{ij}\Psi = \lambda_{ij}^2\Psi = \Psi$$

Por lo tanto, los valores propios:

$$\lambda_{ij} = \pm 1 \quad (2.30)$$

Sustituyendo el valor positivo de (2.30) en (2.29):

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots) = \Psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1 \dots) \quad (2.31)$$

En este caso, la función de onda es simétrica. Sustituyendo el valor negativo de (2.30) en (2.29):

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots) = -\Psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1 \dots) \quad (2.32)$$

Mientras que en (2.32) la función de onda es antisimétrica. Es importante mencionar que la densidad de probabilidad no cambia para (2.31) y (2.32), esta cantidad sería la misma para ambos casos.

La importancia de la simetría o la antisimétrica de la función de onda, radica en la información que nos está brindado, por ejemplo, la ecuación (2.31) nos está hablando de bosones, partículas de espín entero que no cumplen el principio de exclusión de Pauli, siendo responsables del fenómeno llamado condensación de Bose-Einstein. Por otro lado, la ecuación (2.32) hace referencia a los fermiones, partículas de espín semi entero que se ven limitadas por dicho principio.

Explicado lo anterior, existen dos posibles casos para la función de onda de un sistema de partículas idénticas, sumado a esto, la evidencia experimental muestra que para los electrones (fermiones) solo ocurre el caso antisimétrico, en consecuencia, la función de onda de un sistema de electrones debe ser antisimétrico con respecto al intercambio de dos electrones. Es decir, que en el mismo sistema no puede haber dos fermiones en el mismo estado cuántico. A esto, se le conoce como *principio de exclusión de Pauli*.

2.3.4 Efectos cuánticos: Correlación e intercambio

Estudiar el tipo de interacciones entre los electrones que constituyen a los átomos, no es un problema fácil porque implica conocer el movimiento de un electrón debido a la presencia de los otros electrones.

En el tema anterior se habló de las funciones de onda simétricas y antisimétricas, en ellas se explicó que, al intercambiar partículas las funciones de onda permanecen sin alteraciones. Sin embargo, la invariancia del hamiltoniano ante estas permutaciones da pie a un nuevo tipo de degeneración, llamada *de intercambio*. Esta degeneración consiste en que todas las funciones propias de \hat{H} obtenidas por el intercambio de parejas de partículas iguales son degeneradas. Pues, se produce una *separación espacial* entre los electrones con espín igual y entonces se reduce la energía de repulsión coulombica del sistema (Efecto de intercambio) y se cumple con el **principio de exclusión de Pauli**.

El otro efecto se conoce como *correlación* donde la separación espacial entre los electrones se da por la repulsión electrostática mediante un aumento de su energía cinética. La interacción entre los electrones es instantánea, y clásicamente dicha interacción puede ser representada por fuerzas de

repulsión puramente electrostáticas. En un sistema cuántico, se presentan efectos de intercambio y efectos de correlación.

Por otra parte, para tener una mejor estimación de la energía de un sistema es necesario tener una función de onda lo más aproximada posible. En el caso de átomos multielectrónicos, la mejor aproximación a la función de onda la da el procedimiento o *método de Hartree-Fock*. Este método es la base para introducir el uso de orbitales moleculares y atómicos a un sistema de muchos electrones.

Las funciones de onda obtenidas por el método de Hartree-Fock SCF (método de campo auto consistente), tienen en cuenta las interacciones promedio de los electrones cuando deberían considerarse las interacciones instantáneas. Mientras que, una función de onda obtenida por el método de Hartree-Fock desaparece cuando dos electrones con el mismo espín tienen las mismas coordenadas espaciales, por lo que la función tendrá cierta correlación en los movimientos de los electrones, entonces habrá muy poca probabilidad de encontrar electrones con el mismo espín. La energía obtenida con este método va a ser menor que la energía de Hartree (2.16), pero con una cierta cantidad de correlación de electrones ya se considera dentro de la aproximación numérica, evitando que dos electrones de espín paralelo se encuentren en el mismo punto en el espacio (correlación de Fermi).

2.3.5 Energía de correlación

Las energías calculadas al usar el método de Hartree-Fock tienen un error del 0.5 % para átomos ligeros. Desde el punto de vista de la formación y ruptura de enlaces este error es significativo, por ejemplo, en el átomo de carbono esto representa un valor de 5 eV.¹⁴ El error es debido a que se debe considerar la correlación electrónica dentro de la función de onda de manera adecuada. De hecho, la función de onda obtenida usando H-F, solamente contiene un poco de correlación electrónica. Lo que si hace es cumplir la antisimetría y por lo tanto cumplir con el principio de exclusión de Pauli.

La energía de correlación (E_{corr}) es la diferencia entre la energía no relativista exacta (E_{norel}) y la energía de Hartree-Fock (E_{HF}).

$$E_{corr} = E_{norel} - E_{HF}$$

2.4 Principio variacional

En el tema 2.3 se habló de la ecuación de Schrödinger para un sistema de n partículas, éste, puede tratarse de átomos o moléculas. Para resolver la ecuación (2.6) se utilizan métodos numéricos para aproximar las interacciones entre las partículas, obteniendo la energía del estado base de un sistema.

Antes de comenzar a explicar el *principio variacional*, es importante hablar de la notación que se comenzará a emplear a partir de este punto. En mecánica cuántica un “bra-ket” es la notación que se utiliza para describir a los estados cuánticos y se indica mediante corchetes angulares “ \langle ” y “ \rangle ”, para indicar la integración sobre todas las variables de la función y una barra vertical “ $|$ ”, para separar la parte “bra” y “ket” de la expresión. Por lo tanto, el producto interno de dos funciones se describe como:

$$\begin{aligned} &\langle \Phi | \Psi \rangle \\ &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_n \end{aligned} \quad (2.33)$$

Siendo

$$d\vec{r}_n \equiv dx_n dy_n dz_n$$

La parte izquierda de (2.33) se conoce como “bra” $\langle \Phi |$ y la parte derecha como “ket” $|\Psi\rangle$. El asterisco en Φ indica el complejo conjugado de la función que aparece en el “bra”. De la ecuación (2.33) podemos ver que:

$$\langle \Phi | \Psi \rangle^* = \langle \Psi | \Phi \rangle \quad (2.34)$$

Note que Φ y Ψ son funciones de muchas variables. Originalmente esta notación fue introducida por Dirac en 1936. Desde entonces, se le ha utilizado en diversos trabajos y se le denomina *notación de Dirac*.

Sean \hat{H} el hamiltoniano del sistema y ψ_k sus funciones propias correspondientes al valor propio de la energía E_k , la ecuación de onda puede escribirse como:

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad (2.35)$$

Sea Φ una función arbitraria normalizada, el conjunto de funciones propias del hamiltoniano, en el estado estacionario de las funciones propias de ψ_k es

$$\phi = \sum_k a_k \psi_k \quad (2.36)$$

Donde, debido a la normalización de Φ , se cumple que

$$\sum_k |a_k|^2 = 1 \quad (2.37)$$

Calculando el valor esperado del hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_j a_j \psi_j d\tau \\
&= \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \hat{H} \psi_j d\tau
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Usando (2.35) en (2.38)

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \sum_k a_k^* a_j \int \psi_k^* \sum_j E_j \psi_j d\tau \\
&= \sum_k a_k^* \sum_j a_j E_j \int \psi_k^* \psi_j d\tau = \sum_{k,j} a_k^* a_j E_j \delta_{kj}
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Usando (2.37) podemos deducir lo siguiente:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_k |a_k|^2 E_k \tag{2.40}$$

Como E_0 corresponde a la energía del estado base, la ecuación (2.40) nos dice que los valores de $k \geq 0$ cumplen con:

$$E_k \geq E_0$$

Es decir, el valor esperado de un hamiltoniano calculado con una función arbitraria normalizada es mayor o igual que la energía del estado base del propio hamiltoniano. Enunciando lo que se conoce como *el principio variacional*: Dado un sistema cuyo hamiltoniano es \hat{H} , si ϕ es cualquier función normalizada y satisface las condiciones límite del problema, entonces se cumple:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0 \tag{2.41}$$

El principio variacional indica que la función propia correspondientes al estado base es la función normalizada que minimiza el valor esperado del hamiltoniano. No hay que perder de vista que se habla de cálculos numéricos, por lo que la calidad de los resultados depende de la *función de prueba* Φ , pues esta se hace depender de uno o varios parámetros para minimizar el valor esperado de \hat{H} respecto de cada uno de ellos.

Ahora, supongamos que la función ϕ no esta normalizada, para aplicar el principio variacional tenemos que multiplicar ϕ por una constante de normalización N tal que $N\phi$ esta normalizada. Por lo tanto, la ecuación (2.41) se transforma en

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (2.42)$$

Donde ϕ es cualquier función que satisface las condiciones iniciales del problema.

2.5 Aproximación Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock es una forma de aproximar la ecuación de Schrödinger para sistemas de más de un electrón y como se mencionó en las

secciones anteriores, los problemas atómicos o moleculares se resuelven de forma numérica. El proceso es iterativo y calcula la solución más óptima del *determinante de Slater*, para moléculas aisladas, tanto en su estado fundamental como en estados excitados.

La aproximación de Hartree-Fock nos dice que cada electrón se mueve debido a la acción de un campo electrostático creado por la presencia de otros electrones, volviéndose un problema de muchos cuerpos y obteniendo una aproximación a la energía total de la molécula.

2.5.1 Ecuaciones de Hartree Fock

Consideremos un átomo que contiene N electrones, despreciando la interacción del momento magnético asociado al espín y su movimiento orbital alrededor del núcleo. El hamiltoniano para el átomo es:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\ &= \sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\end{aligned}\tag{2.43}$$

Donde $\widehat{H}_0(\mathbf{r}_i)$ corresponde al hamiltoniano del i –ésimo electrón independiente. La función de prueba es un producto de las funciones de onda de las partículas independientes

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.44)$$

Calculando el valor esperado del hamiltoniano con la función (2.44), y considerando que todas las sumatorias van hasta N .

$$\begin{aligned} \psi\langle\widehat{H}\rangle &= \sum_i \int \varphi_i^* \widehat{H}_0 \varphi_i d^3 r_i \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int \varphi_i^* \varphi_j^* V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \varphi_i \varphi_j d^3 r_i d^3 r_j \end{aligned} \quad (2.45)$$

Variando las φ_i^* dejando las φ_i fijas

$$\delta\langle\widehat{H}\rangle = \sum_i \int \delta\varphi_i^* \left[\widehat{H}_0 + \sum_{j \neq i} \langle j|V(i,j)|j\rangle \right] \varphi_i d^3 r_i \quad (2.46)$$

Lo ideal sería que (2.46) fuera nula, así el valor del hamiltoniano sería estacionario. Sin embargo, las $\delta\varphi_i^*$ no son independientes, entonces

$$\int \delta\varphi_i^* \varphi_i d^3 r_i = 0 \quad (2.47)$$

Para tomar en cuenta estas restricciones, se emplea el método de los *multiplicadores indeterminados de Lagrange*. Multiplicando (2.47) por la constante E_i y restamos la suma de todas las expresiones de (2.46), obtenemos

$$\sum_i \int \delta\varphi_i^* [\widehat{H}_0 + V_i - E_i] \varphi_i d^3 r_i = 0 \quad (2.48)$$

Donde

$$V_i = \sum_{j \neq i} \langle j | V(i, j) | j \rangle = \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^* V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \varphi_j d^3 r_j \quad (2.49)$$

La ecuación anterior representa el potencial promedio en el punto \mathbf{r}_i ocupado por el electrón i , producido por el resto de los electrones. Las variaciones arbitrarias de $\delta\varphi_i^*$ en la expresión (2.48) se pueden considerar independientes y se cumplirá solo si satisface el siguiente sistema de ecuaciones de Hartree

$$(\widehat{H}_0 + V_i)\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (2.50)$$

Cada ecuación de Hartree es la ecuación de Schrödinger para un electrón que se mueve en el campo producido por el núcleo y el potencial promedio V_i producido por el resto de los electrones. El problema de N partículas se ha convertido en N problemas de una partícula.

El método tiene una falla y es que no se ha tomado en cuenta el *principio de exclusión de Pauli* en la solución del problema. Esto se corrige al sustituir la ecuación de prueba (2.44) por la función antisimetrizada, incluyendo la dependencia espinorial, quedaría

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{P_i} \widehat{P}_i a_{P_i} \varphi_1(\xi_1) \varphi_2(\xi_2) \dots \varphi_N(\xi_N) \quad (2.51)$$

Tomando en consideración estas modificaciones, las ecuaciones de Hartree-Fock estarían dadas

$$(\widehat{H}_0 + V_i)\varphi_i - \sum_{j \neq i} V_{ij}\varphi_j = E_i\varphi_i \quad (2.52)$$

Donde

$$V_{ij} = \int \varphi_i^* V(i,j) \varphi_j d^3 r_j = \langle j | V(i,j) | j \rangle \quad (2.53)$$

Este término corresponde a un potencial de intercambio. El procedimiento numérico propuesto por Hartree consiste en encontrar una solución autoconsistente, seleccionando inicialmente la función $\varphi_i^{(0)}$ calculando la primera aproximación a los potenciales V_i y V_{ij} , los cuales se utilizan para resolver el sistema de ecuaciones necesario para obtener la nueva aproximación: $\varphi_i^{(1)}$ de las funciones de onda. El proceso iterativo se repite hasta que las nuevas funciones de onda coinciden con las anteriores, dentro de un error numérico permisible. La energía del sistema se calcula mediante

$$E = \sum_i E_i - \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} [\langle ii | \hat{V}(i,j) | jj \rangle - \langle ij | \hat{V}(i,j) | ij \rangle] \quad (2.54)$$

Las E_i representan una aproximación a la energía de ionización asociada a cada electrón. Otra forma de escribir la ecuación (2.52) es utilizando los operadores de Coulomb (2.55) y de intercambio (2.56), que están dado por:

$$\hat{J}_{ij} = \left\langle ii \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| jj \right\rangle \quad (2.55)$$

$$\hat{K}_{ij} = \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| ij \right\rangle \quad (2.56)$$

La ecuación (2.55) nos indica que el orbital i esta operando a la j – ésima función de onda para el i – ésimo electrón. Mientras que la ecuación (2.56)

actúan en el j – *ésimo* orbital operando la i – *ésima* función de onda con el principio de *exclusión de Pauli*. Por esto se conoce a los operadores J y K como de dos centros. Para obtener la energía del sistema, necesitamos definir el operador de Fock:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] \quad (2.57)$$

Donde

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r_{iN}} \quad (2.58)$$

Corresponde al hamiltoniano del i – *ésimo* electrón. La energía se obtiene con la siguiente relación:

$$\hat{F}_i \phi_i = E_i \phi_i \quad (2.59)$$

El método ha sido aplicado exitosamente en la solución de numerosos problemas, por ejemplo, Fock resolvió el átomo de Li y el de Na.

2.5.2 Determinante de Slater

La ecuación (2.32) describe la función de onda antisimétrica, otra forma de escribir esta ecuación es como una combinación lineal donde la suma corre

sobre todas las posibles permutaciones P_k de las parejas de partículas iguales, multiplicada por la constante de normalización de la función de onda C .

$$\Psi^A = C \sum_{P_k} (-1)^{r_{P_k}} \widehat{P}_k \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (2.60)$$

El coeficiente $(-1)^{r_{P_k}}$ depende de la paridad de \widehat{P}_k , las permutaciones entre las partículas afectaran el signo de la función, lo equivalente a intercambiar columnas en un determinante. Por lo tanto, la expresión anterior también puede escribirse como

$$\Psi^A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\xi_1) & \cdots & \psi_{n_1}(\xi_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_N}(\xi_1) & \cdots & \psi_{n_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (2.61)$$

La expresión anterior corresponde al llamado *determinante de Slater* que es una técnica utilizada en la mecánica cuántica para generar funciones de onda antisimétricas describiendo los estados de varios fermiones y obedeciendo el principio de *exclusión de Pauli*, pues si dos electrones estuvieran en el mismo estado, habría dos filas iguales y por propiedad de los determinantes, este se anularía. Los elementos pertenecientes a una columna en la expresión (2.61) están asociados a la misma órbita del espín, mientras que los elementos asociados a la misma fila involucran al mismo electrón.

El determinante de Slater se utiliza en el método de Hartee-Fock, pues se usa como aproximación a la función de onda. También, se utiliza en otros métodos numéricos, que requieren varios determinantes de Slater.

2.6 Teoría de Thomas-Fermi

Antes de abordar la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), es conveniente explicar el método de Thomas-Fermi, pues este método, es la base de dicha teoría.

En general en este método se extrae la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ desde el potencial $V(\mathbf{r})$ sin utilizar la función de onda. Es importante saber que el modelo de Thomas-Fermi está propuesto para un gas homogéneo de electrones, y como sabemos que para las moléculas y sólidos esto no es así, no obstante, tenemos un primer modelo que nos acerca al tratamiento de un gas inhomogeneo electrónico.

Consideremos un gas de electrones uniforme (homogéneo) que tiene N electrones en un volumen V , cuya densidad media sería $n = N/V$. En el estado base todos los electrones ocuparían estados por debajo de un momento P_{fermi} y todos los estados por arriba de ese valor estarían desocupados. Cada celda de volumen h^3 (he de recordar que $h = 2\pi$) en el espacio fase, por el principio de incertidumbre estaría ocupado por dos electrones de espín opuesto. Así el

espacio de *momentum* ocupado sería $\frac{4\pi p^3}{3}$ y el volumen del espacio de fase ocupado $\frac{4\pi p^3}{3} V$. Por lo tanto, el número de electrones N está dado como:

$$N = 2 \frac{4\pi p^3}{3} \frac{V}{h^3} = \frac{p^3}{3\pi^2} V \quad (2.62)$$

Sea p_0 el momento máximo que puede corresponder a los electrones en la celda y considerando que $n = N/V$, donde n es el numero de la densidad de electrones, podemos decir que el valor máximo p_0 del momento de los electrones en cada punto está relacionado como:

$$n = \frac{p_0^3}{3\pi^2} \quad (2.63)$$

La expresión nos da la relación entre la densidad y el *momentum* de Fermi de un gas de electrones uniforme. El siguiente paso es escribir la energía cinética usando el *momentum* de Fermi $p_0^2/2m$. Despejando de la ecuación (2.63) el *momentum* y sustituyéndola en la expresión de la energía cinética se tiene

$$\frac{1}{2} p_0^2 = \frac{1}{2} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (2.64)$$

La energía total de cada electrón se compone de la energía cinética y la energía potencial, esta última esta denotada por $\phi(\mathbf{r})$. La energía de cada electrón es negativa, por lo que la energía máxima para cada electrón puede estar denotada por $-\phi_0$ donde, ϕ_0 es una constante positiva. Sin embargo, si esta cantidad no fuera constante, los electrones podrían moverse desde

puntos con ϕ_0 pequeños hacia puntos con valores más grandes. Por lo tanto, se puede hacer la siguiente relación

$$\frac{1}{2}p_0^2 = \phi - \phi_0 \quad (2.65)$$

Tomando la ecuación (2.64) y (2.65) obtenemos un valor para n

$$n = \frac{[2(\phi - \phi_0)]^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2} \quad (2.66)$$

Esta expresión debe satisfacer la ecuación de Poisson que relaciona una distribución de carga con el potencial eléctrico:

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi e \cdot n(\mathbf{r}) \quad (2.67)$$

Sustituyendo (2.66) en (2.67)

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = \frac{4e2^{\frac{3}{2}}}{3\pi} (\phi - \phi_0)^{3/2} = \mu(\phi - \phi_0)^{3/2} \quad (2.68)$$

Siendo μ el potencial químico.

La expresión anterior nos dice como se relaciona la densidad de estados en cada punto en el átomo. Aunque la aproximación no es suficientemente precisa para los cálculos de estructura electrónica actuales, el enfoque ilustra la forma en que funciona la teoría del funcional de la densidad.

Para determinar la *densidad de la energía cinética de un gas inhomogeneo* en la teoría de Thomas-Fermi, se debe determinar la probabilidad de que un electrón en un punto de la distribución de carga tenga un momentum entre p y $p + dp$, usando la siguiente ecuación:

$$I(p)dp = \frac{4\pi p^2 dp}{\frac{4\pi p_f^3(r)}{3}}, p < p_f \quad (2.69)$$

Y debido a que hay $n(\mathbf{r})$ electrones por unidad de volumen en \mathbf{r} , se puede escribir la energía cinética por unidad de volumen:

$$t = \int_0^{p_f(r)} n(r) \frac{p^2}{2m} \frac{3p^2 dp}{p_f^3(r)} \quad (2.70)$$

Sustituyendo la ecuación (2.63) en la expresión anterior:

$$t = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} (n(r))^{\frac{5}{3}} \quad (2.71)$$

$$t = c_k (n(r))^{\frac{5}{3}} \quad (2.72)$$

$$c_k = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (2.73)$$

Si se integra sobre toda la nube de carga, se tendrá la energía cinética total del *gas de electrones no homogéneo*:

$$T = \int c_k (n(r))^{\frac{5}{3}} dr \quad (2.74)$$

La ecuación anterior demuestra que en esta teoría la energía es determinada mediante la densidad electrónica. La energía potencial se puede escribir primeramente como la interacción de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ con la energía potencial en el marco de referencia nuclear, que denotamos por $V_N(\mathbf{r})$, dando un potencial electrón-nuclear U_{en} como

$$U_{en} = \int n(\mathbf{r})V_N(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.75)$$

El segundo término que compone la energía potencial total es debido a las interacciones electrón-electrón.

$$U = U_{en} + U_{ee} \quad (2.76)$$

Donde

$$U_{ee} = \frac{1}{2}e^2 \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.77)$$

Combinando las expresiones (2.74) y (2.76) obtenemos la energía electrónica total del sistema:

$$\begin{aligned} E_{el} = c_k \int [n(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ + \frac{1}{2}e^2 \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.78)$$

Esta expresión de la energía depende únicamente de la densidad electrónica y de la energía potencial nuclear V_N . Esta expresión debe minimizarse con respecto a la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, sujeta únicamente a la condición de normalización:

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.79)$$

Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi no es adecuada para sistemas de muchos cuerpos, porque no contempla los efectos de correlación e intercambio que surgen en los electrones. Sin embargo, dio pie a lo que hoy en día es la teoría del funcional de la densidad.

2.7 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una teoría que resuelve el sistema de muchos cuerpos, encontrando la correlación entre ellos en un sistema. La función de onda electrónica para n – *electrones* en una molécula, depende de sus $3n$ coordenadas espaciales y de las n coordenadas del espín. La función de onda de una molécula va a contener muchos electrones y su solución nos brindará información más allá de la necesaria, haciendo que carezca de sentido físico directo. Por ello, Hohenberg y Kohn trabajaron en hacer las ecuaciones de una forma más simple, demostrando que la densidad de partículas en el estado base de un sistema cuántico de muchos cuerpos puede ser considerado como una variable básica, y que todas las propiedades del sistema puedan considerarse como funciones únicas de la densidad del estado fundamental. Esto quiere decir que se puede conocer la energía del sistema si se conoce la densidad, sin necesidad de conocer la función de onda.

La teoría del funcional de la densidad dice que cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas interactuantes sujetas a un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ (energía nuclear de atracción debida a los núcleos), es un funcional

solamente de la densidad electrónica del estado base $n(\mathbf{r})$. Esta teoría se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn, enunciados en 1964.

Teorema 1: *Para cada sistema de partículas que interactúen con un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial será determinado únicamente, exceptuando las constantes, por la densidad $n_0(\mathbf{r})$ de las partículas en el estado base. Entonces, todas las propiedades del sistema serán determinadas por dicha densidad.*

El teorema nos indica que las funciones de onda para todos los estados ya sean estados base o excitados, quedan determinadas. De esta forma, todas las propiedades de un sistema están completamente determinadas conociendo sólo la densidad de carga del estado base. Para demostrar el teorema se requiere usar el método de reducción al absurdo, entonces, hagamos la consideración de que existen dos potenciales externos $V_{ext}(\mathbf{r})$, $V'_{ext}(\mathbf{r})$ que difieren por más que una constante aditiva y que dan lugar a la misma densidad electrónica $n_0(\mathbf{r})$. Esto implica tener dos hamiltonianos distintos \hat{H} , \hat{H}' con sus respectivas funciones de onda del estado fundamental Ψ, Ψ' , entonces:

$$\hat{H} = H_0 + V_{ext} \quad \hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.80)$$

$$\widehat{H}' = H_0 + V'_{ext} \quad \widehat{H}'\Psi' = E'\Psi' \quad (2.81)$$

Podemos sustituir H_0 de (2.81) en (2.80)

$$\widehat{H} = \widehat{H}' + V_{ext} - V'_{ext} \quad (2.82)$$

Como E es la energía del estado fundamental de \widehat{H} , se debe cumplir el principio variacional:

$$\begin{aligned} E &< \langle \Psi' | \widehat{H} | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \widehat{H}' | \Psi' \rangle + \int [V_{ext} - V'_{ext}] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= E' + \int [V_{ext} - V'_{ext}] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.83)$$

Como E' es la energía del estado fundamental de \widehat{H}' , se debe cumplir que

$$\begin{aligned} E' &< \langle \Psi | \widehat{H}' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle + \int [V'_{ext} - V_{ext}] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= E - \int [V_{ext} - V'_{ext}] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.84)$$

Que, al sumar (2.83) y (2.84) llegamos a la siguiente relación contradictoria:

$$E + E' < E' + E \quad (2.85)$$

Demostrando que dos potenciales externos que difieren por una constante no pueden dar lugar a la misma densidad para el estado base.

Hasta aquí podemos resumir: La densidad es una función de las posiciones atómicas; los orbitales atómicos están localizados sobre los átomos (representados con gaussianas por lo general). Si se integra la densidad, se

puede obtener el número de electrones (N); el máximo de la densidad nos dice dónde está localizado el núcleo y su mínimo donde está la carga nuclear

$$\int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N \quad (2.86)$$

No puede haber dos $V(\mathbf{r})$ distintos que den el mismo número de electrones y la misma $\rho(\mathbf{r})$, es decir que para una $\rho(\mathbf{r})$ solo puede haber un $V(\mathbf{r})$. La densidad determina el número total de electrones N y el potencial $V(\mathbf{r})$, por lo tanto, determina el hamiltoniano y de esta forma se encuentra la energía E del sistema.

Por otro lado, el segundo teorema nos dice:

Teorema 2: *Un funcional universal dado por $E[n]$ en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$ puede ser definido, y es válido para cualquier potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para cada $V_{ext}(\mathbf{r})$ particular, la energía exacta del estado base en el sistema, es un mínimo global de este funcional, y la densidad $n(\mathbf{r})$ que lo minimiza es el valor exacto de la densidad en el estado base $n_0(\mathbf{r})$.*

El segundo teorema utiliza el principio variacional para generar la densidad del estado base. Siendo el análogo del principio variacional para las funciones de onda.

Para demostrar el segundo teorema, partimos de que todas las propiedades del sistema están determinadas de manera única por la densidad electrónica

$n(\mathbf{r})$, entonces cada una de estas propiedades puede verse como un funcional de $n(\mathbf{r})$, incluyendo el funcional de la energía total:

$$E_{HK}[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \widehat{V}_{int} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \widehat{V}_{ext} | \Psi \rangle + E_{II} \quad (2.87)$$

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{II} \quad (2.88)$$

Donde el funcional de Hohenberg y Kohn, $F_{HK}[n]$, es universal para cualquier sistema de muchos electrones.

