

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Licenciatura en Física

Tesis

UTILIZACIÓN DE MÉTODOS QUÍMICOS CUÁNTICOS PARA EL
ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS BASADAS EN GRAFENO

Que para obtener el Título de Licenciatura en Física

Presenta:

Rolando Abdel Fimbres Grijalva

1942
Director de Tesis:

Dr. Javier Hernández Paredes

Hermosillo, Sonora

Noviembre 2021

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos

Más de uno fueron los días donde sentí que caminaba cuesta arriba. La culminación de este logro marca el inicio de una nueva senda. A mis padres y hermanas les agradezco su infalible apoyo, cariño y presencia en todo momento. Me ayudaron cuando más lo necesitaba. A mis amigos gracias, su compañía y las risas que hemos compartido significan mucho para mí. A mi director de tesis el Dr. Hernández gracias, su apoyo y accesibilidad han sido de gran valor.

Un agradecimiento especial dedicado al Área de Cómputo de Alto Rendimiento de la Universidad de Sonora (ACARUS) por el acceso al clúster Ocotillo, con el cual se realizaron los cálculos necesarios. Departamento de Física de la Universidad de Sonora, por el apoyo durante mi formación. Miembros del jurado, Ramón Ochoa Landín, Santos Jesús Castillo y Ofelia del Carmen Hernández Negrete, ustedes se han dedicado a la evaluación de mi tesis les agradezco su disposición por hacer esto posible.

A todos ustedes mis más sinceros agradecimientos.

Tabla de contenido

| | |
|--|----|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1 Justificación..... | 5 |
| 1.1.1 Grafeno en dispositivos de almacenamiento de energía | 10 |
| 1.1.2 Grafeno como un supercapacitor | 10 |
| 2. Marco Teórico..... | 11 |
| 2.1 Personajes y sus aportaciones | 13 |
| 2.2 Ideas, teorías, técnicas y conceptos usados en la química cuántica y computacional | 22 |
| 2.2.1 La ecuación de Schrödinger..... | 23 |
| 2.2.2 La aproximación de Born-Oppenheimer | 23 |
| 2.2.3 El método de Hartree-Fock..... | 25 |
| 2.2.4 Unidades atómicas | 27 |
| 2.2.5 Función de onda para multi-electrones | 28 |
| 2.2.6 Método de campo auto-consistente de Hartree-Fock..... | 28 |
| 2.2.7 Ecuaciones de Hartree-Fock | 29 |
| 2.2.8 Teoría funcional de densidad (DFT)..... | 33 |
| 2.2.9 Primeras aproximaciones | 34 |
| 2.2.10 Teoremas de Hohenberg-Kohn..... | 37 |
| 2.2.11 La aproximación de Kohn-Sham | 38 |
| 2.2.12 Conjuntos de bases..... | 39 |

| | | |
|--------|---|----|
| 2.2.13 | Orbital tipo Slater..... | 40 |
| 2.2.14 | Orbital tipo Gaussiano | 42 |
| 2.2.15 | Análisis poblacional..... | 43 |
| 2.2.16 | Análisis de cargas ESP..... | 44 |
| 2.2.17 | Análisis de orbital natural | 45 |
| 2.2.18 | Difusión y transporte de carga en iones de litio..... | 46 |
| 2.2.19 | Densidad de portador de carga..... | 46 |
| 2.2.20 | Energía de interacción entre moléculas | 49 |
| 2.2.21 | Interacciones no covalentes | 50 |
| 2.2.22 | Potencial electrostático | 51 |
| 2.2.23 | Carga parcial | 51 |
| 2.2.24 | Resonancia | 53 |
| 2.2.25 | Hidrocarburo aromático..... | 54 |
| 2.2.26 | Deslocalización electrónica | 55 |
| 2.2.27 | Aromaticidad..... | 55 |
| 2.2.28 | Hibridación | 56 |
| 2.2.29 | Tipos de defectos en materiales | 57 |
| 2.2.30 | Niveles de energía, configuración electrónica y orbitales atómicos..... | 59 |
| 2.2.31 | Enlaces químicos | 60 |
| 2.2.32 | Electrones π y σ | 61 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.3 | Materiales y Métodos | 62 |
| 3. | Resultados y discusión | 66 |
| 3.1 | Análisis de Grafeno (GP) | 67 |
| 3.1.1 | Análisis de geometría | 67 |
| 3.1.2 | Análisis de orbitales HOMO-LUMO | 70 |
| 3.1.3 | Análisis del potencial electrostático | 72 |
| 3.1.4 | Análisis del momento dipolar | 74 |
| 3.2 | Análisis de Grafeno Dopado con Piridina (GP2) | 75 |
| 3.2.1 | Análisis de geometría | 76 |
| 3.2.2 | Análisis de orbitales HOMO-LUMO | 79 |
| 3.2.3 | Análisis del potencial electrostático | 82 |
| 3.2.4 | Análisis de momento dipolar | 84 |
| 3.3 | Análisis de Grafeno Dopado con Pirrol (GPr) | 85 |
| 3.3.1 | Análisis de Geometría | 85 |
| 3.3.2 | Análisis de orbitales HOMO-LUMO | 89 |
| 3.3.3 | Análisis del potencial electrostático | 92 |
| 3.3.4 | Análisis de momento dipolar | 94 |
| 3.4 | Análisis de Grafeno y con Li ⁺ (GP-Li ⁺) | 95 |
| 3.4.1 | Análisis de geometría | 96 |
| 3.4.2 | Análisis de orbitales HOMO-LUMO | 97 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.4.3 | Análisis de potencial electrostático..... | 99 |
| 3.4.4 | Análisis de momento dipolar | 100 |
| 3.5 | Análisis de Grafeno Dopado con Piridina y con Ion de Litio (GP2-Li ⁺)..... | 102 |
| 3.5.1 | Análisis de geometría..... | 103 |
| 3.5.2 | Análisis de orbitales HOMO-LUMO..... | 104 |
| 3.5.3 | Análisis de potencial electrostático..... | 105 |
| 3.5.4 | Análisis de momento dipolar | 106 |
| 3.6 | Análisis de Grafeno Dopado con Pirrol y con Ion de Litio (GPr-Li ⁺) | 108 |
| 3.6.1 | Análisis de geometría..... | 109 |
| 3.6.2 | Análisis de orbitales HOMO-LUMO..... | 110 |
| 3.6.3 | Análisis de potencial electrostático..... | 112 |
| 3.6.4 | Análisis de momento dipolar | 113 |
| 4. | Conclusiones..... | 122 |
| 5. | Referencias..... | 124 |

Lista de tablas

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Revisión estadística sobre longitudes de enlace en los sistemas tratados..... | 119 |
| Tabla 2. La tabla muestra las energías de orbitales moleculares HOMO y LUMO como también la energía del Gap en eV, en sistemas sin ion de litio..... | 120 |
| Tabla 3. La tabla muestra las energías de orbitales moleculares HOMO y LUMO como también la energía del Gap en eV, en sistemas con ion de litio. | 120 |
| Tabla 4. La tabla muestra las energías de los sistemas con litio. Que son la suma de la energía por parte de cada molécula que forma parte del sistema. Así como también la energía de enlace y la distancia desde el ion de litio al plano. | 121 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Primer diseño de batería de litio por S. Whittingham. | 2 |
| Figura 2. Diseño de batería por John B. Goodenough. | 2 |
| Figura 3. Diseño de batería por A. Yoshino. | 3 |
| Figura 4. La gráfica muestra un bosquejo del efecto de temperaturas finitas en la distribución de estados electrónicos ocupados. Densidades de estados con spin hacia arriba en azul, spin hacia abajo en rojo y la distribución de Fermi en negro. | 48 |
| Figura 5. Enlace tipo pi. Imagen con permiso de distribución CC BY-SA 3.0 | 61 |
| Figura 6. La figura muestra de manera esquemática los sistemas: a) GP, b) GP2, c) GPr, d) GP-Li, e) GP2-Li y f) GPr-Li. | 63 |
| Figura 7. Aquí se muestra la molécula en tres perspectivas distintas usando el software Mercury 3.0 para visualizarlo. | 67 |
| Figura 8. Ilustración de los enlaces sigma y pi en la molécula de grafeno. Imagen con licencia CC BY-SA 3.0. | 68 |
| Figura 9. Ilustración de los orbitales moleculares (p y sp) en el grafeno. Imagen con licencia CC BY-SA 3.0. | 68 |
| Figura 10. La imagen representada es la del grafeno protonado en sus extremos tras ser optimizado mediante Gaussian09. Se señalan la longitud de sus enlaces y se destacan con amarillo y rojo los de menor y mayor magnitud respectivamente. | 69 |
| Figura 11. La figura ilustra al orbital HOMO del sistema GP cuya energía es de -0.18243 a. u. | 70 |
| Figura 12. La figura ilustra al orbital LUMO del sistema GP cuya energía es de -0.07758 a. u. | 71 |

| | |
|--|----|
| Figura 13. Se muestra el mapa de potencial electrostático de la molécula de grafeno sin dopar. Los valores de potencial van desde $-2.0e-2$ hasta $2.0e-2$ a. u. siendo los incisos a) y b) el mismo sistema visto de manera sólida y transparente. | 72 |
| Figura 14. Mapa ESP de grafeno sin dopar desde tres perspectivas. Los de inciso a) representan a los que tienen visualización sólida mientras que los de inciso b) los de visualización transparente. | 73 |
| Figura 15. Se ilustra a la molécula de grafeno desde una vista donde podemos apreciar sus ejes coordenados en perspectiva. Aquí su momento dipolar es nulo. | 74 |
| Figura 16. Molécula GP2 desde tres perspectivas, la visualización se ha hecho mediante Mercury 3.0. | 75 |
| Figura 17. Estructura orbital de la piridina. Imagen con licencia CC BY-SA 3.0 parcialmente modificada. | 76 |
| Figura 18. Sistema GP2 optimizado con B3LYP/6-31G. Se muestran las longitudes de enlace y se señalan con rectángulos de colores. En enlaces C-C, amarillo y rojo representan menor y mayor magnitud. En enlaces C-N rosa y azul menor y mayor magnitud. | 77 |
| Figura 19. Se muestra una ampliación al área dopada. En ella podemos notar las distancias N69-H (1.749 \AA) y N70-H (1.795 \AA). Imagen procesada con el visualizador de Mercury 3.0. | 78 |
| Figura 20. La figura ilustra al orbital HOMO del sistema GP2 cuya energía es de -0.16715 a. u. | 79 |
| Figura 21. La figura muestra el orbital LUMO del sistema GP2 cuya energía es de -0.08176 a. u. | 80 |
| Figura 22. En la figura se comparan los orbitales HOMO entre los sistemas a) GP y b) GP2. Imagen procesada con GaussView 5. | 80 |
| Figura 23. En la figura se comparan orbitales LUMO en los sistemas a) GP y b) GP2. | 81 |

| | |
|--|----|
| Figura 24. Se muestra el mapa ESP del sistema GP2. En el inciso a) se muestra un visual sólido y en el inciso b) un visual transparente. La escala de potencial va desde $-4.09e-2$ hasta $1.56e-2$ a. u. | 82 |
| Figura 25. Se muestran tres perspectivas diferentes y en visualización a) sólida y b) transparente del sistema GP2..... | 83 |
| Figura 26. Se muestra la perspectiva del sistema GP2, y ejes cartesianos. La magnitud del momento dipolar es de 0.8741 D. Las contribuciones en el vector μ son $x = 0.5835$ D, $y = -0.6508$ D y $z = 0.0002$ D..... | 84 |
| Figura 27. La figura muestra molécula en tres perspectivas el mismo sistema GPr. | 85 |
| Figura 28. Se muestra al sistema GPr. Los enlaces C-C más pequeños se marcan en amarillo. En rosa el de mayor tamaño y con azul el enlace N-H. | 86 |
| Figura 29. Medidas de longitud entre átomos en el área dopada del sistema GPr. | 88 |
| Figura 30. Se muestran los orbitales HOMO del sistema GPr, con energía de -0.17602 a. u. . | 89 |
| Figura 31. Se muestra el orbital LUMO del sistema GPr , la energía del orbital es de -0.07857 a. u. | 90 |
| Figura 32. La figura compara los orbitales HOMO entre los sistemas a) GP y b) GPr..... | 90 |
| Figura 33. La figura compara los orbitales LUMO entre los sistemas a) GP y b) GPr. | 91 |
| Figura 34. La figura muestra el mapa ESP del sistema GPr, el inciso a) muestra la visualización sólida y el inciso b) la visualización transparente del mismo sistema..... | 92 |
| Figura 35. Se muestra tres perspectivas del sistema GPr, el inciso a) muestra una visualización sólida mientras que el inciso b) en visualización transparente. | 93 |
| Figura 36. Se muestra una perspectiva del sistema grafeno puro dopado con pirrol, marcando los ejes cartesianos. La magnitud de su momento dipolar es de 1.1919 D. Las contribuciones en el vector μ son: $x = -0.8933$ D, $y = -0.0001$ D y $z = -0.7890$ D. | 94 |

| | |
|--|-----|
| Figura 37. Se muestra el sistema GP-Li, en tres perspectivas distintas..... | 95 |
| Figura 38. Se muestra al sistema GP-Li de canto, donde podemos apreciar si el ion forzó una curvatura. Se incluye la distancia desde Li hasta el plano formado por la red de grafeno. | 95 |
| Figura 39. Se muestran los enlaces menor y mayor longitud. En rectángulos amarillos se muestran los de menor longitud 1.367 Å, y el de mayor longitud 1.440 Å..... | 96 |
| Figura 40. Se muestra el orbital HOMO del sistema GP-Li, cuya energía es de -0.27888 a. u. | 97 |
| Figura 41. Se muestra el orbital LUMO del sistema GP-Li, cuya energía es de -0.17594 a. u.97 | |
| Figura 42. La figura compara los orbitales HOMO entre los sistemas a) GP y b) GP-Li. | 98 |
| Figura 43. La figura compara los orbitales LUMO de los sistemas a) GP y b) GP-Li..... | 98 |
| Figura 44. Se muestra el mapa de potencial electrostático del sistema GP-Li. En el la escala de potencial va desde $6.5e-2$ hasta 0.76 a. u., los incisos corresponden a visualizaciones a) sólida y b) transparente del mismo sistema. | 99 |
| Figura 45. Se muestran tres perspectivas distintas del sistema GP-Li, en el inciso a) aparecen con visuales sólidos mientras que en b) con visuales transparentes. | 100 |
| Figura 46. Se muestra una perspectiva del sistema GP-Li, marcando sus ejes cartesianos. La magnitud de su momento dipolar es de 4.8685 D. Sus contribuciones al vector μ son: $x = 0.0002$ D, $y = -0.0058$ D, y $z = 4.8685$ D. | 101 |
| Figura 47. Se muestra el sistema GP2-Li, en tres perspectivas distintas..... | 102 |
| Figura 48. Se muestra del sistema GP2-Li la curvatura generada por el ion de litio, además de una distancia del ion al plano de 1.267 Å. | 102 |
| Figura 49. Se muestran las longitudes de enlace del sistema GP2-Li. El enlace menor C-C se marca en rectángulo rosa, el mayor en azul. El enlace C-N de menor longitud en amarillo y el enlace N-H en un círculo naranja..... | 103 |

| | |
|---|-----|
| Figura 50. Se comparan los orbitales HOMO entre los sistemas a) GP-Li y b) GP2-Li. | 104 |
| Figura 51. La figura compara los orbitales LUMO de los sistemas a) GP-Li y b) GP2-Li.... | 104 |
| Figura 52. Se muestra el mapa de potencial electrostático del sistema GP2-Li. En el la escala va desde $7.1e-2$ hasta 0.69 a. u. siendo el inciso a) el visual sólido y el b) transparente del mismo sistema..... | 105 |
| Figura 53. Se muestra al mapa ESP del sistema GP2-Li desde tres perspectivas, el inciso a) muestra estas tres en visuales sólidos, mientras que el b) en transparentes. Siendo ambos del mismo sistema..... | 106 |
| Figura 54. Se muestra el vector momento dipolar desde una perspectiva mostrando los ejes. Aquí su magnitud es de 3.6597 D, los componentes del vector μ es $x = 2.8799$, $y = 0.7539$ D, y $z = 2.1287$ D..... | 107 |
| Figura 55. Se muestra el sistema GPr-Li desde tres perspectivas distintas. | 108 |
| Figura 56. Se muestra la curvatura generada por el ion de litio en el sistema GPr-Li. La distancia del ion al plano es de 1.858 \AA | 108 |
| Figura 57. La figura muestra las longitudes de enlace en el sistema GPr-Li. En los enlaces C-C la longitud más corta se enmarca en rectángulos amarillos, mientras que el de mayor longitud con azul. Se encierra con un círculo rosa el enlace N-H. | 110 |
| Figura 58. En la figura se comparan los orbitales HOMO de los sistemas a) GP-Li y b) GPr-Li (-0.27499 a. u.)..... | 111 |
| Figura 59. En la figura se comparan los orbitales LUMO de los sistemas a) GP-Li y b) GPr-Li (-0.17841 a. u.)..... | 111 |
| Figura 60. Se muestra el mapa de potencial electrostático del sistema GPr-Li. Los valores en la escala van desde $6.15e-2$ hasta 0.767 a. u. Siendo los incisos a) la visualización sólida y b) transparente del mismo sistema. | 113 |

| | |
|---|-----|
| Figura 61. Se muestra el vector momento dipolar del sistema GPr-Li, mostrando sus ejes cartesianos. La magnitud de su momento dipolar es de 7.8673 D. Las contribuciones en el vector μ son: $x = 5.2306$ D, $y = -0.0003$ D, $y z = 5.8767$ D. | 114 |
| Figura 62. En la figura se comparan los orbitales HOMO de los tres sistemas sin ion: a) GP, b) GP2 y c) GPr. | 115 |
| Figura 63. En la figura se comparan los orbitales LUMO de los tres sistemas con ion: a) GP-Li, b) GP2-Li y c) GPr-Li. | 115 |
| Figura 64. Se comparan los mapas de potencial electrostático de los tres sistemas sin ion de litio. Tomando como límites los valores mínimo y máximo de potencial, se crea una sola escala que va desde $-4.5e-2$ hasta $3.15e-2$ a. u. en la superficie de potencial. a) GP, b) GP2 y c) GPr. | 116 |
| Figura 65. Se muestran las imágenes de los vectores momento dipolar μ en los sistemas sin el ion de litio. Los sistemas son a) GP, b) GP2 y c) GPr. | 116 |
| Figura 66. En la figura se comparan los orbitales HOMO de los sistemas: a) GP-Li, b) GP2-Li y c) GPr-Li. | 117 |
| Figura 67. En la figura se comparan los orbitales LUMO de los sistemas: a) GP-Li b) GP2-Li y c) GPr-Li. | 117 |
| Figura 68. Se comparan los mapas ESP de los tres sistemas con presencia de ion de litio. En la comparación se toman los valores mínimo y máximo de potencial como límites en la escala. La escala va desde $6.15e-2$ hasta 0.767 a.u. a) GP-Li, b) GP2-Li y c) GPr-Li. | 118 |
| Figura 69. Se muestran los vectores momento dipolar μ en los sistemas con ion de litio. Los sistemas son a) GP-Li, b) GP2-Li y c) GPr-Li. | 118 |

Figura 70. La gráfica compara la energía de los orbitales HOMO y LUMO en los sistemas sin ion y efectúa una diferencia mostrando el Gap en cada uno. Los sistemas de izquierda a derecha son: GP, GP2 y GPr respectivamente. 119

Figura 71. La gráfica compara la energía de los orbitales HOMO y LUMO en los sistemas con ion de litio, efectuando una diferencia que muestra el Gap de cada uno. Los sistemas de izquierda a derecha son: GP-Li, GP2-Li y GPr-Li. 120

1. Introducción

Durante años, la constante innovación tecnológica, ha llevado a nuestra sociedad a vivir en un mundo dependiente de la energía. Tanto así, que hoy en día, es extraño ver a alguien desempeñar sus tareas sin la ayuda de algún dispositivo electrónico. Ya sea desde un agricultor que utiliza su móvil o radio para comunicarse hasta médicos haciendo estudios de resonancia magnética. Con el paso de los años tanto la investigación como la demanda por dispositivos que faciliten nuestras tareas incrementan. La portabilidad y miniaturización, de dichos dispositivos, ha sido posible ya que se han encontrado nuevas propuestas para su fuente de energía. Un ejemplo es la batería de ion de litio ampliamente utilizada en electrónicos, popularizada debido a su bajo peso, alta densidad energética y larga vida útil. Ahora, ¿cuál podría ser el futuro para la batería de litio? La respuesta no la sabemos. Lo que sí sabemos es que actualmente hay una gran comunidad haciéndose la misma pregunta. La idea central de este trabajo, nace a través de la curiosidad por explorar una novedosa posibilidad. Una de esas posibilidades es el uso del grafeno. Un material relativamente nuevo, que por sus propiedades físicas ha sorprendido a la comunidad dedicada a las ciencias.

Antes de adentrarnos en el cómo exploramos tal posibilidad, es necesario conocer un poco sobre la batería de litio en sí. Durante la crisis del petróleo en los años 70's, Stanley Whittingham un químico empleado por ExxonMobil, pensó en el desarrollo de una batería (Figura 1) que pudiera recargarse y en un futuro librarse de los combustibles fósiles (Whittingham, 1976). Su intento constaba en un par de electrodos, un ánodo con litio (Li) metálico y un cátodo de disulfuro de titanio (TiS₂). Sus resultados trajeron problemas en la seguridad, pues la batería hacía corto circuito y se incendiara. Tiempo después ExxonMobil puso fin al proyecto (Zhao, 2019).

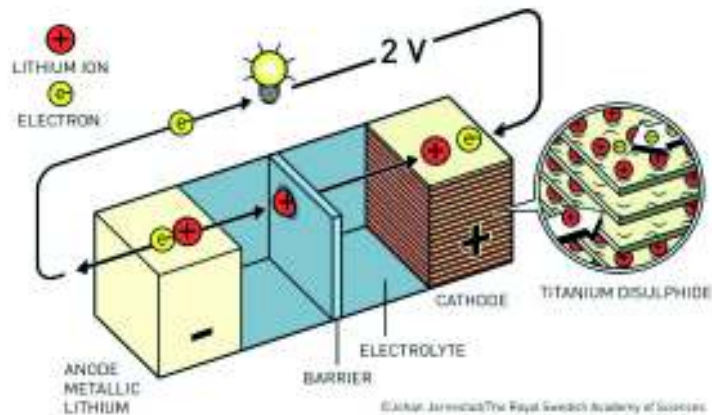


Figura 1. Primer diseño de batería de litio por S. Whittingham.

Años más tarde, John B. Goodenough profesor de ingeniería en la Universidad de Texas en Austin, abordó la problemática de manera distinta. En los 80's experimentó (Figura 2) usando cobaltita de litio (LiCoO_2) como cátodo a diferencia del disulfuro de titanio. La idea valió la pena pues el potencial energético se incrementó al doble (Zhao, 2019).

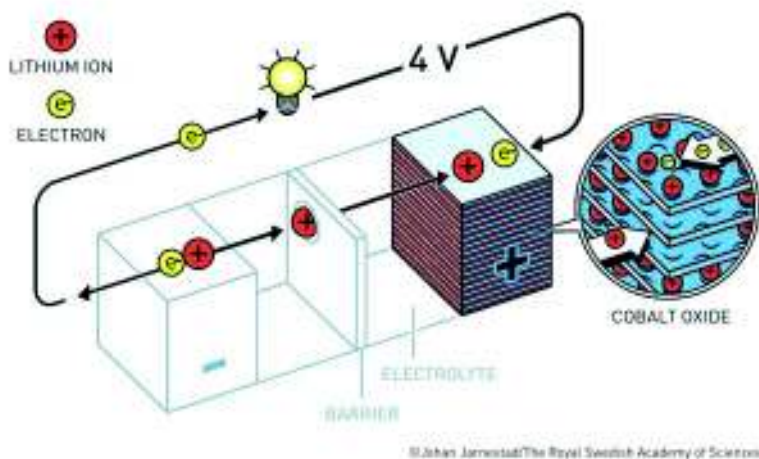


Figura 2. Diseño de batería por John B. Goodenough.