Si consideramos un sistema con la densidad del estado fundamental $n^{(1)}(\mathbf{r})$ correspondiente a un potencial externo $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$. El valor esperado del Hamiltoniano se escribe como:

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.89)$$

Ahora, si consideramos una densidad diferente $n^{(2)}(\mathbf{r})$, correspondiente a otra función de onda $\Psi^{(2)}$, la energía $E^{(2)}$ de este estado es mayor que $E^{(1)}$:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (2.90)$$

Esto muestra que la energía (2.88) dada en términos del funcional de Hohenber-Kohn, evaluada para la densidad correcta del estado base $n_0(\mathbf{r})$, es más baja que para cualquier otra densidad $n(\mathbf{r})$. Por lo tanto, la densidad del estado base es la que minimiza la energía del estado base:

$$\left[\frac{\delta E[n]}{\delta n} \right] = 0 \quad (2.91)$$

Entonces, una vez especificado el potencial externo, debido a los núcleos y el número de electrones, las funciones de onda electrónica y las energías permitidas de la molécula se determinan como las soluciones de la ecuación electrónica de Schrödinger. De esta forma podemos obtener una comprensión teórica sobre el comportamiento de los distintos materiales, como los metales o las aleaciones metálicas. Este método es una consecuencia natural del método de Thomas-Fermi.

2.7.1 Ecuaciones de Kohn-Sham

Los dos teoremas de Hohenberg y Kohn nos dan como variable a la densidad. La pregunta es: ¿cómo se genera esa densidad inicial?

Hohenberg y Kohn llegaron a ecuaciones donde interactuaban muchos cuerpos, este sistema es complejo por lo que Kohn y Sham en 1965 usaron un sistema auxiliar que obedeciera al hamiltoniano para N cuerpos de una forma más simple. Ellos asumieron que la densidad en el estado base de las interacciones del sistema original es igual al de algunos sistemas no interactivos que se elijan. Las ecuaciones que se van a formar en estos sistemas elegidos, será de partículas independientes, y tendrá solución para el

problema de N cuerpos que presente, en una correlación de intercambio de densidad.

Del segundo teorema de Hohenberg-Kohn, sabemos que la energía $E[n]$ puede ser construida y puede ser mínima cuando se emplea una densidad $n(\mathbf{r})$ correcta. Para llegar a las ecuaciones de Kohn-Sham, primero veamos que sucede cuando tenemos dos potenciales diferentes $V(\mathbf{r})$ y $V'(\mathbf{r})$ con la misma densidad de estados $n(\mathbf{r})$. La ecuación de Schrödinger puede ser resuelta para cada potencial y en retrospectiva las funciones de onda para el estado base estarían determinadas por ψ y ψ' . Por el principio de mínima acción, las energías en el estado base obedecen la siguiente desigualdad

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \psi | (T + V) | \psi \rangle < \langle \psi' | (T + V) | \psi' \rangle \\
 &= \langle \psi' | (T + V) | \psi' \rangle + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle \\
 &= E' + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle \\
 &= E' + \int n(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{2.92}$$

Repitiendo los pasos e intercambiando las posiciones llegaríamos a la misma expresión de (2.92) con las variables primadas y no primadas intercambiadas. De esta forma llegamos a la siguiente contradicción

$$E + E' < E' + E$$

Lo que nos indica que ningún potencial minimiza la energía.

La energía del sistema puede ser descrita de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
E[n] = \int n(\mathbf{r}) \left[\frac{3}{5} E_F(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{ii} \\
+ \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n]
\end{aligned} \tag{2.93}$$

Esta expresión representa el funcional que se estaría utilizando para llegar al mínimo de energía, además

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \tag{2.94}$$

$$k_F = [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3} \tag{2.95}$$

Representan la energía de Fermi (2.94) y el vector de onda de Fermi (2.95), y $V(\mathbf{r})$ es el potencial debido a los iones en (2.93). Los primeros cuatro términos corresponden a: La energía cinética, la energía de interacción de los electrones con los iones, la interacción ion-ion y la energía de repulsión Coulómbica entre los electrones. El término E_{xc} es la energía que surge de los efectos de correlación intercambio, que se explicaron anteriormente. Con esto, Kohn-Sham dieron paso a sus ecuaciones diferenciales, siendo de la forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - E_j \right] \psi_j(\mathbf{r}) = 0 \tag{2.96}$$

Donde

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \tag{2.97}$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.98)$$

También se puede obtener la densidad electrónica de estados, construida por la función de onda de Kohn-Sham

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.99)$$

La ecuación (2.96) reescribe el problema de N partículas interactuando entre ellas confinadas a un potencial externo $V(\mathbf{r})$, a uno en términos de un sistema artificial en el que las partículas no interactúan, pero se mueven bajo la interacción de un potencial efectivo distinto $v_{eff}(\mathbf{r})$.

Las ecuaciones de Kohn-Sham forman un grupo de ecuaciones no lineales acopladas que pueden ser resueltas a través de un procedimiento de autoconsistencia. El algoritmo para encontrar la solución se puede resumir de la siguiente manera:

- Se propone una densidad inicial n_0 ; en principio, cualquier función positiva normalizada al número total de electrones del sistema se puede usar; sin embargo, el uso de una densidad inicial conveniente puede agilizar la convergencia.
- A partir de esta densidad inicial se construye el hamiltoniano H_{KS} .
- Se resuelve el problema de valores propios obteniendo un conjunto de orbitales de KS Ψ_j .
- Usando los Ψ_j se genera una nueva densidad electrónica n_1 .

- Se repite el proceso de manera iterativa hasta lograr la convergencia, o sea, hasta que la diferencia de la densidad electrónica de dos pasos consecutivos se encuentre dentro de un intervalo de tolerancia.

2.8 Orbitales moleculares

En la sección 2.1 se habló de los átomos y se mencionó a los orbitales moleculares, estas regiones en el espacio contienen densidad electrónica definida por una función de onda compuesta por las ecuaciones (2.1) y (2.2). Esta densidad describe la probabilidad de encontrar al electrón en dicha región, además, las ecuaciones nos ayudan a calcular propiedades físicas y químicas de los átomos.

Los orbitales se utilizaban para aproximar las funciones de onda de muchos electrones en un átomo, escribiendo la función de onda como un determinante de Slater para un electrón. La mejor aproximación posible de los orbitales era con el método de Hartree-Fock, sin embargo, con el método de Thomas-Fermi se puede obtener la densidad de electrones en base a un *potencial efectivo*, lo cual hace más eficiente obtener la densidad electrónica en el estado base en un átomo.

En base a lo anterior, se profundizará en qué describen las funciones de los orbitales atómicos, pues la multiplicación de ellas corresponde a la solución de la ecuación de Schrödinger para un electrón en un sistema y se representa de la siguiente manera:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.100)$$

Donde r, θ, φ son coordenadas esféricas en el centro del átomo y como se definió en la sección 2.1, la función de onda se compone de la parte radial $R(r)$ y de la parte angular $Y(\theta, \varphi)$, esta última está definida por los armónicos esféricos, que, a su vez, tienen a los polinomios asociados de Legendre. La parte angular depende de los números cuánticos l y m , el primer número cuántico corresponde a la parte azimutal que toma valores enteros y que describe el momento angular del electrón alrededor del núcleo, mientras que el segundo número cuántico describe la parte polar de la componente del momento angular y toma valores de $l, l - 1, \dots, -(l - 1), -l$, a m se le conoce como el número cuántico magnético y especifica la orientación del vector de momento angular orbital. Los valores del momento angular l definen el “nivel” que tendrá el orbital atómico, los más usados son: s, p, d, f que corresponden a $l = 0, 1, 2, 3$, respectivamente.

En la sección 2.3.2, cuando se habló del problema del pozo de potencial infinito se mostró cómo cambia la densidad de estados dependiendo del nivel energético en el que se encuentre, por ejemplo, cuando la energía está en $n =$

1, la función de onda no muestra nodos y esta distribución representa a los orbitales s . Esto es notorio al tomar los valores de (r, θ, φ) correspondientes a un orbital s y pasarlos a valores cartesianos, ahí podemos notar que su distribución cartesiana no presenta nodos. Para los orbitales p , quienes corresponden al nivel de energía $n = 2$, las funciones tienen una dependencia angular con las coordenadas (x, y, z) por lo que suele referirse a los orbitales de este tipo como p_x, p_y, p_z . En la siguiente imagen se pueden apreciar los niveles energéticos y el tipo de orbital al que pertenecen

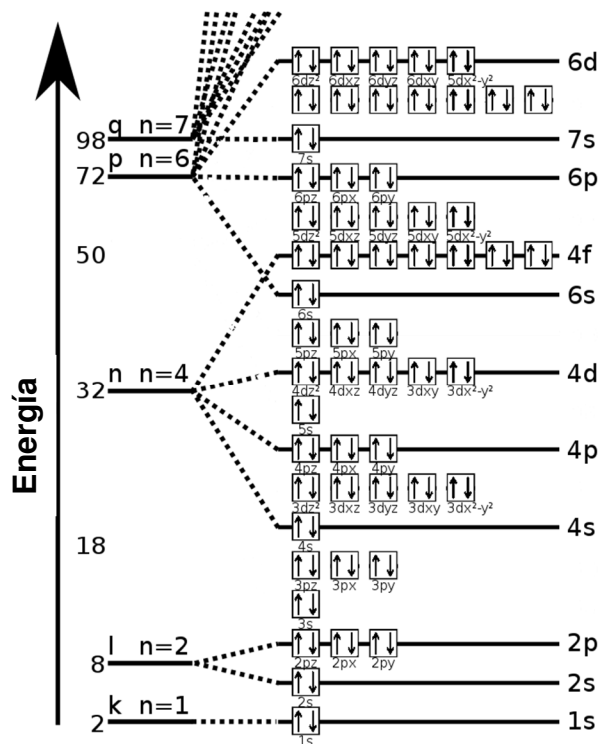


Figura 2.6. Representación de los niveles de energía con la configuración electrónica de los átomos. ¹⁵

Regresando a los orbitales s , sus funciones son independientes del ángulo por lo que solo tendrán *nodos radiales* en una superficie esférica donde las

funciones de onda desaparecen para un valor particular de r . La representación ilustrativa de como luce este orbital se muestra en la figura 2.7.

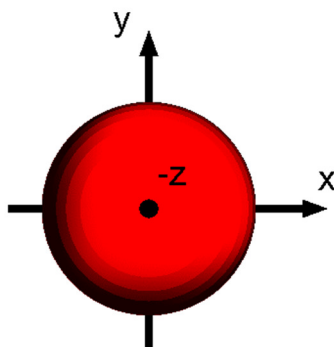


Figura 2.7. Representación esquemática de un orbital atómico s . La figura se obtuvo mediante la programación de la función con el lenguaje POV-Ray.

Las tres funciones p tienen nodos en los planos $x = 0, y = 0, z = 0$ respectivamente, cada uno tendrá signos opuestos, por lo que están en lados opuestos del plano. Su representación gráfica se muestra en la figura 2.8.

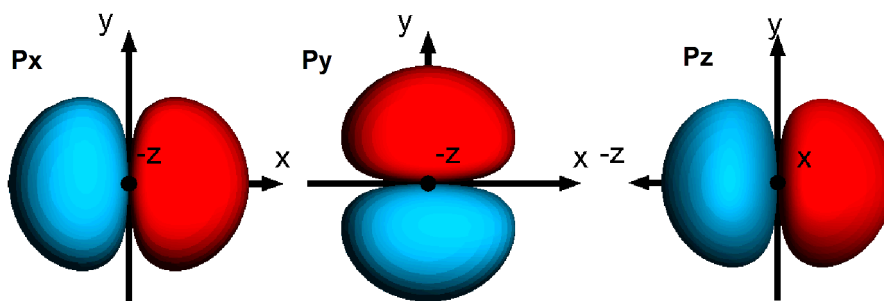


Figura 2.8. Representación esquemática de los orbitales p . Se muestran los lóbulos positivos (en rojo) y negativos (en azul) correspondientes a cada orbital. Los orbitales se obtuvieron mediante la programación de las funciones con POV-Ray.

Las funciones d suelen ser las más complejas de representar, cada una de ellas tiene dos *planos nodales* y pueden ser representados por cuatro lóbulos. La representación gráfica se muestra en la figura 2.9.

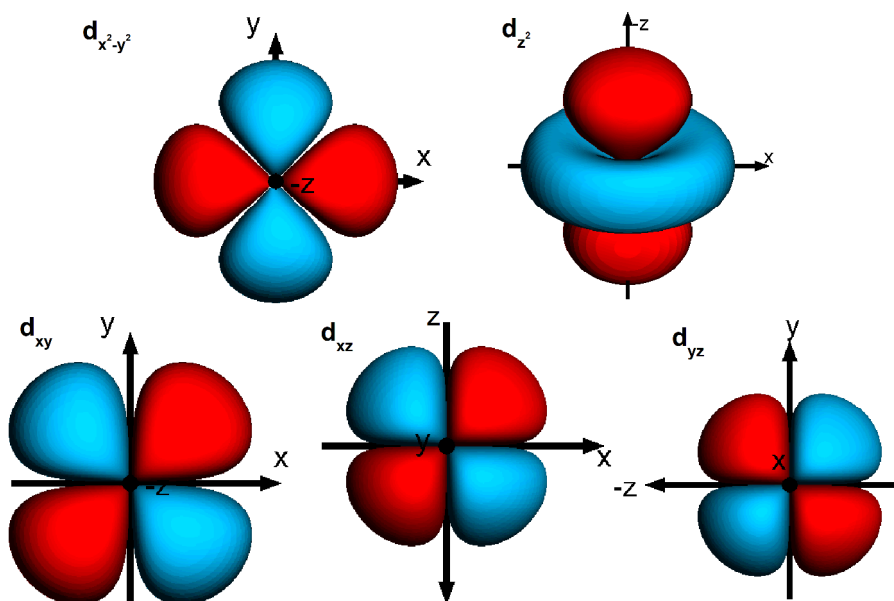


Figura 2.9. Representación esquemática de los orbitales d . Se muestran los lóbulos positivos (en rojo) y negativos (en azul) correspondientes a cada orbital. Los orbitales se obtuvieron mediante la programación de las funciones con POV-Ray.

Los signos son significativos en la superposición de funciones atómicas de las moléculas, es decir, cuando las funciones de onda se construyen a través de una combinación lineal de orbitales atómicos, pues van a determinar si la interacción es constructiva o destructiva.

2.8.1 Geometría molecular

Como se mencionó, los orbitales atómicos son una combinación lineal de los orbitales atómicos de los átomos que constituyen la molécula. Por ejemplo, el hidrógeno ionizado H_2^+ que está compuesto por dos átomos de hidrógeno, tiene una función de onda molecular que puede ser representada como una combinación lineal de los estados que componen a la molécula. Usando *notación de Dirac*, la función de onda molecular quedaría:

$$|\Psi\rangle = C_1|1\rangle + C_2|2\rangle \quad (2.101)$$

Donde $|1\rangle$ y $|2\rangle$ representan la función de onda de cada átomo que constituye al átomo de helio. De la ecuación secular:

$$\sum_k^n [H_{ik} - ES_{ik}]C_k = 0 \quad (2.102)$$

Nos permite encontrar los valores propios de la función de onda, renombrando a los Hamiltonianos como

$$H_{ik} \equiv \alpha \text{ cuando } i = k$$

$$H_{ik} \equiv \beta \text{ cuando } i \neq k$$

Lo importante es conocer el valor de las constantes, por lo que se debe resolver un determinante de 2×2 .

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.103)$$

Encontraremos que hay dos tipos de valores propios a los cuales se les asocia un nombre en específico

$$E_{antienlace} = \alpha - \beta \quad (2.104)$$

$$E_{enlace} = \alpha + \beta \quad (2.105)$$

Recordando los niveles de energía, sabemos que entre más nodos haya, la función de onda correspondería con estados de mayor energía es, por lo que la ecuación (2.104) tendría más frecuencia de oscilación, haciendo que sea más energética que (2.105). Reemplazando estos valores en (2.103) obtendremos el valor de las constantes que deben estar normalizadas, así como las funciones propias correspondientes a cada energía.

$$|\Psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle \quad (2.106)$$

$$|\Psi_e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle \quad (2.107)$$

Los coeficientes son las proyecciones de la función de onda molecular sobre los orbitales atómicos. Si normalizamos (2.107), obtendríamos que la condición de normalización es la suma de los cuadrados de los coeficientes. Si

tuviéramos una molécula homonuclear, la suma de los cuadrados de los coeficientes va a ser el número cuántico n . A medida que este número aumenta, la probabilidad de encontrar al electrón cerca del núcleo disminuye y la energía del orbital aumenta.

En el ejemplo anterior, se explicó la formación de una molécula simple como lo es la de H_2 . A continuación se dan los aspectos generales de la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM).

- a. Los orbitales moleculares se forman por la combinación lineal de los orbitales atómicos (ecuaciones 2.106 y 2.107)
- b. Los orbitales moleculares de enlace se forman cuando los orbitales atómicos se encuentran en fase y el orbital molecular resultante es menor en energía que los orbitales atómicos originales. El llenado de los orbitales de enlace le da estabilidad a la molécula. Por el contrario, cuando se ocupan los orbitales de antienlace por electrones, se obtiene una desestabilización de la molécula.
- c. Los orbitales tipo sigma (σ) se tienen cuando se combinan los orbitales atómicos orientados a lo largo del eje que pasa por ambos núcleos. Por ejemplo: Estos se forman al combinar orbitales $1s$ y orbitales p_z .

- d. Los orbitales tipo pi (π) se forman cuando los orbitales atómicos interaccionan lado a lado, es decir que interaccionan los “lóbulos” perpendiculares al plano de los núcleos. Por ejemplo, los orbitales p forman estos tipos de enlaces.

La estructura electrónica de las moléculas se puede estudiar usando esta teoría mediante el diagrama de orbitales moleculares. En estos, los electrones de valencia ocupan orbitales moleculares de menor energía (Principio de Aufbau) de manera sucesiva. Cada orbital molecular puede contener hasta dos electrones de espín opuesto. Los orbitales moleculares se representan al centro del diagrama y líneas punteadas unen a los orbitales atómicos con ellos.

¿Qué nos puede mostrar la TOM?. Si las moléculas presentan electrones desapareados en sus orbitales moleculares, entonces tendrán propiedades magnéticas (paramagnetismo), es decir que se sentirán atraídas por un campo magnético. Mientras que las que contienen a todos sus electrones apareados, serán diamagnéticas. También nos pueden mostrar el número de enlaces presentes en una molécula (Orden de enlace).

Otro aspecto es que mediante el análisis de los orbitales moleculares, podemos conocer la reactividad de las moléculas.

2.8.2 Método de Hückel

Este método fue propuesto en 1930 por el físico alemán Erich Hückel, como vimos en las secciones anteriores, los orbitales moleculares representan una parte importante en el estudio de las moléculas. El método de Hückel es la aproximación más simple en la teoría de orbitales moleculares, pero está restringido a sistemas de hidrocarburos planos dominados por los orbitales moleculares tipo π (perpendiculares al plano que pasa por la molécula).

Para tener una aproximación del hamiltoniano que se produce al tener enlaces tipo π , se tratarán por separado los $n_\pi\pi$ electrones, incorporando los efectos de los electrones σ (orbitales s) y los núcleos. Obteniendo:

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}_\pi^{core}(i) + \sum_{i=1, j>1}^{n_\pi} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.108)$$

Donde

$$\hat{H}_\pi^{core}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(i) \quad (2.109)$$

Aquí $V(i)$ es la energía potencial del i –ésimo electrón π en el campo producido por el núcleo y los electrones σ . El *core* es todo excepto los

electrones π . Sin embargo, en el método de Hückel (2.108) se aproxima de una forma más simple:

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \widehat{H^{eff}(i)} \quad (2.110)$$

Donde $\widehat{H^{eff}(i)}$ incorpora de alguna manera los efectos de las repulsiones de los electrones p de forma promedio. El método no especifica una forma explícita de este hamiltoniano. El siguiente paso es aproximar los orbitales moleculares como una combinación de orbitales atómicos π . Si tenemos un sistema de átomos de carbono, los únicos orbitales moleculares con simetría π son los orbitales $2p\pi$, donde $2p\pi$ se obtuvieron desde los orbitales atómicos reales $2p$ que son perpendiculares al plano molecular. Entonces, podemos escribir:

$$\phi_i = \sum_{r=1}^{n_c} c_{ri} f_r \quad (2.111)$$

Donde f_r es un orbital molecular $2p\pi$ en el r –ésimo átomo de carbono y n_c es el número correspondiente a este carbono. Dado que (2.111) es una función lineal, satisface:

$$\sum_{s=1}^{n_c} [(H_{rs}^{eff} - S_{rs} e_i) c_{si}] = 0, r = 1, 2, \dots, n_c \quad (2.112)$$

El término e_i corresponde a los valores propios (energías) de los orbitales moleculares, mientras que S_{rs} es la superposición de los r –ésimos átomos

de carbono con los s – ésimos átomos de carbono. Por lo tanto, podemos hacer el determinante:

$$\det(H_{rs}^{eff} - S_{rs}e_i) = 0 \quad (2.113)$$

La clave en la teoría de Hückel involucra que la expresión anterior sea integrada. Se supone que la integral de H_{rs}^{eff} tiene el mismo valor para cada átomo de carbono de la molécula que este enlazado, cuando los átomos no lo están, el término desaparece. Como los orbitales atómicos están normalizados, la integral sobre S_{rs} será igual a uno. Entonces, nos quedan:

$$H_{rs}^{eff} = \langle f_r | \hat{H}^{eff} | f_r \rangle \equiv \alpha \quad (2.114)$$

$$H_{rs}^{eff} = \langle f_r | \hat{H}^{eff} | f_s \rangle \equiv \beta \quad (2.115)$$

$$H_{rs}^{eff} = 0 \quad (2.116)$$

$$S_{rs} = \langle f_r | f_s \rangle = \delta_{rs} \quad (2.117)$$

$$f_r \equiv C_r 2p\pi \quad (2.118)$$

La expresión (2.115) es para el r – ésimo y s – ésimo átomo de carbón enlazado, si estos carbonos no están enlazados, ocurre lo que describe (2.116), α es llamada *integral de Coulomb* y β es la integral de enlace (depende del número atómico, tipo de orbitales y del grado de traslape) y determina la

energía de los orbitales moleculares, por lo que es un valor negativo. Al normalizar cada orbital molecular π , obtenemos:

$$\sum_{r=1}^{n_c} |c_{ri}|^2 = 1 \quad (2.119)$$

La expresión anterior es la condición de normalización del i –ésimo orbital molecular de Hückel. Con este método, Hückel encontró que tratando únicamente los electrones π era posible reproducir teóricamente muchas de las propiedades observadas en moléculas insaturadas, por ejemplo, la uniformidad de la longitud de enlace $C - C$ en el benceno y su estabilidad, así como la barrera de energía potencial de la rotación interna alrededor de los dobles enlaces.

2.9 Visualización científica: Ray-tracing

Ray-tracing es una técnica de renderizado (proceso de generar imágenes 2D a partir de objetos tridimensionales) que produce efectos de iluminación increíblemente realistas. En esencia, es un algoritmo que puede rastrear el camino de la luz y luego simular la forma en que la luz interactúa con los objetos virtuales que finalmente impacta en el mundo generado por computadora. El lenguaje que se empleó para el desarrollo de la tesis consiste

en un lenguaje orientado a objetos (POV-Ray), que utiliza esta técnica para arrojar las imágenes. Por ello, se dedica esta sección a la explicación del lenguaje utilizado, así como la visualización científica que nos proporciona al momento de analizar los resultados numéricos que se obtienen de las simulaciones computacionales.

Si bien existen softwares capaces de representar a las moléculas que deseamos simular o a las obtenidas mediante cálculos numéricos, pueden tener sus fallas. Por ejemplo, el software Avogadro tiene sus errores al momento de detallar los enlaces entre las estructuras, hay casos donde coloca los enlaces y casos donde no lo hace. Esto depende del criterio del software, pero al crear un código de programación, el usuario siempre tiene el control sobre estas fallas.

A continuación, se comenzará a hablar de la sintaxis de POV-Ray y el alcance científico que puede tener.

Muchas moléculas pueden ser descritas por formas regulares, incluido el octaedro (hexafluoruro SF_6) y el cubo (C_8H_8). Además, las estructuras periódicas, representan formas que pueden ser caracterizadas como cúbicas (pirita, sodio, cloruro, oro, etc), octaédricas (fluorita) y dodecaedros (cuasi cristales de holmio-magnesio-zinc).

Desde 1985, surgieron nuevos alótopos de carbono después del descubrimiento de los fullerenos y una nueva química 3D comenzó a desarrollarse rápidamente. En estos compuestos, el uso de formas geométricas y simetrías es un concepto clave en el proceso para organizarlos y categorizarlos. Los fullerenos pueden seguir ciertas operaciones de simetría y su estabilidad puede estar relacionada con la falta de pentágonos que compartan aristas, evitando deformación geométrica. Los fullerenos muestran formas poliédricas en concordancia con los cinco sólidos Platónicos, por ejemplo, la molécula de C_{20} forma un dodecaedro.¹⁶ Esto sucedió con los Volleyballenos, fullerenos que se utilizaron para el estudio de este trabajo, pero se detallaran más adelante.

Si se truncan las aristas de los sólidos platónicos, obtenemos los sólidos de Arquímedes, por ejemplo, la división en dos partes de los bordes del cubo puede producir el cuboctaedro. Otro ejemplo es cuando las aristas de unos pocos poliedros regulares (tetraedro, icosaedro y octaedro) se dividen en tres partes iguales, lo que da como resultado los sólidos de Arquímedes. Así, la molécula de C_{60} se puede obtener del truncamiento o dividiendo los bordes del icosaedro en tres partes iguales.

Para construir estas estructuras con ayuda del lenguaje de programación POV-Ray, requiere un escenario donde las figuras primitivas están

compuestas por esferas, cilindros, cajas, conos, y toroides localizados. Las estructuras más complejas se forman mediante operaciones de geometría sólida constructiva (CSG) como: unión, intersección, diferencia e inversa. El escenario se completa colocando una fuente de luz y una cámara que es capaz de ver y mostrar distribución de los objetos. Para modelar el NO como una molécula en POV-Ray podemos definir dos esferas (átomos) y un cilindro (enlace). La esfera se define con una localización, obteniendo un vector $\langle x, y, z \rangle$, el valor del radio (r), y la textura que deseamos tenga la imagen final. El cilindro requiere de su posición inicial $\langle x_1, y_1, z_1 \rangle$ y $\langle x_2, y_2, z_3 \rangle$ y el valor del radio (r). El ejemplo se detalla en el cuadro 1, usando las coordenadas de la molécula de NO.

```
Caja 1. Sintaxis sobre esferas y cilindros representando la molécula de NO

//De esta forma se declaran las esferas: posición, radio, textura
sphere {<0.57881,0,0> ,0.4
pigment {color Blue*0.5 } finish {phong 0.5}}
sphere {<-0.57881,0,0> ,0.4
pigment {color Red } finish {phong 0.5}}

//De esta forma se declaran los cilindros: Posición inicial, posición final, radio, textura
cylinder {<0.57881,0,0> ,<0,0,0> ,0.1
pigment {color Blue*0.5}}
cylinder {<0,0,0> ,<-0.57881,0,0> ,0.1
pigment {color Red}}
```

Cuadro 1. Se muestra la sintaxis empleada en POV-Ray para obtener esferas y cilindros. Se utilizan los colores convencionales de los átomos: Rojo para el oxígeno y azul para el nitrógeno. Las posiciones empleadas en el ejemplo son las resultantes de la optimización de la molécula.

Obteniendo:

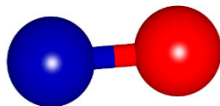


Figura 2.10. Representación de la molécula de NO mediante POV-Ray.

POV-Ray nos permite visualizar los resultados obtenidos mediante las simulaciones computacionales, además de que es posible generar las coordenadas de diversos compuestos, como el C_{60} . El análisis de las estructuras mostradas en el capítulo 4 se programaron con este lenguaje.

Dentro de lo que se hizo mediante el uso de POV-Ray se encuentra:

1. Generación de estructuras iniciales (coordenadas cartesianas)
2. Análisis de distancias encontradas en las estructuras optimizadas.
3. Animación de los pasos de optimización de las estructuras.
4. Análisis y animación de los modos normales de vibración calculados.

3. METODOLOGÍA

Los cálculos numéricos requieren de una gran potencia de cómputo, es por ello que se utiliza equipo de supercómputo (HPC) que pueda desarrollar los cálculos que analíticamente resultan imposibles de realizar. Los servidores requieren 1TB de memoria RAM y 100 GB de disco duro o almacenamiento. Se utilizaron cuentas en el Laboratorio Nacional de Supercómputo (LNS) del Sureste de México y en el Centro Nacional de Supercómputo (CNS) del IPICITYT para el desarrollo de este proyecto de tesis.

3.1 ORCA

ORCA es un paquete computacional que realiza cálculos *ab initio* (cómputo basado únicamente en principios teóricos), DFT y semiempírico (utiliza una cierta cantidad de datos experimentales a lo largo del cálculo) de uso académico basadas en química cuántica que contiene métodos modernos de estructura electrónica. Se pueden realizar cálculos basado en la teoría del

funcional de la densidad (DFT), la teoría de Hartree-Fock, perturbación de muchos cuerpos, clúster acoplados y métodos semiempíricos de química cuántica. Además, también puede incluir efectos relativistas y la temperatura. Este paquete fue escrito por Frank Neese, al terminar su posdoctorado en la Universidad de Stanford en el verano de 1999, y al ser un código libre, se han ido agregando mejoras con el paso de los años.

La optimización geométrica de estructuras y la predicción de una cantidad considerable de parámetros de espectroscopía es posible con ORCA. Su principal campo de aplicación es con cúmulos de átomos, metales de transición complejos y sus respectivas propiedades espectroscópicas. El software se basa en calcular la energía potencial superficial, por lo que necesita resolver la ecuación de KS, para un sistema de n electrones y N núcleos.

3.2 Funcionales

Como se vio en la sección 2.7.1, la teoría DFT se basa en funcionales, estos ayudan a determinar las propiedades de un sistema de muchos electrones mediante el cálculo variacional, encontrando el mínimo de energía de un

sistema, optimizando la estructura propuesta. ORCA maneja una serie de funcionales, todos ellos son valores específicos para las variables de correlación, intercambio y ACM (modelo de conexión adiabática, por sus siglas en inglés). La palabra clave que se debe utilizar en el archivo de salida corresponde a **Functional**, se pueden usar valores específicos de estos funcionales o se pueden usar los que están definidos en el paquete (por medio de palabras claves). Los más utilizados se describen a continuación:

- **LDA:** Local Density Approximation, por sus siglas en inglés. Este funcional depende de la densidad en la coordenada donde se evalúa el funcional. Además, de que tienden a sobreestimar la energía de correlación e intercambio, siendo los más comunes: LSD, HFS local y Hartree-Fock Slater.
- **GGA:** Generalized Gradient Approximations, se utiliza para corregir los funcionales LDA, pues expande la densidad en términos de gradientes, de forma que se toma en cuenta no homogeneidad de la verdadera densidad electrónica. Este funcional arroja resultados satisfactorios para optimización geométrica y energías del estado base. Los más comunes son: BP86, PBE, PW91, OLYP, OPBE, BLYP, PWP.
- **Meta-GGA:** Aumenta la precisión de los funcionales GGA, dado que toman en cuenta la segunda derivada de la densidad electrónica,

mientras que los anteriores sólo incluyen la densidad electrónica y su primera derivada. Hay mayor precisión, pero el tiempo de cómputo es mayor que los GGA. Los más utilizados son: TPSS, revTPSS, M06-L.

- **Hybrid:** este tipo de funcionales incluyen un porcentaje de intercambio exacto en base a la teoría de Hartee-Fock con otro porcentaje de correlación e intercambio de fuentes empíricas o ab initio. Mejora las propiedades moleculares, como la energía de atomización, longitudes de enlaces y frecuencias vibracionales. Los más utilizados son: B3LYP, B3LYP/G, PBE0, X3LYP, BHAND, HLYP, B3PW, B3LYP.
- **Double-hybrid:** A diferencia del funcional Hybrid, estos incluyen una correlación del tipo PT2, logrando una mayor precisión en cuanto al intercambio de energías, pero la convergencia del cálculo es más complicada, pues toma el doble de tiempo computacional. Los más utilizados son: RI-B2PLYP, RI-B2PLYP-D, RI-MPW2PLY, P, RI-B2T-PYLP.

3.3 Bases

Un conjunto de bases son un conjunto de funciones que describen la forma de los orbitales atómicos (O. A.). Los orbitales moleculares se calculan

mediante la combinación lineal de los orbitales atómicos, esa combinación lineal depende del método que seleccione el usuario. No todos los modelos teóricos requieren que el usuario elija un conjunto de bases con el que trabajar. Por ejemplo, los modelos PMn utilizan un conjunto de bases internas, mientras que ab initio o la teoría del funcional de la densidad requieren una especificación de conjuntos de bases. El conjunto de bases que se utilice está directamente relacionado con el nivel de la aproximación del cálculo, así como el tiempo que le toma converger al cálculo.

El conjunto de bases representa una colección de funciones matemáticas utilizadas para construir las funciones de onda mecánico-cuánticas. Estas funciones restringen al electrón a una región del espacio, si las funciones base son grandes, van a imponer menos restricciones sobre los electrones y se aproximan a la función de onda molecular exacta. En los cálculos se recomienda usar la base más grande posible.¹⁶

3.3.1 Tipos de bases

El conjunto de funciones base mínimas (STO-nG, $n = 1, \dots, 6$), utiliza una única función por cada orbital atómico. La variable n indica cuantos GTO's

(Orbitales tipo Gaussian, por sus siglas en inglés) son usados para describir un STO (Slater type Orbital, u orbitales tipo Slater), y únicamente un STO es usado para describir un orbital atómico (simple Zeta). STO-3G es conocida como el conjunto de bases mínimas, y brinda resultados que no son satisfactorios. Por ello, se suele utilizar para obtener resultados cualitativos, moléculas muy grandes o resultados cuantitativos para moléculas muy pequeñas.

El conjunto de bases *Split valence* especifica en número de GTO's que utilizan el núcleo y los electrones de valencia separados. Este tipo de base corresponde a la doble Zeta (2 funciones por orbital atómico) o triple Zeta. El cómo usarla en los cálculos depende de la notación que se utilice, por ejemplo: K-LMG, donde

- K es el número de orbitales tipo *sp* en la capa interna de los GTOs.
- L es el número de orbitales tipo *s* y *p* en los electrones de valencia internos de los GTO.
- M corresponde al número de orbitales tipo *s* y *p* en los electrones de valencia externos en los GTOs.
- G indica cuantas GTOs se van a utilizar.

Este tipo de bases usualmente se emplean en moléculas orgánicas, algunas de las utilizadas son: 3-21G (3 GTOs para la capa interna, 2 GTOs para los electrones de valencia internos, 1 GTO para los otros electrones de valencia), 4-31G, 4-22G, 6-21G, 6-31G, 6-311G, 7-41G.

Las bases *Split valence* pueden ser modificadas para obtener una mejor aproximación que describa el sistema con el que se está trabajando. Esto se puede hacer, por ejemplo, dejando que los orbitales atómicos se distorsionen de su forma original (se polarizan bajo la influencia de su entorno, se agrega momento angular). El cómo se especifica en los archivos de entrada, depende de que átomos se están trabajando, por ejemplo:

- Tipo (d) o *: Los orbitales tipo *d* se agregan a átomos que no sean hidrógenos y los orbitales tipo *f* se agregan a los metales de transición.
- Tipo (d, p) o **: Los orbitales tipo *p* se agregan a los hidrógenos, los orbitales tipo *d* se agregan a todos los demás átomos, los orbitales tipo *f* se agregan a los metales de transición.

Otro tipo de base, son las *difusas*, estas permiten que los orbitales *s* y *p* sean más largos, de manera que ocupen más región en el espacio. Son útiles cuando se tienen moléculas donde los electrones están lejos de los núcleos, por

ejemplo: Cuando se tienen pares solitarios, aniones, sistemas con mucha carga negativa, estados excitados, sistemas de potenciales de ionización bajos.

3.3.2 Bases auxiliares

En los cálculos de Hartree-Fock y DFT el proceso de resolver las integrales de repulsión de dos electrones (porque no tiene una expresión analítica, término $E_{xc}[\mathbf{n}]$ de la ecuación 2.95,) suele ser el más costoso de todo el cálculo. Lo más eficiente es usar un conjunto de bases externas que ayuden con el procesamiento de estas integrales. Lo que hace ORCA es introducir por medio de un comando, un error pequeño al realizar los cálculos. Muchas de las aproximaciones se basan en *identidad de resolución* (RI, por sus siglas en inglés) también conocida como *Density Fitting*. Este tipo de cálculos debe incluir una base auxiliar, y depende del tipo de integrales que son aproximadas.

Las bases auxiliares también son recomendables cuando se tienen cálculos de moléculas grandes, estos conjuntos de bases van a conducir a una preselección eficiente y en consecuencia, a cálculos eficientes. En algunos

casos, ORCA define automáticamente estos parámetros, pero es recomendable definirlos explícitamente. Los más utilizados son:

- **Coulomb fitting in Resolution of Identity Density Functional Theory:** Este tipo de aproximación disminuye considerablemente el tiempo de cálculo. Las bases auxiliares que se sugieren utilizar son: SV/J, SV/J(-f), TZV/J, QZVP/J, def2-SVP/J, def2-TZVP/J, def2-TZVPP/J, def2-QZVPP/J.
- **Correlation fitting:** Se utiliza principalmente en teoría de cúmulos acoplados, calcula la correlación dinámica entre electrones. Las bases auxiliares que se recomienda utilizar: SV/C, TZV/C, QZVPP/C, def2-SVP/C, def2-TZVP/C, def2-TZVPP/C, def2-QZVPP/C, cc-pVnZ, aug-cc-pVnZ ($n = D, T, Q, 5, 6$).
- **Coulomb and Correlation fitting:** Es una mezcla de los dos métodos ya descritos, se utiliza cuando buscamos realizar métodos de Hartree-Fock o DFT híbrido. Aunque estas bases auxiliares no suelen ser precisas en la parte de correlación. Las que se recomiendan son: SV/JK, TZV/JK, QZVPP/JK, def2-SVP/JK, def2-TZVP/JK, def2-QZVPP/JK.

3.4 Análisis topológico ELF

Si los electrones están localizados en una región amplia, es más probable que el movimiento del electrón se limite a ella. De esta forma se puede distinguir los electrones que están fuera de ese rango. Se descubrió que en las regiones que tienen una gran localización de electrones deben tener grandes magnitudes de integración del hueco de Fermi (densidad de probabilidad que rodea a cada electrón, si son de espín igual, esta región se anula). Estas integrales se vuelven complicadas, pues tienen seis dimensiones, haciendo difícil su visualización. Sin embargo, Becke y Edgecombe notaron que la probabilidad de pares condicionales de espín similar promediada esféricamente tiene una correlación directa con el hueco de Fermi, surgiendo la función de localización de electrones, ELF, por sus siglas en inglés. Este método es importante en el estudio de las propiedades electrónicas de una estructura molecular.

La función de localización de electrones está dada por:

$$ELF(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + [D(\mathbf{r})/D_0(\mathbf{r})]^2} \quad (3.1)$$

Donde

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{8} \left[\frac{|\nabla \rho_\alpha(\mathbf{r})|^2}{\rho_\alpha(\mathbf{r})} + \frac{|\nabla \rho_\beta(\mathbf{r})|^2}{\rho_\beta(\mathbf{r})} \right] \quad (3.2)$$

$$D_0(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{10} \right) (6\pi^2)^{2/3} \left[\rho_\alpha(\mathbf{r})^{5/3} + \rho_\beta(\mathbf{r})^{5/3} \right] \quad (3.3)$$

Los subíndices α, β representan el estado del espín, así que las ecuaciones (3.2) y (3.3) nos están describiendo la probabilidad de encontrar al electrón en dicho estado, usando la densidad como variables. Para un sistema de capa cerrada, se debe cumplir que:

$$\rho_\alpha = \rho_\beta = \left(\frac{1}{2} \right) \rho \quad (3.4)$$

De esta forma las ecuaciones (3.2) y (3.3) pueden ser simplificadas:

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{8} \left[\frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \right] \quad (3.5)$$

$$D_0(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{10} \right) (3\pi^2)^{2/3} \left[\rho(\mathbf{r})^{5/3} \right] \quad (3.6)$$

De esta forma se representa la función electrónica localizada en términos de energía cinética, haciendo que esta función sea significativa para la función de onda de Kohn-Sham, en los cálculos de DFT. El primer término de la ecuación (3.5) puede verse como la densidad de energía cinética exacta del sistema de electrones que no interactúan definido por la teoría de Kohn-Sham.

La ecuación nos indica el exceso de energía cinética causada por la repulsión de Pauli, conocida como densidad de energía cinética de Pauli.

La ecuación (3.6) se interpreta como la densidad de energía cinética de Thomas-Fermi, que es la densidad de energía cinética exacta no interactuante de un gas electrónico uniforme.

La función (3.1) se encuentra en el rango $[0, 1]$, si la función es muy grande, los valores indican que los electrones han sido localizados, indicando que tenemos un enlace covalente, pares solitarios (*lone pair*) o capas internas del átomo. Este método se ha utilizado ampliamente en una gran variedad de sistemas, como pequeñas moléculas orgánicas e inorgánicas, cristales atómicos, clasificación de enlaces químicos, verificación de carga, verificación en la carga de un enlace.

3.5 Análisis topológico LOL

Localizador orbital localizado, es otra función para determinar regiones de alta localización de electrones, similar al ELF. La función que describe este tipo de comportamiento está dada por:

$$LOL(\mathbf{r}) = \frac{\tau(\mathbf{r})}{1 + \tau(\mathbf{r})} \quad (3.7)$$

Donde

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{D_0(\mathbf{r})}{\frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2} \quad (3.8)$$

La variable $D_0(\mathbf{r})$ está descrita por la ecuación (3.3), considerando qué para sistemas de espín polarizado y sistemas de capa cerrada, se define por el mismo camino que el ELF. Las regiones químicamente significativas que resaltan las funciones LOL y ELF son generalmente comparables de forma cualitativa, sin embargo, la función localizador orbital localizado transmite una imagen más decisiva y clara que la función ELF. Al igual que en la sección 3.4, estas funciones se pueden interpretar en forma de energía cinética, y de forma adicional, puede interpretarse en vista del orbital localizado. Los valores pequeños de la función suelen aparecer en la frontera de los orbitales localizados, esto sucede porque el gradiente de la función de onda orbital es grande en esa área. La ecuación (3.8) esta confinada a un rango de $[0, 1]$ y nos indicaría lo mismo que se definió en la sección anterior.

La diferencia entre usar LOL y ELF radica en que tan seguros queremos estar del tipo de enlace que se está formando en el compuesto que estamos estudiando. Por ello, se realizó ELF en las estructuras del Volleballeno puro y dopado, así como LOL para la molécula de *NO*.

3.6 Análisis de cargas

Al formar un enlace covalente el par electrónico es atraído de manera diferente entre los átomos enlazados, formando un enlace polar. Pauling, propuso un modelo capaz de medir esa cantidad mediante la definición del término electronegatividad. La diferencia en electronegatividad de los átomos genera una gran cantidad de procesos químicos. Además de que influye en cómo se llenan los niveles de energía en un diagrama de orbitales moleculares de un compuesto. Razón, por la cual es más probable que el nitrógeno tenga una reacción química que el oxígeno, en la molécula de *NO*.

El análisis poblacional de la carga de Hirshfeld corregida con el momento dipolar atómico, ADCH, por sus siglas en inglés, caracteriza la distribución de la carga de un compuesto. Es decir, nos indica que átomos ganan o pierden electrones. El método corregido de Tian Lu (creador de Multiwfn), reproduce con exactitud el momento dipolar de una molécula. La corrección hace que el momento dipolar atómico de cada átomo se expanda a cargas de corrección colocadas en átomos vecinos, de forma que la carga de ADCH sea la suma de la carga de Hirshfeld original y la carga corregida.

La corrección se da al suponer que se expande el momento dipolar atómico de un átomo A como cargas de corrección, de forma que la suma de todas las cargas de corrección sea cero, y el momento dipolar evaluado en función de las cargas de corrección sea igual al momento dipolar atómico. La ecuación (3.9) debe satisfacerse.

$$\sum_B \Delta q_{A \rightarrow B} = 0 \quad (3.9)$$

$$\boldsymbol{\mu}_A = \sum_B \Delta q_{A \rightarrow B} \mathbf{R}_B \quad (3.10)$$

Donde $\Delta q_{A \rightarrow B}$ es la transferencia de carga del átomo A al átomo B , en otras palabras, es la corrección de la carga en el átomo B debido a A . El índice B cicla todos los átomos del sistema, \mathbf{R}_B es la coordenada relativa del átomo B con respecto al átomo A . Se espera que las cargas de corrección se distribuyan solo alrededor de los átomos cercanos a A , de forma que se tiene que minimizar la función (3.11).

$$F = \sum_B \frac{(\Delta q_{A \rightarrow B})^2}{v_{AB}} + \alpha \sum_B \Delta q_{A \rightarrow B} + \beta \left(\boldsymbol{\mu}_A - \sum_B \Delta q_{A \rightarrow B} \mathbf{R}_B \right) \quad (3.11)$$

Las variables α, β son multiplicadores de Legendre utilizados para satisfacer las dos condiciones de restricción, v_{AB} es una función que disminuye rápidamente a medida que aumenta la distancia entre A y B , y su forma

detallada depende de sus radios atómicos. La forma de la ecuación (3.11) suprime la ocurrencia de una gran carga de corrección en los átomos que estén alejados de A . Finalmente, la corrección se da al obtener las cargas corregidas con la siguiente relación:

$$\Delta q_{A \rightarrow B} = \frac{v_{AB}}{\sum_B v_{AB}} [(\mathbf{R}_B - \langle \mathbf{R}_B \rangle)^T \cdot \mathbf{\Lambda}^{-1} \cdot \boldsymbol{\mu}_A] \quad (3.12)$$

Donde

$$\mathbf{\Lambda} = \langle (\mathbf{R}_B \cdot (\mathbf{R}_B)^T) \rangle - \langle \mathbf{R}_B \rangle \langle \mathbf{R}_B \rangle^T \quad (3.13)$$

$$\langle \mathbf{R}_B \rangle = \frac{\sum_B v_{AB} \mathbf{R}_B}{\sum_B v_{AB}} \quad (3.14)$$

$$\langle \mathbf{R}_B \cdot (\mathbf{R}_B)^T \rangle = \frac{\sum_B v_{AB} \mathbf{R}_B \cdot (\mathbf{R}_B)^T}{\sum_B v_{AB}} \quad (3.15)$$

Si el átomo A esta en la región plana local, la matriz $\mathbf{\Lambda}$ será exactamente o casi una matriz singular, en este caso la matriz inversa de $\mathbf{\Lambda}$ no se puede obtener. En Multiwfn, la matriz $\mathbf{\Lambda}$ primero se debe diagonalizar, los valores propios con valor absoluto menor que 10^{-5} se consideran cero, mientras que los demás valores serán invertidos, correspondiendo a la matriz $\mathbf{\Lambda}^{-1}$ en la nueva coordenada local. Luego, $\mathbf{R}_B - \langle \mathbf{R}_B \rangle$ y $\boldsymbol{\mu}_A$ se transforman en la nueva coordenada local haciendo la multiplicación a la izquierda de la transpuesta de la matriz de vectores propios de $\mathbf{\Lambda}$ en ellos. Finalmente, la corrección se obtiene con la ecuación (3.12).

3.7 Espectros de emisión

Los espectros de emisión ayudan a identificar los compuestos que se están trabajando, un análogo son las huellas digitales, pues son únicos para cada molécula. El espectro Raman e Infrarrojo, que son los calculados en este trabajo de tesis, nos hablan de las frecuencias o modos de vibración que rigen a cada estructura, ayudándonos a identificar las frecuencias más características de la molécula y pueda ser detectada en un laboratorio cuando su síntesis sea posible. Las vibracionales que se emiten, están relacionados con los fotones que inducen una transición entre el estado de vibración en la molécula o sólido.

Otro aspecto importante de los espectros es que son capaces de indicar la estabilidad de una molécula, pues se debe verificar que no existan frecuencias imaginarias (negativas). Estas frecuencias nos indican que la geometría molecular no es estable, pues son puntos silla en la superficie de energía potencial. Si hay una sola frecuencia imaginaria, podría tratarse de un estado de transición (punto silla de primer orden), mientras que más de una frecuencia imaginaria significa que hay un problema con la geometría de la

molécula. Sabemos que cada molécula debe tener $3N - 6$ (molécula 3D) o $3N - 5$ (molécula lineal) modos de vibración, aquí se contemplan los modos traslacional y rotacional, donde sus intensidades deben ser cercanas a cero. Otra forma de verificar la estabilidad de la molécula es teniendo intensidades grandes.

3.7.1 Infrarrojo

En el espectro Infrarrojo o IR, la energía de un fotón $h\nu$ es absorbida directamente al inducir una transición entre dos niveles vibracionales E_n y $E_{n'}$, donde

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad (3.16)$$

El número cuántico vibracional $n = 0, 1, \dots$ es un valor entero positivo y ν_0 es la frecuencia característica de un modo particular. Las unidades de la ecuación (3.16) están dadas por cm^{-1} . La intensidad de la frecuencia de vibración se calcula usando la Ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd} \quad (3.17)$$

Donde I_0 e I son la intensidad de los haces incidentes y transmitidos, ε corresponde al coeficiente de absorción molecular, c y d , son concentraciones

de la muestra y la longitud de la celda. Otro aspecto importante son las reglas de selección de los espectros Infrarrojo y Raman, estas nos hablan de que clase de vibraciones absorben en cada espectro:

1. Una vibración es activa en Infrarrojo si cambia el momento dipolar durante la vibración.
2. En Raman, debe cambiar la polarizabilidad durante la vibración.

En concordancia con la regla de selección $\Delta n = \pm 1$, los estados de transición en el Infrarrojo son observados únicamente entre los niveles de energía adyacentes y tienen una frecuencia ν_0 . La energía de absorción mostrada en (3.16) está cuantizada y nos indica que la molécula solo absorbe ciertos valores de energía en este tipo de espectro. Regularmente, los modos de vibración que aparecen en estos espectros corresponden a doblamiento o alargamiento en los enlaces de la estructura, y la intensidad de las vibraciones asimétricas es mayor que para las simétricas. Cabe mencionar que no todos los enlaces absorben en IR, aunque la frecuencia de la radiación sea la correspondiente al movimiento de los enlaces.

Cada tipo de enlace tiene su propia frecuencia de vibración, pero hay que considerar que si hay dos compuestos diferentes con el mismo tipo de enlace

puede haber un desplazamiento de esta frecuencia, eso se atribuye a que el enlace se ha debilitado o bien, al ambiente químico en el que está. Por esta razón, cada compuesto tiene un espectro diferente y pueden ser utilizados para identificarlos.

3.7.2 Raman

En el espectro Raman se induce una transición vibracional cuando un fotón óptico incidente, con una frecuencia ν_0 es absorbido y se emite otro fotón óptico $h\nu_{emit}$. La energía correspondiente a esta frecuencia está dada por la ecuación (3.18).

$$E_n = |h\nu_{inc} - h\nu_{emit}| \quad (3.18)$$

La ecuación anterior cumple con las reglas de selección, y las energías tienen una frecuencia de vibración ν_0 . Al igual que en el espectro Infrarrojo esta frecuencia es característica de un modo particular. La energía que emite la ecuación (3.18) puede ser de dos tipos:

1. Dispersión de Rayleigh, la cual es fuerte y tiene la misma frecuencia que el haz incidente ν_0 .

2. Dispersión Raman, la cual es débil (10^{-5} veces que el haz incidente) y las frecuencias son $\nu_{inc} \pm \nu_{emit}$, siendo ν_{inc} la frecuencia vibracional de la molécula.

Además, de (3.18) tenemos $\nu_{inc} > \nu_{emit}$ corresponde a las líneas de Stokes, en caso contrario $\nu_{inc} < \nu_{emit}$ se tiene las líneas de anti-Stokes. Los modos vibracionales activos en Raman se relacionan con un cambio en polarizabilidad. De acuerdo con la teoría clásica, la intensidad del campo eléctrico de la onda electromagnética fluctúa con el tiempo de acuerdo con la relación (3.19).

$$E = E_{inc} \cos(2\pi\nu_{inc}t) \quad (3.19)$$

Donde E_0 es la amplitud vibracional y ν_0 es la frecuencia del láser. Si una molécula diatómica es irradiada con luz, un momento dipolar eléctrico P es inducido:

$$P = \alpha E = \alpha E_{inc} \cos(2\pi\nu_{inc}t) \quad (3.20)$$

Donde α es una constante de proporcionalidad conocida como la Polarizabilidad. Si la molécula está vibrando con una frecuencia ν_{emit} , el desplazamiento nuclear q es:

$$q = q_{inc} \cos(2\pi\nu_{emit}t) \quad (3.21)$$

Siendo q_0 la amplitud de vibración. Para una amplitud de vibración pequeña, la polarizabilidad (α) es una función lineal del desplazamiento nuclear (q), de manera que se puede escribir a la polarizabilidad como:

$$\alpha = \alpha_{inc} + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{inc} q_{inc} + \dots \quad (3.22)$$

Siendo α cero la polarizabilidad en la posición de equilibrio y la derivada con respecto a q es el cambio en la polarizabilidad con respecto al cambio en q evaluada en la posición de equilibrio. Si se combinan las ecuaciones anteriores, se tiene:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_{inc} \cos(2\pi\nu_{inc}t) \\ &= \alpha_{inc} E_{inc} \cos(2\pi\nu_{inc}t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{inc} q E_{inc} \cos(2\pi\nu_{inc}t) \\ &= \alpha_{inc} E_{inc} \cos(2\pi\nu_{inc}t) \\ &\quad + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{inc} q_{inc} E_{int} \cos(2\pi\nu_{inc}t) (2\pi\nu_{emit}t) \\ &= \alpha_{inc} E_{inc} \cos(2\pi\nu_{inc}t) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{inc} q_{inc} E_{int} [\cos\{2\pi(\nu_{inc} + \nu_{emit})t\} \\ &\quad + \cos\{2\pi(\nu_{inc} - \nu_{emit})t\}] \end{aligned} \quad (3.23)$$

El primer término representa el dipolo oscilando que radia la luz de frecuencia ν_{inc} (dispersión Rayleigh), y el segundo término corresponde a dispersión Raman de frecuencia $\nu_{inc} + \nu_{emit}$ (anti-Stokes) y $\nu_{inc} - \nu_{emit}$ (Stokes). Cabe recalcar si la derivada es cero, la vibración no es activa en

Raman. En otras palabras, para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad debe cambiar con la vibración.