Cinco años más tarde, Akira Yoshino profesor de la Universidad de Meijo, realizó otro cambio. En lugar del litio metálico como ánodo, uso un material basado en carbono, coque de petróleo. Este es un derivado del procesamiento en refinerías de petróleo rico en carbono (Zhao, 2019). La decisión de Yoshino fue revolucionaria pues no solo la batería (Figura 3) era más segura, su desempeño también era estable. A partir de ese momento se comenzó la producción del primer prototipo para baterías de ion de litio (Zhao, 2019).

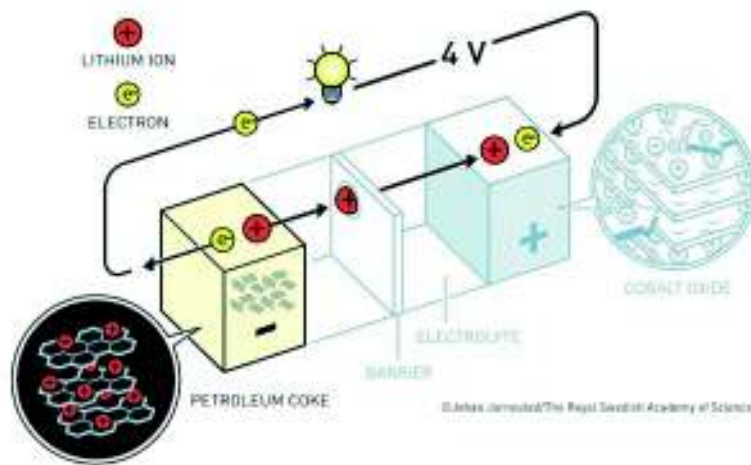


Figura 3. Diseño de batería por A. Yoshino.

Gracias a los esfuerzos de ellos tres, se tiene lo que ahora conocemos como batería de ion de litio.

Algo que es de gran relevancia, y merece ser mencionado es el aspecto ecológico en éste tipo de baterías. Las baterías de litio a diferencia de otras, no contienen plomo o cadmio y se consideran como desechos no peligrosos (Murray, 2019). Las baterías de litio contienen hierro, cobre, níquel o cobalto y son seguras en incineradores y vertederos. Los metales pueden ser

reciclados al quemar al resto de materiales (Yaocai, y otros, 2002). Aun así, la minería mantiene un costo menor al de reciclaje. La manufactura de un kilogramo de batería de ion de litio necesita de aproximadamente 67 mega-Joules de energía. El potencial de calentamiento su desarrollo depende de la fuente de energía utilizada en operaciones mineras y manufactureras. Estimaciones muestran un rango de 62 a 140 kg de CO₂ equivalentes por kWh. Su reciclado efectivo puede reducir la huella de carbono considerablemente (Gaines & Dunn, 2014).

Como se mencionaba con anterioridad, el uso de grafeno en el desarrollo de baterías de ion de litio es la propuesta a explorar. Sin embargo, nos enfocaremos en el estudio de distintas configuraciones de grafeno. Esto será posible, gracias al uso de programas que permiten la obtención de datos, mediante simulaciones computacionales. Esto es necesario debido a la inmensa cantidad de cálculos que deben llevarse a cabo. El programa utilizado se llama Gaussian09 (Gaussian, Inc., 2016), sus algoritmos, técnicas y metodologías utilizadas se fundamentan en la mecánica cuántica. La obtención de los resultados del cálculo permitirá un análisis cuantitativo de la molécula, sus datos nos proporcionaran con información para poder determinar propiedades físicas. Propiedades que nos ayudará a entender mecanismos que son esenciales en el transporte de iones, en nuestro caso litio. Nuestros resultados determinarán las ventajas de implementar grafeno en electrodos de baterías; pues materiales inorgánicos tienen limitaciones tales como: área superficial, densidad de carga, capacidad de carga, tiempos de ciclo, conductividad y capacitancia por mencionar algunos.

1.1 Justificación

Históricamente el primer registro de compuestos basados en la intercalación de carbono data desde 1841 por Schaffäutl. Sin embargo, no fue hasta mediados del siglo veinte que las investigaciones sistemáticas comenzaron (Allen, Tung, & Kaner, 2010). El grafito intercalado con litio puede ser considerado como un primer ejemplo de almacenamiento de litio en materiales basados en carbono. Un gran logro fue la propuesta de usar una batería de una silla-mecedora, donde el litio se transfiere desde una intercalación de compuesto a otro con distinto potencial de litio (Allen, Tung, & Kaner, 2010)). Para distinguir tales baterías de aquellas utilizando litio puro como ánodo, se introdujo el término de baterías con ion de litio. Evitaremos éste término en todas las baterías basadas en $\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$ con una ligera variación en los enlaces químicos extraídos de una fase y disueltos en otra. Al hacer uso del término intercalación, podemos interpretarlo como celdas con sólidos en los cuales el litio se disuelve; sin insertarse dentro de estructuras con comportamientos distintos. Esto sin embargo, no es el caso más bien difusión química del Li^+ y e^- es el mecanismo de transporte común, aunque el coeficiente de transporte pueda ser favorable en la propia intercalación de compuestos (Persson, y otros, 2010). De todas las nanoestructuras relevantes para el almacenamiento de carga, compuestos de intercalación con grafito han sido estudiados de manera extensa y se cuenta con un gran número de reviews y artículos disponibles (Persson, y otros, 2010), (Umegaki, y otros, 2017). En lo que respecta al carbono, el grafito es particularmente interesante debido a su alta conductividad electrónica (planar) como consecuencia de sus enlaces- π deslocalizados. La conductividad electrónica es adicionalmente importante en medios granulares al traer portadores electrónicos lo más rápido posible del colector actual al contacto Li^+ (electrolito) y por lo tanto para minimizar longitud de difusión de estado sólido para Li. También la fuerza del enlace tipo C-C sp^2 (habilitado por la fuerte superposición del orbital en el primer octeto) es muy favorable para

permitir la durabilidad en nanoestructuras metaestables de las cuales protección adicional no es necesaria. De hecho, el grafito fue y es usado comercialmente como ánodo para baterías de litio; pero por el momento no es seguro en qué grado será reemplazado por metales de aleación tales como el estaño (Hao, Yang, Dongsheng, Li, & Xiangming, 2021). Más y más reportes recientes apuntan hacia estructuras de carbono con más alta capacidad que son caracterizadas por una gran fracción de unidades de grafeno pero altamente desordenadas. Tales estructuras exhiben mezclas pronunciadas de carbonos sp^2 y sp^3 (Ngoc, Shih-Yang, Chiun-Yan, & Ming-Fa, 2017). Las nanoestructuras son particularmente interesantes debido a su rápida cinética. En vista de su bajo costo, esto puede llevar al renacimiento tecnológico del carbono en baterías basadas en litio.

Los dispositivos eléctricos actuales están plagados con problemas en desempeño lamentables y muchos son conocidos por ser extremadamente perjudiciales hacia el ambiente (Wang, Hao, Yang, Lu, & Wang, 2009), (Zhang, Li, Pan, Lu, & Sun, 2009), (Qu, Yong, Jong-Beom, & Liming, 2010). Teniendo esto en mente, la energía es una problemática global de actualidad dado el agotamiento de recursos (combustibles fósiles) acoplado a una alta demanda de sistemas energéticos de alto desempeño (Zhang, Zhang, Zhao, & Wu, 2010). Tales sistemas requieren de ventajas de portabilidad y eficiencia energética mientras son amigables al medio ambiente (Paek, Yoo, & Honma, 2009), (Dong, Gari, Li, Craig, & Hou, 2010); esta área de investigación sin dudas se enfrenta una difícil situación, donde avances e interés pertinente a la aplicabilidad de nuevos y novedosos materiales es requerido.

El grafeno es idealmente adecuado para la implementación en aplicaciones electroquímicas debido a su gran conductividad eléctrica reportada, basta área superficial, su única transferencia de electrón heterogéneo y tasa de portadores de carga, actividad electro-catalítica ampliamente aplicable y bajos costos de producción (Geim & Novoselov, 2007), (Chen, Tang, & Li, 2010), (Pumera, 2009), (Brownson & Banks, 2010).

El grafeno es una hoja planar dos-dimensional de un átomo de espesor formado por átomos de carbono con enlace tipo sp^2 (Geim & Novoselov, 2007), considerado como la base fundamental para todas las dimensionalidades alotrópicas de fullereno.

Es bien conocido que el grafeno posee propiedades físicas, químicas y térmicas únicas (Geim & Novoselov, 2007), (Chen, Tang, & Li, 2010). Sus aplicaciones de electroquímica se extienden hacia el material del electrodo en sí. Siendo la de mayor significancia en el desempeño del dispositivo fabricado.

Una característica esencial de un material del electrodo, particularmente importante en la producción y almacenamiento de energía, es área superficial. El área superficial teórico reportado del grafeno es $\approx 2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, sobrepasando SWCNTs (Nanotubos de Carbono de pared individual por sus siglas en inglés) y grafito, que han reportado $\approx 1315 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $\approx 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente (Pumera, 2009). Una causa adicional, pertinente al grafeno, surge de la examinación de su conductividad eléctrica, resultado de su extensiva red de carbono sp^2 conjugado, reportando $\approx 64 \text{ mS cm}^{-1}$ que es aproximadamente ≈ 60 veces más que el de SWCNTs (Chang, Alwarappan, Zhongfang, Xiangxing, & Chen-Zhong, 2010), (Wang, Zhi, &

Mullen, 2008). La conductividad se probó experimentalmente mediante un método en donde se somete una película delgada de grafeno a una sonda de cuatro puntas. Dos puntas exteriores generan un voltaje que se comparan con las puntas interiores y así determinar una diferencia de potencial. Esto determina la resistencia de la hoja, que puede ser representada como resistividad sobre grosor. Conocido el valor de resistencia de la hoja y grosor, podemos determinar su resistividad. También se mantiene estable sobre un vasto rango de temperaturas (Geim & Novoselov, 2007); esencial para fiabilidad en muchas aplicaciones relacionadas a energía. En mayor importancia a dispositivos relacionados a energía e indicación adicional sobre la extrema calidad electrónica que el grafeno posee, es el hecho que a temperatura ambiente el grafeno muestra efecto Hall cuántico medio-entero, con la velocidad de la luz efectiva como su velocidad de Fermi $v_F \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}$; e interesantemente el grafeno se distingue de sus contrapartes debido a su inusual estructura de bandas, representando las cuasipartículas en el formalmente idénticas a los Fermiones de Dirac sin masa. La densidad de carga del grafeno puede ser controlada por medios de un electrodo de puerta (gate electrode); los portadores de carga pueden ser ajustados continuamente entre electrones y huecos donde la movilidad de electrones permanece alta aun a concentraciones altas en dispositivos dopados eléctrica y químicamente, que se traduce a transporte balístico a escala submicrométrica. Por ejemplo movilidad ultra alta de electrones ha sido lograda en grafeno al suspender un GNS (nano hoja de grafeno por sus siglas en inglés) individual $\approx 150 \text{ nm}$ sobre un electrodo de puerta de Si/SiO₂. Aquí movilidades excedentes a $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a densidades electrónicas de $\approx 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ son obtenibles, en comparación a la movilidad de un electrón en silicio alrededor de $\approx 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ indicando que la movilidad en grafeno es ≈ 200 veces mayor (Geim & Novoselov, 2007).

Las propiedades de los rápidos portadores de carga de grafeno se han reportado por ser continuos, pero exhiben alta calidad de cristal, lo que significa que los portadores de carga pueden recorrer miles de distancias inter-atómicas sin dispersarse – aun con la presencia de impurezas metálicas. Este hecho sugiere que si el grafeno es usado como un material canal, un transistor permitiendo velocidades extremadamente altas de operación y puede ser conseguido con bajo consumo de potencia eléctrica (Brownson & Banks, 2010). Además, un efecto pronunciado de campo eléctrico ambipolar es evidente, y se especula que pueda portar una super-corriente debido a sus propiedades. Siguiendo en este tópico, las GNSs ofrecen un ambiente bidimensional para el transporte de electrones y se ha mostrado recientemente que la transferencia de electrones del grafeno reside en sus bordes en vez de sus lados, donde el primero actúa electroquímicamente parecido al borde del plano y el último como sitios/defectos de plano basal de grafito pirolítico altamente ordenado, lo que significa que la transferencia de electrones al borde es muchos ordenes de magnitud más rápido que en su lado (Kampouris & Banks, 2010), (Hallam & Banks, 2011).

En los años por venir, la demanda por energías limpias y sustentables sobrepasará a la actual. Esto se debe a los modelos implementados por organismos internacionales para mitigar el impacto ambiental de los combustibles fósiles. En el caso de Europa existe el Pacto Verde (Europeo, 2021), cuyo primer objetivo es convertirse en un continente climáticamente neutro para el 2050 y demanda una modificación al proceso de selección de proyectos de infraestructura energética. También la ONU en su Agenda 2030 y en particular el Objetivo 7 (Unidas, Organización de las Naciones, 25)

1.1.1 Grafeno en dispositivos de almacenamiento de energía

Actualmente dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía se han vuelto, cada vez, menos apropiados para la constante y creciente alta demanda de aplicaciones que lo utilizan. A medida que la tecnología avanza, incrementando su poder, incrementa la necesidad por sistemas para almacenamiento de energía. Consecuentemente para cubrir esta demanda, la exploración y explotación de nuevos materiales para electrodos debe ocurrir. El grafeno resulta extremadamente atractivo para aplicaciones de almacenamiento de energía debido a sus propiedades únicas reportadas en la literatura (Zhang, Zhou, & Zhao, 2010).

1.1.2 Grafeno como un supercapacitor

Los super-capacitores son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica estática y pasiva, usados en aplicaciones tales como electrónicos portátiles (teléfonos móviles), sistemas de memoria de respaldo, y autos híbridos, donde el tiempo de carga extremadamente rápido es una característica valiosa (Zhang, Zhou, & Zhao, 2010), (Yan, Wei, Fan, & Qian, 2009). Los super-capacitores tienen capacidades de alta potencia, rápida propagación de carga y procesos de carga-descarga (en segundos), larga vida cíclica (usualmente mayor a 100,000 ciclos), requiere bajo mantenimiento y exhibe baja auto-descarga (Zhang, Zhou, & Zhao, 2010); cuentan con altas densidades energéticas al compararse con capacitores convencionales, no obstante, su densidad energética es menor que en baterías y celdas de combustible. La unidad de una celda de super-capacitor es usualmente compuesta por dos electrodos de carbono porosos que son aislados del contacto eléctrico mediante un separador poroso, los colectores de corriente de laminillas metálicas o polímeros impregnados de carbono son usados para conducir corriente eléctrica entre electrodos. El separador y electrodos son envueltos por un electrolito, lo que

permite a la corriente iónica fluir entre electrodos previniendo que la corriente electrónica descargue la celda. Aquí la energía se almacena debido a la formación de una doble capa eléctrica en la interface del electrodo (capacitor eléctrico de doble capa) o debido a transferencia electrónica entre el electrolito y el electrodo a través de veloces reacciones redox de tipo Faradicas (pseudo-capacitores).

2. Marco Teórico

Tras finalizar los setentas, la comunidad científica, presencié el nacimiento de un nuevo campo orientado al diseño de moléculas y asistido por computadoras: la química computacional. Ésta nueva disciplina, fue impulsada por las principales compañías farmacéuticas en el mundo mediante del cómputo y el enfoque a la química en el desarrollo de medicamentos (Yu-hong, Abramov, Ananthula, & Elward, 2020). La revolución computacional de la época tuvo paralelismos comparables a la industrial del siglo XIX. Eso se debía a que los métodos y técnicas desarrolladas comenzaban a tener un impacto significativo. Pronto, la idea de no solo se puede experimentar para llegar a nuevas conclusiones, permeaba en las mentes de científicos. La química computacional marca un antes y después en la historia de la ciencia; ya que la exclusividad experimental que caracterizaba a la química se esfumó. En la actualidad, existen predicciones teóricas que rivalizan hasta ventajosamente a resultados experimentales (Yu-hong, Abramov, Ananthula, & Elward, 2020), (Lupi, Puzzarini, Cavalloti, & Barone, 2020). La innovación, en los modelos cuantitativos para mecánica cuántica, fue el precedente que permitió el desarrollo en la química computacional. Los modelos desarrollados tuvieron la capacidad de calcular propiedades moleculares, lo cual rápidamente comenzó a incorporarse en programas para las computadoras de la época. Sin embargo, al principio se limitaban al estudio de sistemas

electrónicos π de moléculas aromáticas (Pople, Seeger, & Krishnan, 1977). Se dice que a partir de ahí la química computacional marcó su inicio.

Los primeros programas incorporaban los métodos: CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) y NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) del Profesor John Pople (Pople, Seeger, & Krishnan, 1977). Poco a poco comenzó el desarrollo de métodos semiempíricos, que junto a las reglas de Woodward y Hoffmann, demostraron la necesidad de considerar propiedades de simetría en funciones de onda y su relación con efectos electrónicos. Además incluyó el Método de Hückel Extendido, desarrollado por R. Hoffman, proporcionando una prueba de aplicabilidad para predecir el comportamiento molecular; advirtiendo limitaciones y una minuciosa evaluación de resultados (Hoffmann, 1963).

De manera contraria, métodos basados en la mecánica molecular fueron desarrollados rápidamente como herramienta para estudiar, analizar y determinar propiedades geométricas. La mecánica molecular requería de menos tiempo de cómputo y se apoyó del análisis conformacional, sustentado por principios como la tensión angular de Bayer, la tensión torsional de Pitzer y términos que incorporan efectos estéricos de atracción y repulsión (Hendrickson, 1961). De esa manera y con esa herramienta, Hendrickson calculó esqueletos básicos de muchos compuestos orgánicos cíclicos. Después Wiberg implementó un método usando coordenadas cartesianas para efectuar optimización de geometrías (Wiberg, 1968). Lo que llevó a otros científicos como Allinger y Schleyer a desarrollar sus programas de mecánica molecular (Allinger & Sprague, 1973).

Simultáneamente J. Pople, quien después sería reconocido como El Padre de la Química Computacional, creó el programa Gaussian70 (Pople, Seeger, & Krishnan, 1977). Este efectuaba cálculos ab initio e introducía el concepto de químicas modelo. Un modelo teórico uniforme, independiente y aplicable para predecir propiedades de sistemas químicos. Una química modelo combina el modelo teórico con un conjunto de bases.

La importancia de la química computacional ha sido reconocida de manera mundial. Hoy por hoy se estima que una tercera parte del supercómputo se orienta a resolver problemas relacionados al cálculo de estructuras moleculares. Por esta y otras razones más, cada dos años se celebra el Gordon Research Conference en química computacional. Se imparten cursos y talleres por la compañía Gaussian Inc., en ámbitos académicos y científicos destacando la importancia de la química computacional a nivel mundial.

2.1 Personajes y sus aportaciones

Hay una variedad de personajes cuyos esfuerzos hicieron posible lo anterior. El marco de la química moderna está cimentada por las investigaciones, descubrimientos y esfuerzos de aquellos físicos, contribuyentes de la teoría cuántica. Cimientos que tiempo después tanto físicos como químicos utilizarían como base para construir la química cuántica y computacional. A continuación mencionaré algunos de los más destacables acompañados.

Max Planck, en esfuerzos por entender la radiación de cuerpo negro, presentó resultados teóricos donde trataba a este fenómeno por medio de un ensamble de osciladores armónicos. Postuló que la materia no emitía radiación a excepción de porciones denominadas “cuantos” de energía $h\nu$, proporcionales a la frecuencia ν de vibraciones de un oscilador individual de cuerpo negro.

Albert Einstein, atacó otro problema, el efecto fotoeléctrico. Se conocía que la luz expulsaba electrones de metales, pero solo cuando se excedía determinada frecuencia. La teoría clásica decía que, la energía por parte de la luz debía almacenarse en el metal de manera continua e independiente de la frecuencia usada, después de cierto periodo de tiempo, luego los electrones se verían expulsados. Sin embargo, no ocurría nada parecido y era algo que la física del momento era incapaz de explicar. Einstein introdujo la idea de cuantos de radiación electromagnética como partículas, después llamadas fotones. Pronto todo se aclaró, la energía iba hacia los electrones en forma de cuantos, y esto era la razón por la que el cuanto excedente a la frecuencia de corte (energía que mantiene unidos al electrón con el metal) es capaz de expulsar electrones del metal.

Rutherford probó experimentalmente que los átomos tienen un núcleo masivo, pero es muy pequeño comparado al tamaño del átomo. La carga positiva se concentra en el núcleo, que es alrededor de 10^{-13} cm en tamaño. La densidad de la materia nuclear es inimaginable: 1 cm^3

tiene una masa de 300 millones de toneladas. Así fue como investigadores descubrieron que el átomo se compone de un núcleo masivo y electrones.

Niels Bohr, en 1913 y a la edad de 28 años, propuso un sencillo modelo planetario del átomo en el cual el electrón, contrario a la mecánica clásica, no caía hacia el núcleo. En su lugar, cambiaba de órbita, acompañado de una absorción o emisión de cuantos de energía. Bohr asumió que el momento angular orbital es cuantizado y que la fuerza centrífuga es compensada mediante la atracción Coulombiana entre el núcleo y electrón.

Arnold Sommerfeld en 1916, generalizó la regla de cuantización de Bohr más allá del problema para un átomo de un electrón. Conocido como la “vieja teoría cuántica”, no representó una aplicabilidad general coherente. De hecho, esta cuantización se obtuvo al asumir que para cada variable periódica (como un ángulo), una integral es igual a un entero multiplicado por la constante de Planck.

Louis de Broglie, en su tesis doctoral, introdujo el concepto de “ondas de materia”. Postuló que no solo fotones, pero también cualquier otra partícula, tiene, además de sus características corpusculares, algunas propiedades de onda. De acuerdo a de Broglie, la longitud de onda corresponde al momento p:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1)$$

donde h es la constante de Planck.

Arthur Compton en 1923, observó, mediante una colisión de electrón-fotón, que obedecían las mismas leyes de dinámica que aquellas describían la colisión de dos partículas: ley de conservación de energía y ley de conservación de momento. Este resultado confirmó la emergente imagen ondulatoria-corpúscular vista previamente en experimentos.

En 1925 George E. Uhlenbeck y Samuel A. Goudsmit, explicaron un experimento en el que un haz de átomos de plata pasando a través de un campo magnético se dividía en dos haces. En un corto artículo, sugirieron que los átomos de plata tienen (además de su momento angular orbital) un momento angular interno adicional (spin), similar a un cuerpo macroscópico, que además el movimiento de su centro de masa, también tiene un movimiento rotacional (giratorio). Ambos demostraron que el spin atómico sigue al spin electrónico: entre 47 electrones del átomo de plata, 46 tienen su spin compensado (23 “abajo” y 23 “arriba”), mientras el último electrón “sin aparear” da el spin neto del átomo.

Wolfgang Pauli, en 1925 postuló que en cualquier sistema, dos electrones no pueden estar en el mismo estado (incluyendo sus spins). Este llamado “Principio de Exclusión de Pauli” se dedujo a partir de datos espectroscópicos (algunos estados no eran permitidos).

Un artículo escrito por Werner Heisenber a sus 24 años resultó ser un descubrimiento en la teoría cuántica. Escribió en una carta: “Mi completo esfuerzo es destruir, dejando sin rastro, la

idea de órbitas.” Max Born reconoció el álgebra matricial en la formulación de Heisenberg (quien, aún no se había dado cuenta), y en ese mismo año, una formulación más sólida de una nueva mecánica (mecánica matricial) fue propuesta por Werner Heisenberg, Max Born y Pascual Jordan.

En noviembre de 1925, Erwin Schrödinger impartió una conferencia en la Universidad Técnica de Zurich (ETH), donde presentó los resultados de de Broglie. El profesor Peter Debye se levantó y preguntó al conferencista: “Nos hablas de ondas, pero ¿dónde está la ecuación de onda en tu presentación?” Evidentemente, no había ecuación alguna. Schrödinger comenzó a trabajar en este problema, y el año siguiente formuló lo que ahora se conoce como mecánica ondulatoria basada en la función de onda. Ambas formulaciones, la de Heisenberg y Schrödinger, resultaron ser equivalentes y ahora son reconocidas como mecánica cuántica no-relativista.