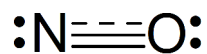
3.9 Parámetros utilizados para el cálculo

Para resolver un sistema complejo como lo son las moléculas, se utiliza la teoría del funcional de la densidad, usando el paquete ORCA¹⁷ y considerando fase gaseosa. Los cálculos se hicieron de forma cuidadosa usando el potencial de correlación intercambio de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).¹⁸ Para los átomos de *C*, *N*, *P* y *O* se utilizó el set de bases **def2-TZVPP** y la base auxiliar **def2/J**. Los potenciales centrales efectivos se definieron para los electrones de valencia de los átomos de escandio.^{19,20} El criterio de convergencia de la energía y el gradiente se seleccionaron como 1×10^{-6} Hartree y 3×10^{-5} Hartree/Bohr, respectivamente. La elección de los parámetros mencionados redujo el tiempo de cálculo sin falta de calidad en los resultados obtenidos. Las nuevas estructuras obtenidas se optimizaron por completo y se calcularon sus espectros IR y Raman, garantizando la fiabilidad de los cálculos al no tener frecuencias imaginarias.

4. RESULTADOS

4.1 Molécula de *NO*

El óxido de nitrógeno es una molécula heteronuclear, compuesta por un átomo de *N* y un átomo de *O*. Si consideramos que para formarse los enlaces entre los átomos de *N* y *O* (viéndolo como un enlace covalente), se deben compartir sus electrones de valencia, se puede usar la representación de Lewis para explicar el orden de enlace presente en la molécula de *NO*. Se nota que hay enlaces dobles entre ambos átomos, la línea punteada hace referencia al orden de enlace que presenta la molécula, pues no se considera que sea doble o triple, como se muestra a continuación:



En el óxido de nitrógeno, la distancia de separación reportada de forma experimental es de 1.154 Å,¹¹ mientras que nuestro cálculo usando ORCA da

una longitud de enlace de 1.15 Å (0.115 nm). La molécula de *NO* se representa en la figura 4.1:

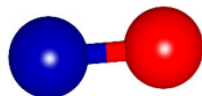
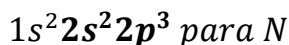
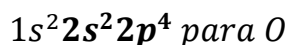


Figura 4.1. Representación como esferas/cilindros de la molécula de *NO*. La esfera azul representa al átomo de nitrógeno, mientras que la roja, al átomo de oxígeno. La distancia entre cada esfera es de 1.15 Å. La molécula tiene un electrón desapareado, haciéndola un radical. En condiciones ambientales el *NO* no es propenso a formar *2NO*. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Aunque nosotros representamos a la molécula de *NO* con un enlace simple en la figura 4.1, desde su *diagrama de orbitales moleculares* es fácil entender el orden de enlace, es decir, el número de enlaces presentes entre *O* y *N*. Además, dichos diagramas nos ayudan a explicar las estructuras moleculares y su estabilidad, tales como la fuerza del enlace químico particular, su carácter iónico-covalente, el sitio más reactivo y las transiciones electrónicas. Los óxidos de nitrógeno resultan interesantes al estudiar sus orbitales moleculares (O. M.). Para entender el diagrama, primero hay que ver la configuración electrónica de cada átomo de la molécula:



En total se tienen 11 electrones de valencia, y en la representación de Lewis se muestra como quedan electrones sin compartir, a estos se les conoce como *lone pairs* (pares solitarios), y aunque no participen en el enlace, definirán la

geometría de la molécula al presentar repulsión coulombica entre ellos y los electrones que participan en el enlace.

Como se mencionó al principio, el enlace del óxido de nitrógeno es de 1.15 Å y tiene una energía de enlace reportada de 6.54 eV.²¹ Estos valores de longitud de enlace y energía de enlace están entre los valores para las moléculas de N_2 y O_2 , como se muestra en la siguiente tabla:²²

Tabla 4.1. Energías y enlaces correspondientes al dinitrógeno, dióxígeno y óxido de nitrógeno.

Molécula	Orden de enlace	Energía de enlace/eV	Longitud de enlace/Å
N_2	3	9.763	1.10
O_2	2	5.12	1.21
NO	2.5	6.54	1.15

Los orbitales moleculares se forman a partir de los orbitales atómicos (O. A.) de cada átomo. La forma en que estos se pueden combinar depende de ciertas reglas:

1. La energía de los orbitales atómicos que se combinan debe ser similar, es decir, que un orbital atómico 1s no se puede combinar con un orbital 5s.
2. Se forman tantos orbitales moleculares como orbitales atómicos se combinen.
3. Al combinarse los orbitales atómicos, forman un orbital de más baja energía (enlazante) y uno de mayor energía (antienlace).

4. La simetría debe ser la misma para los orbitales atómicos de forma que se facilite su traslape.

Para formar el diagrama de orbitales moleculares de la molécula de *NO* necesitamos saber cual átomo es más electronegativo de los dos. El que sea más electronegativo tendrá menor energía, indicándonos que contribuirá más al orbital molecular de enlace. En el caso de la molécula de *NO*, el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno, por lo que, en el diagrama, los O. M. se llenarán primero con los electrones del oxígeno que con los del nitrógeno.

En la figura 4.2 se muestra el diagrama de orbitales moleculares del *NO*, a la izquierda se representan los electrones de valencia del nitrógeno, a la derecha los electrones de valencia del oxígeno y en medio se representan la combinación de los orbitales atómicos de cada átomo, lo que resultará en los orbitales moleculares.

Cada átomo tiene orbitales atómicos, por lo que según las reglas que se describieron anteriormente, se van a tener tantos orbitales moleculares como orbitales atómicos se combinen. Por cada nivel de energía de los átomos, se van a formar dos orbitales atómicos, el más bajo se conoce como enlazante, mientras que el más alto como anti enlazante. Además, el oxígeno es más electronegativo, por lo que sus niveles de energía están más abajo que los del nitrógeno. Al comenzar a llenarse los niveles de energía de los orbitales, estos

irán de dos en dos, obedeciendo el *Principio de exclusión de Pauli*, de manera que se representará el espín *down* (\downarrow) y al espín *up* (\uparrow) de los electrones llenando los niveles electrónicos. Desde el diagrama de orbitales moleculares se puede notar que el último orbital molecular lleno está muy cercano en energía al orbital atómico del nitrógeno, es decir que la mayor contribución a ese orbital molecular la tiene el átomo de nitrógeno. Es por esta razón que al hacer interaccionar el *NO* con un metal, se debe orientar de manera que el *N* esté cercano al metal (*M*). El enlace *M – NO* se dará por una interacción tipo *back-bonding* (retroceso), donde el electrón del *NO*, va a ocupar los niveles "*d*" desocupados de *M* y a su vez, el *M* le regresará carga, dándose una resonancia del electrón entre *N* y el metal.

En el caso de que el *NO* interaccione con el Volleyballeno, se espera que el último electrón desapareado, localizado en un O. M. con mayor contribución del nitrógeno, sea el que forme el enlace con el átomo de *Sc*.

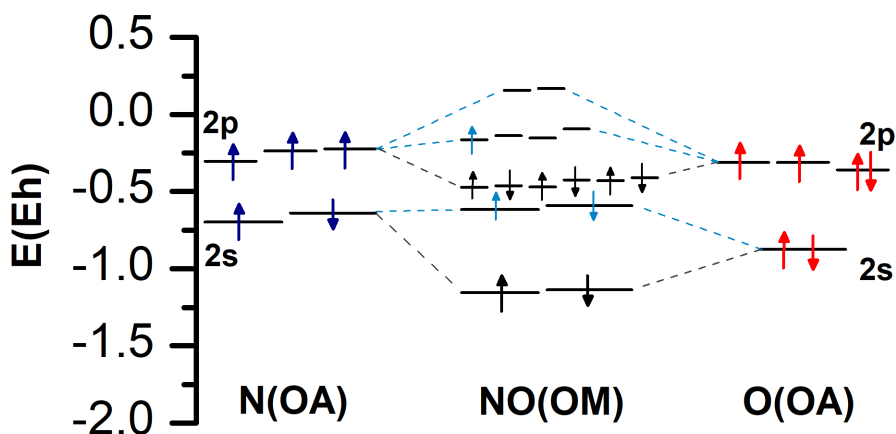


Figura 4.2. Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de *NO* elaborado con las energías calculadas en ORCA. En el caso de los orbitales atómicos del *N* notamos que al ser un cálculo de capa abierta (número impar de electrones de valencia) los orbitales *s* tienen energías correspondientes a los electrones con espín α y β , mientras que los orbitales atómicos del *O* son de capa cerrada. Los orbitales *p* del oxígeno están triplemente degenerados, por lo que el desface que presenta una de las energías se atribuye a un error numérico. La energía está dada en Hartrees. Las flechas en color azul claro en los OM del *NO* indican electrones ocupando un estado de anti-enlace y las líneas punteadas ayudan a ver que OA se combinan para obtener los OM de la molécula de *NO*. Además, ayudan a ver el llenado de los OM. El diagrama se realizó con ayuda del software Origin 85.

En general los orbitales de frontera (HOMO y LUMO), y sus diferencias en energía nos ayudan a determinar el color del compuesto (Gap HOMO-LUMO) y, además, ayudan a determinar los sitios reactivos de las moléculas que participan en reacciones químicas. Existen expresiones para la dureza química, la electroafinidad y otros descriptores de reactividad que incluyen en su definición las energías del HOMO y el LUMO.

Los diagramas de O. M., nos permiten saber el orden de enlace de las moléculas, el cual se define como el número de enlaces existentes entre un par

de átomos. Se calcula mediante la diferencia entre el número de electrones en los orbitales moleculares de enlace con el número de electrones en los orbitales moleculares de anti-enlace:

$$OE = \frac{\#e_{enlace} - \#e_{anti-enlace}}{2} \quad (4.1)$$

Según la figura 4.2, en la parte más externa tenemos seis electrones de enlace y uno de anti-enlace:

$$OE = \frac{6 - 1}{2} = 2.5 \quad (4.2)$$

Hemos obtenido que la molécula de *NO* tiene un enlace entre doble y enlace triple (ecuación 4.2). Además, se encuentra que el electrón desapareado está en un orbital tipo π , indicando que la molécula es paramagnética, es decir, que se alinea paralelamente a un campo magnético.

El orden de enlace también se calculó de forma numérica, y se encontró que tiene un valor de 2.13 (usando el software de Multiwfn), de nueva cuenta nos indica que hay un electrón saltando entre cada átomo, sin formar un enlace covalente. Al realizar ELF y LOL a la molécula, podemos observar cómo se encuentran distribuidos los electrones:

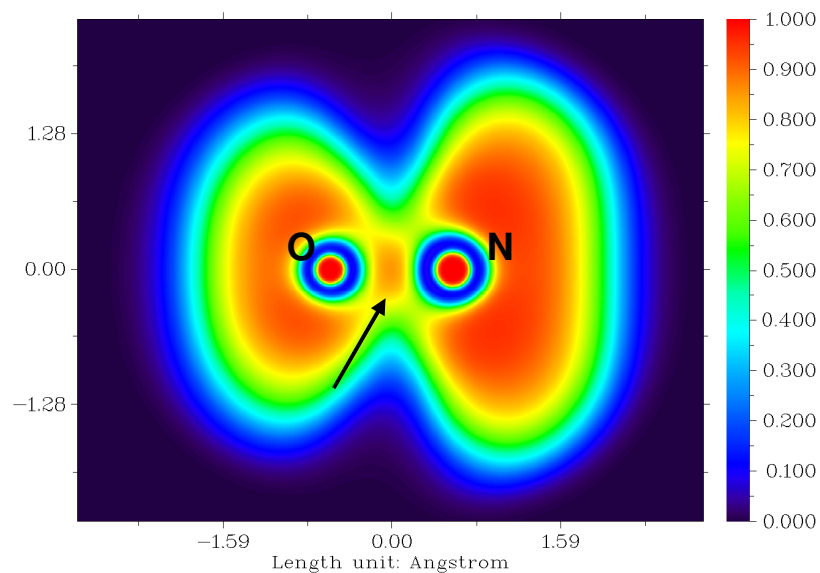


Figura 4.3. ELF de la molécula de NO , la escala con colores muestra la concentración de electrones que hay en cada átomo. La región de interés es la señalada con una flecha negra, nos indica la concentración de electrones localizados en esa región, haciendo notar el tipo de enlace que tiene la molécula. La imagen fue generada con el software Multiwfn.

En la figura 4.3, el ELF nos muestra que hay “algo” entre el par de átomos, a lo que asumimos que efectivamente se trata de un enlace. Sin embargo, la concentración que muestra no se aprecia con claridad, por ello se realizó el LOL, mostrado en la figura 4.4.

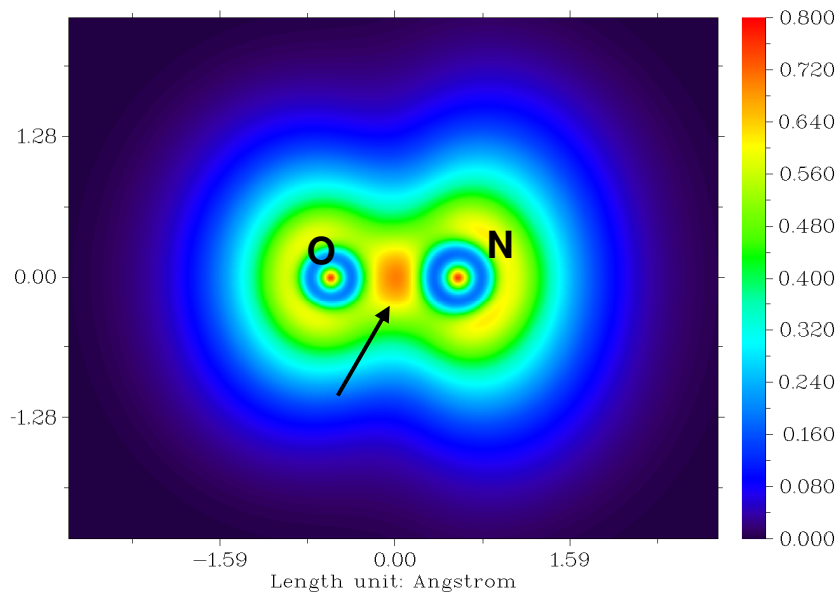


Figura 4.4. LOL de la molécula de NO , al igual que en la figura 4.3, los colores representan lo mismo. En este caso, podemos ver con más claridad que hay un enlace entre el O y el N , y por el color, podemos definir que el enlace parece ser covalente. La imagen fue generada con el software Multiwfn.

La figura 4.4 nos ayuda a complementar lo que se observa en la figura 4.3, este tipo de análisis nos ayuda a comprender la fuerza del enlace y, por lo tanto, saber que tan difícil resultaría disociar a la molécula.

4.2 Molécula de NO_2

La molécula de NO_2 no es lineal debido principalmente a la repulsión que se tiene entre sus *lone pairs* (pares de electrones solitarios) localizados sobre los átomos de N y los de O . La molécula tiene un ángulo experimental de

137.7°,¹³ mientras que el ángulo calculado con ORCA fue de 134.0°, además tiene una longitud de enlace $N-O$ de 1.2 Å. Las distancias entre N y O en el NO_2 son iguales, porque se tiene una resonancia entre las estructuras que tendrían enlaces dobles y simples.

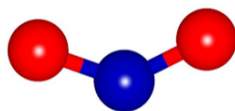
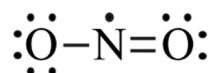


Figura 4.5. Representación de la molécula de NO_2 calculada con ORCA. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Para obtener el diagrama de Lewis de la molécula de NO_2 , se coloca al nitrógeno en el centro por ser más electropositivo que los oxígenos. El dióxido de nitrógeno tiene 17 electrones de valencia, cinco del nitrógeno y doce de los dos oxígenos, se necesitan 24 electrones para cumplir con la regla del octeto de los tres átomos, al formar los enlaces mínimos imprescindibles nos quedamos con seis electrones para llenar la capa de los oxígenos y cuatro para llenar la capa del nitrógeno, disponiendo ahora de 16 electrones para cumplir con la regla. Al formar otro enlace entre N y O nos quedan 11 electrones disponibles y tenemos 12 para cumplir con la regla, como la diferencia entre ambos es de un electrón ya no es posible formar otro enlace, por esta razón tenemos un enlace doble y un enlace simple en la molécula de NO_2 . El resto de los electrones se distribuyen llenando a los más electronegativos primero (oxígenos).



Para obtener el diagrama de O. M., de manera similar a la molécula de NO , empleamos las energías de los niveles electrónicos calculadas en ORCA.

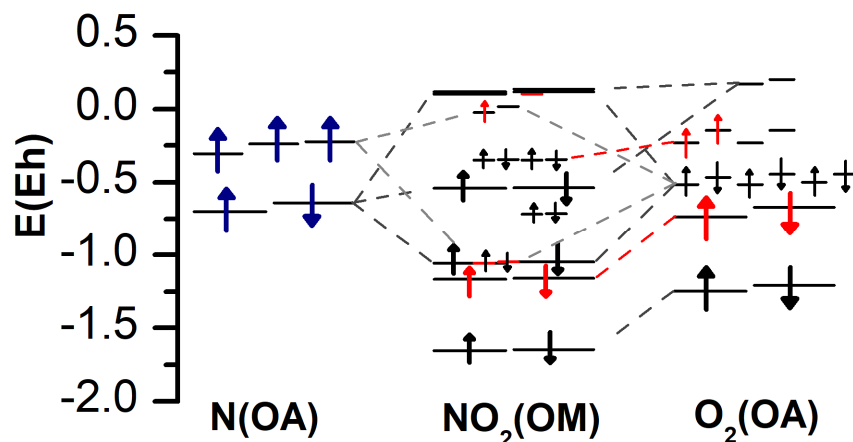


Figura 4.6. Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de NO_2 . Las flechas representan la orientación del espín y el color rojo indica que están en un estado de anti-enlace. Las líneas punteadas sirven para ver que OA se combinan para generar los OM correspondientes. La imagen se realizó con ayuda del software Origin 85.

Desde el diagrama de O. M. (figura 4.6) se nota que en la molécula de NO_2 , el electrón desapareado está en un O. M. de anti-enlace que tiene su mayor contribución proveniente del O. A. del Oxígeno. Al compararlo con la molécula de NO , donde el electrón desapareado está en O. M. de anti-enlace del N , el NO_2 interaccionará con un metal, preferencialmente mediante el átomo de O . Además, podemos calcular el orden de enlace con la ecuación (4.1).

$$OE = \frac{10 - 7}{2} = 1.5 \quad (4.3)$$

En otras palabras, a pesar de que las moléculas de NO y NO_2 tiene un electrón desapareado, la contribución mayor en el caso del NO viene del átomo de nitrógeno y en el NO_2 viene del oxígeno. A eso se le puede atribuir su comportamiento químico diferente, también lo podremos ver al estudiar su interacción con los Sc de los Volleyballenos.

4.3 Volleyballenos

4.3.1 Volleyballeno puro

En el año 2016, Jing Wang, reporta una estructura novedosa compuesta por 60 átomos de carbono y 20 átomos de escandio, con la finalidad de obtener un nuevo material perteneciente a los *metolocarboedrin*os (Met-Car).²³ Estructuralmente el Volleyballeno puro ($Sc_{20}C_{60}$) se puede ver como un cubo Sc_8 que contiene adicionalmente sobre cada una de sus seis caras un par de átomos de Sc, sumando en total 20 de ellos. En cuanto a los carbonos, se tiene un par de anillos pentagonales C_5 , unidos (unidad C_{10}) sobre cada una de las caras del cubo Sc_8 . De aquí sale el total de 60 átomos de C.²⁴

Es importante mencionar que, en el Volleyballeno, los átomos de Sc están formando parte de la estructura y se encuentran unidos a los átomos de C . No se encuentran sobre una estructura de carbono, sino que se enlazan formando la estructura novedosa. Una manera de estudiar el *bonding* (enlace) del Volleyballeno es mediante su gráfica de distancias.

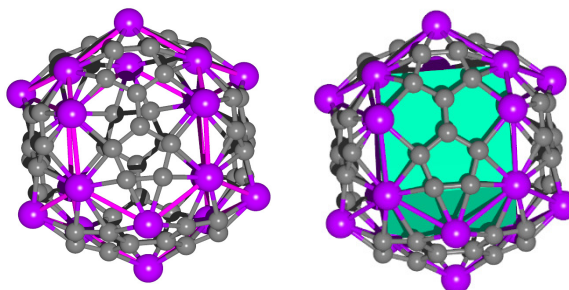


Figura 4.7. A la izquierda se muestra la estructura del Volleyballeno, mientras que a la derecha se muestra el cubo interno Sc_8 que compone a la estructura. Las caras del cubo han sido indicadas con planos en color cian. La estructura se optimizó con ORCA. Las esferas color morado corresponden a los 20 átomos de Sc , mientras que las esferas color gris corresponden a los 60 átomos de carbono. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Para conocer los sitios reactivos del Volleyballeno durante una reacción química es necesario visualizar sus orbitales moleculares de frontera. Se obtuvieron las imágenes del HOMO y LUMO del Volleyballeno (figura 4.8), encontrándose que el HOMO (que posee electrones disponibles) se encuentra localizado mayormente sobre los anillos pentagonales, mientras que el LUMO tiene una contribución mayor proveniente de los átomos de Sc . El hecho de que el LUMO esté localizado sobre los átomos del metal nos permite saber que

esos serían los sitios a donde se unirán las moléculas de *NO* que tienen un electrón desapareado.

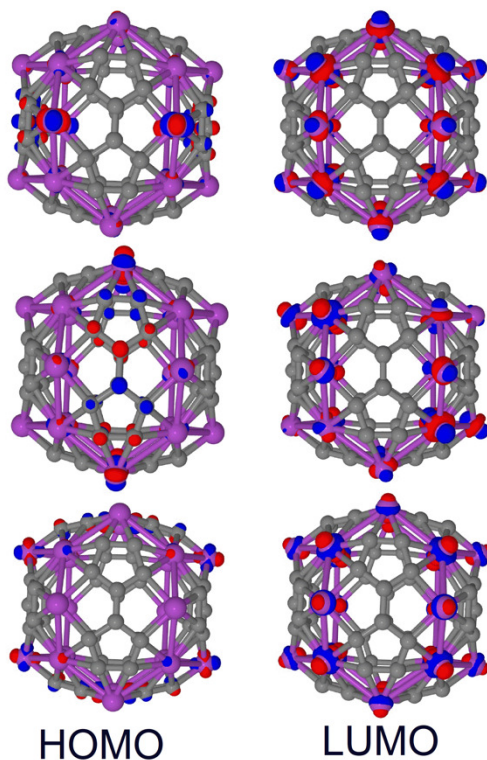


Figura 4.8. Orbitales de frontera y su degeneración (tridegenerados, o con la misma energía). A la izquierda se muestra el orbital molecular HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y a la derecha el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La visualización de los orbitales de frontera nos ayuda a conocer los sitios reactivos del Volleballeno. La fase de los O. M. se representa con un isovalue de 0.09, y se generaron con ayuda del software Jmol.

Mas adelante se detallarán los resultados obtenidos, observando que la molécula de *NO* no se adsorbe sobre el Volleballeno y que, al optimizar la estructura del sistema, el óxido de nitrógeno se encuentra muy separado de la estructura.

4.3.1.1 Análisis del Volleyballeno puro

Se encontró que los *C* formando los puentes entre anillos pentagonales poseen cargas positivas, lo cual los hace diferentes del resto de los otros enlaces *C – C*.

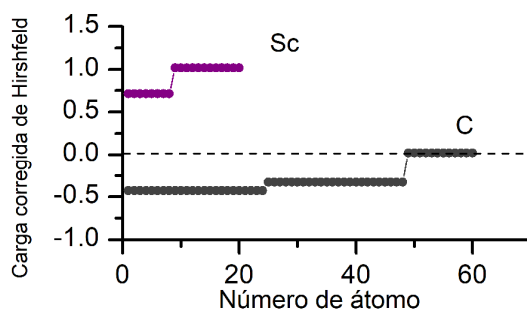


Figura 4.9. Se muestra la distribución de la carga de los átomos de escandio y los átomos de carbono en el Volleyballeno puro. Se nota que, debido a la alta simetría de la estructura, se tiene grupos de valores de cargas muy claramente definidos. Además, los *C* atraen electrones, mientras que los *Sc* los ceden al formar los enlaces. La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

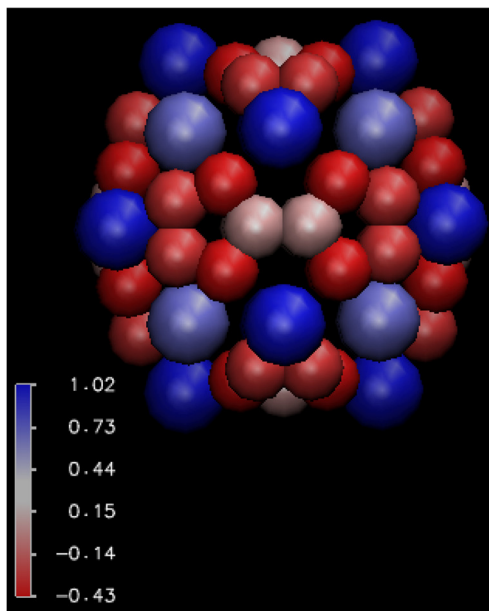


Figura 4.10. Se muestra la distribución de la carga en el Volleballeno puro. Los átomos de *Sc* y los átomos de *C* poseen cargas diferentes, pero entre los mismos *Sc* se nota que dependiendo de su posición se tiene algunos cargados más negativamente. Es posible distinguir dos clases de átomos de *Sc* (12 tienen carga representada con el color azul intenso y 8 con el color azul claro). Es notable que los átomos de *C* poseen cargas negativas identificadas con el color rojo. Esta es una representación de la figura 4.7 en código de colores. La figura fue generada con el software VMD.

La figura 4.9 muestra la distribución de las cargas en la estructura del Volleballeno puro, nos da una idea sobre cada tipo de átomos formando grupos cargados positiva o negativamente en la molécula, ayudando a complementar el análisis de la estructura. La distribución de carga nos habla del tipo de enlaces presentes en la molécula. En el caso de la figura 4.10, se hizo un análisis de cargas ADCH, mostrando que en los puentes de los anillos de C_5 hay carga neutra, permitiéndonos saber que estos sitios eran ideales para dopar la estructura con elementos cercanos al grupo del carbono (N y P),

de esta forma se espera que se formen enlaces covalentes y se tenga mayor afinidad con la estructura al ser elementos que donan electrones.

4.3.2 Dopamiento del Volleyballeno

Debido al análisis de los O. M. (figura 4.8) y de las cargas (ADCH, figura 4.10), se decidió dopar a la estructura con elementos que tienen un electrón más de valencia (N, P). La molécula al ser dopada con 12 átomos de nitrógeno dio una estructura tipo icosaedro, mientras que al ser dopada con fósforo resultó en un tipo tetraedro. A continuación, se describe a detalle el dopamiento de este compuesto.

4.3.2.1 Volleyballeno dopado con nitrógeno y fósforo

Como se mencionó en la sección 4.3.1, los O. M. nos indican los sitios más reactivos de la molécula. Al sustituir los puentes de carbono del Volleyballeno puro por nitrógenos, obtuvimos una estructura con simetría C_{2h} , manteniendo

la forma icosaedra del Volleyballeno puro. La estructura se muestra en la figura 4.11.

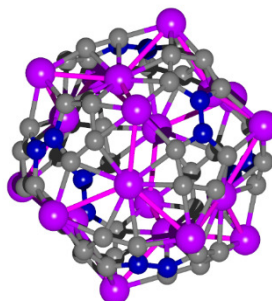


Figura 4.11. Estructura del Volleyballeno dopado con nitrógeno ($Sc_{20}C_{48}N_{12}$). Las esferas moradas representan a los 20 átomos de escandio, las grises a los átomos de carbono y las azules a los átomos de nitrógeno. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Sin embargo, al dopar con 12 átomos de fósforo, la estructura optimizada es totalmente diferente. Los enlaces $P - P$ se rompen, atribuyendo esto a la dificultad de cada átomo de fósforo para lograr una hibridación sp^2 evitando la interacción de su par solitario con los átomos de carbono vecinos. Los anillos de C_4P están alrededor de los escandios, quienes forman un tetraedro. La estructura mantiene una simetría del grupo puntual T , además es interesante porque es estable en los estados de carga $0, -1$. La estructura se muestra en la figura 4.12.

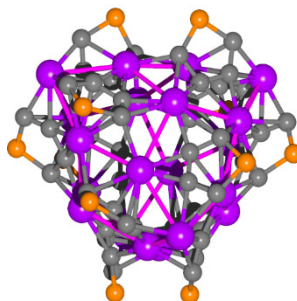


Figura 4.12. Estructura del Volleyballeno dopado con fósforo $[Sc_{20}C_{48}P_{12}]^{-1}$. Las esferas moradas representan a los 20 átomos de escandio, las grises a los átomos de carbono y las naranjas a los átomos de fósforo. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

La simetría de la estructura importa, porque nos puede dar idea de la estabilidad de la molécula, de la degeneración de los niveles electrónicos y del número de picos en los espectros IR /Raman. Para ilustrar esto se utiliza una gráfica que describe la longitud de los enlaces, dándonos una idea visual sobre qué tan distorsionada pueden estar las moléculas dopadas. En la figura 4.13 se comparan las gráficas del Volleyballeno puro, el dopado con nitrógeno y el dopado con fósforo.

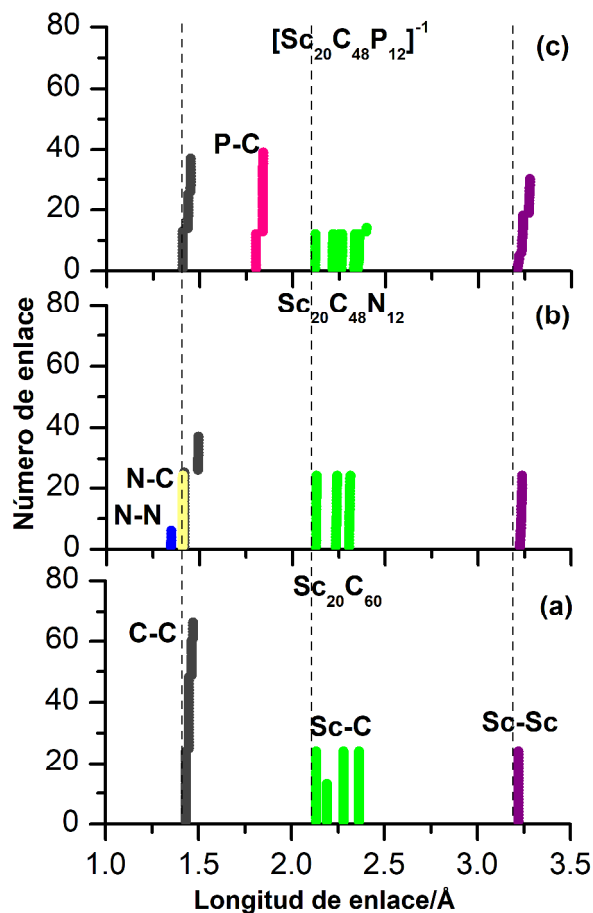


Figura 4.13. Se muestran las longitudes de enlace de las estructuras dopadas en (b) se muestra $Sc_{20}C_{48}N_{12}$ y en (c) se muestra $[Sc_{20}C_{48}P_{12}]^{-1}$, notando el contraste con el Volleyballeno sin dopar en (a). Los datos se obtuvieron mediante programación y la figura se generó con ayuda del software Origin 85.

Desde la figura 4.13 se puede notar que los enlaces de carbono casi no sufren distorsión y quedan prácticamente iguales, en el caso del Volleyballeno dopado con fósforo ($Vball - P$ y figura 4.12) la unión entre los anillos pentagonales se rompe. En el caso de las figuras 4.13a con 4.13b podemos notar como las gráficas son prácticamente iguales, evidenciando la similitud que tienen las estructuras debido a la poca distorsión que tienen las longitudes

de enlace. Mientras que al comparar las longitudes de enlace mostradas en las figuras 4.13c con 4.13a, podemos observar una diferencia pequeña en las distancias entre los escandios, las cuales se alargan con respecto a la estructura original, por 0.02 Å. También los enlaces $P - C$ son 31% más largos que los enlaces $C - C$ mostrados en la figura 4.13a.⁷

4.3.2.2 Análisis vibracional de los Volleyballenos dopados

La comprobación de los cálculos numéricos se logra al obtener los espectros Raman e Infrarrojo, al tener un mínimo de energía donde no hay frecuencias imaginarias. Los espectros pueden ayudar a identificar el material en el laboratorio, cuando estos se logren sintetizar, siendo, además, *la huella digital* de cada estructura.

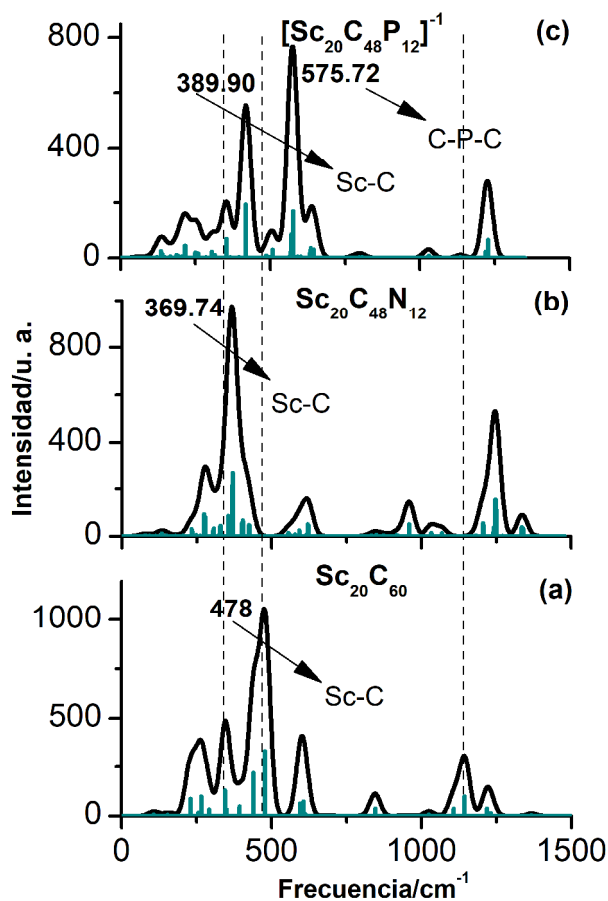


Figura 4.14. Espectro infrarrojo del Volleyballeno puro en (a), y los Volleyballenos dopados con nitrógeno en (b) y fósforo en (c). En cada panel se proporciona la fórmula química. Las líneas verticales punteadas nos ayudan a visualizar los picos más característicos del Volleyballeno puro en los espectros de los Volleyballenos dopados. La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

El Volleyballeno puro (figura 4.14a) tiene un pico intenso localizado en 478 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace $Sc - C$. En los espectros de las estructuras dopadas mostradas en las figuras 4.14b y 4.14c se encuentra un pico similar en 369.74 cm^{-1} y 389.90 cm^{-1} , lo que habla de un desplazamiento del pico debido al dopamiento. El pico más intenso en el dopado con P ,

mostrado en la figura 4.14c está localizado en 575.72 cm^{-1} , y se atribuye a un modo tipo $C - P - C$ bending (doblamiento).

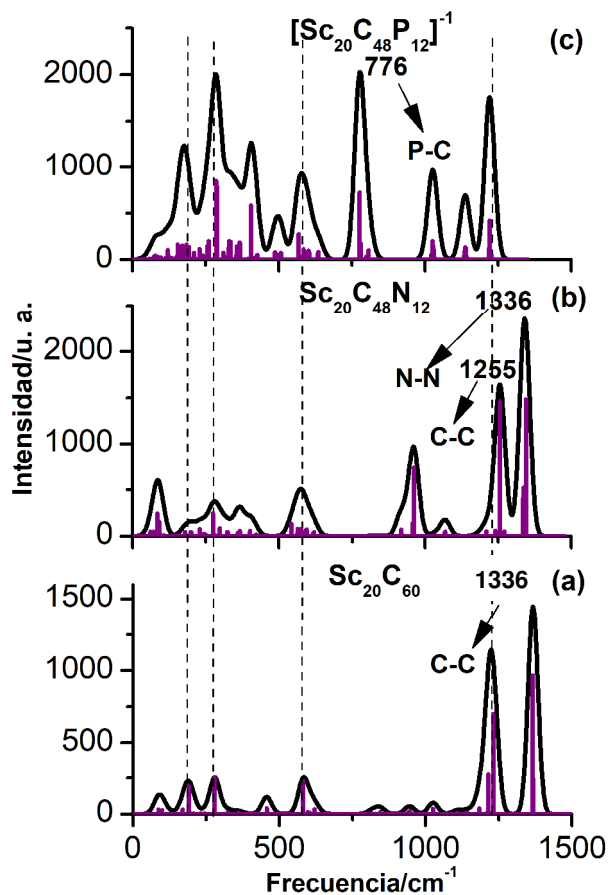


Figura 4.15. Espectro Raman del Volleyballeno puro (a) y los Volleyballenos dopados con nitrógeno (b) y fósforo (c). Las líneas verticales puateadas, nos ayudan a visualizar los picos más activos del Volleyballeno puro en los dopados. En cada panel se proporciona la fórmula química. La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.15b se muestra el espectro Raman del Volleyballeno dopado con nitrógeno, tiene un pico localizado en 274.80 cm^{-1} que corresponde a un modo asimétrico de dos átomos de Sc , y un modo tipo *breathing* (*respiración*) del Sc en 84.68 cm^{-1} . Los picos más intensos se localizan en 1336.06 cm^{-1} y

en 1255.49 cm^{-1} , correspondiendo a un modo del tipo *stretching* (*alargamiento*) $N - N$ y $C - C$, respectivamente. En cuanto a la figura 4.15c, se tiene un pico característico localizado en 776.38 cm^{-1} que corresponde a un modo tipo *stretching* del enlace $P - C$.²⁴

Mediante POV-ray, se extrajeron los vectores de desplazamiento del archivo de salida y se animaron los modos normales de vibración que están relacionados con los picos presentes en los espectros Infrarrojo y Raman. Esto nos ayuda a visualizar el movimiento de los átomos que contribuyen a cada modo normal de vibración.

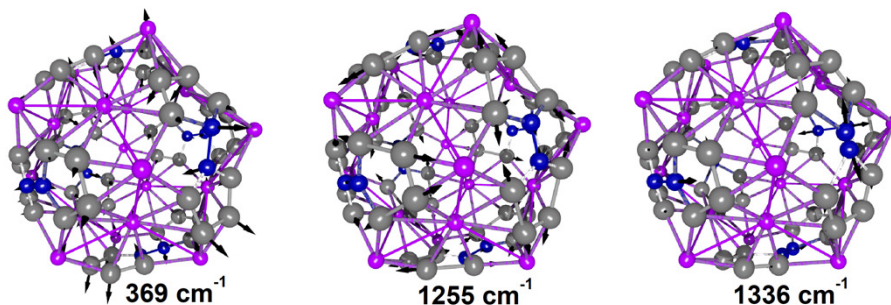


Figura 4.16. Modos de vibración correspondientes a las figuras 4.14b y 4.15b. Se muestran las frecuencias correspondientes, así como los vectores de desplazamiento mediante flechas negras. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

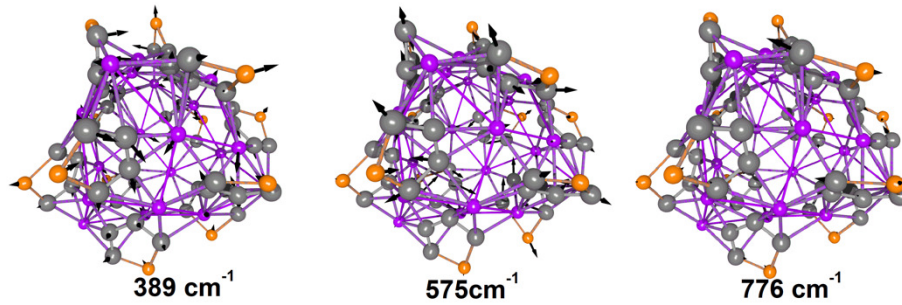


Figura 4.17. Modos de vibración correspondientes a las figuras 4.14c y 4.15c. Las flechas en negro sirven para indicar los vectores de desplazamiento. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Podemos saber que tan estables son las estructuras al calcular su energía de cohesión, este valor nos indicará que tanta energía requieren las estructuras para disociar todos los átomos y se calcula con la siguiente relación:

$$E_{coh} = -\frac{[E_{tot} - (nE_x)]}{N} \quad (4.4)$$

Donde E_{tot} corresponde a la energía total del sistema, E_x corresponde a la energía de los n átomos de cada elemento que compone a la estructura final y N es el número total de átomos que pertenecen a la estructura. Para la molécula del Volleyballeno dopado con nitrógeno, la energía de cohesión queda de la siguiente manera:

$$E_{coh-vballN} = -\left[\frac{E_{vballN} - (20 * E_{Sc} + 48 * E_C + 12 * E_N)}{\text{numero total de átomos}}\right] \quad (4.5)$$

$$E_{coh-vballN} = -7.62 \text{ eV} \quad (4.6)$$

Para obtener la energía de cohesión del Volleyballeno dopado con fósforo, cambiamos la última parte de la relación por la energía del átomo de fósforo:

$$E_{coh-vballP} = -7.45 \text{ eV} \quad (4.7)$$

Las energías obtenidas en las ecuaciones 4.6 y 4.7 nos indican que las estructuras son estables.

4.4 *NO/Sc₂₀C₆₀ y NO@Sc₂₀C₆₀*

El siguiente paso, consistió en hacer interaccionar a las estructuras dopadas del Volleyballeno con *NO* y *NO₂*. El estudio se comenzó con una sola molécula de *NO*; usando la estructura del Volleyballeno puro que se vio en la sección 4.3.1, figura 4.7. La molécula de *NO* se colocó en uno de los sitios reactivos del Volleyballeno, en los átomos que contribuyen más al LUMO, como se vio en la figura 4.8. Desde el diagrama de orbitales moleculares de la molécula de *NO* vemos que el nitrógeno contribuye mayormente al orbital molecular que contiene al electrón desapareado (HOMO), por lo que al ver el diagrama de orbitales moleculares (figura 4.2) vamos a notar esa isosuperficie mayormente localizada en el nitrógeno. Por otra parte, el oxígeno es más electronegativo que el Nitrógeno, al tener un espín desapareado los metales que componen al Volleyballeno reciben electrones, por lo que es más probable

que surja una reacción química si lo orientamos de esa manera durante los cálculos computacionales.

El cálculo de la energía de Gibbs se realizó colocando la molécula fuera del Volleballeno y dentro de él, esto con la finalidad de saber en qué posición es más estable, encontrando que el *NO* prefiere estar fuera de la estructura, siendo más estable por 0.014 eV.

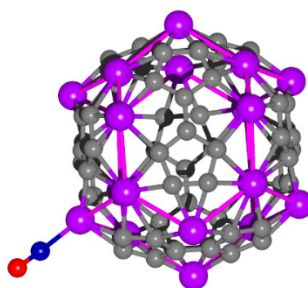


Figura 4.18. Volleballeno con la molécula de *NO* fuera. Este es el isómero más estable con respecto a los dos calculados. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Al tener el Volleballeno puro y al adsorber *NO*, es conveniente que el material que está adsorbiendo al compuesto no sufra deformación considerable al haber una reacción química, puesto que, si la deformación es irreversible, el material perdería sus propiedades. Por ello estudiamos un material que al desorber el *NO*, la estructura pueda regresar a su forma original. A simple vista es complicado saber si la molécula sufre distorsión, pero podemos tener una idea más clara mediante una gráfica de longitudes de enlaces, como se muestra en la figura 4.19.

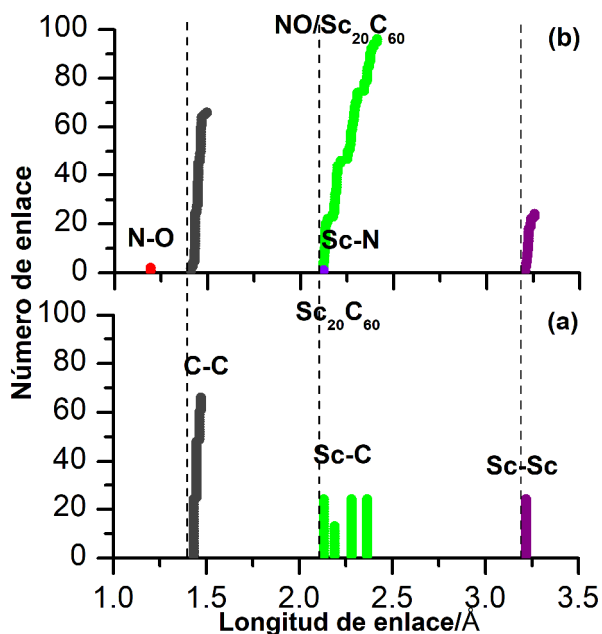


Figura 4.19. Comparación entre los enlaces del Volleyballeno puro (a) y la distorsión que sufren al colocar una molécula de *NO* (b). Las distancias *Sc – Sc* calculada en el dímero es de 2.26 Å, con lo cual no se espera que los enlaces *Sc – Sc* calculados indiquen un enlace existente en el Volleyballeno. La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.19b se presenta la variación en la longitud de los enlaces, se observa una ligera distorsión en los enlaces de *C – C* de 1.41 Å, alargándose hasta 1.49 Å. Los enlaces de *Sc – C* y las distancias *Sc – Sc* tienen una variación mínima, alcanzando como máximo 2.41 Å (2.11% de alargamiento con respecto al Volleyballeno puro) y 3.25 Å (hay diferencia por 0.03 angstrom) respectivamente. La molécula de *NO* se alarga levemente hasta 1.19 Å.

4.4.1 Análisis vibracional

Para corroborar que la estructura es un mínimo de energía, se calcularon los modos normales de vibración del sistema $NO/Sc_{20}C_{60}$. Confirmándose la falta de frecuencias imaginarias, lo cual nos asegura se trata de un mínimo en la isosuperficie de energía potencial. Además, se comparan con los modos normales de vibración del Volleyballeno puro.

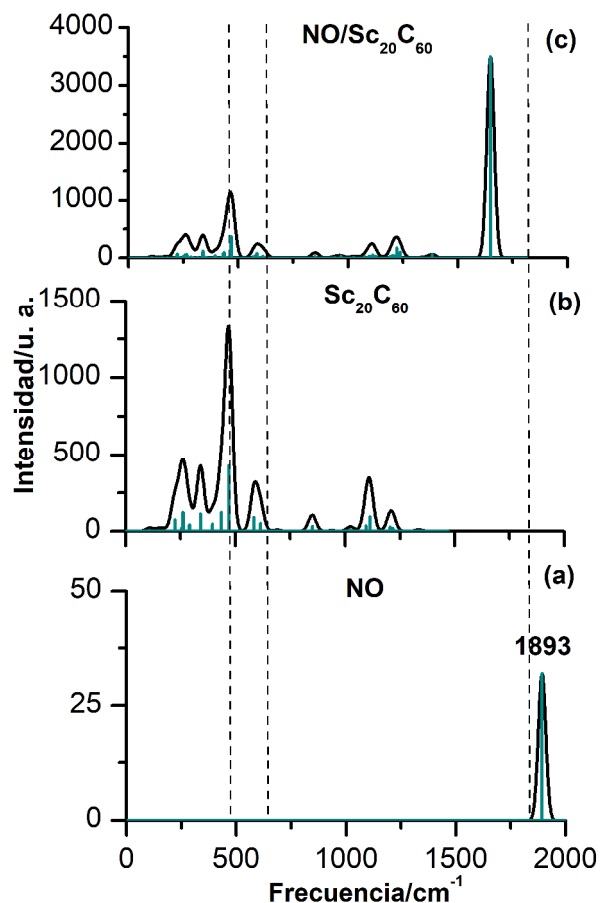


Figura 4.20. Espectro Infrarrojo calculado para la molécula de NO (a), $Sc_{20}C_{60}$ (b) y $NO/Sc_{20}C_{60}$ (c) respectivamente. Las líneas verticales punteadas nos ayudan a visualizar los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.20a podemos notar la poca intensidad que tiene la molécula de NO con una frecuencia de vibración de 1893 cm^{-1} , encontrándose en el rango experimental de vibración de la molécula.²² En la figura 4.20b tenemos el espectro del Volleballeno puro, de esta forma podemos comparar los espectros en la figura 4.20c. Las frecuencias más destacadas son las señaladas con líneas verticales, permitiéndonos ver un ligero desplazamiento en los

picos, así como un aumento considerable en la intensidad del pico correspondiente al *NO*.

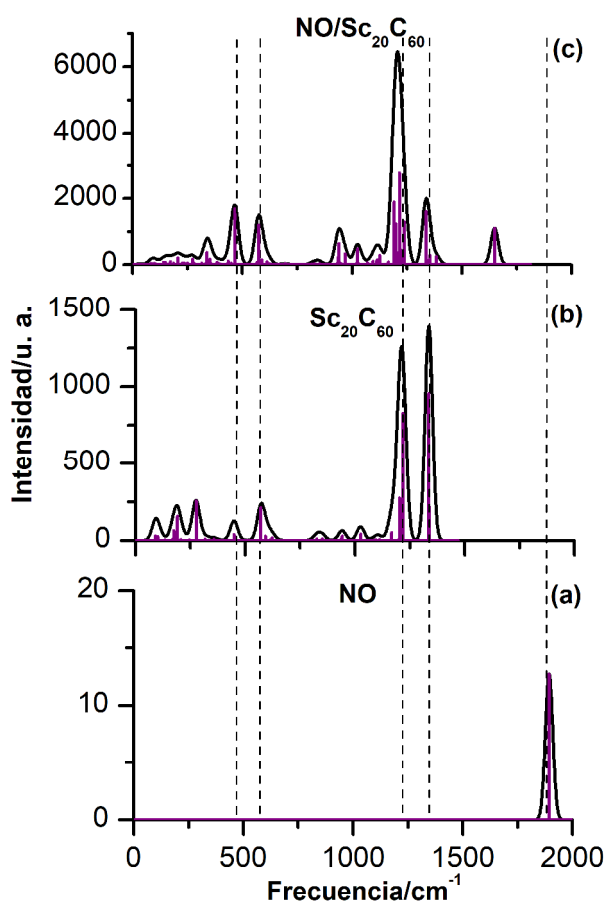


Figura 4.21. Espectros Raman del *NO* (a), *Sc*₂₀*C*₆₀ (b) y del *NO/Sc*₂₀*C*₆₀ (c). Las líneas verticales punteadas ayudan a visualizar los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En el espectro Raman, el pico característico de la molécula de *NO* se encuentra igual que en el infrarrojo (figura 4.20a). Es notable que el *NO* unido al Volleballeno sin dopar no da señal en Raman (figura 4.21c), y la línea punteada vertical en la gráfica nos sirve para identificar la frecuencia. Para los

picos en la figura 4.21b, que son los pertenecientes al Volleyballeno puro, no vemos desplazamiento en los picos como sucede en la figura 4.20c.

La energía de cohesión nos da idea de que tan estable es la estructura que contiene el *NO*; usando la ecuación 4.4 se obtiene la siguiente expresión:

$$E_{coh-NO/Vball} = - \left[\frac{E_{Vball-NO} - (20 * E_{Sc} + 60 * E_C + E_{NO})}{numero\ total\ de\ átomos} \right] \quad (4.8)$$

$$E_{coh-NO/Vball} = -7.76\ eV \quad (4.9)$$

La energía de cohesión obtenida para el Volleyballeno puro es de $-7.94\ eV$, la diferencia entre este valor y 4.9 es mínima. Para estimar la energía con la que interacciona la molécula de *NO* con el Volleyballeno puro, usamos la Energía de adsorción que se puede calcular usando la ecuación 4.10.

$$E_{ads} = E_{VballNO} - E_{NO} - E_{vball} \quad (4.10)$$

$$E_{ads} = 1.78\ eV \quad (4.11)$$

La energía de cohesión nos indica que la molécula es estable, pues su valor es considerablemente alto. Sin embargo, la energía de adsorción es positiva, indicando que el *NO* no se adsorbe en el Volleyballeno puro.

4.5 $NO_2/Sc_{20}C_{60}$ y $NO_2@Sc_{20}C_{60}$

Tomando la configuración del Volleballeno puro y de una molécula de NO_2 , se optimizó la estructura cuando la molécula interacciona fuera y dentro del Volleballeno puro. Encontramos que la configuración más estable es cuando el NO_2 esta fuera, por 0.0054 eV, siendo esta la que se analizará.

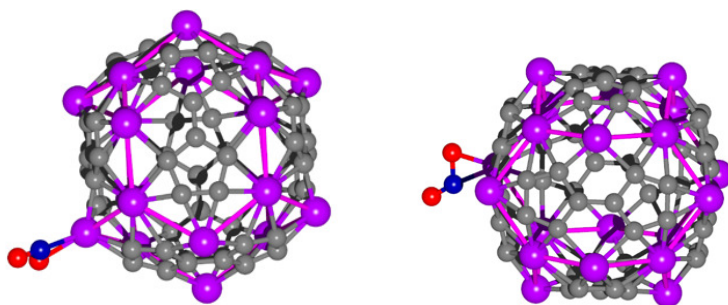


Figura 4.22. Configuración de $NO_2/Sc_{20}C_{60}$ en dos vistas para apreciar mejor al dióxido de nitrógeno. Se nota que un átomo de Oxígeno (en rojo) se acerca más al átomo de Sc, lo que confirma lo obtenido desde el diagrama de O. M. del NO_2 en la figura 4.6. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

La distorsión que presenta la estructura se representa en la figura 4.23.

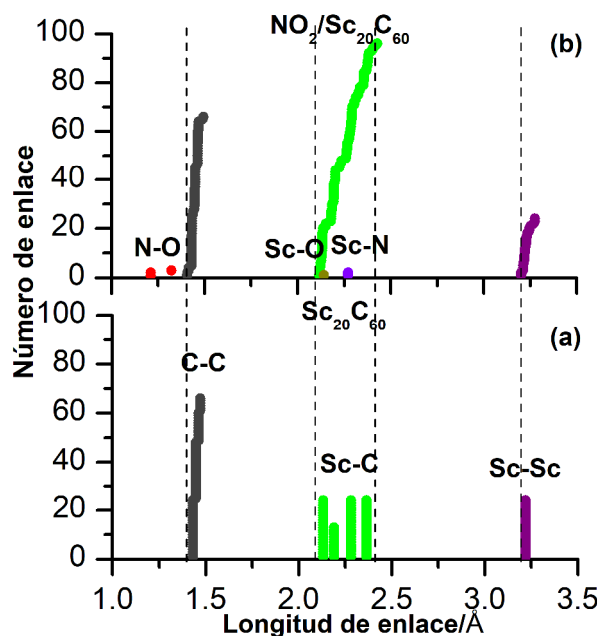


Figura 4.23. Gráfica de enlaces del $Sc_{20}C_{60}$ (a) y del $NO_2/Sc_{20}C_{60}$ (b). Las líneas punteadas ayudan a visualizar la distorsión de los enlaces en los compuestos. La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

Las líneas punteadas en la figura 4.23 marcan los enlaces del $Sc_{20}C_{60}$ y sirven para comparar la distorsión que sufren las estructuras respecto al Volleballeno puro (figura 4.23a). De la figura 4.23b algunos enlaces $C - C$ se contraen hasta 1.40 \AA , mientras que otros se alargan levemente, igual que las distancias de $Sc - Sc$, alcanzando un máximo de 3.27 \AA . La mayor distorsión se presenta en los enlaces de $Sc - C$ debido a que al estar los átomos de Sc más cercanos a la molécula de NO_2 tienden a acercarse. Se puede concluir que entre más cercanos estén los escandios a la molécula, mayor distorsión habrá.