Heisenberg concluyó que no es posible medir simultáneamente la posición (x) y momento (p_x) de una partícula con precisión deseada. Entre mayor sea la exactitud medida para la posición (Δx pequeña), mayor es el error en la medición del momento (Δp_x grande), y viceversa.

Clinton Davisson, Lester H. Germer y George Thomson demostraron en separados e ingeniosos experimentos que los electrons evidentemente exhibían propiedades ondulatorias (usando cristales como rejillas de difracción).

Walter Heitler y Fritz Wolfgang London explicaron convincentemente por qué dos átomos neutrales (como hidrógeno) atraen el uno al otro con una fuerza tan fuerte comparable a las fuerzas de Coulomb entre iones. Aplicar el principio de exclusión de Pauli al resolver la ecuación de Schrödinger fue clave. Su artículo fue recibido el 30 de junio de 1927, por *Zeitschrift für Physik*, y puede ser recordado como la fecha de nacimiento de la química cuántica.

Uno de los logros principales por parte de Paul Dirac son los fundamentos de la electrodinámica cuántica y construcción de una ecuación de onda relativista (1926- 1928) que hoy lleva su nombre. Esta ecuación describe no solo el electrón, pero también su contraparte de antimateria, el positrón. El spin estaba inherentemente presente en la ecuación.

Werner Heisenberg y Wolfgang Pauli, en 1929 y siendo compañeros de clase, desarrollaron una teoría de materia, y las características principales perduran al día de hoy. En esta teoría, las partículas elementales (electrón, fotón; etc) fueron vistos como estados excitados correspondientes a campos (campo de electrones, campo electromagnético, y sucesivamente).

Carl Anderson fue responsable del descubrimiento experimental del positrón, predicción teórica por parte de Dirac.

Debido a que la ecuación de Dirac, no tomaba en cuenta muchos efectos físicos. Por ejemplo, el fuerte campo eléctrico del núcleo polariza el vacío demasiado que los pares electrón-positrón emergen del vacío y apantallan la interacción electrón-núcleo. Motivo por el cual Feynman, Schwinger y Tomonaga desarrollaron la electrodinámica cuántica (QED), tomando en cuenta este y otros efectos similares, llevando a la teoría y experimento a un acuerdo de precisión sin precedentes.

El matemático John Bell en 1964 probó que si partículas tenían ciertas propiedades antes de medirlas (tal que fueran pequeñas pero objetos clásicos), entonces los resultados de la medición tendrían que satisfacer ciertas desigualdades que contradicen las predicciones de la mecánica cuántica.

En 1982 Alain Aspect, experimentó con fotones, mostrando que las desigualdades de Bell no se satisfacían. Esto significaba que hay una comunicación instantánea entre partículas extremadamente distantes (“estados entrelazados”), o que las partículas no tienen propiedades definidas antes de que la medición se lleve a cabo.

Anton Zeilinger y un grupo de investigación (1997) de la Universidad de Innsbruck usó estados cuánticos entrelazados para llevar a cabo teletransportación de un estado de fotón, esto es, preparar a determinada distancia cualquier estado de un fotón con la simultánea desaparición de éste estado del sitio de teletransportación.

Sir John Pople fue un químico teórico británico galardonado con el Premio Nobel de Química (1998) por su desarrollo de métodos computacionales en química cuántica. Sus mayores contribuciones fueron en cuatro áreas: mecánica estadística del agua, resonancia magnética nuclear, teoría semiempírica y teoría ab initio de estructura electrónica.

Walter Kohn fue un físico y químico teórico Austriaco-Americano. Compartió el Premio Nobel de Química (1998) junto a John Pople. El premio reconoció sus contribuciones al entendimiento de las propiedades electrónicas de materiales. Particularmente, jugó un papel principal en el desarrollo de la teoría funcional de la densidad. Esto hizo posible el cálculo de la estructura electrónica mecánico cuántica, involucrando ecuaciones de densidad electrónica (en lugar de función de onda de muchos cuerpos). La simplificación computacional lleva a cálculos más precisos en sistemas complejos, como también muchas ideas nuevas. Ésta herramienta se ha convertido esencial para la ciencia de materiales, física de fases condensadas y la físico-química de átomos y moléculas.

Kenneth Sanborn Pitzer fue un físico-químico, químico teórico, educador Americano y presidente universitario. Fue descrito como “...uno de los físico-químicos más influyentes de su era...” cuyo trabajo abarcó casi todos los campos importantes de físico-química. Estos campos fueron: termodinámica, mecánica cuántica, espectroscopía, enlaces químicos, efectos químicos relativísticos, propiedades de soluciones salinas acuosas, cinética y análisis conformacional.

Kenneth Berle Wiberg es un profesor emérito Americano de química orgánica de la Universidad de Yale. El contribuyó a muchos aspectos en química orgánica, incluyendo aspectos físicos y sintéticos.

Norman “Lou” Allinger fue un químico orgánico y computacional Americano, investigador y profesor emérito de Química en la Universidad de Georgia. Es conocido por sus esfuerzos como pionero en el uso de química computacional, especialmente mecánica molecular para resolver problemas químicos. Autor de paquetes de software MM2, MM3 y MM4 para modelado molecular.

Paul von Ragué Schleyer, fue un físico-químico Americano de gran significancia. En 1997 fue el tercer químico más citado con más de 1100 artículos publicados. Publicó doce libros en la química del litio, teorías ab initio de orbital moleculares e iones de carbono. Anteriormente presidente de la World Association of Theoretical Oriented Chemists, miembro del International Academy of Quantum Molecular Science y editor en jefe de la Encyclopedia of Computational Chemistry.

Seogjoo Jang conduce un grupo de investigación enfocada en la investigación teórica y computacional en energía y dinámica de transferencia de cargas en nano escala molecular y sistemas biológicos. El mayor enfoque del equipo va hacia el entendimiento cuantitativo u la

descripción de efectos de la dinámica cuántica. La investigación abarca el desarrollo de teoría, cómputo a gran escala, modelado de datos espectroscópicos complejos y desarrollo de modelos coarse-grained.

Kenichi Fukui fue un químico Japonés, conocido por ser la primera persona Asiática en ser galardonada con el Premio Nobel en Química (1981) junto a Roald Hoffman. El trabajo premió a Fukui se enfoca en el rol de los orbitales frontera en reacciones químicas, basados en información de orbitales HOMO y LUMO.

Roald Hoffmann es un químico teórico Polaco-Americano comparte el Premio Nobel en Química (1981). Sus investigaciones se enfocaron en la estructura electrónica de moléculas estables e inestables y para el estudio de estados de transición en reacciones. Desarrolló herramientas semi-empíricas y no empíricas computacionales, métodos tal como el de Hückel extendido, necesario para determinar orbitales moleculares.

2.2 Ideas, teorías, técnicas y conceptos usados en la química cuántica y computacional

El trayecto desde el nacimiento de la teoría cuántica hasta su aplicación en la química computacional y teórica fue largo. Los términos y conceptos que se expondrán a continuación, forman parte de la columna vertebral que sostienen a los más modernos y actualizados softwares y herramientas dedicadas al análisis de moléculas. Estos términos se presentarán de una manera breve pero concisa.

2.2.1 La ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger, desarrollada por el físico austriaco Erwin Schrödinger en 1925, describe la evolución temporal de una partícula subatómica masiva de naturaleza ondulatoria y no relativista. Es de importancia central en la teoría de la mecánica cuántica, donde representa para las partículas microscópicas un papel análogo a la segunda ley de Newton en la mecánica clásica. Las partículas microscópicas incluyen a las partículas elementales, tales como electrones, así como sistemas de partículas, tales como núcleos atómicos.

2.2.2 La aproximación de Born-Oppenheimer

En química cuántica y física molecular, la aproximación de Born-Oppenheimer (BO) es la aproximación más conocida en dinámica molecular. Específicamente, es la suposición de que funciones de onda del núcleo atómico y electrones en una molécula pueden ser tratados separadamente, basados en el hecho que los nucleos son más pesados que los electrones. El enfoque fue llamado así por Max Born y J. Robert Oppenheimer quienes lo propusieron en 1927, en un periodo temprano de la mecánica cuántica.

La aproximación BO reconoce la gran diferencia entre la masa del electrón y su núcleo, y correspondientemente las escalas de tiempo de su movimiento. Dada la misma cantidad de energía cinética, el núcleo se mueve mucho más lento que sus electrones. En términos matemáticos la aproximación BO consiste en expresar la función de onda (Ψ_{total}) de una molécula como el producto de una función de onda electrónica y una función de onda nuclear

(vibracional, rotacional). $\Psi_{total} = \Psi_{electrónica} \Psi_{nuclear}$. Esto permite una separación en el operador Hamiltoniano en términos electrónicos y nucleares, donde términos cruzados entre electrones y núcleos no se consideran, y así sistemas más pequeños y desacoplados puedan resolverse más eficientemente.

En el primer paso la energía cinética no se considera, eso es el operador correspondiente T_n se sustrae del Hamiltoniano molecular total. En el Hamiltoniano electrónico restante H_e las posiciones nucleares ya no son variables, pero son parámetros constantes (se introducen en la ecuación "paramétricamente"). Las interacciones electrón-núcleo no se remueven, los electrones aun "sienten" el potencial Coulombiano de los núcleos sujetos a ciertas posiciones en el espacio.

La ecuación de Schrödinger electrónica

$$H_e(r, R)\chi(r, R) = E_e\chi(r, R) \quad (2)$$

se resuelve aproximadamente. La cantidad r se refiere a las coordenadas electrónicas y R a las coordenadas nucleares. La energía electrónica del valor propio E_e depende de la posición escogida R del núcleo. Variando estas posiciones R en pequeños pasos y repetidamente resolviendo la ecuación electrónica de Schrödinger, obtenemos E_e como función de R . Esta es la energía potencial de superficie (PES): $E_e(R)$. Debido a que este procedimiento de recomputo en las funciones de onda electrónicas como función de una geometría nuclear cambiando infinitesimalmente es una reminiscencia de las condiciones para el teorema adiabático. De esta

manera al PES se le refiere como aproximación adiabática y a la PES misma como superficie adiabática.

En el segundo paso de la aproximación BO la energía cinética nuclear T_n (conteniendo derivadas parciales con respecto a las componentes de R) se reintroduce, y la ecuación de Schrödinger para movimiento nuclear

$$[T_n + E_e(R)]\phi(R) = E\phi(R) \quad (3)$$

se resuelve. Este segundo paso de la aproximación BO involucra la separación de movimientos vibracional, traslacional y rotacional. Esto puede cumplirse mediante la aplicación de las condiciones de Eckart. El valor propio E es la energía total de la molécula, incluyendo contribuciones de electrones, vibraciones nucleares y rotaciones/traslaciones de la molécula en general. De acuerdo al teorema de Hellmann-Feynman, el potencial nuclear se toma para ser un promedio sobre configuraciones electrónicas de la suma de potenciales electrónicos-nucleares e internucleares eléctricos.

2.2.3 El método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock es una aproximación para las ecuaciones de mecánica cuántica en fermiones. Es utilizada en física y química. La ecuación de Hartree-Fock es equivalente, en física computacional, a la aproximación de orbitales moleculares. Este es un proceso iterativo para calcular la mejor solución monodeterminantal a la ecuación de Schrödinger independiente

del tiempo, para moléculas aisladas, tanto en su estado fundamental como en estados excitados. La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediándolo como una interacción entre dos cuerpos (tras aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer). De esta forma, se puede obtener una aproximación a la energía total de la molécula. Como consecuencia, calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no tiene en absoluto en cuenta el efecto de la correlación electrónica. Una descripción cualitativa puede ser la siguiente. Este método está basado en la suposición que su función de onda de muchos cuerpos es un determinante de Slater de orbitales de una partícula. Esto garantiza la asimetría de la función de onda y considera la energía de intercambio. Aun así, no considera efectos de correlación que no son despreciables. A partir de esta suposición, se puede aplicar el principio variacional de mecánica cuántica, se encuentra una ecuación de autovalores para los orbitales de una partícula. El punto de partida para el cálculo es un conjunto de orbitales aproximados. Para un cálculo atómico, estos son típicamente los orbitales de un átomo hidrogenoide (un átomo con una carga nuclear cualquiera pero con un solo electrón). Para cálculos moleculares o cristalinos, las funciones de ondas iniciales son típicamente una combinación lineal de orbitales atómicos. Esto da una colección de orbitales monoeléctricos, que por la naturaleza fermiónica de los electrones, debe ser antisimétrica, lo que se consigue mediante el uso del determinante de Slater. El procedimiento fue diseñado por Hartree y Fock añadió el antisimetrizado. Al construirse una función de ondas inicial, se elige un electrón. Se resume el efecto de todos los demás electrones, que se usa para generar un potencial. Esto da un electrón en un campo definido, para el que se puede resolver la ecuación de Schrödinger, dando una función de ondas ligeramente diferente para este electrón. Entonces, el procedimiento se repite para cada uno de los otros electrones, hasta completar un paso del

procedimiento. De esta forma, con la nueva distribución electrónica se tiene un nuevo potencial eléctrico. El procedimiento se repite, hasta alcanzar la convergencia.

2.2.4 Unidades atómicas

Las unidades atómicas (a. u.) forman un sistema de unidades conveniente para la física atómica, electromagnetismo y mecánica y electrodinámica cuánticas, especialmente cuando nos interesamos en las propiedades de los electrones. Hay dos tipos diferentes de unidades atómicas, denominadas unidades atómicas de Hartree y unidades atómicas de Rydberg, que difieren en la elección de la unidad de masa y carga. En $a.u.$, los valores numéricos de las siguientes seis constantes físicas se definen como unidad:

- Dos propiedades del electrón, la masa y carga.
- Dos propiedades del átomo de hidrógeno, el radio de Bohr y el valor absoluto de la energía potencial eléctrica en el estado fundamental;
- Dos constantes, la constante de Planck reducida o constante de Dirac y la constante de la ley de Coulomb.

2.2.5 Función de onda para multi-electrones

Las funciones de onda para átomos multi-electrones pueden ser consideradas, como primera aproximación, construida por componentes, donde la función de onda combinada para un átomo con k electrones tiene la forma:

$$\Psi = \Psi(1)\Psi(2) \dots \Psi(k) \quad (4)$$

Aquí, $\Psi(1)$, $\Psi(2)$, hasta $\Psi(k)$ representan funciones de onda para el primero, segundo hasta el k -ésimo electrones. Cada $\Psi(i)$ es considerado como la forma de una función de onda para un único electrón del átomo de hidrógeno sujeto al Principio de Exclusión de Pauli y después de hacer ajustes para sus efectos de penetración y apantallamiento.

2.2.6 Método de campo auto-consistente de Hartree-Fock

Este es un método de solución iterativa. Primero lidiamos con el problema que para resolver la ecuación de Fock, necesitamos su solución. Por supuesto, la ecuación de Fock no es un problema de eigenvalores, sino uno de pseudo-eigenvalores porque el operador de Fock depende de las soluciones (que obviamente se desconocen). Así, en la ecuación de Fock, no conocemos nada: las tres cantidades: F , φ_i , ϵ_i que constituyen la ecuación se desconocen. Sin importar cual extraño pudiera parecer, podemos lidiar con esta situación fácilmente usando un acercamiento iterativo. Esto se conoce como método de campo auto-consistente (Self-Consistent Method).

1. Se asume al principio (iteración cero) una cierta forma de orbital molecular.

2. Introduce estos orbitales al operador de Fock, por lo tanto obteniendo una cierta “caricatura” de ella (el operador de Fock de orden cero).
3. Resuelve el problema de eigenvalores usando el operador de Fock (obtenido en el paso anterior) y obtén los orbitales moleculares de la primera iteración.
4. Repite el proceso hasta que la forma de los orbitales no cambien en la siguiente iteración; i. e. hasta que las ecuaciones de Fock se resuelvan.

2.2.7 Ecuaciones de Hartree-Fock

Este método busca resolver la ecuación electrónica de Schrödinger por medio de aproximaciones, asumiendo que la función de onda puede ser aproximada a un solo determinante de Slater hecho por un espín-orbital uno por electrón. Como la expresión de la energía es simétrica el teorema variacional es consistente, y así sabemos que el determinante de Slater con menor energía es lo más cercano que podríamos tener a la verdadera función de onda para la forma funcional del determinante de Slater. El método Hartree-Fock determina el conjunto de espín-orbitales que minimizan la energía dándonos su “mejor único determinante”.

Entonces, necesitamos minimizar la expresión Hartree-Fock para energía con respecto a cambios en los orbitales $\chi_i \rightarrow \chi_i + \delta\chi_i$. También hemos estado asumiendo que los orbitales χ son ortonormales, y queremos asegurar que nuestro procedimiento variacional los deje

ortonormales. Podemos cumplir esto mediante el método de Lagrange para multiplicadores indeterminados, donde empleamos un funcional \mathcal{L} definido como

$$L[\{\chi_i\}] = E_{\text{HF}}[\{\chi_i\}] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} (\langle i|j \rangle - \delta_{ij}) \quad (5)$$

donde ϵ_{ij} son los multiplicadores indeterminados de Lagrange y $\langle i|j \rangle$ es la superposición entre los espín-orbitales i y j , i. e.,

$$\langle i|j \rangle = \int \chi_i^*(x) \chi_j(x) dx \quad (6)$$

Fijando la primera variación $\delta\mathcal{L} = 0$, y trabajando el álgebra, eventualmente llegamos a las ecuaciones de Hartree-Fock definiendo los orbitales:

$$\begin{aligned} h(x_1) \chi_i(x_1) + \sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 |\chi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_i(x_1) \\ - \sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 \chi_j^*(x_2) \chi_i(x_2) r_{12}^{-1} \right] \chi_j(x_1) = \epsilon_i \chi_i(x_1) \end{aligned} \quad (7)$$

donde ϵ_i es la energía del eigenvalor asociado al orbital χ_i .

Las ecuaciones Hartree-Fock pueden resolverse numéricamente (Hartree-Fock exacto), o pueden ser resueltas en el espacio mediado por un conjunto de funciones base (ecuaciones Hartree-Fock-Roothaan). En cualquier caso, note que las soluciones dependen de los orbitales. Por lo tanto, necesitamos proponer algunos orbitales iniciales y después refinar nuestra propuesta iterativamente. Por esta razón, las ecuaciones de Hartree-Fock se hacen llamar un enfoque de *Campo Auto-consistente*.

El primer término, de la ecuación anterior, en corchetes,

$$\sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 |\chi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_i(x_1) \quad (8)$$

entrega la interacción Coulombiana del electrón con espín-orbital χ_i con la distribución de carga promedio de los otros electrones. Aquí vemos en qué sentido Hartree-Fock es un “Teoría

de Campo Medio". Esto es llamado término Coulombiano, y es conveniente definir al operador de Coulomb como

$$J_j(x_1) = \int dx_2 |x_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (9)$$

que entrega el potencial promedio local en el punto x_1 debido a la distribución de carga del electrón en el orbital x_j .

El otro término en el corchete es más complicado de explicar y no tiene una analogía clásica simple. Este surge del requisito de anti simetría por parte de la función de onda. Se parece mucho al término Coulombiano, excepto que intercambia los espín-orbitales χ_i y χ_j . Por lo tanto, es llamado *término de intercambio*:

$$\sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 \chi_j^*(x_2) \chi_i(x_2) r_{12}^{-1} \right] \chi_j(x_1) \quad (10)$$

Podemos definir un operador de intercambio en términos de sus acciones sobre un espín-orbital arbitrario χ_i :

$$\mathcal{K}_j(x_1) \chi_i(x_1) = \left[\int dx_2 \chi_j^*(x_2) \chi_i(x_2) r_{12}^{-1} \right] \chi_j(x_1) \quad (11)$$

En términos de estos operadores Coulombiano y de intercambio, la ecuación de Hartree-Fock se vuelve considerablemente más compacta.

$$\left[h(x_1) + \sum_{j \neq i} J_j(x_1) - \sum_{j \neq i} \mathcal{K}_j(x_1) \right] \chi_i(x_1) = \epsilon_i \chi_i(x_1) \quad (12)$$

Quizás ahora es más que claro que las ecuaciones de Hartree-Fock son ecuaciones de eigenvalores. Si nos damos cuenta que

$$[J_i(x_1) - \mathcal{K}_i(x_1)] \chi_i(x_1) = 0 \quad (13)$$

después se vuelve claro que podemos remover las restricciones $j \neq i$ en las sumatorias, y podemos introducir un nuevo operador, el *Operador de Fock*, como

$$f(x_1) = h(x_1) + \sum_j J_j(x_1) - \mathcal{K}_j(x_1) \quad (14)$$

Y ahora las ecuaciones de Hartree-Fock son

$$f(x_1)\chi_i(x_1) = \epsilon_i\chi_i(x_1) \quad (15)$$

Introduciendo un conjunto de bases transforma las ecuaciones Hartree-Fock en las ecuaciones de Roothaan. Denotando las funciones bases de orbitales atómicos como $\tilde{\chi}$, tenemos la expansión

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \tilde{\chi}_{\mu} \quad (16)$$

para cada espín-orbital i . Esto lleva a

$$f(x_1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) \quad (17)$$

Multiplicando a la izquierda por $\tilde{\chi}_{\mu}^*(x_1)$ e integrando produce una ecuación matricial

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int dx_1 \tilde{\chi}_{\mu}^*(x_1) f(x_1) \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int dx_1 \tilde{\chi}_{\mu}^*(x_1) \tilde{\chi}_{\nu}(x_1)$$

Esto puede ser simplificado introduciendo la notación de elementos de matrices (19)

$$S_{\mu\nu} = \int dx_1 \tilde{\chi}_{\mu}^*(x_1) \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) \quad (18)$$

$$F_{\mu\nu} = \int dx_1 \tilde{\chi}_{\mu}^*(x_1) f(x_1) \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) \quad (20)$$

Ahora las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan pueden ser escritas en forma de matriz como

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (21)$$

o más simple como matrices

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}_{\epsilon} \quad (22)$$

donde ϵ es una matriz diagonal de las energías orbitales ϵ_i . Esto es como una ecuación de eigenvalores a excepto por la matriz de superposición \mathbf{S} . Una ejecuta una transformación de

bases para ir a una base ortogonal para desaparecer S . Después es solo cuestión de resolver la ecuación de eigenvalores (o, equivalentemente, diagonalizar F). Aunque todo depende de la solución para F , el proceso debe hacerse iterativamente. Esta es la razón de porque a las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan son usualmente llamadas como proceso de *campo auto-consistente*.

2.2.8 Teoría funcional de densidad (DFT)

La teoría funcional de la densidad (DFT) es un método de modelación mecánico-cuántica utilizado en física, química y ciencia de materiales para investigar la estructura electrónica (o estructura nuclear, principalmente en estado fundamental) de sistemas de muchos cuerpos, en particular, átomos, moléculas y fases condensadas (Haunschild, Barth, & French, 2019). Usando esta teoría, las propiedades de sistemas de muchos electrones pueden ser determinados usando funcionales. En el caso de DFT, estos son funcionales de la densidad electrónica dependiente del espacio. DFT está entre los métodos más populares y versátiles disponibles en física de materia condensada, física computacional y química computacional. DFT ha sido popular para cálculos en física de estado sólido desde 1970. Sin embargo, DFT no era considerado suficientemente preciso para cálculos de química cuántica hasta la década de los 1990s, donde las aproximaciones usadas en la teoría eran mayormente refinadas para modelar mejor el intercambio y correlación de interacciones. Los costos computacionales son relativamente bajos cuando lo comparamos con métodos de intercambio tradicionales como la teoría de Hartree-Fock y sus derivados que incluyen correlación de electrón. Desde entonces, el DFT se ha convertido en una herramienta importante para métodos de espectroscopía nuclear tal como la espectroscopía Mössbauer o correlación angular perturbada, para comprender los

gradientes de campo específicos en cristales. A pesar de recientes mejoras, aún hay dificultades al usar la teoría de funcionales de densidad para describir de manera apropiada las interacciones intermoleculares (algo de crítica importancia para entender las reacciones químicas), especialmente las fuerzas de van der Waals (dispersión); excitaciones de intercambio de carga; estados de transición; superficies de potencial energético global; interacciones con dopantes y sistemas altamente correlacionados; y cálculos en el ancho de banda y ferromagnetismo en semiconductores (Doumont, Tran, & Blaha, 2019). El incompleto tratamiento en la dispersión puede afectar la precisión del DFT en el tratamiento de sistemas que están dominados por dispersión (interacciones de átomos de gases nobles) o donde la dispersión compite con otros efectos (tal como en biomoléculas). El desarrollo de nuevos métodos de DFT diseñado para abordar este problema, mediante la alteración del funcional o la inclusión de términos aditivos es tópico de investigación (Naito, Ohashi, & Haozhao, 2020). La teoría de funcionales de densidad clásica usa un formalismo similar para calcular propiedades de fluidos clásicos no-uniformes.