4.5.1 Análisis vibracional

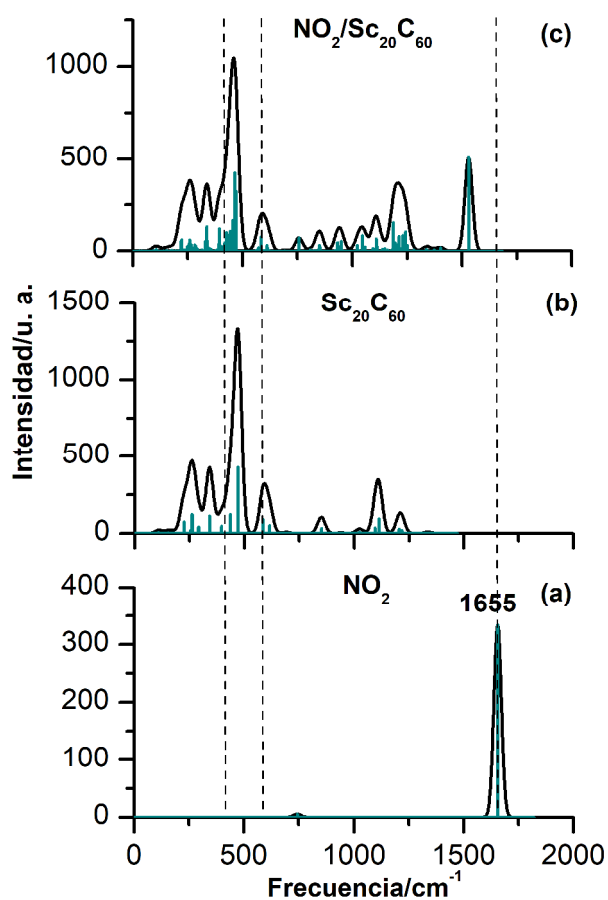


Figura 4.24. Se muestra el espectro Infrarrojo de la molécula de NO_2 (a), del Volleballeno puro (b) y de la estructura resultante (c). Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

El espectro infrarrojo calculado con ORCA muestra el pico del NO_2 ubicado en 1655.49 cm^{-1} (figura 4.24a), muy cerca del reportado experimentalmente (1631.36 cm^{-1}).⁹ Las líneas verticales muestran los picos más intensos de las estructuras y se muestran en las figuras 4.24b y 4.24c, esto nos permite ver que tanto empatan los picos con la estructura final, siendo notorio el desplazamiento en el pico del NO_2 en la estructura del Volleyballeno con NO_2 en la figura 4.24c. Además, se nota como los picos del Volleyballeno puro en la figura 4.24b concuerdan con los mostrados en la figura 4.24c.

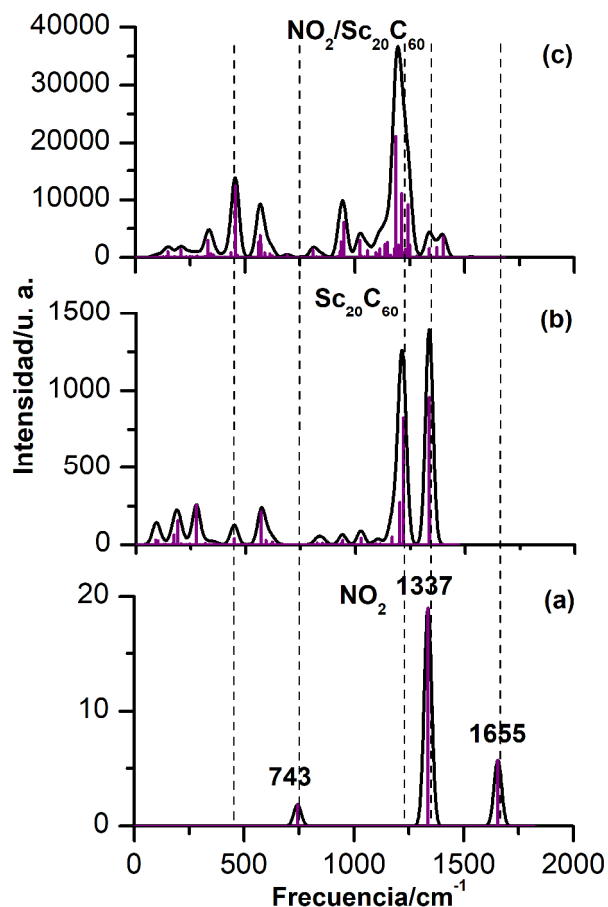


Figura 4.25. Se muestra el espectro Raman de la molécula de NO_2 (a), del Volleballeno puro (b) y de la estructura resultante (c). Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.25a podemos ver tres picos correspondientes a la molécula de NO_2 ubicados en 742.96 cm^{-1} , 1337.11 cm^{-1} y en 1655.49 cm^{-1} respectivamente, siendo el segundo pico el más intenso de los tres. Usando líneas verticales para indicar frecuencias de vibración características, podemos notar que en Raman el NO_2 no es activo en la estructura. Cuando comparamos las figuras 4.25b con 4.25c, notamos que la mayoría de los picos

son similares y los más característicos empatan. El pico más intenso en la figura 4.25c corresponde a una frecuencia de 1186.67 cm^{-1} .

Para saber la estabilidad de la estructura conteniendo la molécula de NO_2 , calculamos su energía de cohesión usando la ecuación 4.4.

$$E_{coh-NO_2/Vball} = - \left[\frac{E_{NO_2/Vball} - (20 * E_{Sc} + 60 * E_C + E_{NO_2})}{\text{numero total de átomos}} \right] \quad (4.12)$$

$$E_{coh-NO_2/Vball} = -7.68 \text{ eV} \quad (4.13)$$

Además, para saber si la molécula de NO_2 es capaz de adsorberse sobre el Volleballeno puro, calculamos su energía de adsorción mediante la siguiente expresión:

$$E_{ads} = E_{VballNO_2} - E_{NO_2} - E_{vball} \quad (4.14)$$

$$E_{ads} = 1.78 \text{ eV} \quad (4.15)$$

Desde ambos cálculos, podemos observar que la energía de cohesión de la estructura compuesta por el Volleballeno puro y la molécula de NO_2 es grande, por lo tanto, podemos concluir que la estructura es estable, como se esperaba, sin embargo, no se logra ninguno de los objetivos pues no logra adsorber al NO_2 al tener un valor positivo en la ecuación 4.15.

Hasta aquí es importante hacer un resumen de los resultados obtenidos para NO :

1. La distancia de enlace en la molécula del NO se alarga levemente hasta 1.19 \AA al acercarse al Volleyballeno puro. Se debe recordar que el enlace $N - O$ calculado fue de 1.15 \AA .
2. El pico debido a la vibración $N - O$ está presente en el espectro IR del Volleyballeno puro interaccionando con el NO y se confirma que no lo adsorbe. La molécula de NO interaccionado con el Volleyballeno tiene una frecuencia de vibración corrida hacia valores menores indicando el ligero alargamiento del enlace $N - O$.

4.6 $NO@Sc_{20}C_{48}N_{12}$

El Volleyballeno dopado con 12 átomos de nitrógeno se trató en la sección 4.3.2.1. Esta estructura presentó mayor estabilidad cuando la molécula de NO se encuentra dentro. Por el contrario, eso no sucede en el Volleyballeno puro.

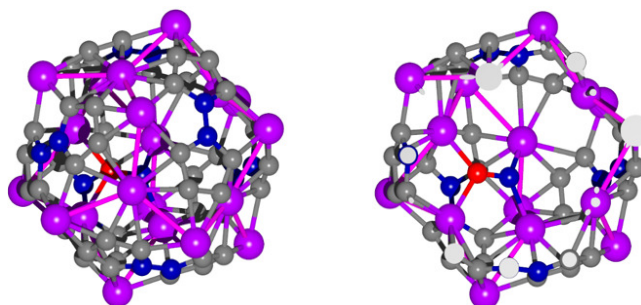


Figura 4.26. Se muestra la estructura completa del Volleyballeno con la molécula de NO a la izquierda. A la derecha se muestra la misma estructura con un corte transversal, dejando ver el interior de la molécula de NO . La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

En la figura 4.26, se aprecia como los Sc centrados en las caras triangulares se hunden, el enlace de NO calculado en ORCA fue de 1.15 \AA y el resultante para esta estructura fue de 1.46 \AA , es decir, el enlace se alargó 26.51% . En el carbono, se considera que el enlace $C - C$ simple, comienza a romperse a partir de un 37% de estiramiento en su enlace.²⁶ Aplicando este valor de deformación a la molécula de NO , obtuvimos que el enlace comenzaría a romperse para un estiramiento del 31% o cuando llegara a una longitud de 1.512 \AA . La diferencia entre la longitud de enlace obtenida del NO dentro de la estructura de Volleyballeno dopada con nitrógeno y la estimada fue de 0.05 \AA . Sin embargo, debemos recordar que el enlace $C - C$ es un enlace covalente y por lo tanto es fuerte. En el caso del enlace $N - O$ hay contribución iónica (diferencia de electronegatividad entre N y O), y debemos esperar un porcentaje menor de alargamiento que el 37% aquí considerado. Se verá más

adelante que el porcentaje de deformación del $N - O$ fue efectivamente menor al calculado y que la molécula se rompe antes de alcanzar 1.40 \AA .

¿Cómo podemos saber si un enlace tiene carácter iónico? Lo podemos obtener mediante un análisis topológico de la densidad electrónica como es el caso de la función de localización electrónica (ELF) e incluso mediante el análisis de las cargas (esquema ADCH).

Aparentemente, el oxígeno forma dos enlaces con los escandios más cercanos al igual que el átomo de nitrógeno. En la figura 4.27b podemos observar la distorsión que sufre la estructura al tener al óxido de nitrógeno dentro.

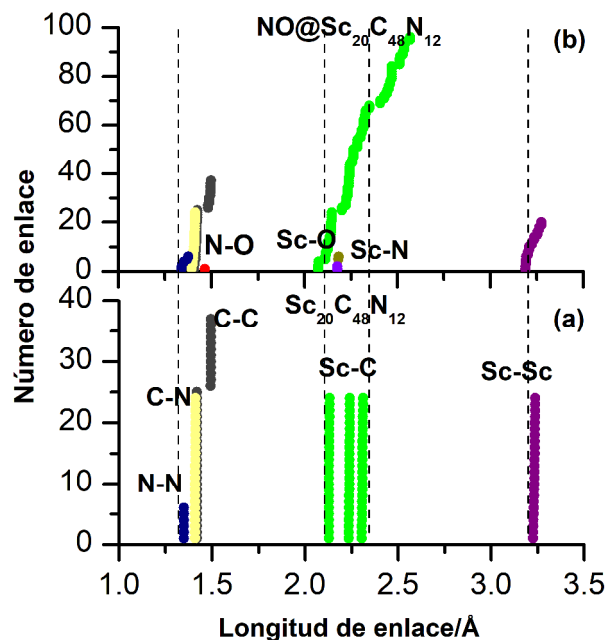


Figura 4.27. Gráfica de enlaces pertenecientes a la estructura $Sc_{20}C_{48}N_{12}$ en (a) y $NO@Sc_{20}C_{48}N_{12}$ en (b). Las líneas punteadas verticales ayudan a visualizar la distorsión que sufre la estructura. La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

Las gráficas muestran mayor dispersión cuando se introduce el NO en el Volleballeno en la figura 4.27b. Aun así, en el caso de los enlaces $Sc - C$, no tienen un comportamiento lineal, varían en decimas y se alargan más que en la figura 4.27a hasta alcanzar la longitud de 2.56 Å. Sucede prácticamente lo mismo con las distancias $Sc - Sc$, alargándose hasta un 2.83%. Los enlaces $Sc - N$ y $Sc - O$ están muy cercanos entre sí, alcanzando 2.17 Å y 2.18 Å, respectivamente.

4.6.1 Análisis vibracional

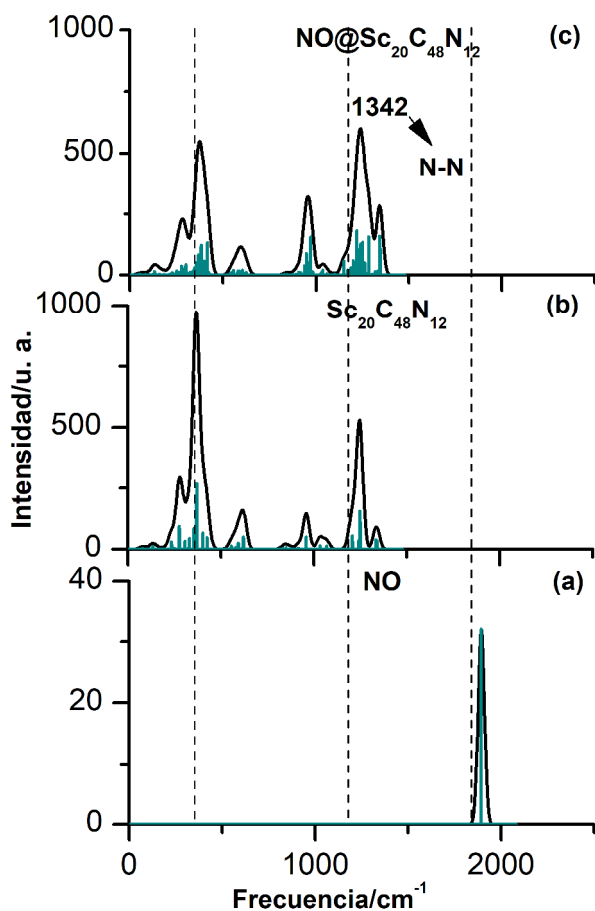


Figura 4.28. Espectro infrarrojo de la molécula de *NO* (a), el Volleyballeno dopado con nitrógeno (*Vball-N*) (b) el *Vball - N* con el *NO* dentro (c). Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

Lo más destacable es que los picos del *Vball - N* en la figura 4.28b presentan menos intensidad en la figura 4.28c por la presencia del *NO*.

Además, no vemos un pico relacionado con la vibración $N - O$ en el espectro. El pico más intenso que se registra en la figura 4.28c corresponde a 1342.06 cm^{-1} y se le atribuye a un modo asimétrico del tipo *stretching* $N - N$.

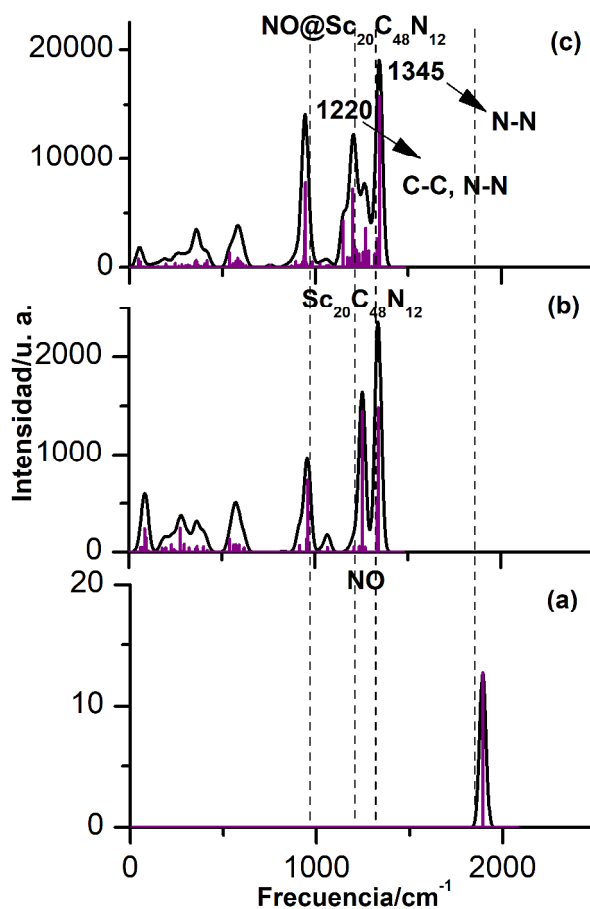


Figura 4.29. Espectro Raman de la molécula de NO (a), el Volleyballeno dopado con nitrógeno (Vball-N) (b) y el $Vball - N$ con el NO dentro (c). Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

Tanto en las figuras 4.29c y 4.28c observamos que el pico de emisión del NO no está presente, revisando los modos de vibración, obtenemos que los picos más intensos en la figura 4.29c corresponden a 1220.16 cm^{-1} y 1345.56 cm^{-1} y es un modo del tipo *stretching* $N - N$, respectivamente. De la figura

4.26c y 4.27c podemos concluir que la molécula de *NO* ha sido disociada, por lo tanto, podemos garantizar que a 1.46 Å (26.51% de alargamiento) el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno ya no forman un enlace químico.

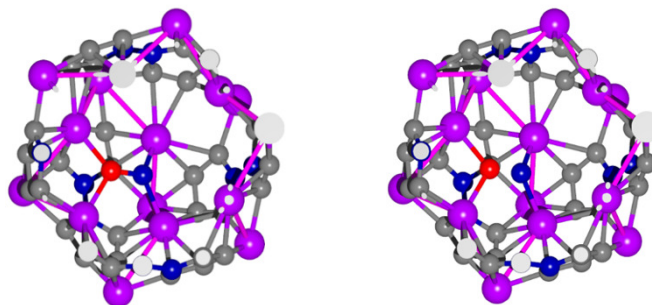


Figura 4.30. Se compara la estructura mostrada en la figura 4.26 (a la izquierda) con la resultante después de analizar los espectros de emisión (a la derecha). La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

En la figura 4.31 se muestran los modos normales de vibración de los picos característicos de las figuras 4.28c y 4.29c. Esto nos permite tener más detalle de los átomos que participan en los modos normales de vibración. La longitud del vector de desplazamiento se relaciona con la magnitud del movimiento durante la vibración.

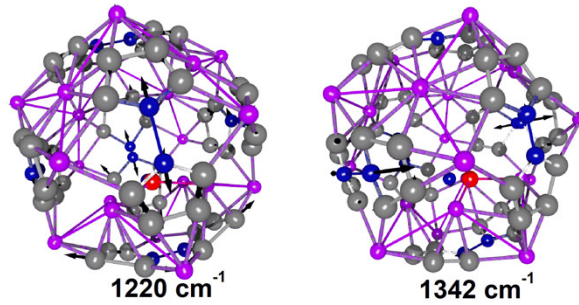


Figura 4.31. Modos de vibración correspondientes a las figuras 4.28c y 4.28c, se muestran las frecuencias correspondientes a los picos importantes, así como los vectores de desplazamiento en flechas negras, indican el tipo de movimiento de los átomos. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

La energía de cohesión de la estructura dopada con nitrógeno es de -7.62 eV, es decir, que la estructura sola es muy estable. Para determinar esta energía cuando se tiene *NO*, utilizamos la ecuación descrita en 4.4:

$$E_{coh} = - \left[\frac{E_{NO@Sc_{20}C_{48}N_{12}} - (20 * E_{Sc} + 48 * E_C + 13 * E_N + E_O)}{\text{numero total de átomos}} \right] \quad (4.16)$$

$$E_{coh} = -7.65 \text{ eV} \quad (4.17)$$

La energía de cohesión calculada en la ecuación 4.17 indica que la estructura debe recibir -7.65 eV para disociarse por completo. Del análisis de los espectros IR/Raman podemos concluir que el Volleyballeno dopado con nitrógeno es capaz de disociar la molécula porque ya no se obtiene un pico que se relacione con la vibración $N - O$, además de ser estable.

4.7 $(NO)_6@Sc_{20}C_{48}N_{12}$

Después de obtener resultados favorables al tener una molécula de NO dentro del Volleyballeno dopado con nitrógeno, se simuló la interacción con 2 y 6 moléculas de óxido de nitrógeno. En el primer caso, el cálculo no convergió, mientras que al tener 6 moléculas de NO dentro de la estructura, se obtuvieron resultados favorables. En la figura 4.32 se muestra la estructura optimizada.

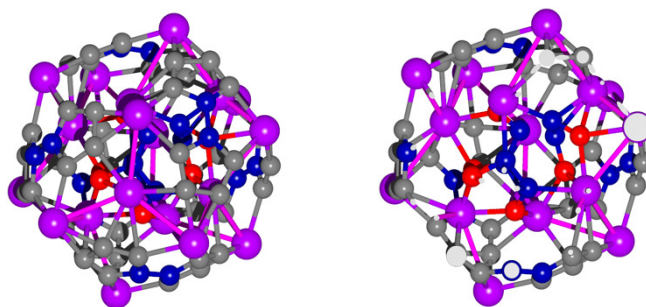


Figura 4.32. A la izquierda se muestra a la estructura completa con las seis moléculas de NO en el interior, mientras que a la derecha se muestra la misma estructura con un corte transversal. De esta forma podemos apreciar mejor lo que sucede dentro del Volleyballeno. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

A simple vista se ve menos distorsión en las caras triangulares del icosaedro, a comparación de la figura 4.26 cuando hay una sola molécula de

NO. La deformación que presenta la molécula se puede ver mejor en la figura 4.33b.

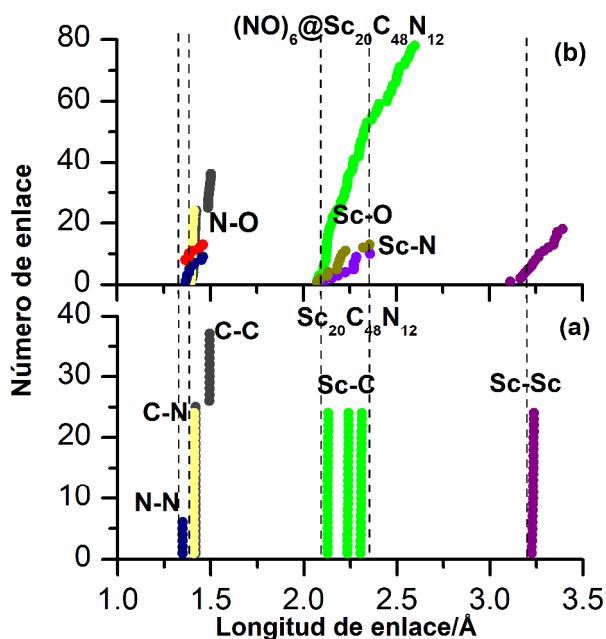


Figura 4.33. Gráfica de enlaces de la estructura $Sc_{20}C_{48}N_{12}$ mostrada en (a) contra la estructura $(NO)_6@Sc_{20}C_{48}N_{12}$ en (b). Las líneas punteadas verticales ayudan a visualizar la distorsión que sufre la estructura. La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.33b se observa que los enlaces $N - N$ son más largos, alcanzando una longitud de 1.46 Å, para los enlaces de $C - N$ y $C - C$ no hay cambio aparente, mientras que en los enlaces $Sc - C$ vemos una mayor distorsión, alcanzando una elongación máxima de 2.56 Å. En cuanto a las distancias $Sc - Sc$ vemos contracción y alargamiento en la figura 4.32b con respecto a la estructura dada en la figura 4.33a, teniendo una variación del 9%. Para los enlaces de *NO*, mostramos sus resultados en la siguiente tabla.

Tabla 4.2. Se muestra el porcentaje correspondiente a cada longitud de enlace obtenida en la molécula.

Longitud de enlace/Å	Porcentaje de alargamiento
1.36	17.96%
1.385	19.60%
1.387	19.77%
1.405	21.32%
1.443	24.61%
1.462	26.25%

Si consideramos que los enlaces necesitan alargarse un 37% como en el caso del enlace covalente $C - C$ reportado en la referencia [26], entonces, los porcentajes calculados para el alargamiento de los diversos enlaces nos dicen que la molécula no ha comenzado a romperse, pues tomando como referencia el valor más alto de 26.25%, necesita alargarse 9% más para poder decir que se está disociando la molécula. Sin embargo, si tomamos como referencia lo que sucedió en la sección anterior, sabemos que un alargamiento del 26.51% produce un enlace roto. Esto confirma que las moléculas de NO se rompen más fácilmente que los enlaces $C - C$.

Además, se realizó ELF a la estructura $(NO)_6@Sc_{20}C_{48}N_{12}$ con la finalidad de ver el tipo de enlaces que persisten en la molécula.

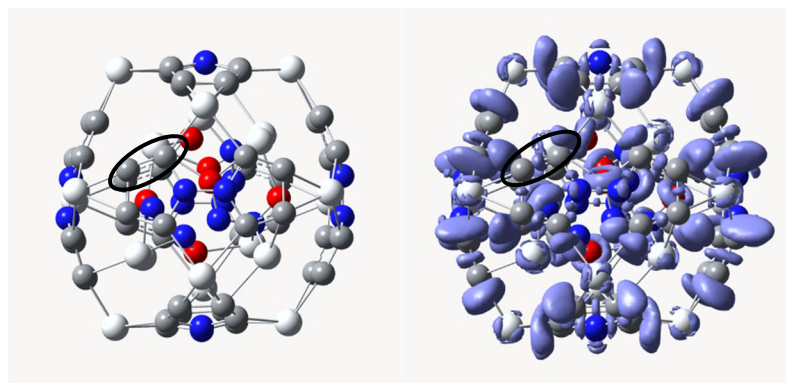


Figura 4.34. ELF de la molécula $(NO)_6@Sc_{20}C_{48}N_{12}$ en otra vista (3D), las arandelas formadas entre los enlaces $C - C$ indican que los anillos pentagonales contienen enlaces del tipo covalente (mostrado con un óvalo). La imagen se generó con el software Multiwfn.

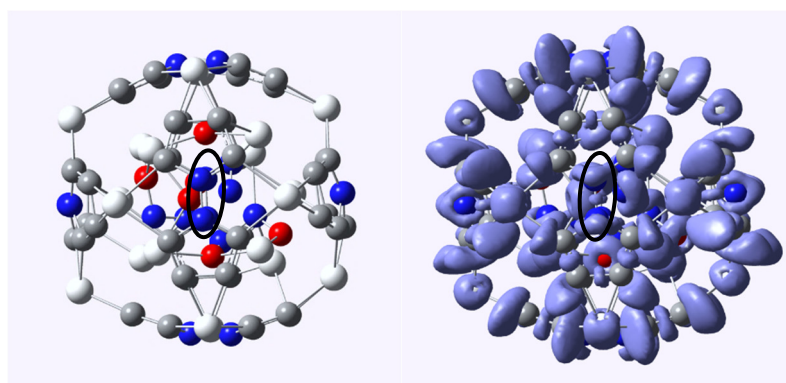


Figura 4.35. ELF de la molécula $(NO)_6@Sc_{20}C_{48}N_{12}$ con otra orientación, los enlaces $C - N$ son del tipo covalente, por la arandela que se muestra en este puente. El óvalo ayuda a visualizar la región tipo arandela entre los átomos de N . La imagen se generó con el software Multiwfn.

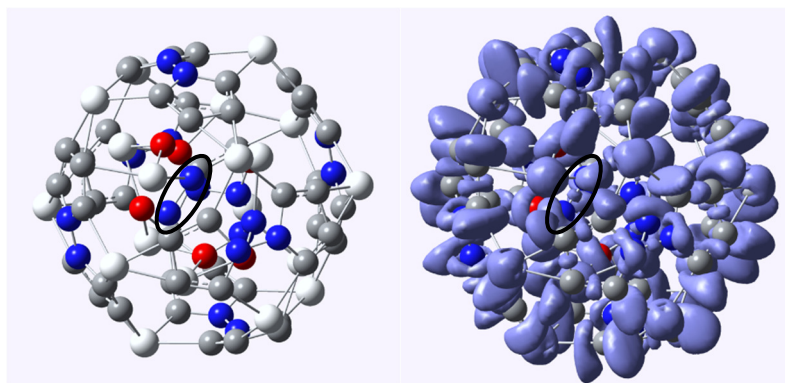


Figura 4.36. ELF de la molécula $(NO)_6@Sc_{20}C_{48}N_{12}$ con otra orientación, se muestra como al interior del Volleyballeno dopado con nitrógeno, se forma un enlace covalente entre los átomos de nitrógeno (señalado con un óvalo). La imagen se generó con el software Multiwfn.

En las figuras 4.34, 4.35 y 4.36 no se aprecian arandelas en los “enlaces” de NO , indicando una posible disociación. Por ello, es mejor analizar los espectros Infrarrojo y Raman en búsqueda de los picos relacionados con la vibración $N - O$.

4.7.1 Análisis vibracional

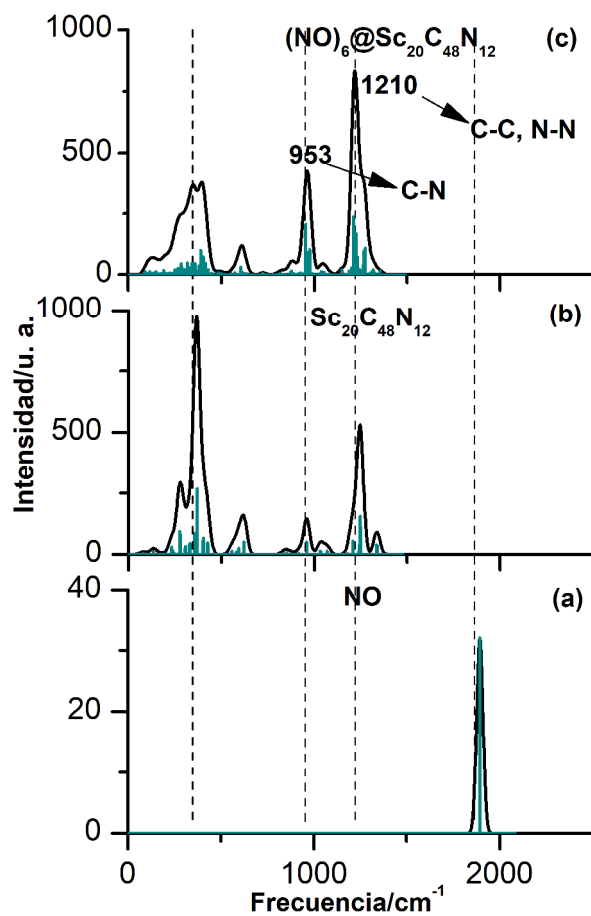


Figura 4.37. Espectro Infrarrojo de la molécula de *NO* (a), el Volleyballeno dopado con nitrógeno (Vball-N) (b) y la estructura resultante (c). Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

Los picos mostrados en la estructura dopada con *N* en la figura 4.37b empatan con los mostrados cuando se han introducido 6 moléculas de *NO* en

la figura 4.37c, podemos notar como varía la intensidad de los picos debido a la interacción con las moléculas de NO . Cuando comparamos las figuras 4.37a con 4.37c no se nota un pico relacionado con vibración del enlace de NO a pesar de haber 6 moléculas dentro de la estructura. Los picos más intensos en la figura 4.37c están localizados en 1210.35 cm^{-1} con un modo combinado tipo *stretching* de los enlaces $C - C, N - N$. El segundo se encuentra en 953.44 cm^{-1} y tiene un modo tipo *stretching* de los enlaces $C - N$.

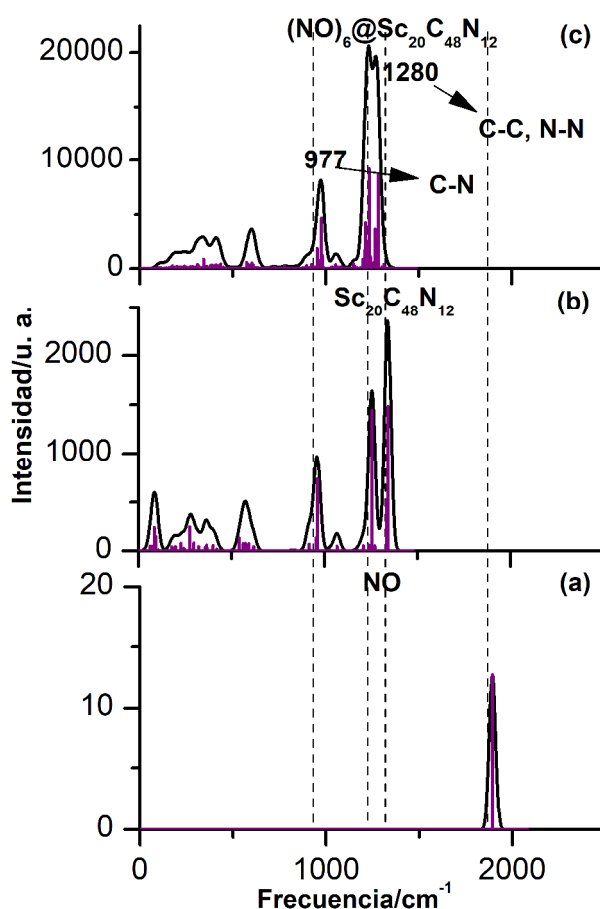


Figura 4.38. Espectro Raman de la molécula de NO (a), el Volleyballeno dopado con nitrógeno (Vball-N) (b) y el Vball-N con 6 NO (c). Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.38 se muestra como los picos de la estructura dopada con *N* (figura 4.38b) empatan con los picos mostrados en la figura 4.38c, los picos más intensos están localizados en 977.26 cm^{-1} y tiene un modo de vibración del tipo *stretching* en el enlace *N – N*. Ninguna de las moléculas de *NO* presentan picos de vibración en los espectros, por lo que podemos decir que a una longitud de enlace de 1.36 \AA se han roto los enlaces. En 1232.82 cm^{-1} se presenta un modo combinado tipo *stretching* en los enlaces *C – C*, *N – N*, por último, el pico localizado en 1280.55 cm^{-1} muestra un modo tipo *stretching* en los enlaces *C – C*.

A continuación, se dan los modos de vibración activos en Infrarrojo y Raman, esto nos ayuda a ver el tipo de movimiento de los átomos vibrando y poder identificar quienes se están moviendo.

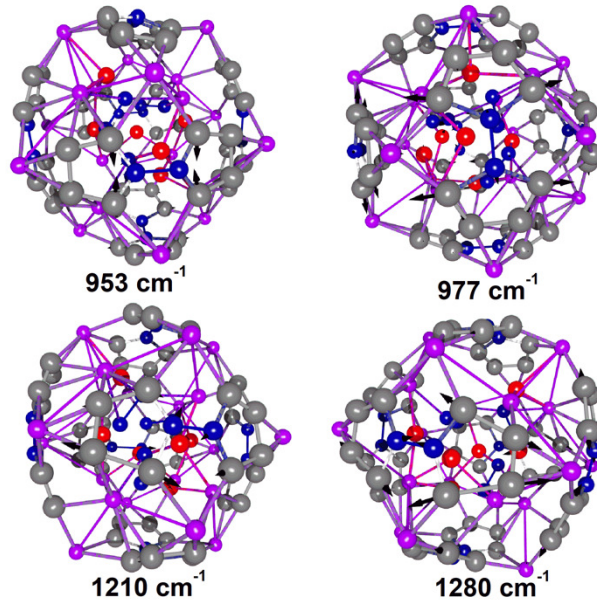


Figura 4.39. Modos de vibración correspondientes a las figuras 4.37c y 4.38c, se muestran las frecuencias correspondientes a los picos señalados en las figuras anteriores, así como los vectores de desplazamiento con flechas negras. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Para calcular la energía de cohesión utilizamos la ecuación 4.4 y obtenemos lo siguiente:

$$E_{coh} = - \left[\frac{E_{(NO)_6@Sc_{20}C_{48}N_{12}} - (20 * E_{Sc} + 48 * E_C + 18 * E_N + 6 * E_O)}{\text{numero total de átomos}} \right] \quad (4.18)$$

$$E_{coh} = -7.68 \text{ eV} \quad (4.19)$$

El signo del valor obtenido en la ecuación 4.19 nos dice que la estructura es estable.

4.8 $NO@Sc_{20}C_{48}P_{12}$

Similar a el caso de la estructura dopada con nitrógeno, se analizó que sucedía si la molécula de NO se colocaba dentro o fuera del Volleyballeno dopado con fósforo. Encontramos que la estructura es más estable por 6.10 eV cuando el óxido de nitrógeno se encuentra dentro del Volleyballeno dopado con fósforo ($Vball - P$). La estructura optimizada se muestra en la figura 4.40, en diferentes ángulos.

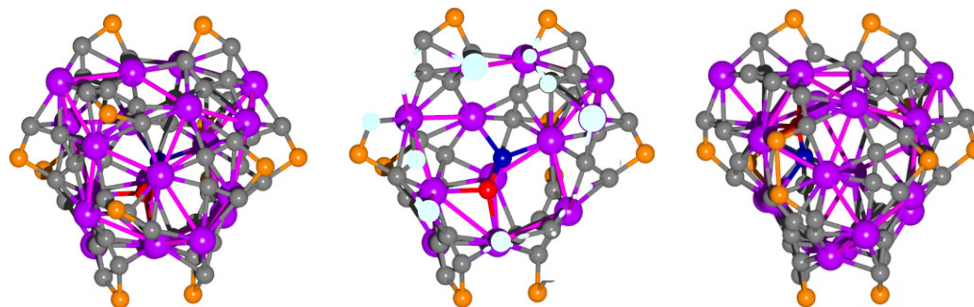


Figura 4.40. A la izquierda se muestra la estructura del Volleyballeno dopado con una molécula de NO dentro, mientras que en medio se muestra la misma estructura con un corte transversal. La estructura de la derecha muestra una vista del enlace P-P. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Si comparamos la estructura de la sección 4.3.2.1 del Volleyballeno dopado con fósforo (figura 4.36), con la resultante en esta sección, podremos notar cambios muy significativos, la estructura tiene más enlaces y el tetraedro ya

no es tan marcado como antes. La característica más importante, es la formación de un enlace $P - P$, ese enlace produce un cambio en la energía (hay una disminución).

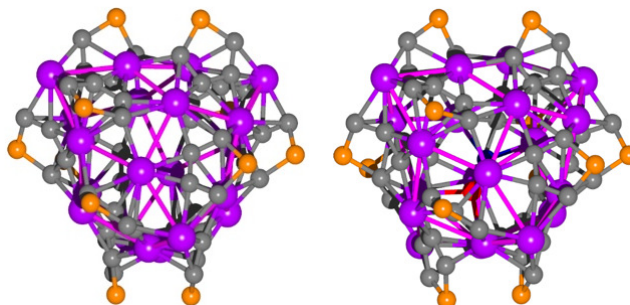


Figura 4.41. A la izquierda se encuentra la estructura de $[Sc_{20}C_{48}P_{12}]^{-1}$ mientras que a la derecha se muestra la estructura $Sc_{20}C_{48}P_{12}$ (neutra) al tener una molécula de NO dentro. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Es difícil ver a simple vista desde el modelo (figura 4.41) la distorsión que sufre la estructura al contener la molécula de NO , por ello hacemos una gráfica de distancias que nos sirve para diferenciar entre las estructuras.

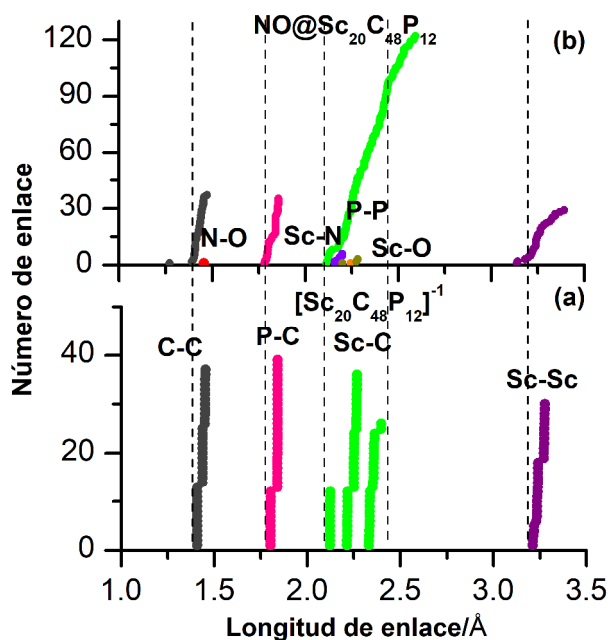


Figura 4.42. Gráfica de la estructura $[Sc_{20}C_{48}P_{12}]^{-1}$ mostrada en (a) y de la estructura $NO@Sc_{20}C_{48}P_{12}$ mostrada en (b). Las líneas punteadas verticales ayudan a visualizar la distorsión que sufre la estructura. La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.42b los enlaces $C - C$, $P - C$ se ven más distorsionados cuando se ha introducido el NO con respecto a 4.42a, alcanzando una longitud de 1.47 Å y 1.85 Å, respectivamente. Para los enlaces $Sc - C$ el enlace llega hasta 2.56 Å, mientras que las distancias $Sc - Sc$ se alargan hasta 3.39 Å. El enlace $P - P$ reportado experimentalmente es de 2.13 Å²⁷, mientras que nuestro calculo dio un valor de 2.21 Å, indicando un alargamiento del 3.27%. Para el caso del enlace NO , se da un alargamiento de aproximadamente un 25.64%.

4.8.1 Análisis vibracional

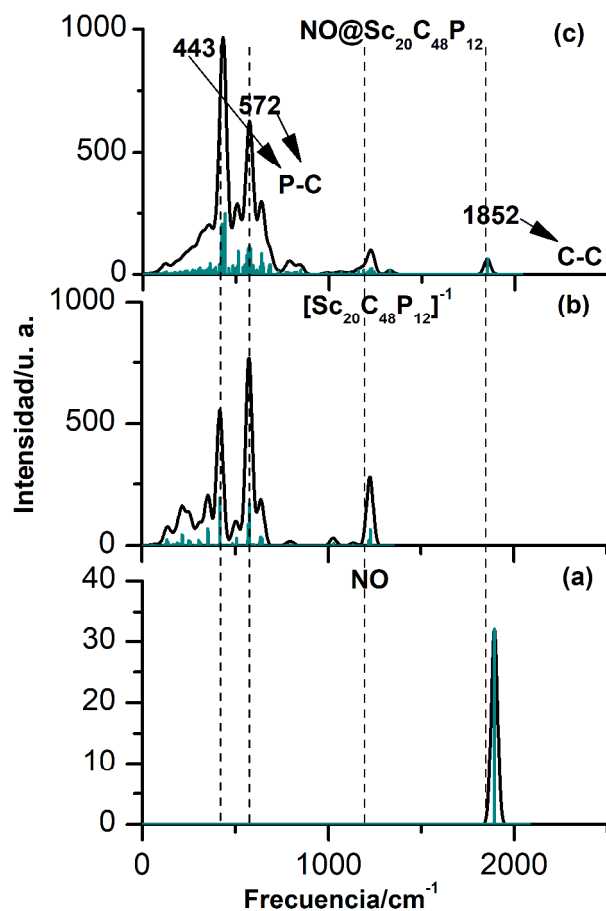


Figura 4.43. Espectro Infrarrojo de la molécula de *NO* (a), el Volleyballeno dopado con fósforo (b) y la estructura dopada conteniendo una molécula de *NO* (c). Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.43c observamos que hay un pico pequeño, que concuerda con el espectro del *NO* mostrado en la figura 4.43a, el pico está localizado en

1851.88 cm^{-1} y corresponde a un modo tipo *stretching* entre dos átomos de carbono. Los picos en la figura 4.43b empatan con los picos de la figura 4.43c, donde los más característicos se encuentran en 442.71 cm^{-1} que corresponde a un modo tipo *bending* (*doblamiento*) entre los enlaces *P - C* y en 571.78 cm^{-1} que tiene un modo del mismo tipo que el anterior.

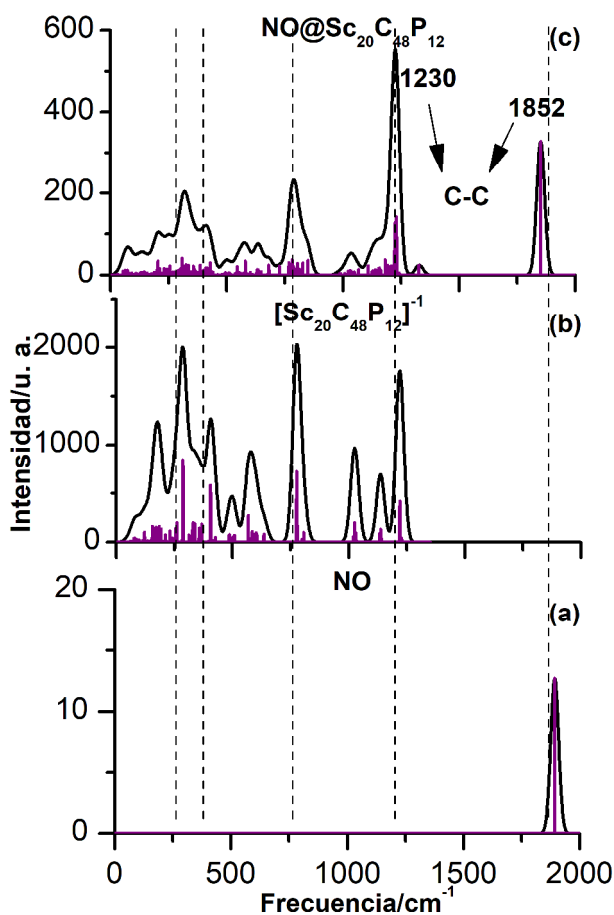


Figura 4.44. Espectro Raman de la molécula de *NO* (a), el Volleyballeno dopado con fósforo (b) y la estructura resultante (c). Es notable que la estructura conteniendo un *NO* (c) posee un pico debido a la vibración del enlace. Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.44c el pico ubicado en 1851.88 cm^{-1} corresponde a un modo tipo *stretching* en los carbonos. Las líneas verticales nos muestran donde están los picos característicos de la figura 4.44b y como en la figura 4.44c algunos de ellos bajaron su intensidad. Otro pico característico en la figura 4.44c se ubica en 1230.19 cm^{-1} y tiene un modo del tipo *stretching* de los enlaces *C – C*.

Los modos normales característicos asociados a picos en IR y Raman se dan en la figura 4.45

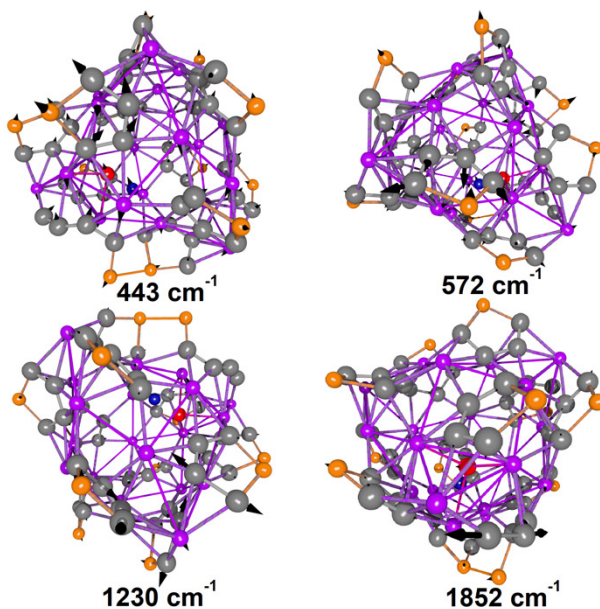


Figura 4.45. Modos de vibración correspondientes a las figuras 4.43c y 4.44c, se muestran las frecuencias correspondientes a los picos característicos, así como los vectores de desplazamiento en flechas negras. Podemos notar como el pico más cercano al espectro del *NO*, en 1582 cm^{-1} , corresponde a un movimiento *C – C*. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

De los espectros calculados podemos concluir que el enlace *NO* está roto. Por lo que nos interesa saber que tan estable es la estructura, obteniendo la energía de cohesión a partir de la ecuación 4.4, llegamos a la siguiente relación:

$$E_{coh} = - \left[\frac{E_{NO@Sc_{20}C_{48}P_{12}} - (20 * E_{Sc} + 48 * E_C + 12 * E_P + E_N + E_O)}{\text{numero de átomos}} \right] \quad (4.20)$$

$$E_{coh} = -7.47 \text{ eV} \quad (4.21)$$

El valor de la energía nos indica que la molécula es más estable por 0.02 eV a la que no tiene *NO*, además es capaz de disociar a la molécula de *NO*.

4.9 $(NO)_2@Sc_{20}C_{48}P_{12}$

Al igual que en el Volleyballeno dopado con nitrógeno, se estudió que sucedía si se colocaban dos moléculas de *NO*. Los resultados obtenidos fueron más que favorables, al obtener alargamientos en los enlaces de *NO* de poco más del doble del normal. A continuación, se detallan los resultados obtenidos.

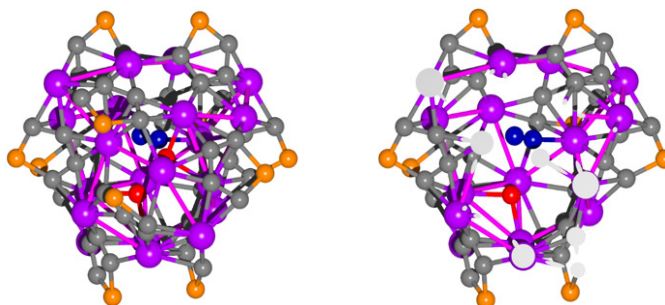


Figura 4.46 Estructura original de $(NO)_2@Sc_{20}C_{48}P_{12}$ (izquierda) y estructura con un corte transversal (derecha). Se observa la formación de un enlace $N - N$, mientras que los O se unen a los átomos de Sc . La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

En la figura 4.46 se observan como las dos moléculas de óxido de nitrógeno se han disociado y aparentemente se ha formado un enlace $N - N$. La distorsión que sufre esta estructura no es visible *a priori*, así que analizamos que tanto varían los enlaces en la figura 4.47.

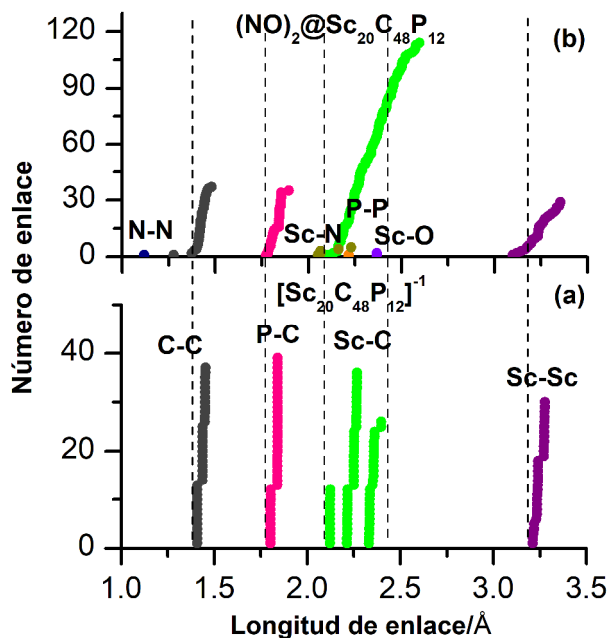


Figura 4.47. Gráfica de la estructura $[Sc_{20}C_{48}P_{12}]^{-1}$ mostrada en (a) y de la estructura $(NO)_2@Sc_{20}C_{48}P_{12}$ mostrada en (b). Las líneas punteadas verticales ayudan a visualizar la distorsión que sufre la estructura. La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En 4.47a tenemos al Volleyballeno dopado con fósforo y en la figura 4.47b lo que sucede cuando tiene dos moléculas de NO . Se encuentra que algunos de los enlaces $C - C$ en la figura 4.47b se contraen con respecto a la figura 4.47a por 0.2 \AA , alcanzando una distancia de 1.48 \AA , valor muy cercano a los reportados en la figura 4.47a. Lo mismo sucede con los enlaces $P - C$, algunos de ellos se contraen y otros se alargan alcanzando un valor máximo de 1.89 \AA , mientras que la distorsión más aparente se da en los enlaces $Sc - C$ pues las líneas verticales nos indican que una cantidad considerable de enlaces ya no está en el rango de las distancias originales, alargándose hasta un 8.36% más que en la figura 4.47a. Las distancias $Sc - Sc$ sufren mucha dispersión, ya no

siguen una tendencia como se mostraba con la estructura original, estos varían de 3.09 Å hasta 3.35 Å, dejando huecos muy grandes en la molécula.

Aparentemente tenemos un enlace $N - N$ (1.11 Å) resultante de la disociación de las moléculas de NO , quienes se alargaron 2.45 Å y 2.74 Å, más del doble con respecto a la molécula de NO vista en la sección 4.1. Haciendo un análisis ELF podemos ver el carácter del enlace que aparentemente se ha formado.

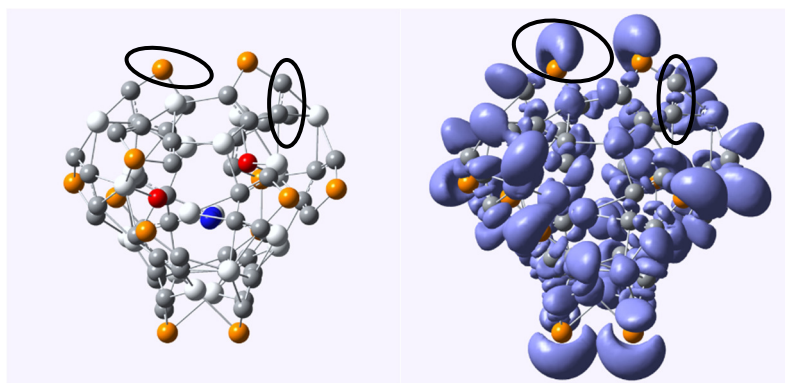


Figura 4.48. ELF de la estructura $(NO)_2@Sc_{20}C_{48}P_{12}$, la contribución que se muestra encerrada con un óvalo en la figura, nos indica los pares solitarios de los átomos de fósforo, además de que se notan los enlaces tipo covalente de $C - C$. La imagen se generó con el software Multiwfn.

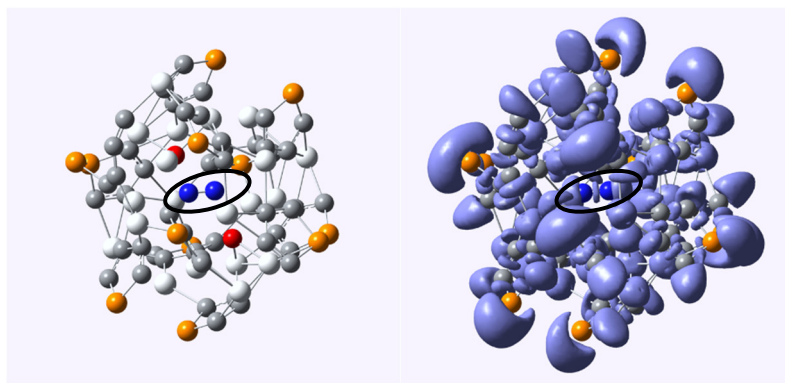


Figura 4.49. ELF de la estructura $(NO)_2@Sc_{20}C_{48}P_{12}$, el enlace $N - N$ (ver óvalo) que se forma a partir de la disociación de las dos moléculas de NO es del tipo covalente. La imagen se generó con el software Multiwfn.