2.2.9 Primeras aproximaciones

El mayor problema con DFT es que el funcional exacto para intercambio y correlación no son conocidos, excepto para el gas libre de electrones. Sin embargo, existen aproximaciones que permiten el cálculo de ciertas cantidades físicas con bastante precisión. Una de estas aproximaciones más simples es la aproximación de densidad local (LDA), donde el funcional depende solo de la densidad en la coordenada donde el funcional es evaluado:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{XC}(n)n(r)d^3r \quad (23)$$

La aproximación local por espín-densidad (LSDA) es una generalización de LDA incluyendo el espín del electrón:

$$E_{XC}^{LSDA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int \epsilon_{XC}(n \uparrow, n \downarrow)n(r)d^3r \quad (24)$$

En LDA, la energía de intercambio-correlación es típicamente separada en la parte de intercambio y la de correlación: $\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C$. La parte de intercambio es llamada intercambio de Dirac (Slater, en algunas otras ocasiones), que toma la forma

$$\epsilon_X \propto n^{1/3} \quad (25)$$

Hay, sin embargo, muchas formas matemáticas para la parte de correlación. Fórmulas altamente precisas para la correlación de energía densidad

$$\epsilon_C(n \uparrow, n \downarrow) \quad (26)$$

han sido construidas a partir de simulaciones Monte Carlo cuánticas de jellium (gas de electrones homogéneo (HEG)). Un funcional de correlación simple y de primeros principios ha sido propuesto. Aunque no estén relacionados a la simulación Monte Carlo, los variantes proveen precisión comparable.

El LDA asume que la densidad es igual en todo lugar. Por esto, LDA mantiene la tendencia de subestimar el intercambio de energía mientras se sobreestima la energía de correlación. Los errores debidos a las partes de intercambio y correlación tienden a compensarse unas a otras

hasta cierto grado. Para corregir esta tendencia, es común expandir en términos del gradiente de densidad para tomar cuenta de la no-homogeneidad de la verdadera densidad de electrones. Esto permite correcciones basadas en cambio de densidad fuera de la coordenada. Estas expansiones se denominan como aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) y tienen la siguiente forma:

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (27)$$

Usando lo anterior (GGA), se han reportado muy buenos resultados para geometrías moleculares y energías de estado-base. Potencialmente funcionales más precisos que los funcionales GGA son los funcionales meta-GGA, un desarrollo natural después de los GGA (Aproximación de Gradiente Generalizado). El funcional DFT Meta-GGA en su forma original incluye la segunda derivada de la densidad electrónica (el Laplaciano), mientras que GGA incluye solo la densidad y su primer derivada en el potencial de intercambio-correlación (Gupta, 2016).

Funcionales de este tipo son, por ejemplo, TPSS y los funcionales Minnesota. Estos funcionales incluyen un término más en la expansión, dependiendo de la densidad, el gradiente de la densidad y el Laplaciano (segunda derivada) de la densidad.

Existen dificultades al expresar la parte de intercambio de energía puede ser liberado al incluir un componente de intercambio de energía exacta calculada mediante la teoría de Hartree-Fock. Funcionales de este tipo se les conoce como funcionales híbridos.

2.2.10 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los teoremas de Hohenberg-Kohn relacionan a cualquier sistema que consista en electrones moviéndose bajo influencia de un potencial externo.

Teorema 1. El potencial externo (y por lo tanto la energía total), es un funcional único de la densidad electrónica.

Si dos sistemas de electrones, uno atrapado en un potencial $v_1(\mathbf{r})$ y otro en $v_2(\mathbf{r})$, tienen la misma densidad de estado fundamental $n(\mathbf{r})$, entonces $v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})$ es una constante necesaria.

Corolario: la densidad de estado fundamental determina el potencial y así todas las propiedades del sistema, incluyendo la función de onda de muchos cuerpos. En particular, definido como $F[n]=T[n]+U[n]$, es una función universal de la densidad (no dependiente de un potencial explícitamente externo).

Corolario 2: En luz del hecho que la suma de energías ocupadas provee el contenido energético del Hamiltoniano, un funcional único del estado fundamental de la carga densidad, el espectro del Hamiltoniano es también un funcional único de la densidad de estado fundamental.

Teorema 2. El funcional que lleva la energía de estado-fundamental del sistema entrega la menor energía si y solo si la entreaa de densidad es la verdadera densidad de estado fundamental.

En otras palabras, el contenido energético del Hamiltoniano alcanza su mínimo absoluto, i. e., el estado fundamental, cuando la densidad de carga es aquella del estado fundamental.

Para cualquier entero positivo N y potencial $v(r)$, un funcional de densidad $F[n]$ existe tal que

$$E_{(v,N)}[n] = F[n] + \int v(r)n(r)d^3r \quad (28)$$

Alcanza su minimo valor en la densidad de estado fundamental de N electrones en el potencial $v(r)$. El valor mínimo de $E_{(v,N)}[n]$ es entonces la energía de estado fundamental en este sistema.

2.2.11 La aproximación de Kohn-Sham

En física y química cuántica, específicamente la teoría funcional de densidad, la ecuación de Kohn-Sham es la ecuación de Schrödinger de un electrón de un sistema ficticio de partículas con no interacción que generan la misma densidad como cualquier sistema dado con particulas interactuando. La ecuación de Kohn-Sham se define por un potencial local efectivo (externo) en el cual particulas que no interactuan se mueven, típicamente llamado potencial de Kohn-Sham. Como las partículas del sistema Kohn-Sham son fermiones que no interactuan, la función

de onda de Kohn-Sham es solo un determinante de Slater construido desde un conjunto de orbitales que son las soluciones de más baja energía a:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (29)$$

Esta ecuación de eigenvalores es la representación típica de las ecuaciones de Kohn-Sham. Aquí ε_i es la energía orbital del correspondiente orbital de Kohn-Sham φ_i , y la densidad para un sistema de N-partículas es:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (30)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham fueron nombrados apartir de Walter Kohn y Lu Jeu Sham, quienes introdujeron el concepto en la Universidad de California en San Diego en 1965.

2.2.12 Conjuntos de bases

Un conjunto de bases en química teórica y computacional es un conjunto de funciones usado para representar la función de onda electrónica en el método Hartree-Fock o Teoría de Funcionales de Densidad de manera que podamos convertir ecuaciones diferenciales parciales del modelo en ecuaciones algebraicas comodas para su implementación en una computadora.

El uso de un conjunto de bases es equivalente al uso de una solución aproximada a la identidad: los orbitales son expandidos dentro del conjunto de bases como una combinación lineal de las funciones base:

$$|\varphi_i\rangle \approx \sum_{\mu} c_{\mu i} |\mu\rangle \quad (31)$$

Donde los coeficientes de expansión c_{ik} son dados por

$$c_{\mu i} = \sum_{\nu} \langle \mu | \nu \rangle^{-1} \langle \nu | k \rangle \quad (32)$$

El conjunto de bases puede ser compuesto por orbitales atómicos (usando la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos), que es la elección usual en la comunidad de química cuántica; ondas planas que son típicamente usadas en la comunidad de estado sólido, o aproximaciones con espacio-real. Algunos tipos de orbitales atómicos pueden ser usados: Gaussiano, Slater, Numéricos. De los tres, el tipo Gaussiano son por mucho los más utilizados, debido a que permiten implementaciones efectivas post-métodos de Hartree-Fock.

2.2.13 Orbital tipo Slater

Son funcionales usados como orbitales atómicos en combinación lineal con método orbital de orbitales atómicos moleculares. Son llamados así debido al físico John C. Slater, quien los introdujo en 1930.

Poseen decaimiento exponencial a rango largo y condición de cúspide Kato a rango corto (cuando se combinan como funciones parecidas al átomo de hidrógeno, i. e. las soluciones analíticas de la ecuación estacionaria de Schrödinger para átomos de un electrón). Contrario a orbitales de Schrödinger hidrogénicos, no hay nodos radiales en orbitales tipo Slater.

Los orbitales tipo Slater (STOs) tienen la siguiente parte radial:

$$R(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (33)$$

Donde

n es un número natural que juega el rol de número cuántico principal, $n=1,2,\dots$

N es una constante de normalización,

r es la distancia del electrón desde el núcleo atómico, y

ζ es una constante relacionada a la carga efectiva del núcleo, la carga nuclear siendo parcialmente apantallada por electrones.

Históricamente, la carga nuclear efectiva se estimó mediante las reglas de Slater.

La constante de normalización es computada mediante la integral

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (34)$$

Por lo tanto

$$N^2 \int_0^{\infty} (r^{n-1} e^{-\zeta r})^2 r^2 dr = 1 \Rightarrow N = (2\zeta)^n \sqrt{\frac{2\zeta}{(2n)!}} \quad (35)$$

Es común usar armónicos esféricos $Y_l^m(\mathbf{r})$ dependiendo en las coordenadas polares del vector posición \mathbf{r} como la parte angular del orbital de Slater.

2.2.14 Orbital tipo Gaussiano

En química computacional y física molecular, orbitales Gaussianos son funciones usadas como orbitales atómico en el método LCAO (Combinación lineal de orbitales atómicos) para la representación de orbitales electrónicos en moléculas y numerosas propiedades dependen en ellas.

Las funciones base Gaussianas obedecen la usual descomposición radial-angular

$$\Phi(\mathbf{r}) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (36)$$

donde $Y_{lm}(\theta, \phi)$ es un armónico esférico, l y m son el momento angular y su componente z , y r, θ, ϕ son coordenadas esféricas.

Mientras que orbitales de Slater la parte radial es

$$R_l(r) = A(l, \alpha)r^l e^{-\alpha r} \quad (37)$$

Siendo $A(l, \alpha)$ una constante de normalización, para primitivas Gaussianas la parte radial es

$$R_l(r) = B(l, \alpha)r^l e^{-\alpha r^2} \quad (38)$$

donde $B(l, \alpha)$ es la constante de normalización correspondiente a la Gaussiana.

La condición de normalización que determina $A(l, \alpha)$ o $B(l, \alpha)$ es

$$\int_0^\infty dr r^2 |R_l(r)|^2 = 1 \quad (39)$$

que en general no impone ortogonalidad en l .

Debido a que una función Gaussiana primitiva entrega una pobre descripción para la función de onda electrónica cerca del núcleo, los conjuntos de bases Gaussianos son casi siempre contraídos:

$$R_l(r) = r^l \sum_{p=1}^P c_p B(l, \alpha_p) \exp(-\alpha_p r^2), \quad (40)$$

donde c_p es la contracción del coeficiente para la primitiva con exponente α_p . Los coeficientes son dados con respecto a las primitivas normalizadas, porque coeficientes de primitivas sin normalizar difieren por muchos órdenes de magnitud. Los exponentes son reportados en unidades atómicas. Existe una amplia biblioteca de conjuntos de bases Gaussianas optimizadas para una variedad de criterios disponibles. Se puede acceder a ellos mediante el sitio de internet <https://basissetexchange.org>.

2.2.15 Análisis poblacional

Las cargas de Mulliken nacen del análisis poblacional de Mulliken y proveen medios para estimar las cargas atómicas parciales de cálculos llevados a cabo por métodos de química computacional, particularmente aquellos basados en métodos moleculares de orbitales atómicos en combinaciones lineales de orbitales atómicos, y son usados rutinariamente como variables en procedimientos de regresión lineal. El método fue desarrollado por Robert S. Mulliken, por el cual se nombró el método. Si los coeficientes de las funciones base en el orbital molecular

son $c_{\mu,i}$, para la μ -ésima función base en el i -ésimo orbital molecular, los términos de la matriz de densidad son:

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad (41)$$

Para un sistema de capa cerrada donde cada orbital molecular está doblemente ocupado. La matriz de población P entonces tiene términos

$$P_{\mu\nu} = D_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (42)$$

S es la matriz sobrepuesta de las funciones base. La suma de todos los términos $P_{\mu\nu}$ sumados sobre μ es el producto orbital grueso para el orbital ν , GOP_ν .

2.2.16 Análisis de cargas ESP

Los mapas de potencial electrostático, también conocidos como mapas de energía potencial electrostática, o superficies de potencial eléctrico molecular, ilustran las distribuciones de carga en moléculas tridimensionalmente. Estos mapas nos permiten visualizar regiones de carga variada en la molécula (Mottishaw, Erck, Kramer, Haoran, & Koppang, 2015). El conocimiento de las distribuciones de carga puede ser usado para determinar cómo las moléculas interactúan unas con otras. También nos permite visualizar el tamaño y forma de moléculas.

El primer paso involucrado en la creación de un mapa de potencial electrostático es recolectar un tipo de dato en específico: energía potencial electrostática. Un programa de computadora avanzado calcula la energía potencial electrostática a cierta distancia del núcleo de la molécula. La energía potencial electrostática es fundamentalmente una medida de fuerza entre cargas cercanas, núcleo y electrones a una posición particular.

Para analizar precisamente la distribución de carga de una molécula, una cantidad muy grande de energía potencial electrostática debe calcularse. La mejor forma de transmitir estos datos es representarlos visualmente, como un mapa de potencial electrostático. Un programa de computadora impone los datos calculados en un modelo de densidad electrónica de la molécula derivado de la ecuación de Schrödinger. Para volver estos datos fáciles de interpretar, un espectro de color, con rojo para una energía potencial electrostática de bajo valor y azul como el más alto.

2.2.17 Análisis de orbital natural

Gaussian contiene la versión 3.1 del programa NBO (Natural Bond Orbital) por F. Weinhold y colaboradores. El análisis de NBO está basado en un método para transformar optimamente una función de onda dada de manera localizada, correspondiendo a un centro (“pares solitarios”) y dos centros (“enlaces”) elementos de la imagen estructural del químico Lewis. En análisis de NBO, en input de conjuntos de bases de orbitales atómicos se transforma via orbitales atómicos naturales (NAOs) y orbitales naturales híbridos (NHOs) en NBOs. Los NBOs obtenidos de esta forma corresponden a la ampliamente utilizada figura de Lewis, en la cual enlaces de dos centros y pares solitarios.

El grupo Weinhold ofrece versiones actualizadas del programa para NBO. Un análisis de NBO se obtiene en Gaussian al usar la keyword POP=NBO, mientras que POP=NPA pide solo el análisis natural poblacional (NPA) fase de NBO, en la cual se obtienen cargas atómicas parciales que son obtenidas a través de sumas sobre los NAOs.

2.2.18 Difusión y transporte de carga en iones de litio

A pesar del mecanismo subyacente en el transporte de carga, la conductividad ($\underline{\sigma}$) de cualquier material (en general un tensor de rango 2) es generalmente determinado por la densidad ρ_c de portadores de carga móviles y su movilidad $\underline{\mu}$

$$\underline{\sigma} = q\rho_c\underline{\mu} \quad (43)$$

Donde q denota la carga del portador. El detallado mecanismo de transporte entre entonces a través de las distintas dependencias de ρ_c y $\underline{\mu}$ en parámetros elementales tal como la temperatura y dopaje. Una evaluación computacional exhaustiva de propiedades de transporte de carga de un material molecular por tanto tiene que incluir un estimado de ambos parámetros.

Nota: se usan letras en negritas \mathbf{r} para denotar vectores y negritas subrayadas $\underline{\mathbf{d}}$ para denotar tensores (3 x 3) de segundo rango, donde columnas y líneas enumeran las tres coordenadas espaciales. Letras en negritas cursivas \mathbf{H} denotan tensores de segundo rango de alta dimensionalidad, i.e., matrices extendidas de operadores de conjuntos de bases.

2.2.19 Densidad de portador de carga

En ausencia de excitaciones ópticas, la densidad de portadores de carga móviles en un sólido puede separarse esencialmente en dos contribuciones:

$$\rho_c = \rho_{in} + \rho_{ex} \quad (44)$$

Primero, el así llamado portador de carga intrínseca ρ_{in} se origina de los estados térmicamente excitados de estructura de bandas del material ideal, y segundo, ρ_{ex} es la densidad de portadores

móviles debido a defectos extrínsecos en la estructura periódica del material. La última incluye todo tipo de no-periodicidades, desde defectos puntuales como vacancias (debido a una molécula faltante) o moléculas intersticiales (e.g., moléculas de un solvente restante tras un proceso de cristalización), hasta defectos de dimensiones superiores como interfaces con otro material. Adicionalmente, dopando con átomos o moléculas con distinta alineación de niveles de energía electrónica contribuye a la densidad extrínseca por portadores de carga.

Desde un punto de vista computacional la densidad de portadores de carga intrínsecamente móviles puede ser simplemente determinado desde el sistema ideal del nivel de Fermi, ϵ_F , y densidad electrónica de estados (DOS), $\rho(\epsilon)$. Lo último es una medida de estados existiendo en el sistema a dada energía ϵ , mientras que el primero se define como el potencial químico de electrones en el sólido. Las densidades de electrones móviles ρ_{in}^e en la banda de conducción y huecos de electrones ρ_{in}^h en la banda de valencia están dados por

$$\rho_{in}^e = \int_{\epsilon_F}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) f(\epsilon; T) \quad (45)$$

$$\rho_{in}^h = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \rho(\epsilon) [1 - f(\epsilon; T)] \quad (46)$$

Donde

$$f(\epsilon; T) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T} + 1} \quad (47)$$

es la función de distribución Fermi-Dirac para partículas fermiónicas tal como electrones y huecos. Aquí, T denota la temperatura y k_B es la constante de Boltzmann. Un bosquejo

describiendo los efectos térmicos en la disponibilidad de portadores de carga móviles se muestra en la siguiente imagen.

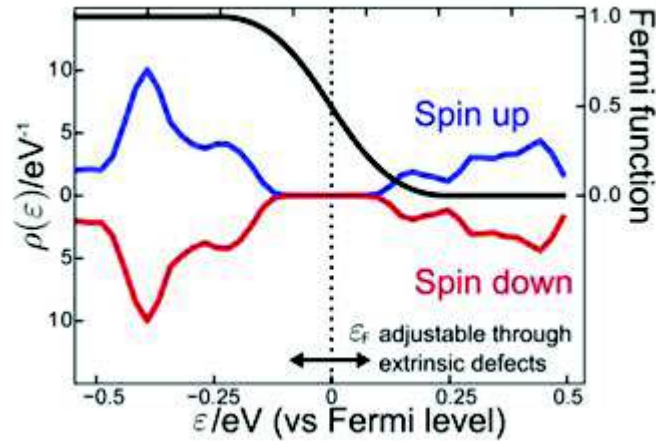


Figura 4. La gráfica muestra un bosquejo del efecto de temperaturas finitas en la distribución de estados electrónicos ocupados. Densidades de estados con spin hacia arriba en azul, spin hacia abajo en rojo y la distribución de Fermi en negro.

Contribuciones extrínsecas a la densidad de portadores, por otra parte, no son tan necesariamente directos para incluirse en un modelo computacional. Sin contar explícitamente para el dopante o defectos en niveles electrónicos, una descripción minimalista se da simplemente a través de un cambio en la posición del nivel de Fermi. Dependiendo en el signo del cambio, esto luego resulta en una densidad de mayores electrones o electrones-huecos portadores como descrita en las tres ecuaciones anteriores y esquemáticamente ilustrada en la Figura 4 anterior.

2.2.20 Energía de interacción entre moléculas

Un sencillo enfoque para la evaluación de la interacción de energía es calcular la diferencia entre la diferencia entre la energía de objetos aislados y sus complementos. En el caso de dos objetos, A y B, la interacción de energía puede ser escrita como:

$$\Delta E_{int} = E(A, B) - (E(A) + E(B)) \quad (48)$$

Donde E(A) y E(B) son las energías de los objetos aislados (monómeros), E(A,B) la energía de su complemento (dímero).

Para grandes sistemas, consistentes de N objetos, este procedimiento puede ser generalizado para proporcionar el total de la energía de interacción para muchos cuerpos:

$$\Delta E_{int} = E(A_1, A_2, \dots, A_N) - \sum_{i=1}^N E(A_i) \quad (49)$$

En cálculo de la energía para monómeros, dímeros y trímeros, etc., en un sistema de N objetos, un completo conjunto de dos, tres y hasta N cuerpos en interacción de energía puede ser derivado.

El enfoque supermolecular tiene una importante desventaja, y es que la energía de interacción final es usualmente mucho más pequeña que la energía total de la cual es calculada, y por lo tanto contiene una mucho más grande incertidumbre. En el caso donde las energías derivan de los cálculos mecánico-cuánticos usando conjuntos de bases finitos de átomos-centrados, los errores de conjuntos de bases también contribuyen en cierto grado a estabilización artificial.

2.2.21 Interacciones no covalentes

Una interacción no covalente se diferencia de un enlace covalente en que no se comparten electrones, sino que involucran variaciones más dispersas de interacciones electromagnéticas entre moléculas o dentro de una misma molécula.¹ La energía química liberada en la formación de una interacción no covalente es típicamente en el orden de los 1-2 kcal/mol.

Hay cuatro grandes clasificaciones:

1. Electrostática
2. Interacciones pi
3. Fuerzas de Van der Waals
4. Interacciones hidrofóbicas

Las interacciones no covalentes son el tipo dominante de interacción entre supramoléculas en química supramolecular su papel es crítico en mantener la estructura tridimensional de moléculas grandes, tales como proteínas y ácidos nucleicos. Además, participan en varios procesos biológicos en que moléculas grandes se unen específicamente, pero pasajeramente, la una con la otra. Estas interacciones pueden influir fuertemente en el diseño de fármaco, grado de cristalización y diseño de materiales, en particular para autoensamblaje, y en general para la síntesis de varios compuestos orgánicos.

2.2.22 Potencial electrostático

El potencial eléctrico en un punto del espacio es una magnitud escalar que nos permite obtener una medida del campo eléctrico en dicho punto a través de la energía potencial electrostática que adquiriría una carga si la situásemos en ese punto.

El potencial eléctrico en un punto del espacio de un campo eléctrico es la energía potencial eléctrica que adquiere una unidad de carga positiva situada en dicho punto.

$$V = \frac{E_p}{q'} \quad (50)$$

Donde:

- V es el potencial eléctrico en el punto del campo eléctrico.
- E_p es la energía potencial que adquiere una carga de prueba q' .

El hecho de que todas las magnitudes sean escalares, permite que el estudio del campo eléctrico sea más sencillo. De esta forma, si conocemos el valor del potencial eléctrico V en un punto, podemos determinar que la energía potencial eléctrica de una carga q situada en él es:

$$E_p = V \cdot q \quad (51)$$

2.2.23 Carga parcial

Una carga parcial es un valor no entero de carga cuando se mide en unidades de carga elementales. La carga parcial es comúnmente llamada carga atómica neta. Es representada por la letra Griega delta minúscula δ , δ^- o δ^+ correspondientemente.

Las cargas parciales se crean debido a la distribución asimétrica de electrones en enlaces químicos. Por ejemplo, en un enlace covalente polar como HCl, el electrón compartido oscila entre los átomos enlazados. Las resultantes cargas parciales son una propiedad solo dentro la zona de distribución, y no del ensamblaje completo. Por ejemplo, los químicos usualmente escogen ver un pequeño espacio que rodea al núcleo del átomo: Cuando un átomo eléctricamente neutro se enlaza químicamente a otro átomo eléctricamente neutro que es más electronegativo, sus electrones son parcialmente extraídos. Esto deja a la región de ese núcleo atómico con una carga parcial positiva, y crea una carga parcial negativa en el átomo al que se ha enlazado.