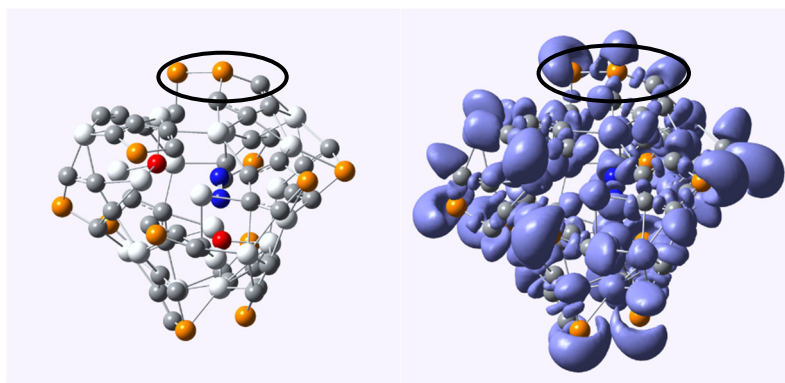


Figura 4.50. ELF de la estructura $(NO)_2@Sc_{20}C_{48}P_{12}$, el enlace $P - P$ (indicado con un óvalo) que se formó como resultado de introducir el NO , es de tipo covalente, al igual que el enlace $C - P$. La imagen se generó con el software Multiwfn.

Con las figuras 4.48, 4.49 y 4.50 tenemos una idea más clara de las reacciones que se dan entre el Volleyballeno dopado con fósforo y los NO , es interesante como la reacción resulta en

4.9.1 Análisis vibracional

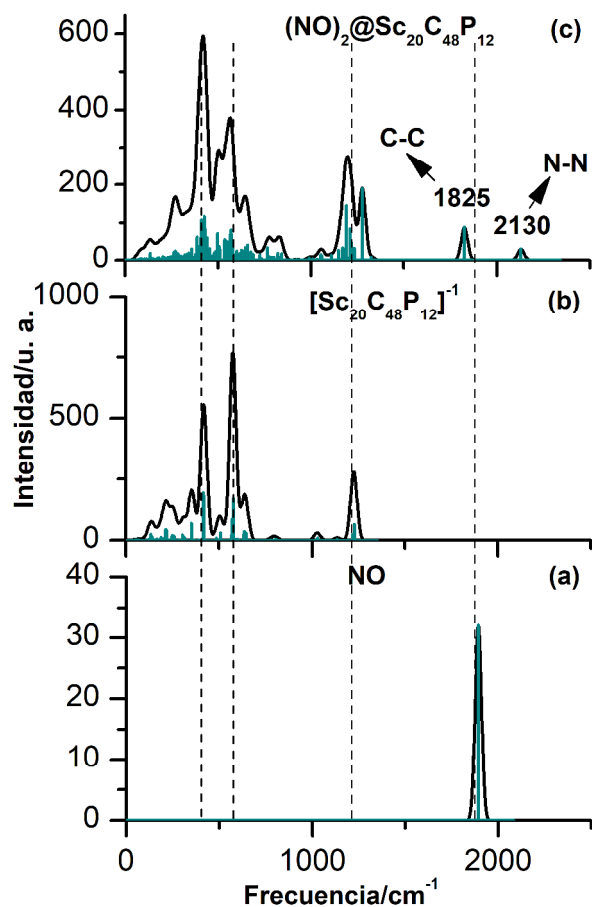


Figura 4.51. Espectro Infrarrojo de la molécula de NO (a), el Volleyballeno dopado con fósforo (b) y la estructura dopada conteniendo dos NO (c). Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

Podemos ver como en la figura 4.51c se ubican dos picos cercanos a la línea vertical que indica donde se encuentra el pico del NO , estos picos están

ubicados en 2129.72 cm^{-1} que corresponde un modo tipo *stretching* entre los átomos de *N*, indicando que efectivamente se formó este enlace. Otro pico se localiza en 1825.51 cm^{-1} y corresponde a un modo tipo *stretching* en uno de los enlaces *C – C*. Podemos ver como los picos característicos de la figura 4.51b coinciden con los picos de la figura 4.51c, los más intensos se localizan en 1276.63 cm^{-1} y 1191.31 cm^{-1} y corresponde al mismo modo que el pico localizado en 1825.51 cm^{-1} . Otro pico que no es muy intenso está localizado en 570.91 cm^{-1} y corresponde a un modo del tipo *bending* entre los enlaces *P – C*.

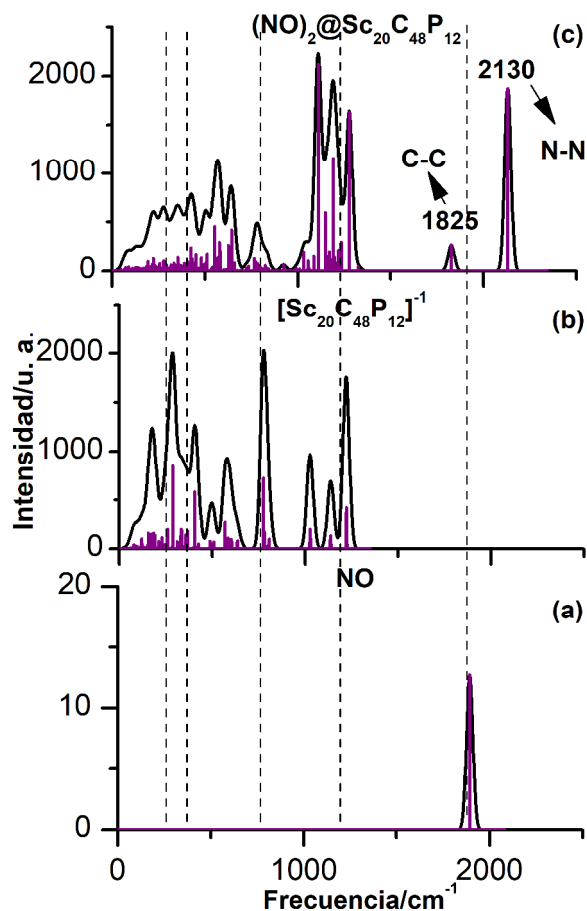


Figura 4.52. Espectro Raman de la molécula de NO (a), el Volleyballeno dopado con fósforo (b) y la estructura resultante (c). Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.52c se muestra el pico localizado en 2129.72 cm^{-1} y en 1825.51 cm^{-1} correspondientes a modos del mismo tipo que en la figura 4.51c. Los picos característicos de la figura 4.52b están localizados en 1276.63 cm^{-1} , 1191.31 cm^{-1} , 1108.82 cm^{-1} y corresponden a modos de tipo: *stretching* de los enlaces $C - C$.

Los modos normales se tienen en la figura 4.53.

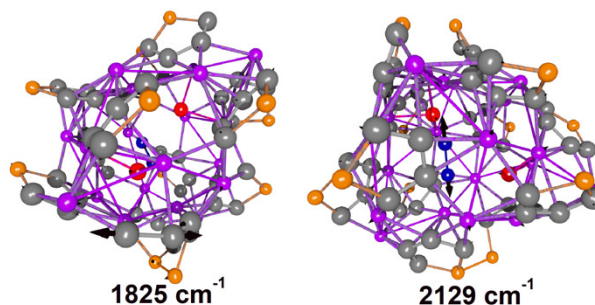


Figura 4.53. Modos de vibración correspondientes a las figuras 4.51c y 4.52c, se muestran las frecuencias correspondientes a los picos señalados en las figuras anteriores, así como los vectores de desplazamiento en flechas negras. Podemos notar como los picos en 1825 cm^{-1} y en 2129 cm^{-1} que se muestran cercanos al pico del NO , corresponden a vibraciones $C - C$ y $N - N$, respectivamente. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Para saber que tan estable es la estructura resultante, calculamos la energía de cohesión utilizando la ecuación 4.4:

$$E_{coh} = -7.51\text{ eV} \quad (4.22)$$

La energía de cohesión nos indica que la estructura es estable a una temperatura mayor que la encontrada en la sección 4.3.2.1. Además, disocia por mucho a las moléculas de NO y forma un enlace $N - N$ en su interior.

4.10 $(NO)_4@Sc_{20}C_{48}P_{12}$

Probando con dos moléculas más dentro del Volleyballeno dopado con fósforo (4 NO en total), notamos que la estructura se distorsiona

notablemente. Los anillos que antes sobresalían de la estructura, parece que quieren unirse con los escandios (como el Volleyballeno puro o el dopado con nitrógeno). Esto se ilustra claramente en la figura 4.54.

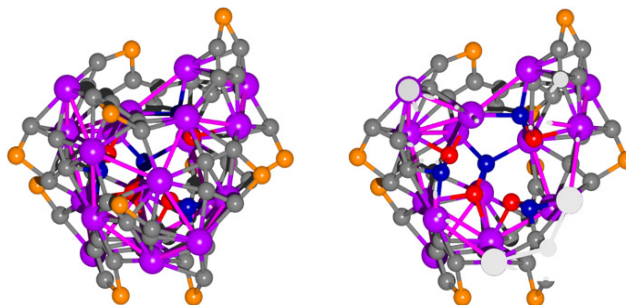


Figura 4.54. Cuando hay cuatro NO dentro del dopado con P , los átomos de N y O se unen a la pared del Volleyballeno dopado. La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Sin embargo, no podemos hacernos una idea tan clara de que tanto se modifican los enlaces de la estructura, por ello nos apoyamos en la gráfica de la figura 4.55.

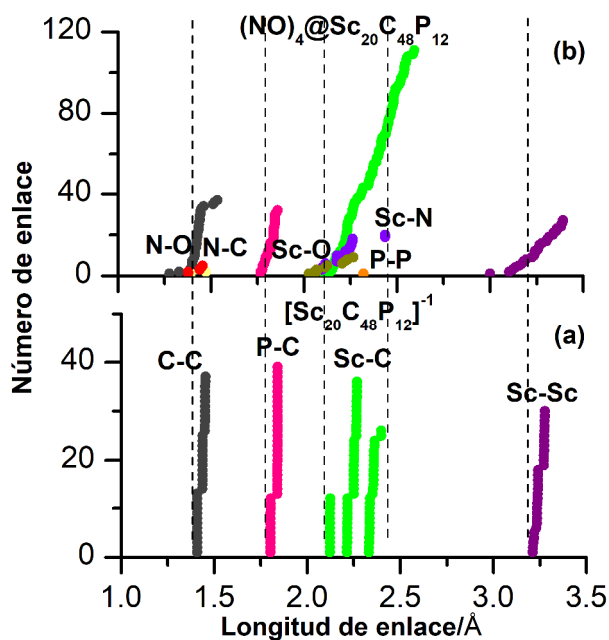


Figura 4.55. Gráfica de la estructura $[Sc_{20}C_{48}P_{12}]^{-1}$ mostrada en (a) y de la estructura $(NO)_4@Sc_{20}C_{48}P_{12}$ mostrada en (b). Las líneas punteadas verticales ayudan a visualizar la distorsión que sufre la estructura. La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

Cuando observamos los enlaces en la figura 4.55b nos damos una idea más clara de la distorsión que sufre la molécula, pues los enlaces ya no se ven uniformes, siendo los más dispersos los enlaces $C - C$, $Sc - C$ y las distancias $Sc - Sc$. Todas ellas se contraen con respecto a la figura 4.55a y se alargan hasta un máximo de 5.65%, 8.15% y 3.51% respectivamente. Para los enlaces de las moléculas de NO , en principio todas las moléculas parecen disociadas, pues se han alargado desde 20% hasta un 28%, entrando en el rango que necesitan los óxidos de nitrógeno para romperse. Sin embargo, no se puede garantizar que todas están rotas, una de las cuatro moléculas de NO alcanza

una longitud de enlace de 1.39 Å, por lo que necesitamos ver los espectros para saber si la molécula ha logrado disociarse.

4.10.1 Análisis vibracional

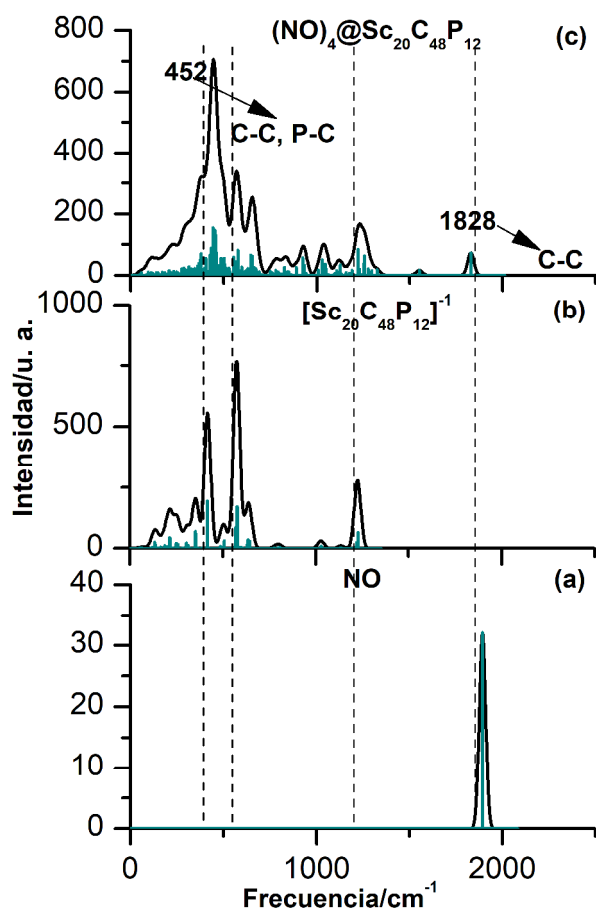


Figura 4.56. Espectro Infrarrojo de la molécula de *NO* (a), el Volleballeno dopado con fósforo (b) y la estructura dopada conteniendo 4 moléculas de *NO* (c) El pico pequeño en (c) cercano al del *NO* en (a) es un C – C stretching. Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

En la figura 4.56c el pico localizado en 1828.01 cm^{-1} corresponde a un modo del tipo *stretching* en los enlaces $C - C$, los picos más intensos en la se localizan en 441.87 cm^{-1} , 452.02 cm^{-1} y 457.47 cm^{-1} y tienen modos del tipo: *bending* $C - C$ combinado con *stretching* $Sc - N$ y *bending* $P - C$ para los dos picos restantes.

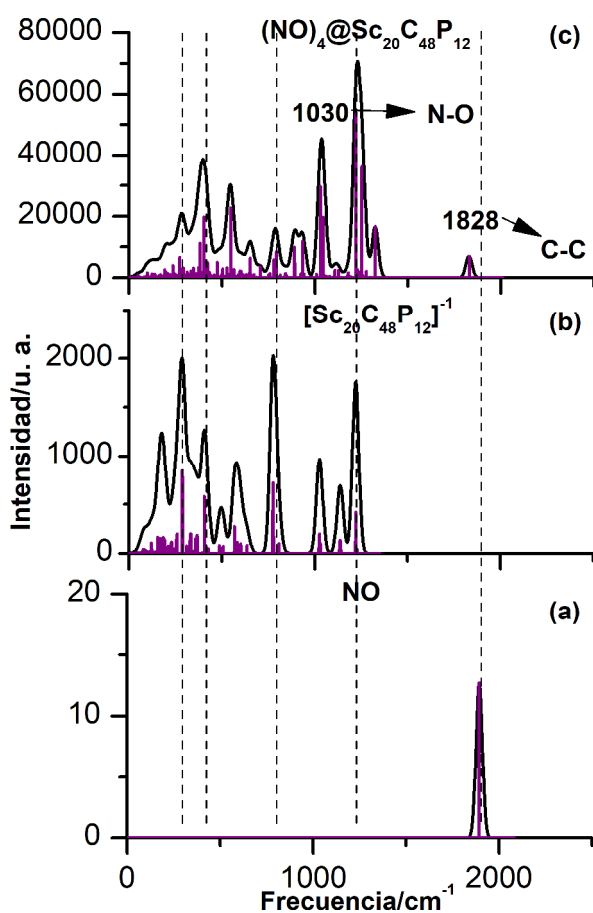


Figura 4.57. Espectro Raman de la molécula de NO (a), el Volleyballeno dopado con fósforo (b) y la estructura dopada con P y conteniendo 4 NO (c). El pico mostrado en (a) se movió a una frecuencia más baja. Las líneas punteadas ayudan con la visualización de los picos de interés de (a) y (b) en (c). La imagen se generó con ayuda del software Origin 85.

El pico que se muestra en la figura 4.57c y que está cercano a la figura 4.57a se localiza en 1828.01 cm^{-1} , igual que en la figura 4.56a. Los picos más intensos en la figura 4.57c se localizan en 1222.83 cm^{-1} y tiene un modo del tipo *stretching* en los carbonos, un segundo pico se localiza en 1030.24 cm^{-1} y le corresponde un modo del tipo *stretching* en la molécula de *NO* de enlace más corto (1.39 \AA), cabe mencionar que se considera un enlace ultra débil por la frecuencia en la que se encuentra. En 546.34 cm^{-1} se localiza otro pico intenso y tiene un modo del tipo *bending* en *P – C*.

En la figura 4.58 se dan los modos normales activos en IR/Raman.

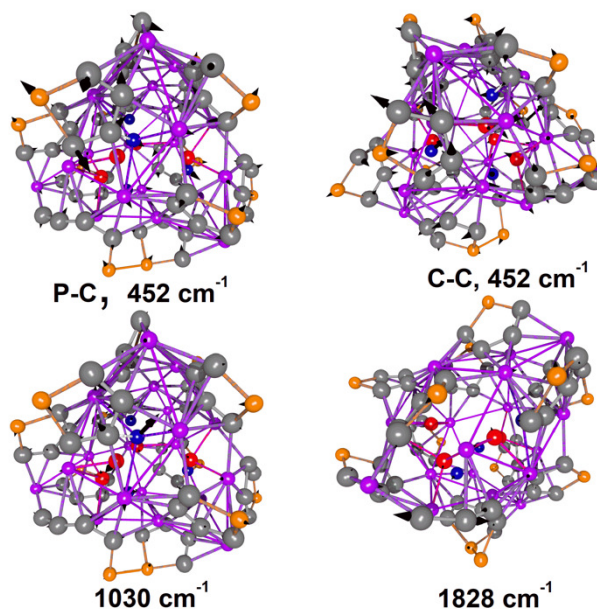


Figura 4.58. Modos de vibración correspondientes a las figuras 4.56c y 4.57c, se muestran las frecuencias correspondientes a los picos señalados en las figuras anteriores, así como los vectores de desplazamiento en flechas negras. Se hace más claro que en la frecuencia de 1030 cm^{-1} la molécula de *NO* es quien presenta movimiento y no otros átomos, igual que en 1828 cm^{-1} . La imagen se generó mediante programación, usando el lenguaje POV-ray.

Se puede concluir que en esta estructura se han roto los enlaces al no haber un pico del enlace *NO* en ambos tipos de espectros.

Para calcular la estabilidad de la molécula utilizamos la ecuación (4.4), obteniendo:

$$E_{coh} = -7.32 \text{ eV} \quad (4.23)$$

La energía de cohesión calculada nos indica que la molécula es estable, además de que logra disociar tres de las moléculas de *NO*.

5. CONCLUSIONES

La estructura del Volleyballeno puro no adsorbe a la molécula de NO , ni interacciona de forma que afecte su longitud de enlace. Es decir, que no sufre una deformación considerable. Caso contrario a las estructuras del Volleyballeno dopado con N y P .

Las estructuras dopadas con N son capaces de romper hasta un total de 6 moléculas de NO . Además de mostrar una energía de cohesión alta, indicando estabilidad. Por otro lado, las estructuras de Volleyballeno dopada con P , son capaces de romper hasta 3 moléculas de NO , y en todas ellas se muestra estabilidad, confirmada mediante el cálculo de las energías de cohesión.

Los espectros Infrarrojo y Raman muestran de forma clara, que el enlace formado por el óxido y el nitrógeno se ha disociado. Pues al no presentarse picos de emisión, no habrá modos vibracionales correspondientes a dicho enlace, por lo tanto, podemos confirmar que el enlace se ha roto.

Lo más importante de este trabajo, además de lograr el rompimiento de estas moléculas contaminantes, es que, consideramos que hemos determinado de manera precisa el rango (a partir de 1.39 Å) en el cual se

rompen las moléculas de NO y este es un resultado nuevo que no se ha establecido en la literatura previa.

Trabajo futuro

El Volleyballeno es sin duda, un material de interés, pues no solo es capaz de adsorber y desorber hidrógeno a temperatura ambiente, también es capaz de disociar las moléculas de óxido de nitrógeno. En ambos casos, tiene aplicaciones ambientales, por lo que se continuará trabajando con este material de manera que podamos explorar su alcance al hacerlo interactuar con otras moléculas contaminantes, como el CO_2 o los llamados SO_x .

Actualmente, se está trabajando en la configuración 2D de los Volleyballenos dopados, esperando encontrar resultado que sean de interés científico.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] Fatmeh G., Martin T., Zahra G., Mohammadtaghi V., (2020), Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review, *Science of the Environment*, Vol. 714, 136712.

[2] Skalska, K., Miller, J.S., Ledakowicz, S., (2010). Trends in NO_x abatement: a review. *Sci. Total Environ.* Vol. 408 (19), 3976–3989.

[3] Rachana Y., Neeraj K. J., (2019). First-principle study of NO₂ adsorption and detection on the edges of zigzag nitride nanoribbons, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol 114, 113575.

[4] Wenhue Z., Weixin H., Jinlong Y., (2015). Theoretical investigation of gold based model catalyst, *Science China Chemistry*, Vol. 58, 565-573.

[5] Jing W., Hong-Man M., Ying L., (2016), Sc₂₀C₆₀: a volleyballene, *Nanoscale*, Vol. 8, 11441-11444.

[6] Tlahuice-Flores A., (2018), Hydrogen storage on Volleyballene: Prediction of the $Sc_{20}C_{60}H_{70}$, *J. Phys. Chem. C.*, Vol. 122 (26), 14971-14978.

[7] Salas-Zepeda M. G., Tlahuice-Flores A., (2019), Effect of heteroatom doping on the hydrogenation of volleyballene, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 50, 1519-1526.

[8] Sustainable development goals, UN: [un.org/en/](https://www.un.org/en/), <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals/>

[9] Pauleta, S. R., Carepo, M. S. P., & Moura, I. (2019). *Source and reduction of nitrous oxide. Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 387, 436–449.

[10] Boningari, T., & Smirniotis, P. G. (2016). *Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement. Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol. 13, 133–141.

[11] P. Renato, Galembeck O., Galembeck S., (2014), Molecular Orbitals of NO, NO⁺, and NO⁻: A Computational Quantum Chemistry Experiment, *Journal of Chemical Education*, Vol. 91 (7), 1064-1069.

[12] Young H.D., Freedman R. A., (2009), *Física universitaria con física moderna*, México: PEARSON EDUCACIÓN, pp. 1435.

[13] Camarillo-Salazar, E., Garcia-Diaz, R., et. Al. (2019), *Ab initio study of the adsorption and dissociation of NO₂ on pristine and Cu decorated ZnO(0001)-3x3*, Applied Surface Science, 144031.

[14] Levine N. Ira, (2014), *Quantum Chemistry*, página 315, Brooklyn, USA: Pearson.

[15] Gráfico de domino público, trazado en base al texto Luis de la Peña. (2009). Energy levels of atom orbitals (not a scale). [Figura]. Recuperada de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Energieniveau.svg>

[16] Morales-Vidales, J. Abraham; Sandoval Salazar, S. Alejandro; Jacobo-Fernandez, Jimena M.; Tlahuice-Flores, Alfredo (2020). *Platonic Solids and Their Programming: A Geometrical Approach. Journal of Chemical Education.* 97 (4), 1017-1025.

[17] Neese F., (2012), *WIREs Comput Mol Sci*, Vol. 2, 73.

- [18] P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. (1996). *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865.
- [19] F. Weigend, R. Ahlrichs. (2005). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 3297.
- [20] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, (1989), *J. Chem. Phys.*, 90, 1730.
- [21] Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., (1993), *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity*, USA: HarperCollins College Publishers.
- [22] Peter Atkins, Julio de Paula, 2006, *Physical Chemistry*, Great Britain, Oxford University Press
- [23] Wang J., Hong-Man M., Liu Y., (2016), Sc₂₀C₆₀: A volleyballene, *Nanoscale*, 8, 11441-11444
- [24] Tlahuice-Flores A., (2016), *New insight into the structure of the C₆₀Sc₆₀ cluster: bonding, vibrational and optical properties*, *PCCP*, 18, 12434-12437

[25] Fontanella, J.-C., Girard, A., Gramont, L., & Louisnard, N. (1975). *Vertical Distribution of NO, NO₂, and HNO₃ as Derived from Stratospheric Absorption Infrared Spectra*. *Applied Optics*, 14(4), 825.

[26] Sheka, E. (2015). *Stretching and Breaking of Chemical Bonds, Correlation of Electrons, and Radical Properties of Covalent Species*. *Advances in Quantum Chemistry*, 111–161.

[27] L. P. Ho, M. -K. Zaretske, M. Tamm, *Chem. Commun*, 2019, 55, 10709-10712.

Ferraro J. R., Namoto K., Brown C. W., (2003), *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, ISBN: 978-0-12-254105-6

Poole C. P., Owens F. J., (2003), *Introducción a la nanotecnología*, Barcelona, España, REVERTÉ.

Becke, A. D., & Edgecombe, K. E. (1990). *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 92(9), 5397–5403.

Raymond C. & Williams C. (2002). *Química*. México: McGRAW-HILL

Griffiths D. J., (1995), *Introduction to quantum mechanics*, USA: Prentice Hall.

Levine I. N., (2014), *Quantum chemistry*, USA: Pearson Education.

Peña L., (2006), *Introducción a la mecánica cuántica*, México: Fondo de Cultura Económica

Landau L. D., Lifshitz E. M., (1965), *Quantum Mechanics*, USA: Pergamon Press

Giannozzi P., (2010), *Metodi numerici in struttura elettronica*, Universidad de Udine

Calaminici P., Köster M. A., (2017), *Quantum mechanics and molecular orbital theory: from basic principles to quantum chemistry*, México.

Martin M. R., (2004), *Electronic Structure: basic theory and practical methods*, University of Illinois, Urbana-Champaign

Lundqvist S., March N. H., (1983), *Theory of the inhomogeneous electron gas*,
New York: Plenum Press

Gersten I. J., Smith F. W., (2001), *The physics and chemistry of materials*, USA:
John Wiley & Sons

Takeuchi N., Romero A. H., (2019), *Simulaciones computacionales de materiales y nanoestructuras*, México: Fondo de Cultura Económica.

Pople J. A., Beveridge D. L., (1970), *Approximate molecular orbital theory*,
USA: McGraw-Hill.

Tomberg Anna. *Gaussian 09W tutorial: An introduction to computational chemistry using g09W and Avogadro software*.

Alvarez Omar, (Febrero, 2017), *Tutorial sobre Orca para la teoría del funcional de la densidad (DFT) sobre sistemas basados en Linux*. Monterrey: UANL, FCFM.

Neese F., Wennmohs F. *ORCA an ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package*. Alemania: Max-Planck-Institute for Chemical Energy Conversion.

Lu Tian. (Agosto, 2020). *Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, software manual with tutorials and abundant examples in Chapter 4*, Beijing: Center for natural sciences.

Producción Científica

Salas-Zepeda M. G., Tlahuice-Flores A., (2019), Effect of heteroatom doping on the hydrogenation of volleyballene, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 50, 1519-1526. **<https://doi.org/10.1002/jrs.5676>**

González-González R., Salas-Zepeda M. G., Tlahuice-Flores A., (2019). New Two-dimensional Carbon Nitride Allotrope with 1:1 Stoichiometry Featuring Spine-like structures: A Structural and Electronic DFT-D Study., *PCCP*, Vol. 21, 15282-15258. **<https://doi.org/10.1039/C9CP02846C>**