En tal situación, las cargas distribuidas tomadas como un grupo siempre llevan un número entero de unidades de carga elemental. Sin embargo, se puede apuntar a zonas dentro del ensamblaje donde reside menos de una carga completa, tal como el área que rodea al núcleo del átomo. Esto es posible en parte porque las partículas no son como puntos matemáticos, que deben de estar dentro de una zona o fuera de ésta, pero son manchados por el principio de incertidumbre de la mecánica cuántica. Debido a este efecto de manchado, si uno define una zona suficientemente pequeña, una partícula fundamental puede estar parcialmente dentro y fuera.

2.2.24 Resonancia

La resonancia (denominada también mesomería) es una herramienta empleada (predominantemente en química) para representar ciertos tipos de estructuras moleculares. La resonancia consiste en la combinación lineal de estructuras teóricas de una molécula (estructuras resonantes o en resonancia) que no coinciden con la estructura real, pero que mediante su combinación nos acerca más a su estructura real. El efecto es usado en una forma cualitativa, y describe las propiedades de atracción o liberación de electrones de los sustituyentes, basándose en estructuras resonantes relevantes, y es simbolizada por la letra R o M (a veces también por la letra K). El efecto resonante o mesomérico es negativo (-R/-M) cuando el sustituyente es un grupo que atrae electrones, y el efecto es positivo (+R/+M) cuando, a partir de la resonancia, el sustituyente es un grupo que dona electrones.

- Ejemplos de sustituyentes -R/-M: acetilo - nitrilo - nitro
- Ejemplos de sustituyentes +R/+M: alcohol – amina}

La resonancia molecular es un componente clave en la teoría del enlace covalente. Para su existencia es imprescindible la presencia de enlaces dobles o triples en la molécula. El flujo neto de electrones desde o hacia el sustituyente está determinado también por el efecto inductivo. El efecto mesomérico como resultado del solapamiento (traslape) de orbitales p (resonancia) no tiene efecto alguno en este efecto inductivo, puesto que el efecto inductivo está relacionado exclusivamente con la electronegatividad de los átomos, y su química estructural (qué átomos

están conectados a cuáles). Numerosos compuestos orgánicos presentan resonancia, como en el caso de los compuestos aromáticos.

2.2.25 Hidrocarburo aromático

Un hidrocarburo aromático o areno¹ es un compuesto orgánico cíclico conjugado que posee una mayor estabilidad debido a la deslocalización electrónica en enlaces π .² Para determinar esta característica se aplica la regla de Hückel (debe tener un total de $4n+2$ electrones π en el anillo) en consideración de la topología de superposición de orbitales de los estados de transición.² Para que se dé la aromaticidad, deben cumplirse ciertas premisas, por ejemplo que los dobles enlaces resonantes de la molécula estén conjugados y que se den al menos dos formas resonantes equivalentes. La estabilidad excepcional de estos compuestos y la explicación de la regla de Hückel han sido explicados cuánticamente, mediante el modelo de "partícula en un anillo".

Originalmente el término estaba restringido a un producto del alquitrán mineral, el benceno, y a sus derivados, pero en la actualidad incluye casi la mitad de todos los compuestos orgánicos; el resto son los llamados compuestos alifáticos. El exponente emblemático de la familia de los hidrocarburos aromáticos es el benceno (C_6H_6), pero existen otros ejemplos, como la familia de anulenos, hidrocarburos monocíclicos totalmente conjugados de fórmula general $(CH)_n$.

2.2.26 Deslocalización electrónica

La deslocalización electrónica, en física y en química, es el fenómeno que se produce cuando uno o varios electrones que no están asociados a un solo átomo o enlace covalente pueden distribuirse o moverse entre varios centros (por ejemplo, átomos en una molécula, iones o metales). El término deslocalización es general y puede tener significados ligeramente diferentes en distintos campos. En química orgánica, el término deslocalización está asociado a la resonancia en sistemas conjugados y aromáticos. La física del estado sólido, el término se refiere a los electrones libres que facilitan la conductividad eléctrica.

De acuerdo con la mecánica cuántica, todos los electrones de un sistema son equivalentes e indistinguibles, y carecen de trayectoria, de forma que no es estrictamente correcto decir que en una molécula hay N pares de electrones localizados y m electrones itinerantes o deslocalizados. Sin embargo, el concepto de deslocalización electrónica es muy útil para describir y racionalizar cierto tipo de sistemas.

2.2.27 Aromaticidad

En química orgánica, la aromaticidad es una propiedad de hidrocarburos cíclicos conjugados en la que los electrones de los enlaces dobles, libres de poder circular alrededor de un enlace a otro, sea enlace doble o simple, confieren a la molécula una estabilidad mayor que la conferida si dichos electrones permanecieran fijos en el enlace doble.

Eso quiere decir que al representar la molécula se dibujan los enlaces dobles en una configuración y, entre flechas, las demás configuraciones como oportunidades adicionales tengan los electrones de los enlaces dobles de formar otros enlaces alrededor del anillo aromático. La molécula de benceno, por ejemplo tiene varios estados de resonancia, de los cuales dos son representados aquí, que corresponden a los enlaces dobles alternándose con los enlaces simples.

2.2.28 Hibridación

La hibridación consiste en un reacomodo de electrones del mismo nivel de energía (orbitales) al orbital del último nivel de energía. Los orbitales híbridos explican la forma en que se disponen los electrones en la formación de los enlaces.

Hibridación sp^3 (enlace simple): ésta hibridación se define como la unión de un orbital s con tres orbitales p (p_x , p_y y p_z) para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 con un electrón cada uno. Los orbitales atómicos s y p pueden formar tres tipos de hibridación, esto depende del número de orbitales que se combinen. Entonces, si se combinan un orbital atómico s puro con tres orbitales p puros, se obtienen cuatro orbitales híbridos sp^3 con un ángulo máximo de separación aproximado de 109.5° , esto es una característica de los alcanos.

Hibridación sp^2 (enlace doble): Es la combinación de un orbital s con dos orbitales p (p_x y p_y) para formar tres orbitales híbridos sp^2 . Los orbitales sp^2 forman un triángulo equilátero. Los átomos de carbono también pueden formar entre sí enlaces llamados insaturaciones. Dobles donde la hibridación ocurre entre el orbital $2s$ y dos orbitales $2p$, quedando un orbital p sin hibridar, se producirán 3 orbitales sp^2 . A esta nueva estructura se la representa como un octeto de Johnson $2p^6$ y octavalente $2p^1$. Al formarse el enlace doble entre dos átomos, cada uno orienta sus tres orbitales híbridos en un ángulo de 120° , como si los dirigieran hacia los vértices de un triángulo equilátero. El orbital no hibridado p queda perpendicular al plano de los tres orbitales sp^2 .

Hibridación sp (enlace triple): es el resultado de una unión de un orbital atómico s , con un orbital p puro (p_x), esto permite formar dos orbitales híbridos sp con un electrón cada uno y una máxima repulsión entre ellos de 180° , permaneciendo dos orbitales p puros con un electrón cada uno sin hibridar. Los orbitales sp forman una figura lineal. La hibridación sp se presenta en los átomos de carbono con una triple ligadura o mejor conocido como un triple enlace carbono-carbono en la familia de los alquinos.

2.2.29 Tipos de defectos en materiales

- Estequiométricos o intrínsecos: los defectos no modifican la composición

- Schottky: vacantes de la red. Vacantes aniónicas y catiónicas.
- Frenkel: un átomo se traslada a una posición intersticial creando una vacante. Vacante + catión intersticial.
- No-estequiométricos o extrínsecos: cambios en la composición \square aparición de defectos, o se crean cuando un átomo extraño se inserta dentro de la red. Ej. NaCl dopado con CaCl₂: cada átomo Ca²⁺ reemplazará 2 átomos Na⁺.

Según Dimensión

- Vacantes: falta de un átomo en una posición donde debiera estar.
- Intersticiales: Un átomo ocupa un lugar intersticial (menos abundantes).
- Dislocaciones (lineal): Originan una imperfección en la red cristalina alrededor de una línea. Se pueden desplazar en el interior del cristal con esfuerzos mecánicos relativamente bajos y producir el desplazamiento completo de planos cristalinos.
- Dislocación de Hélice o Burgers: debido a esfuerzos de cizalladura, distorsión en forma de espiral.
- Dislocación mixta: combinación de las dislocaciones anteriores.

2.2.30 Niveles de energía, configuración electrónica y orbitales atómicos

Los niveles de energía hacen referencia a un estado o conjunto de ellos, cuya energía es uno de los valores posibles del operador Hamiltoniano. El nivel energético son las funciones propias del Hamiltoniano. Los electrones cuentan con energía y se mueven en la corteza de los átomos en caminos determinados llamados orbitales. Estos elementos son capaces de determinar los niveles de energía, pero al mismo tiempo cada uno de estos niveles posee uno o más subniveles de energía. Hay 7: k, l, m, n, o, p y q. En el llamado número cuántico principal, determina el tamaño del orbital.

La configuración electrónica indica la manera en la cual los electrones se estructuran, comunican u organizan en un átomo de acuerdo con el modelo de capas electrónicas, en el cual las funciones de ondas del sistema se expresan como un producto de orbitales antisimetrizado. Es importante ya que determina las propiedades totales de combinación química de los átomos y por lo tanto su posición en la tabla periódica.

Orbital atómico se les llama a aquellas regiones del espacio que se define por una función en particular, espacial e independiente del tiempo a la ecuación de Schrödinger al caso de un electrón sometido a un potencial colombiano. Al elegirse tres números cuánticos en la solución general se señala de manera unívoca un estado monoelectrónico posible.

Los tres números electrónicos elegidos hacen referencia a la energía total del electrón, el momento angular orbital y la proyección del mismo sobre el eje z del sistema, denotándose por:

$$\langle \vec{r} | nlm \rangle = \psi_{n,l}^m(\vec{r}) \quad (52)$$

Un orbital puede representar la posición independiente del tiempo de un electrón de una molécula, denominado orbital molecular. La mezcla de orbitales genera la corteza electrónica la cual se representa por un modelo de capas. El modelo se ajusta a cada elemento químico según su configuración electrónica (Orchin, Milton, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005), (Bohr, 1913).

2.2.31 Enlaces químicos

El enlace covalente involucra pares de electrones que se comparten entre átomos. Los pares de átomos compartidos juegan un papel en el balance entre fuerzas atractivas y repulsivas entre átomos. Cuando se unen se alcanza el octeto estable y comparten electrones del último nivel.

El enlace iónico resulta de la presencia de atracción electrostática entre los iones de distinto signo respecto a las valencias de los elementos y el número de electrones que deben ganar o perder para completar sus capas. Es decir un fuertemente electropositivo y otro fuertemente electronegativo.

El enlace metálico mantiene unidos los átomos de los metales entre sí. Es un enlace químico que nace de las fuerzas atractivas electrostáticas debido a la conducción de electrones (en la forma de una nube de electrones deslocalizada) y iones metálicos positivamente cargados.

Puede ser descrito como electrones libres que han sido compartidos entre una estructura de iones cargada positivamente.

2.2.32 Electrones π y σ

Los enlaces π , son enlaces químicos covalentes donde dos lóbulos de un orbital involucrado en el enlace solapan con dos lóbulos del otro orbital involucrado. Estos orbitales comparten un plano nodal que pasa a través de los núcleos involucrados. La letra griega π se refiere a los orbitales p, dado que la simetría de los orbitales π es la misma que la de los orbitales p.

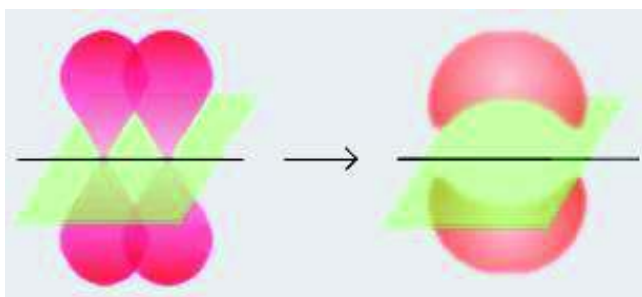


Figura 5. Enlace tipo pi. Imagen con permiso de distribución CC BY-SA 3.0

El enlace tipo sigma (σ) es el enlace covalente más fuerte, se define de forma más clara para moléculas diatómicas usando el lenguaje y las herramientas de la simetría de grupos. En la aproximación formal, un enlace sigma es simétrico con respecto a la rotación alrededor del eje del enlace. Por esta definición, las formas comunes de enlace sigma son $s+s$, $pz+pz$, $s+pz$, dz^2+dz^3 (donde z está definido como el eje del enlace). La teoría cuántica indica que los orbitales moleculares de simetría idéntica realmente se mezclan. Una consecuencia práctica de esta mezcla de moléculas diatómicas, es que las funciones de onda de los orbitales $s+s$ y $pz+pz$ están mezclados.

Los orbitales moleculares son orbitales que dejan de pertenecer a un solo núcleo para pasar a depender de dos o más núcleos. El tratamiento matemático que utiliza la mecánica cuántica para el cálculo de los orbitales moleculares es el método de combinación lineal de orbitales atómicos, o método CLOA, que considera que el orbital molecular, ψ , es el resultado de la combinación lineal, es decir, una suma o resta, de los dos orbitales atómicos implicados, ψ_1 y ψ_2 .

2.3 Materiales y Métodos

Previo al cómputo de cálculos teóricos, tomamos en cuenta el modelo molecular pertinente. Debido a limitantes técnicas, tales como la capacidad de cómputo, necesitamos ajustar el sistema tratado. Considerando lo anterior la ejecución de un cómputo que tome en cuenta características de sistemas reales (con un número de átomos tendiendo al infinito), carece de practicidad. La representación más realista de un sistema como el grafeno se constituye por cientos o miles de átomos (Kheirabadi & Shafiekhani, 2013). La literatura muestra como hay estudios que parten desde el benceno y cada vez se agregan más átomos con el fin de simular una representación macroscópica. Aun así, debemos tomar en cuenta, que al hacer uso de estos ajustes es posible esperar diferencias en cuanto a resultados de simulaciones con experimentales. Como ejemplo está el Gap, que varía según la cantidad de átomos que constituyen al sistema, puesto a que el aumento de átomos contribuye a la convergencia de este. En cuanto a la duración exacta del tiempo de cálculo no se es posible. Sin embargo, existe una estimación que se basa en el número de funciones bases para un mismo nivel de teoría en

LCAO-MO (*Método Orbital de Combinaciones Lineales de Orbitales Atómicos* por sus siglas en Inglés, o mejor conocidos como conjuntos de bases). La forma que la estimación tiene es de $\approx m^4$ donde m representa las funciones base. Entonces suponiendo que se conoce el tiempo de cálculo para un sistema usando una función base, al usar dos tendríamos que esperar 16 veces ese tiempo para que el cálculo termine.

No obstante, es de importancia reconocer que resultados en sistemas pequeños pueden ser de ayuda y guía para entender sistemas de mayor tamaño en materiales.

Teniendo en cuenta esta serie de consideraciones los sistemas moleculares que se estudian consisten de aproximadamente 72 átomos, los cuales se distribuyen en tres anillos concéntricos

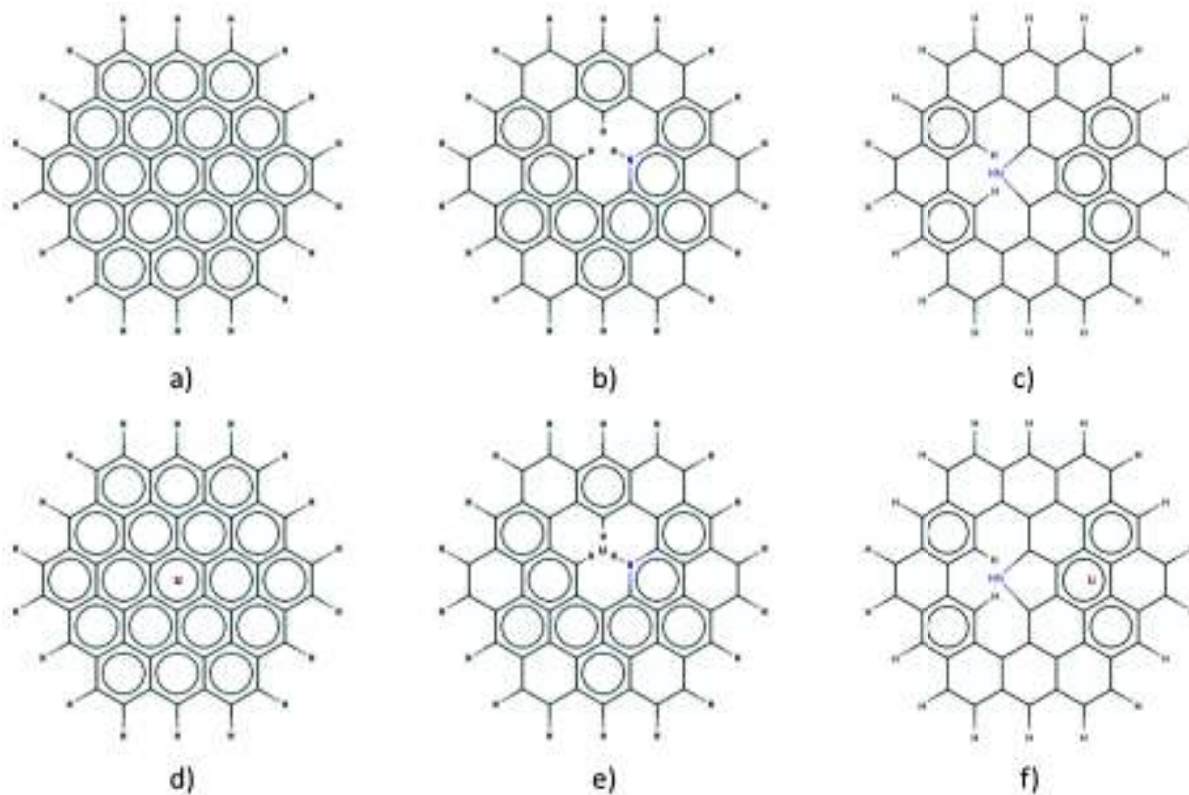


Figura 6. La figura muestra de manera esquemática los sistemas: a) GP, b) GP2, c) GPr, d) GP-Li, e) GP2-Li y f) GPr-Li.

Para la serie de cálculos se hizo uso del funcional B3LYP. Éste es un funcional híbrido, una clase de aproximaciones al funcional de energía de intercambio-correlación en la teoría funcional de densidad (DFT), que incorpora una porción de intercambio exacto en la teoría de Hartree-Fock mientras el resto de energía intercambio-correlación proviene de otras fuentes (ab initio o empíricas). El nombre B3LYP proviene de “*Becke, 3 parámetros, Lee-Yang-Parr*” su funcional de intercambio-correlación es

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 + a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1 + c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (53)$$

donde $a = 0.20$, $b = 0.72$, y $c = 0.81$. E_X^B es una aproximación de gradiente generalizado: el funcional de intercambio Becke 88 y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr para B3LYP, y E_C^{LSDA} es la aproximación de densidad de spin local VWN al funcional de correlación. El funcional se usa ampliamente otorgando resultados con buenas aproximaciones en una gran variedad de estudios a materiales (Zhang, Wu, & Xu, 2010) (Yanai, Tew, & Handy, 2004) (Finley, 2004). El conjunto de bases que fue utilizado es el 6-31G. Al conjunto de orbitales atómicos usados en un método de combinación lineal de orbitales atómicos se le conoce como conjunto de bases. La notación de conjuntos de bases de Pople es X-YZg. Donde X representa el número de Gaussianas primitivas que comprenden cada función base atómica orbital principal. La Y y Z indican los orbitales de valencia compuestos por dos funciones base cada uno. El primero se compone de una combinación lineal de funciones Gaussianas primitivas Y, la otra de una combinación lineal de funciones Gaussianas Z primitivas. La presencia de dos números a partir del guion, implica que es un conjunto de bases de valencia dividida doble-zeta. En nuestro caso particular (6-31G) tendríamos 6 funciones Gaussianas primitivas para cada orbital atómico principal, 3 combinaciones lineales de funciones Gaussianas Y y 1 combinación

lineal de funciones Gaussianas Z. Ahora al ser dos números después del guion (6-31G), el conjunto es de valencia dividida y doble-zeta.

Para llevar a cabo el cálculo por parte del software se usaron una serie de *keywords*. Estas son una serie de consideraciones predeterminadas que Gaussian09 ofrece y se ajustan a las limitantes de determinado sistema. Las que se usaron fueron: scf=qc, geom=connectivity, formcheck.

La primera, scf=qc, permite al cálculo de campos auto-consistentes una convergencia de tipo cuadrática. Geom=connectivity especifica explícitamente datos en enlace via una sección de entrada (input), siguiendo especificaciones de geometría y cualquier modificación a esta. Formcheck es una keyword que le exige al programa una versión del archivo checkpoint formateado. Esto con el motivo de hacer uso de el en distintas interfaces. El cómputo de los cálculos fue posible gracias al uso del Área de Cómputo de Alto Rendimiento de la Universidad de Sonora (ACARUS) y mediante el programa Gaussian09 (Gaussian, Inc., 2016) instalado en la misma. Los archivos de salida se analizaron con el uso de los softwares GaussView 5 (Dennington, TK, & JM, 2009) y Mercury 3.0 (Macrae, y otros, 2008).

3. Resultados y discusión

En esta sección se discuten los resultados a partir de los cálculos que se realizaron sobre seis moléculas distintas. Estas moléculas son: grafeno puro hidrogenado (GP), grafeno dopado con piridina (G-P2), grafeno dopado con pirrol (G-Pr), grafeno puro hidrogenado con un ion de litio (GP-Li), grafeno dopado con piridina con un ion de litio (G-P2-Li) y grafeno dopado con pirrol con un ion de litio (G-Pr-Li). Los cálculos realizados produjeron un archivo con la información necesaria para presentar los resultados siguientes. Primero se comenzará con los tres sistemas sin dopar, después los dopados y finalmente un análisis en general que los compare en conjunto.

3.1 Análisis de Grafeno (GP)

El análisis (optimización) de la siguiente Fig-1 se hizo por medio del programa Gaussian09 (Gaussian, Inc., 2016). Su representación visual (ball and stick) por medio del programa Mercury 3.0 (Macrae, y otros, 2008).

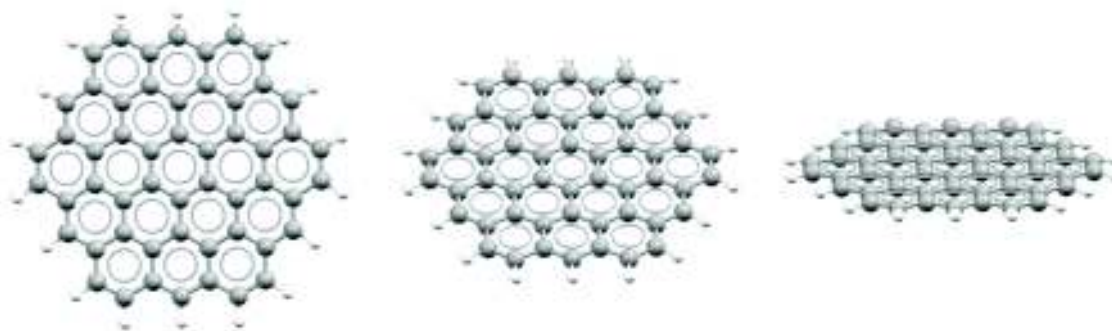


Figura 7. Aquí se muestra la molécula en tres perspectivas distintas usando el software Mercury 3.0 para visualizarlo.

3.1.1 Análisis de geometría

El sistema presentado es grafeno hidrogenado en sus extremos, en nuestro caso la molécula contiene 54 átomos de carbono y 18 de hidrógeno. Observando la imagen notamos que el bloque fundamental que compone a esta molécula se asemeja al benceno (con la diferencia de que se omiten los hidrógenos). Este forma una red cristalina en forma hexagonal con un átomo de espesor. Es bidimensional debido a su hibridación sp^2 y como resultado queda libre un electrón de su última capa de valencia, sin formar enlaces, creando una nube electrónica por toda la lámina. También podemos destacar que la estructura está unida por enlaces C-C resonantes (debido a la alternancia entre sencillos y dobles) e hidrogenada mediante enlaces simples. Los orbitales en esta molécula pueden observarse en la Figura 8 y Figura 9.

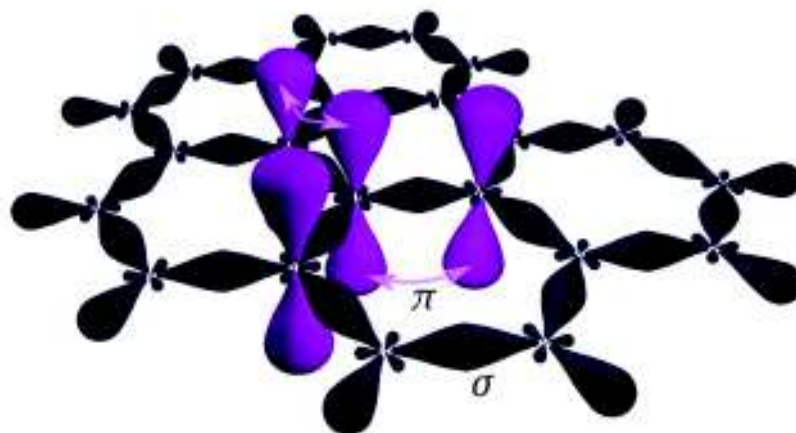


Figura 8. Ilustración de los enlaces sigma y pi en la molécula de grafeno. Imagen con licencia CC BY-SA 3.0.

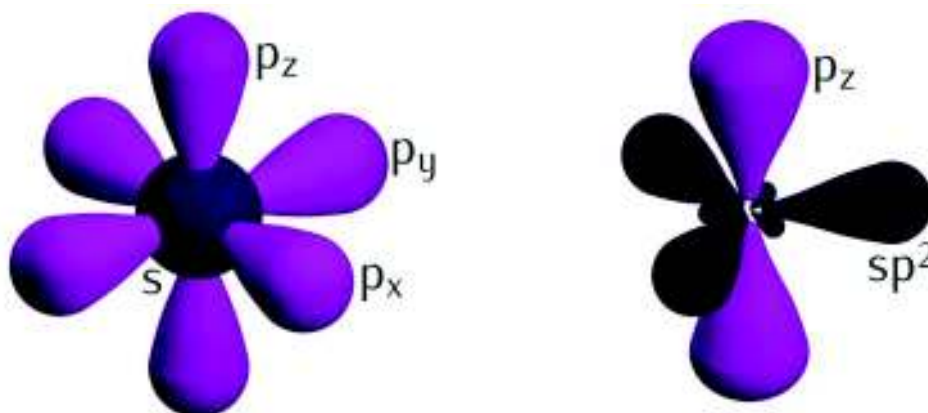


Figura 9. Ilustración de los orbitales moleculares (p y sp) en el grafeno. Imagen con licencia CC BY-SA 3.0.

En la figura vemos que los enlaces forman orbitales sigma mientras que perpendicularmente a ellos y sobre el átomo se forman orbitales tipo pi. Notamos en la Figura 9 la hibridación sp^2 . También la alternancia entre enlaces (doble y sencillo) además de la cercanía de orbitales p con enlaces sigma sugiere que la molécula está conjugada. Las longitudes en los enlaces se muestran en la Figura 10.

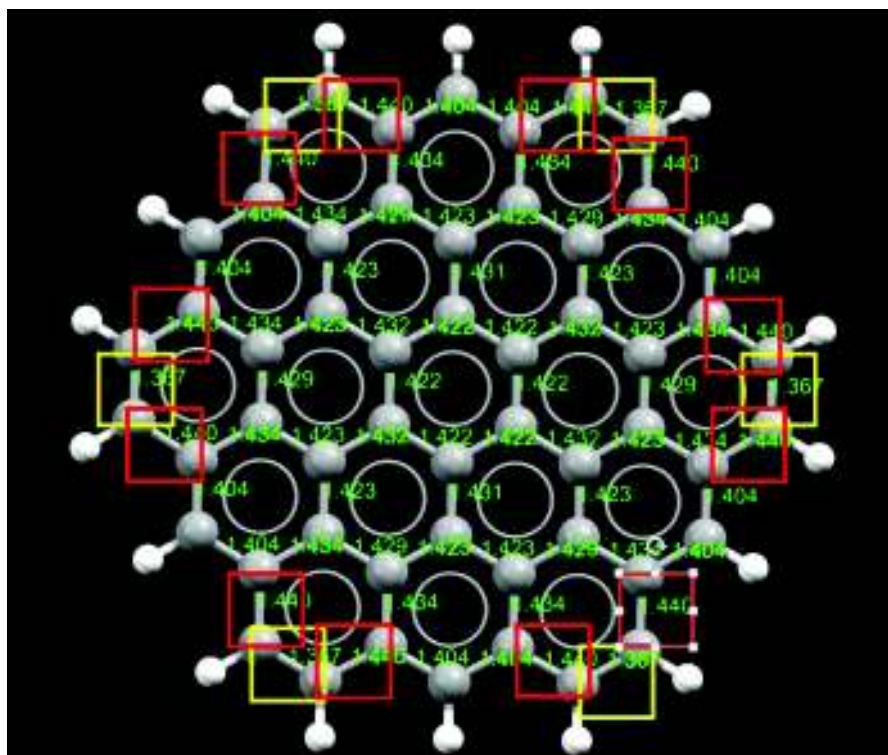


Figura 10. La imagen representada es la del grafeno protonado en sus extremos tras ser optimizado mediante Gaussian09. Se señalan la longitud de sus enlaces y se destacan con amarillo y rojo los de menor y mayor magnitud respectivamente.

Los enlaces de menor longitud miden 1.367 Å amarillo, mientras los de mayor longitud 1.440 Å rojo. A simple vista podemos notar que debido a su alta simetría las mediciones de longitud de enlace se repiten. El conjunto de características mencionadas hasta ahora: alternancia y resonancia en enlaces, conjugación y simetría; son indicios que añadiendo la planaridad estructural contribuye a la aromaticidad. Y en consecuencia a la estabilidad de la molécula. Haciendo uso de los datos de longitud de enlace obtenidos y la herramienta estadística, se obtuvo un promedio de 1.421 Å con desviación de 0.02 Å.

3.1.2 Análisis de orbitales HOMO-LUMO

Uno de los detalles importantes que otorga el cálculo de optimización más energía son los valores necesarios para mapear orbitales moleculares. La información obtenida a partir de los orbitales moleculares nos permite desvelar propiedades electrónicas interesantes. Uno valor de bastante importancia es el Gap. A nivel molecular esta energía es la diferencia entre la contribución de los orbitales HOMO y LUMO. La Figura 11 representa los orbitales HOMO en el sistema de grafeno puro hidrogenado. En éste podemos notar que evidentemente existe una simetría en el orbital.



Figura 11. La figura ilustra al orbital HOMO del sistema GP cuya energía es de -0.18243 a. u.

Para el caso de los orbitales LUMO en grafeno Figura 12, se cuenta con una simetría semejante a la del caso en HOMO.

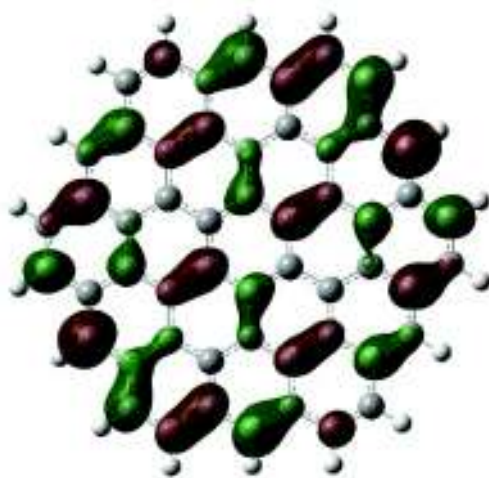


Figura 12. La figura ilustra al orbital LUMO del sistema GP cuya energía es de -0.07758 a. u.

A simple vista, y comparando ambas figuras, podemos notar que pese a que cuentan con una simetría los orbitales contienen orientaciones distintas. Es importante destacar que en ambos casos, no todos los átomos contribuyen a los orbitales. Curiosamente, los que no contribuyen en los orbitales HOMO tampoco lo hacen en LUMO. Más adelante al utilizar estas mismas ilustraciones y compararlas con orbitales (HOMO/LUMO) de otras configuraciones, hay que recordar que el color contrasta sus diferencias siendo el púrpura de carácter más positivo que el verde. Debemos tener en cuenta que no en todos los casos la nube orbital representada en color verde tendrá una magnitud con signo negativo. En algunos casos puede ser menos positiva que su contraparte. Ya que se conocen los valores de ambos orbitales podemos concluir que su Gap es de 2.85 eV.

No obstante, existe un detalle de suma importancia y necesita aclararse. No debemos olvidar que el sistema con el que tratamos es un modelo. Uno bastante pequeño para ser precisos. El Gap es bastante distinto en sistemas de grafeno construidos experimentalmente (*su valor medido igual a cero*). Sin embargo, se ha reportado (Kheirabadi et al., 2013) que en clusters

circulares el Gap calculado teóricamente tiende al valor de cero cuando se consideran aproximadamente 500 átomos de carbono o más.

3.1.3 Análisis del potencial electrostático

El cálculo de optimización más energía hecho en Gaussian09 (Gaussian, Inc., 2016), reúne datos de energía potencial electrostática (ESP) suficientes. Con esta información el programa GaussView (Dennington, TK, & JM, 2009) permite crear una visualización, de la energía potencial electrostática, representada de manera superficial. El mapa ESP Figura 13 obtenido para la molécula de grafeno hidrogenada en extremos es el siguiente:

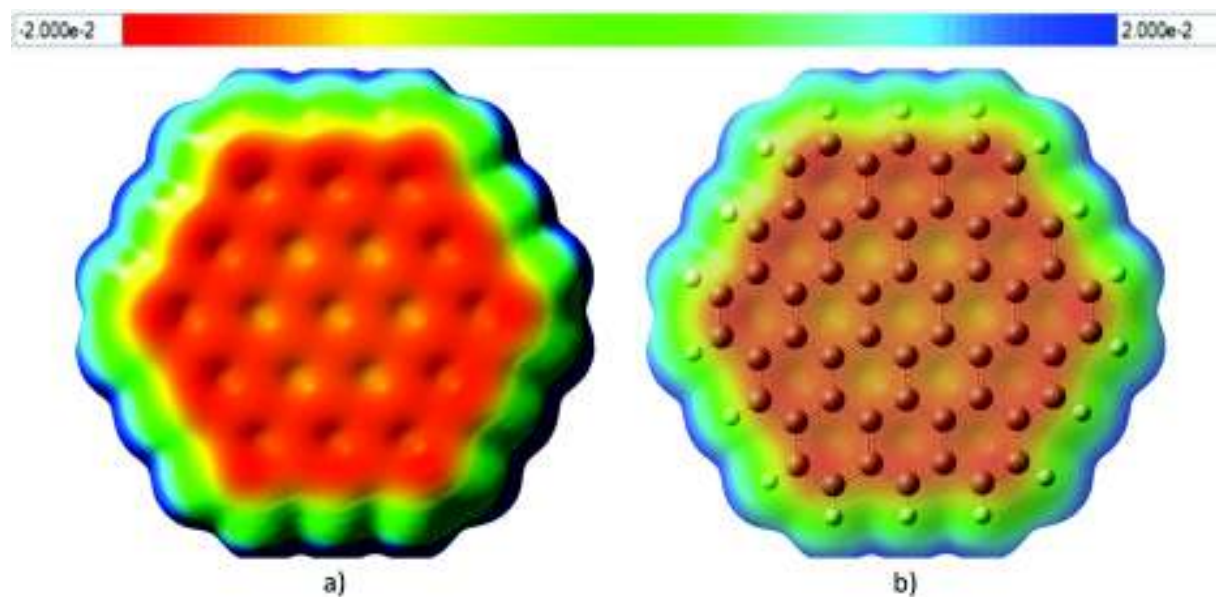


Figura 13. Se muestra el mapa de potencial electrostático de la molécula de grafeno sin dopar. Los valores de potencial van desde $-2.0e-2$ hasta $2.0e-2$ a. u. siendo los incisos a) y b) el mismo sistema visto de manera sólida y transparente.

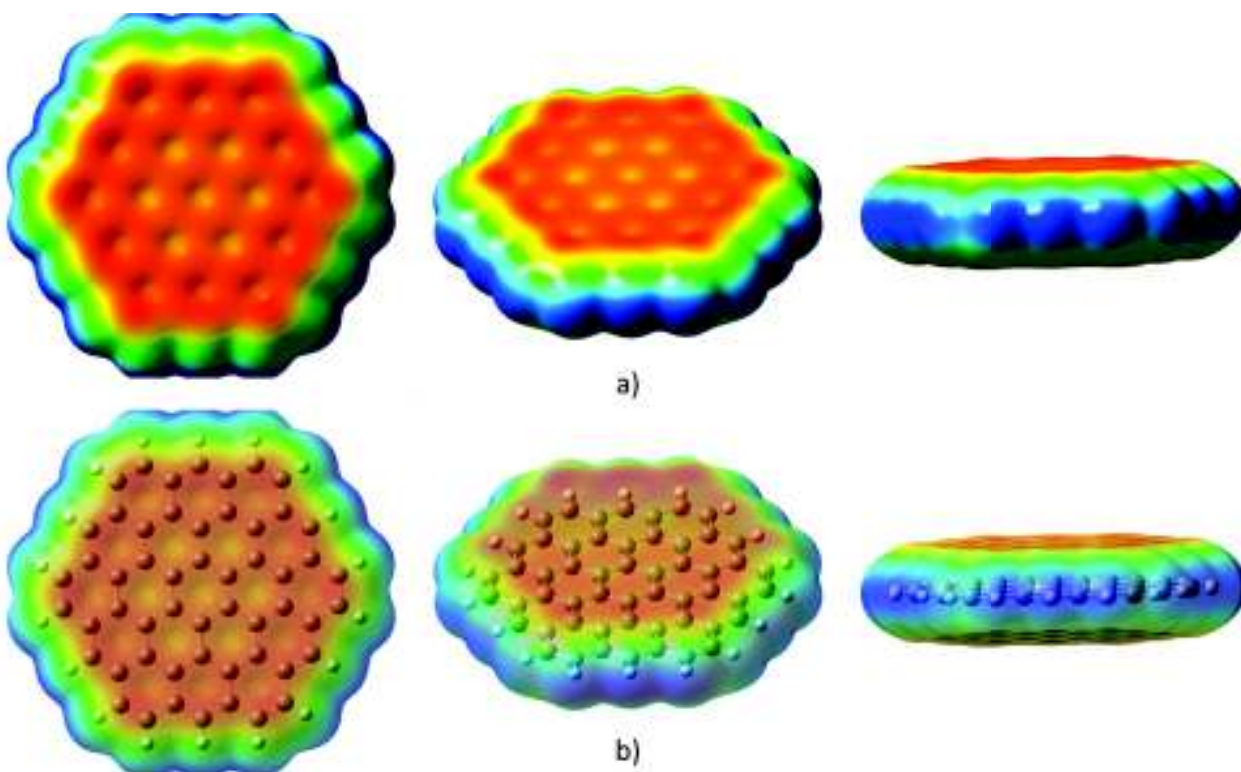


Figura 14. Mapa ESP de grafeno sin dopar desde tres perspectivas. Los de inciso a) representan a los que tienen visualización sólida mientras que los de inciso b) los de visualización transparente.

Podemos notar que los enlaces que forman la estructura de panal de abejas del grafeno cuentan con una alta densidad electrónica en naranjas. A su vez es un área de bajo potencial electrostático. La parte interior que encierra la estructura cuenta con potenciales intermedios de color amarillo y al externalizarse en un naranja más tenue. Observamos que mientras más nos acercamos hacia el hidrógeno en el sistema la electronegatividad reduce resultando en zonas que evolucionan desde amarillo a verde. Finalmente notamos un aumento de potencial en los enlaces C-H y una muy baja electronegatividad en los hidrógenos marcada por un azul marino. Viendo lo anterior podemos concluir que la molécula se polariza hacia los átomos de carbono.

3.1.4 Análisis del momento dipolar

Otro dato a considerar en el análisis es el momento dipolar de la molécula. Con los datos del mapa anterior podemos darnos una idea del resultado. Aunque notemos la diferencia en valores de potencial electrostático el cambio es bastante gradual. Eso se nota debido a las zonas intermediarias de potencial electrostático. Si recordamos, las moléculas que cuentan con momento dipolar son aquellas con asimetría en su distribución de carga. En éste sistema en particular la distribución de carga es bastante simétrica. Motivo por el cual esperaríamos un muy bajo momento dipolar o como los cálculos lo confirman, un momento dipolar nulo (Fig. 8).

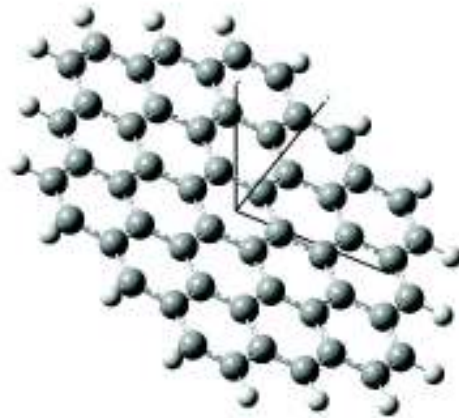


Figura 15. Se ilustra a la molécula de grafeno desde una vista donde podemos apreciar sus ejes coordenados en perspectiva. Aquí su momento dipolar es nulo.

3.2 Análisis de Grafeno Dopado con Piridina (GP2)

El análisis (optimización) de la siguiente Figura 16 se hizo por medio del programa Gaussian09 (Gaussian, Inc., 2016). Su representación visual (ball and stick) por medio del programa Mercury 3.0 (Macrae, y otros, 2008).

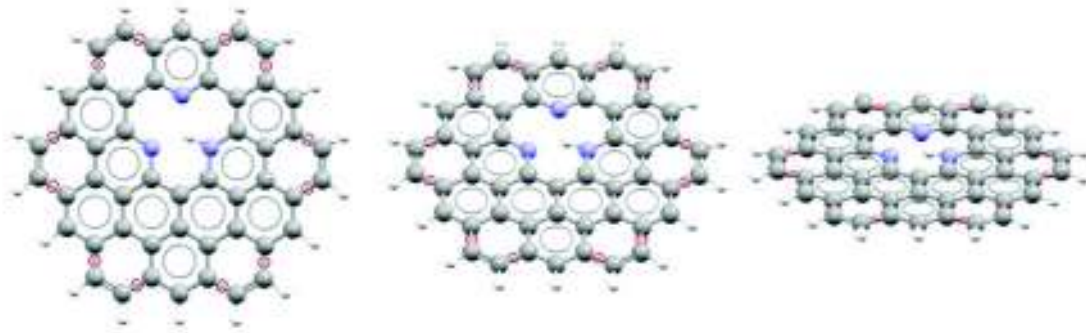


Figura 16. Molécula GP2 desde tres perspectivas, la visualización se ha hecho mediante Mercury 3.0.

El sistema presentado consiste en grafeno dopado con nitrógeno, en su forma piridina, y protonado en solo uno de los heteroátomos (Fig-1). Además, como en el caso del grafeno puro consideraremos que el sistema está hidrogenado (protonado) en sus extremos.

La piridina en su forma más básica es un compuesto heterocíclico con fórmula C_5H_5N Figura 17. Es altamente inflamable perteneciente al grupo funcional de los metino o metilideno. La hibridación de todos sus átomos es sp^2 . Sin embargo, a pesar de que el nitrógeno está involucrado en el sistema aromático de enlace π , su par de electrones libres forman un orbital sp^2 , proyectando hacia afuera del anillo en el mismo plano que los enlaces σ , por lo que no participan en la aromaticidad del compuesto, en otras palabras no influyen en la deslocalización electrónica.

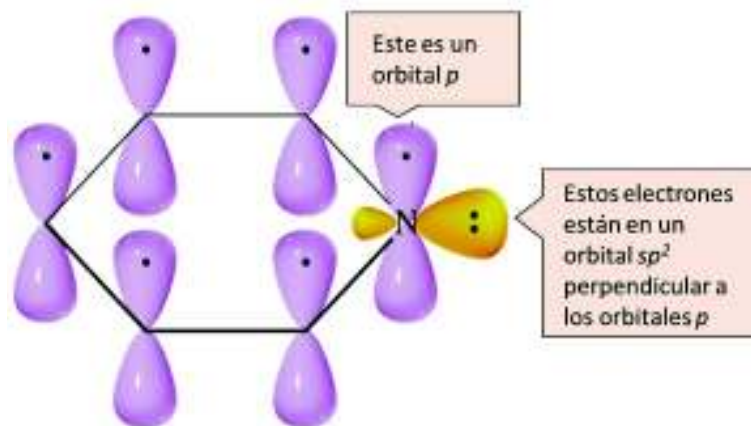


Figura 17. Estructura orbital de la piridina. Imagen con licencia CC BY-SA 3.0 parcialmente modificada.

3.2.1 Análisis de geometría

Debido a lo expuesto anteriormente, el sistema muestra ligeras variaciones entre sus enlaces C-C y C-N así como en sus ángulos de enlace. Basados en la literatura, podemos notar en la Figura 16, en el dopaje se utilizan tres nitrógenos en total. La Figura 18 muestra las longitudes de enlace obtenidas a partir de la estructura optimizada con el nivel de teoría B3LYP/6-31G. Se muestra también cuadros señalando las longitudes de mayor y menor magnitud.

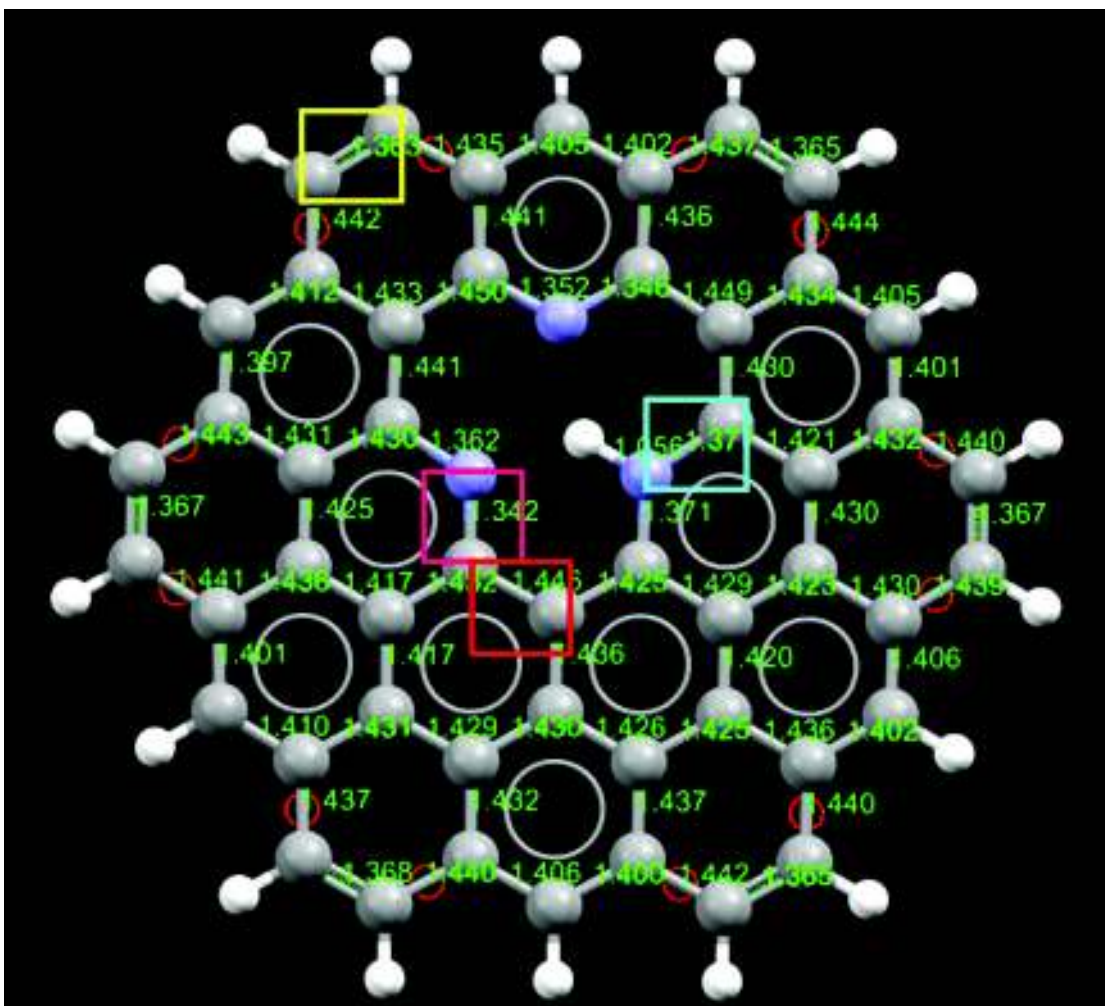


Figura 18. Sistema GP2 optimizado con B3LYP/6-31G. Se muestran las longitudes de enlace y se señalan con rectángulos de colores. En enlaces C-C, amarillo y rojo representan menor y mayor magnitud. En enlaces C-N rosa y azul menor y mayor magnitud.

En cuanto a los enlaces C-C, el enlace de menor longitud mide 1.363 Å (amarillo) correspondiendo a un enlace de mayor carácter doble. El enlace con mayor longitud mide 1.446 Å (rojo) siendo un enlace de mayor carácter sencillo. Para enlaces C-N, el de menor longitud mide 1.342 Å (rosa) y el mayor 1.377 Å (azul) sugiriendo que ambos enlaces son de mayor carácter sencillo. Algo que hay que destacar es que, a pesar del dopaje, su plano molecular intersectan todos sus átomos. También en las imágenes vemos hexágonos con circunferencias inscritas, simbolizando una resonancia híbrida. A su vez como los anillos se conforman por

enlaces pi, podemos concluir que tienen propiedades aromáticas. Esto es de gran importancia porque la aromaticidad añade estabilidad a nuestro sistema.

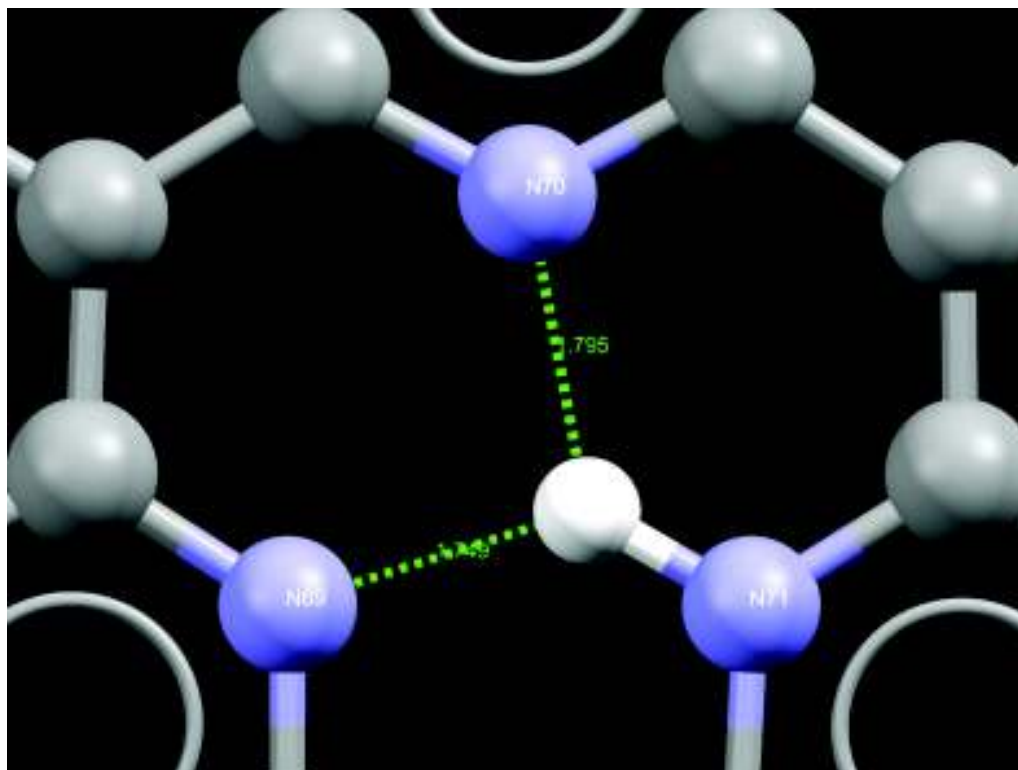


Figura 19. Se muestra una ampliación al área dopada. En ella podemos notar las distancias N69-H (1.749 Å) y N70-H (1.795 Å). Imagen procesada con el visualizador de Mercury 3.0.

La Figura 19 anterior muestra una ampliación hacia el área de dopaje, aquí podemos verificar las distancias desde los átomos de nitrógeno hasta el hidrógeno enlazado al nitrógeno. Notamos que desde el átomo N69 hasta el hidrógeno se tiene una longitud de 1.749 Å, mientras que desde N70 son 1.795 Å. Conocer cuál es la longitud más corta podría ser un indicativo de que la transferencia del “protón” se da, e interactúa con mayormente con uno entre los átomos N69 y N71. Haciendo uso de la estadística, en datos de longitud de enlace, como medio para analizar la aromaticidad del sistema se obtuvieron los siguientes valores. Un promedio de ≈ 1.411 Å y una desviación estándar de ≈ 0.051 Å.

3.2.2 Análisis de orbitales HOMO-LUMO

Otro detalle a tomar en cuenta en el análisis de éste sistema son sus orbitales HOMO Figura 20 y LUMO Figura 21. Esto se debe a que tanto su forma como su valor proporcionarán datos útiles para inferir propiedades electrónicas. Uno de estos datos es el Gap, valor que se extrae como resultado de la diferencia energética de los orbitales LUMO y HOMO respectivamente. En este caso el resultado del Gap en la configuración fue de 2.32 eV.

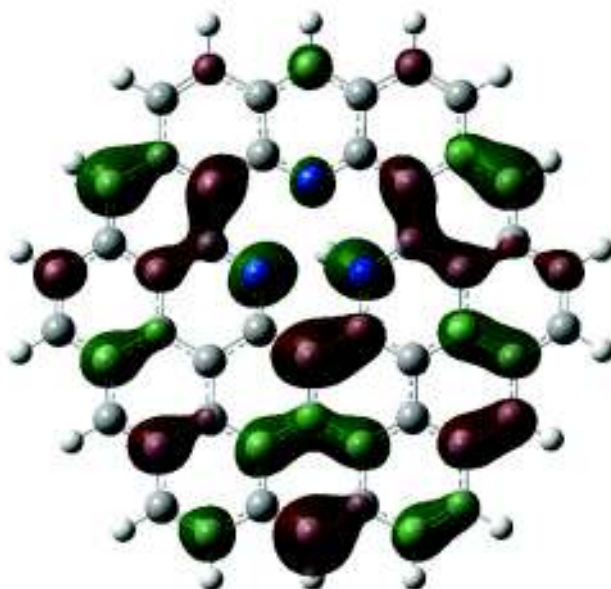


Figura 20. La figura ilustra al orbital HOMO del sistema GP2 cuya energía es de -0.16715 a. u.

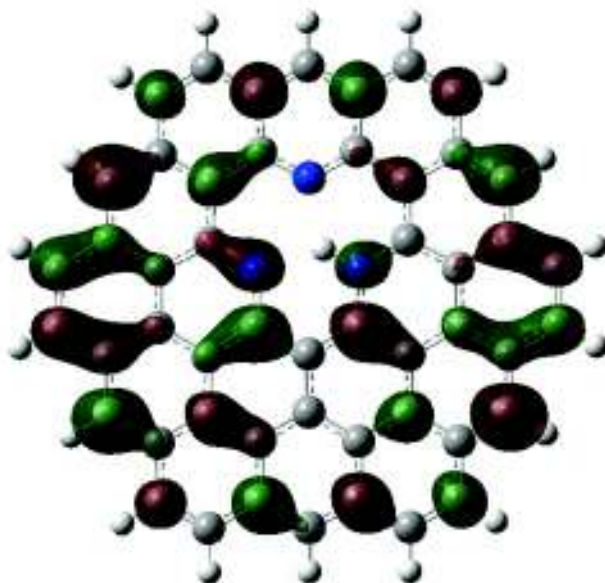


Figura 21. La figura muestra el orbital LUMO del sistema GP2 cuya energía es de -0.08176 a. u.

Recordando lo mencionado, en el análisis del sistema grafeno puro hidrogenado en sus extremos, los orbitales en verde mantienen un contraste negativo con respecto a los púrpuras. Algo interesante que podemos hacer es una comparativa visual de la distribución Figura 22 de sus orbitales en cuanto al sistema de grafeno puro contra este.

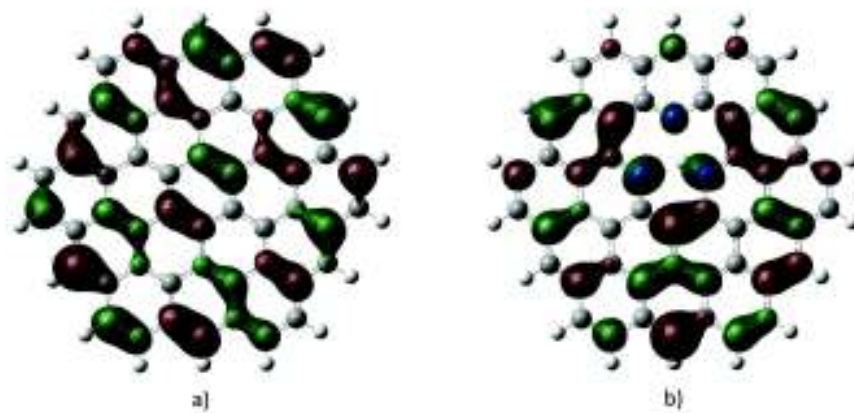


Figura 22. En la figura se comparan los orbitales HOMO entre los sistemas a) GP y b) GP2. Imagen procesada con GaussView 5.

Analizando ambas figuras notamos una evidente diferencia. Al enfocarnos sobre la imagen b) vemos que la posición de sus orbitales se alinea con otra simetría. También la distribución de orbitales ha cambiado. Notamos que los átomos de nitrógeno se ven rodeados de orbitales de carácter negativo y cómo algunos átomos circundantes dejan de contribuir al orbital a diferencia de en el caso con grafeno sin dopaje. También vemos dos átomos de carbono, debajo de la piridina con hidrógeno, rodeada por un orbital positivo y de mayor tamaño a los de su clase en su vecindad.

Podemos hacer una comparación similar usando las figuras Figura 23 de los mismos sistemas y sus orbitales LUMO.

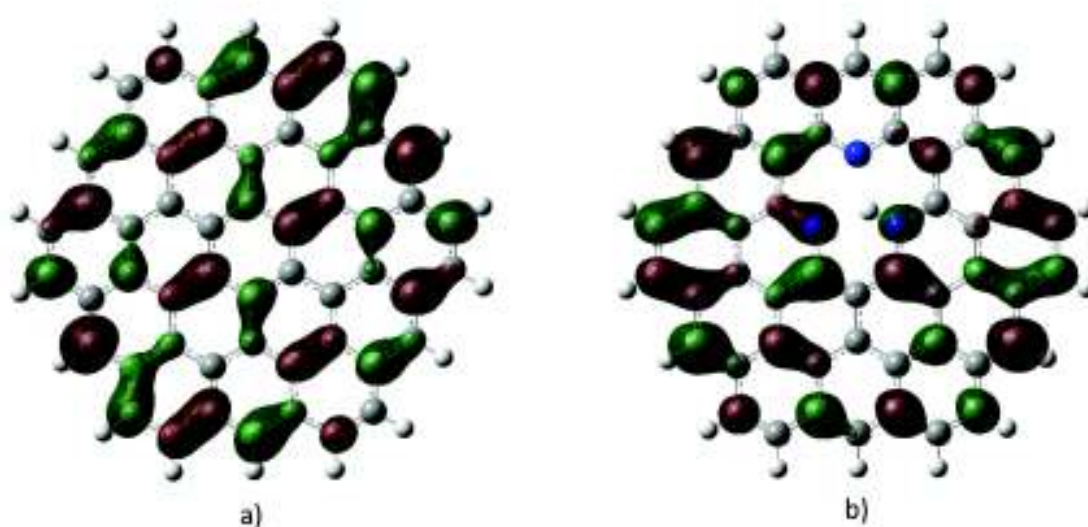


Figura 23. En la figura se comparan orbitales LUMO en los sistemas a) GP y b) GP2.

Al enfocarnos horizontalmente en la imagen b) de la figura, podemos notar que hay presencia de orbitales con mayor tamaño. También son más los átomos que contribuyen en éste orbital. La distribución de orbitales en b) se concentra más en una franja horizontal del sistema.

3.2.3 Análisis del potencial electrostático

El análisis del mapa de energía electrostática (Fig. 8(X-provisional)) permite un vistazo a la naturaleza de la molécula. Con esto podemos darnos una idea del comportamiento que la molécula tendrá al entrar en contacto ya sea con algún otro tipo de molécula, ion o sustancia.

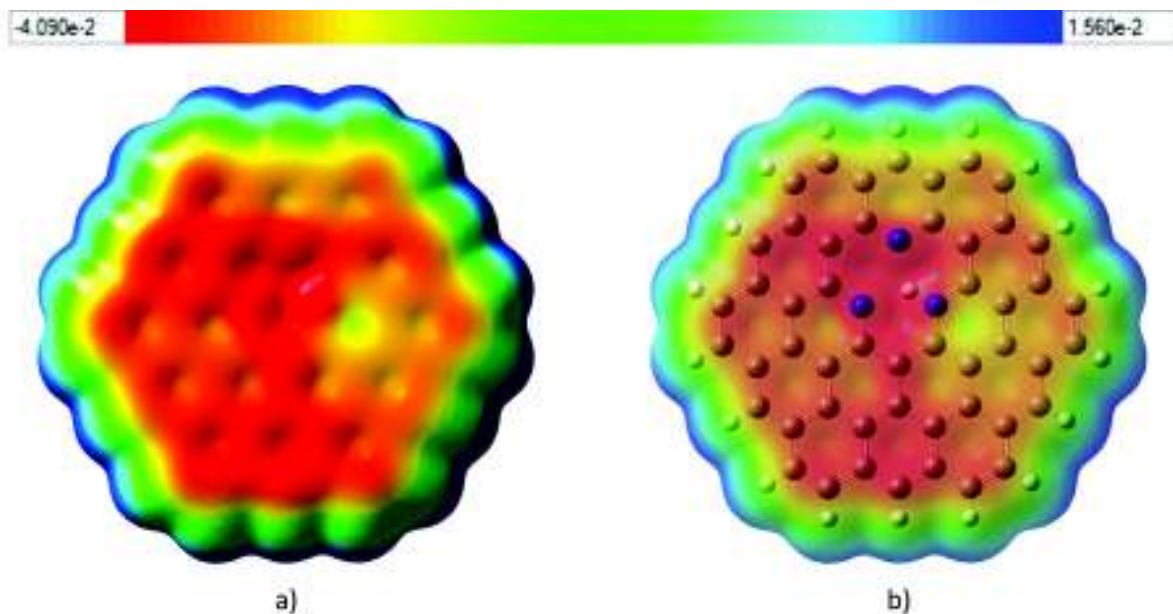


Figura 24. Se muestra el mapa ESP del sistema GP2. En el inciso a) se muestra un visual sólido y en el inciso b) un visual transparente. La escala de potencial va desde -4.09×10^{-2} hasta 1.56×10^{-2} a. u.

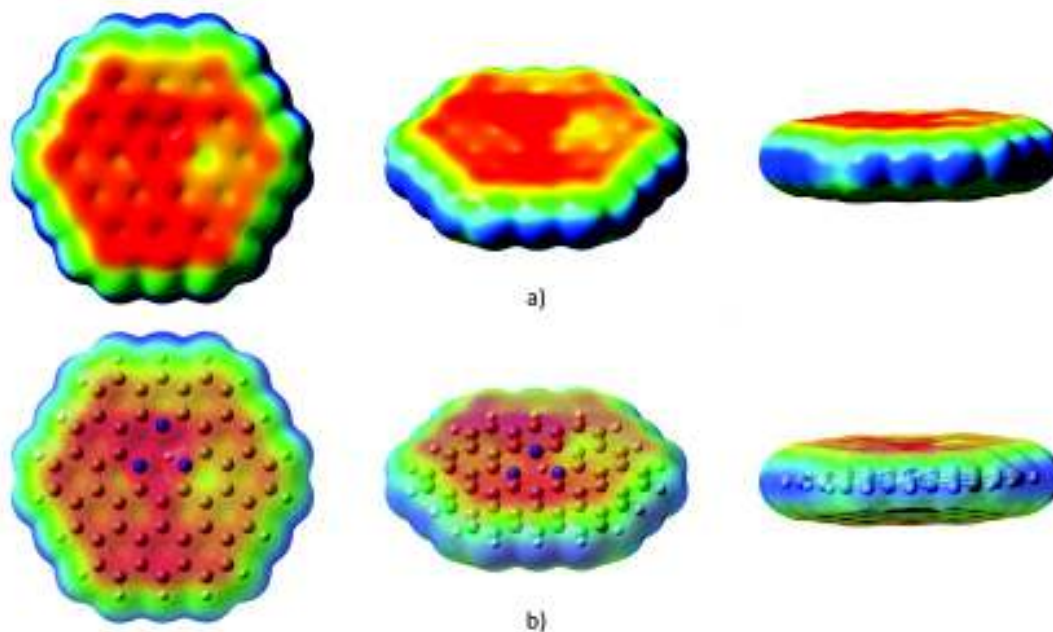


Figura 25. Se muestran tres perspectivas diferentes y en visualización a) sólida y b) transparente del sistema GP2. La Figura 25 permite que apreciemos el mapa de potencial electrostático para el sistema grafeno al doparse con piridina-P2. Al comparar este análisis ESP contra el de grafeno sin dopar notaremos que la red de panal de abeja, a pesar de tener alta densidad electrónica, deja de ser uniforme. La densidad electrónica, el bajo potencial electrostático y por ende la alta electronegatividad se concentra en la zona de dopaje. Notamos también que la mitad derecha de la molécula, específicamente las áreas encerradas por la red de grafeno, cuentan con zonas de potencial intermediaria contrastantes. En especial aquella del lado opuesto al enlace N-H, marcada de amarillo y verde al centro. Semejante al sistema sin dopar la electronegatividad baja conforme nos aproximamos a los extremos y el potencial electrostático aumenta al llegar a los enlaces C-H.

3.2.4 Análisis de momento dipolar

Podemos concluir que la molécula se polarizará hacia la zona de mayor electronegatividad, el área dopada en la molécula. También que debido a la notoria asimetría en cuanto a la distribución de cargas, que existirá un momento dipolar en la molécula (Fig. 9).

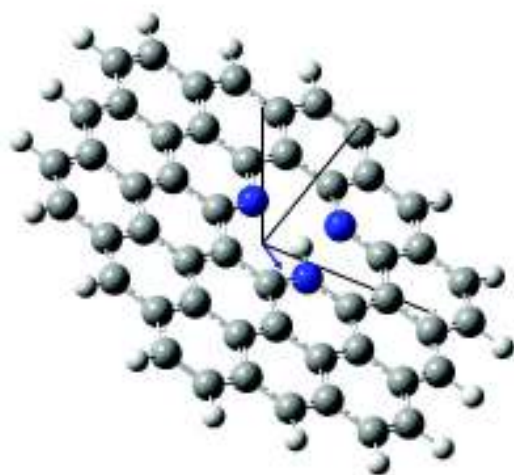


Figura 26. Se muestra la perspectiva del sistema GP2, y ejes cartesianos. La magnitud del momento dipolar es de 0.8741 D. Las contribuciones en el vector μ son $x = 0.5835$ D, $y = -0.6508$ D y $z = 0.0002$ D.

3.3 Análisis de Grafeno Dopado con Pirrol (GPr)

El análisis de la molécula mostrada en la figura 1, se llevó a cabo mediante el uso del programa Gaussian 09 (Gaussian, Inc., 2016) donde fue optimizado. Se construyó de manera previa en GaussView (Dennington, TK, & JM, 2009) y la imagen se presenta mediante la representación 'ball & sticks' del software Mercury (Macrae, y otros, 2008).

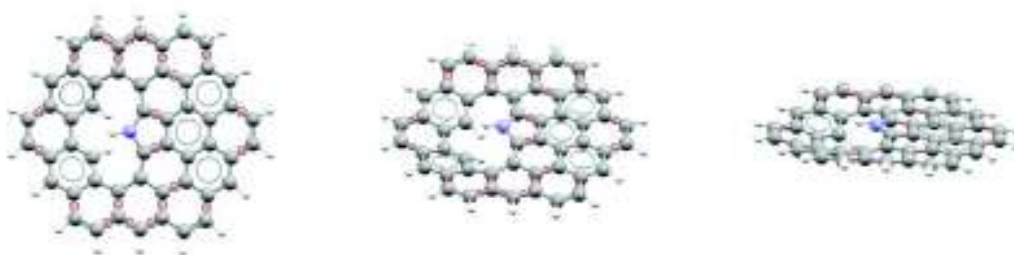


Figura 27. La figura muestra molécula en tres perspectivas el mismo sistema GPr.

El pirrol en su forma más fundamental es un compuesto químico orgánico heterocíclico (compuesto químico formado por anillos donde intervienen dos o más átomos distintos) aromático (propiedad en enlaces pi resonantes), que les permite a sus electrones en enlaces dobles, circular de un enlace a otro), un anillo de cinco miembros con la fórmula C_4H_5N . El pirrol tiene una muy baja basicidad comparada a las aminas más comunes y a otros compuestos aromáticos como la piridina.

3.3.1 Análisis de Geometría

Esto permite que electrones en enlaces dobles circulen, sin embargo, la protonación para el caso del sistema reduce su aromaticidad. También es característico en sistemas coplanares y sistemas

π conjugados. La protonación contribuye a la pérdida de aromaticidad, esto incluyendo la pérdida en la coplanaridad. El hecho de ser una molécula cíclica que no cuente con solo carbonos o hidrógenos y que además tenga cierta cantidad de aromaticidad la clasifica como molécula heteroaromática. En nuestro caso el solapamiento de orbitales p con sigma vuelve al sistema uno conjugado. Por otro lado, podemos agregar que el grupo funcional pirrol tiene como característica el ser un grupo donador de electrones, es decir, este grupo funcional dona densidad electrónica a un sistema π conjugado vía resonancia. Como resultado es probable que participe en reacciones de sustitución electrofílica, aunque efectos estéricos pueden interferir con dicha reacción.

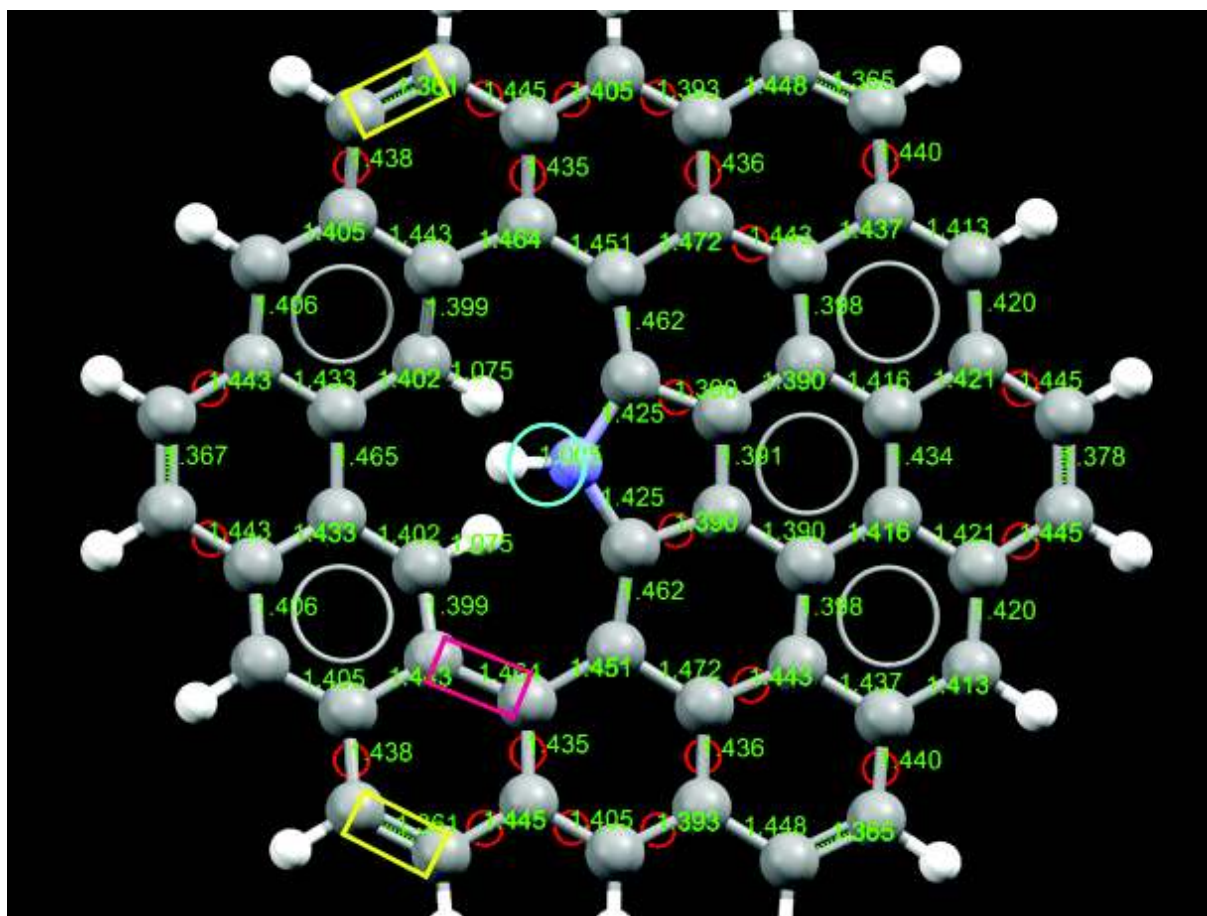


Figura 28. Se muestra al sistema GPr. Los enlaces C-C más pequeños se marcan en amarillo. En rosa el de mayor tamaño y con azul el enlace N-H.

Analizando las longitudes de enlace del sistema que contiene pirrol (figura X) podemos notar que las distancias C-C varían desde 1.361 Å hasta 1.472 Å con un promedio de 1.415 Å con desviación estándar de 0.077 Å. Las longitudes de enlace C-H más cortas se encierran con un círculo naranja midiendo 1.075 Å. El enlace N-H mide 1.005 Å. El enlace C-C más corto pertenece a uno de carácter doble (marcado con un rectángulo amarillo) con 1.361 Å de longitud, mientras que el de mayor longitud mide 1.464 Å, tiene un carácter de enlace sencillo y se marca con un rectángulo rosa. Éstas longitudes corresponden a un enlace de mayor carácter doble (1.361 Å) por otra parte el enlace de 1.472 Å de carácter mayormente resonante, se puede decir con una base meramente geométrica que comienza a presentar características de un enlace sencillo. De acuerdo con la literatura los sistemas aromáticos benceno y grafito presentan longitudes de enlace de 1.3983 y 1.422 Å respectivamente. Además idealmente se considera que estas longitudes no varían a lo largo de estas moléculas y corresponden a una hibridación sp^2 . En nuestro caso se presentan variaciones con los valores límites antes mencionados y un promedio de 1.4165 Å (añadir desv. Est.) lo cual nos indica que se ha afectado la aromaticidad del sistema ya que la alternancia en longitudes de enlace es tomada como una medida de decremento en la aromaticidad.

Al ver la imagen del sistema podemos notar una distorsión en el plano molecular que evidencia una topología irregular, caso contrario en grafito puro. El arreglo de la molécula ocasiona una repulsión entre los hidrógenos que convergen al centro de las vacancias que dejaron los carbonos. Los hidrógenos presentes no forman un enlace entre ellos, por lo que su relativa proximidad produce una repulsión electrostática (Figura 2). Las distancias que logramos ver entre estos hidrógenos son: de H72 a H73 (1.953 Å).

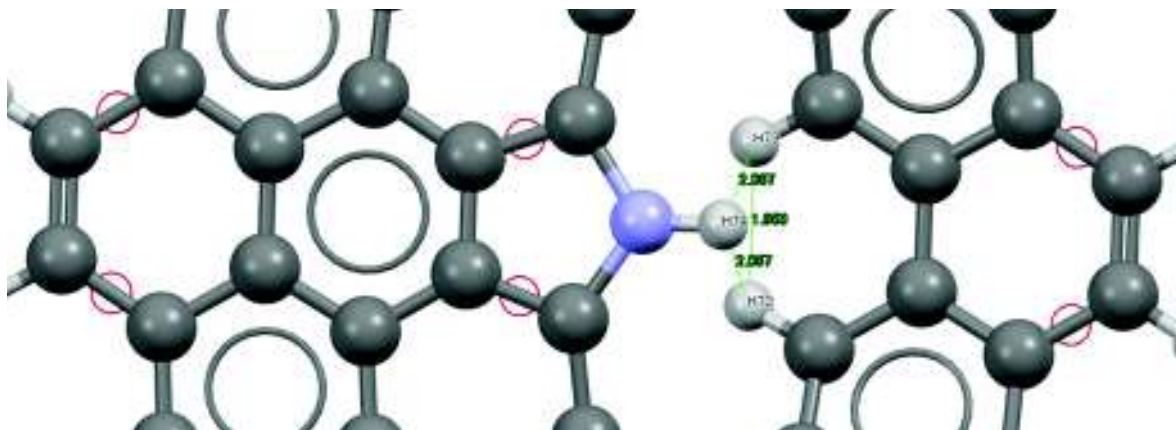


Figura 29. Medidas de longitud entre átomos en el área dopada del sistema GPr.

Las distancias son más cortas que la suma de los radios de van der Waals correspondientes al átomo de hidrógeno (2.4 Å). Sin embargo, es importante aclarar que no por esto forman un enlace químico entre ellos, sino que presentan repulsión estérica, causando la distorsión de esta zona de la molécula y manda a los hidrógenos H72 y H73 lejos del plano molecular de grafeno (por debajo de la figura) y al hidrógeno H74 ligeramente por encima del plano formado por la base de grafeno.

La imagen de la molécula muestra una distorsión, esta se provoca por efectos estéricos. Para precisar, la repulsión estérica. La repulsión se genera debido a nubes electrónicas superpuestas, moldeando el plano molecular de nuestro sistema. Esto es importante, una topología distinta representa cambios en la trayectoria para un proceso de difusión. Dependiendo de la trayectoria seguida por el ion, podríamos inferir, tendencias termodinámicamente estables. Para apoyar lo anterior podemos imaginar el mover una pelota en terreno con relieve. En este campo notamos que es más fácil manipular la pelota en distintas secciones.

3.3.2 Análisis de orbitales HOMO-LUMO

Podemos añadir al análisis una interpretación sobre los orbitales moleculares del sistema. En este caso y como era de esperarse, difieren bastante de los mapas de orbitales moleculares mostrados en secciones anteriores.

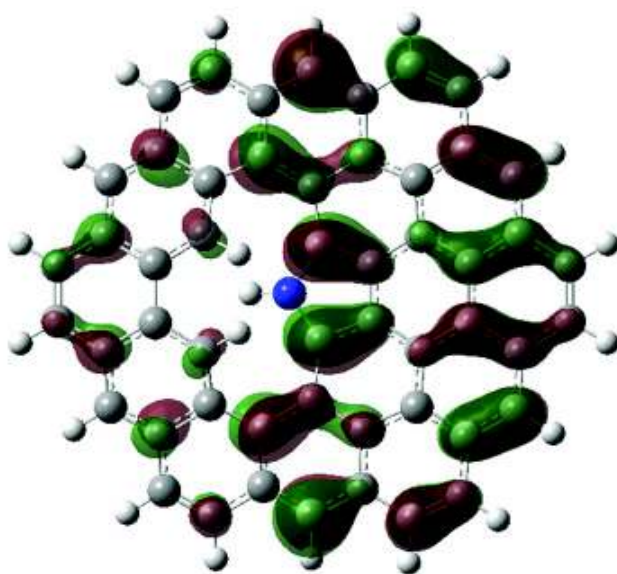


Figura 30. Se muestran los orbitales HOMO del sistema GPr, con energía de -0.17602 a. u.

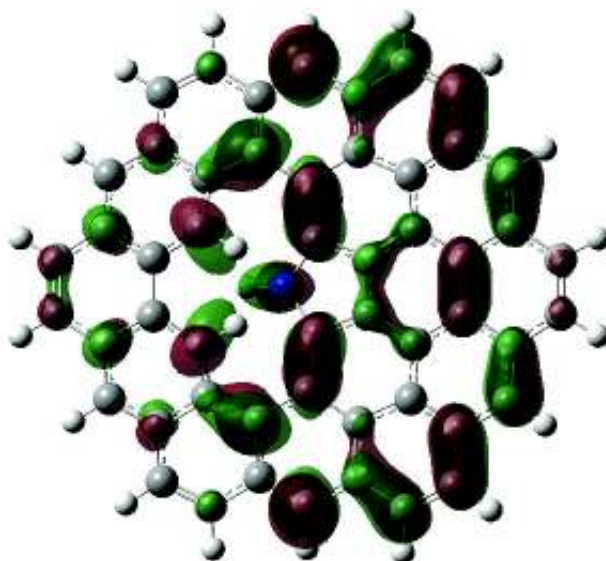


Figura 31. Se muestra el orbital LUMO del sistema GPr , la energía del orbital es de -0.07857 a. u.

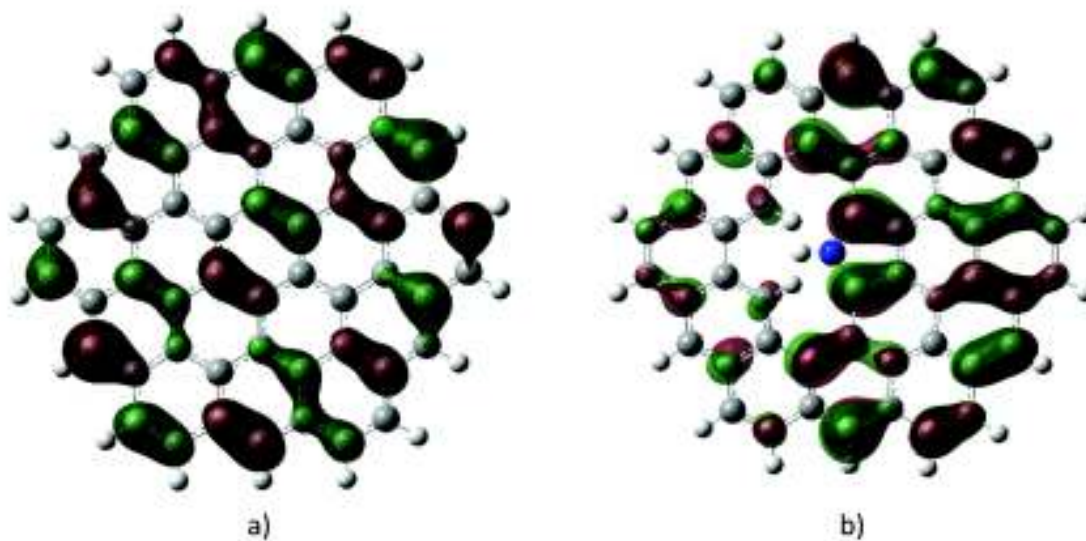


Figura 32. La figura compara los orbitales HOMO entre los sistemas a) GP y b) GPr.

En las figuras anteriores podemos apreciar a los orbitales HOMO y LUMO sobre el sistema dopado con pirrol. Después aparece la Figura 32 donde podemos hacer una comparación entre

los orbitales HOMO del sistema grafeno contra el dopado con pirrol. Podemos observar como la zona dopada jala los orbitales hacia la mitad derecha del sistema y como la zona izquierda casi carente de orbitales. También como esos mismos orbitales se distribuyen de una manera completamente distinta, a la orilla derecha podemos observar como tercias de átomos contribuyen en la formación de un orbital.

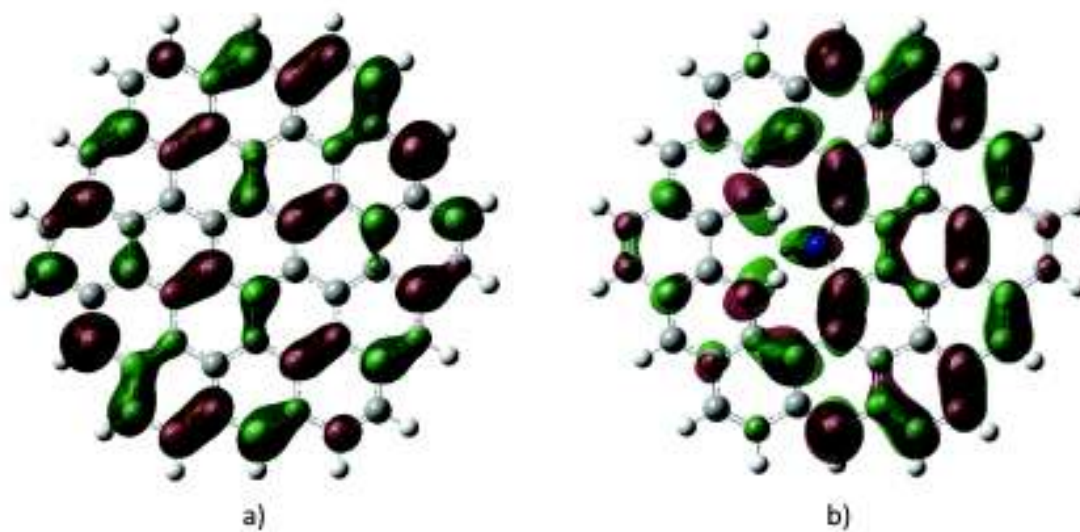


Figura 33. La figura compara los orbitales LUMO entre los sistemas a) GP y b) GPr.

En la siguiente comparación de la Figura 33 donde orbitales LUMO del grafeno-pirrol se comparan al sistema de referencia grafeno, se observa algo similar. Notamos la misma carencia de orbitales en la mitad izquierda mientras la redistribución favorece al lado derecho; donde incluso, en uno de los casos, cuatro átomos contribuyen al orbital.

3.3.3 Análisis del potencial electrostático

Otro de los aspectos a considerar y resultado de los cálculos de optimización más energía son los datos de potencial electrostático. Al mapearlos podemos observar lo siguiente:

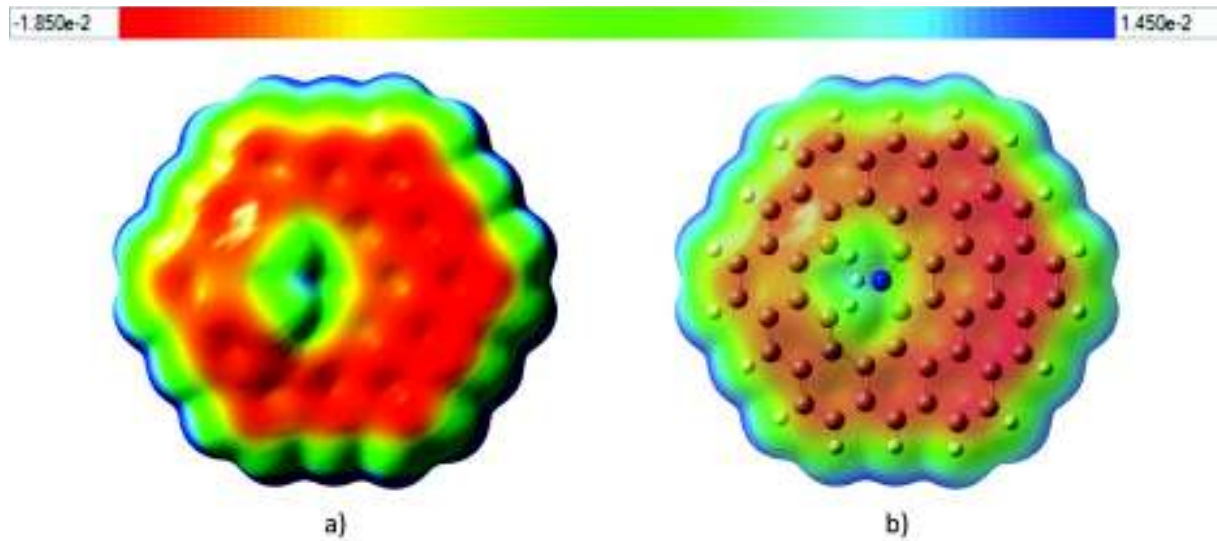


Figura 34. La figura muestra el mapa ESP del sistema GPr, el inciso a) muestra la visualización sólida y el inciso b) la visualización transparente del mismo sistema.

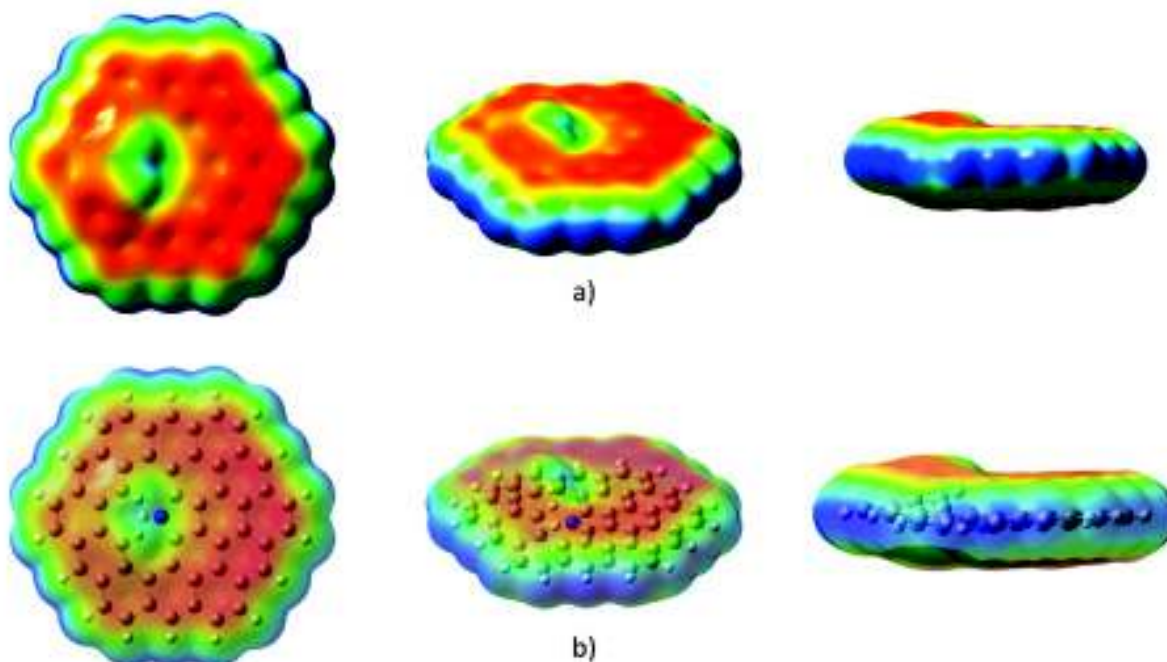


Figura 35. Se muestra tres perspectivas del sistema GPr, el inciso a) muestra una visualización sólida mientras que el inciso b) en visualización transparente.

El Figura 35 proporciona la visualización del mapa de potencial electrostático desde dos perspectivas, una sólida donde se aprecian la escala de colores con nitidez y otra transparente para identificar la naturaleza de la molécula sobre determinado átomo. Podemos ver como la alta densidad electrónica de la red de grafeno en tonos rojos-naranjas se ve alterada debido al dopaje. El dopaje muestra un alto contraste en azul representando un alto potencial electrostático y baja electronegatividad. Precisamente el punto de más alto potencial se encuentra sobre el átomo de nitrógeno. También la inclusión de los átomos de hidrógeno enlazados al carbono a cercanías del pirrol genera una notoria concentración de potencial intermedio. Al alejarnos vemos como a partir de los enlaces C-H la densidad electrónica comienza a bajar, lo que se ve representado como potenciales intermedios en colores que van desde el amarillo hasta el verde. Finalmente el contorno a partir de esos potenciales se ve marcado por un alto potencial electrostático en azul.

3.3.4 Análisis de momento dipolar

Debido a los gradientes de potencial marcados por el dopaje es evidente que el sistema cuenta con asimetrías de carga. Por lo tanto, es evidente que a este sistema le corresponderá un momento dipolar (Fig. X).

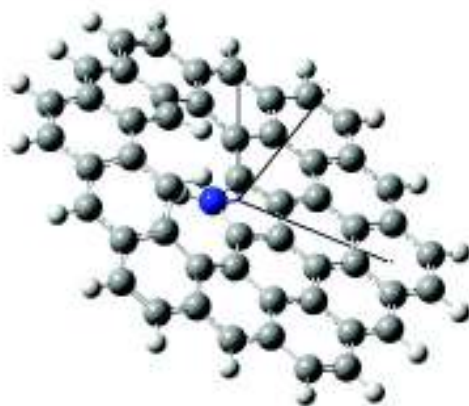


Figura 36. Se muestra una perspectiva del sistema grafeno puro dopado con pirrol, marcando los ejes cartesianos. La magnitud de su momento dipolar es de 1.1919 D. Las contribuciones en el vector μ son: $x = -0.8933$ D, $y = -0.0001$ D y $z = -0.7890$ D.

3.4 Análisis de Grafeno y con Li^+ (GP-Li⁺)

El análisis (optimización y energía) de la figura siguiente se hace igual que los anteriores mediante el programa Gaussian09 (Gaussian, Inc., 2016). Su representación visual (ball & stick) por medio del programa Mercury 3.0 (Macrae, y otros, 2008).

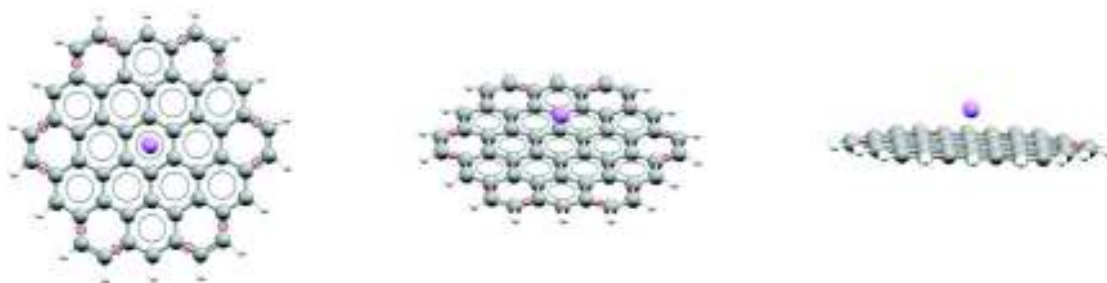


Figura 37. Se muestra el sistema GP-Li, en tres perspectivas distintas.



Figura 38. Se muestra al sistema GP-Li de canto, donde podemos apreciar si el ion forzó una curvatura. Se incluye la distancia desde Li hasta el plano formado por la red de grafeno.

3.4.1 Análisis de geometría

Observando el mismo sistema de canto podemos notar que a pesar de las interacciones que ejerce el ion de litio, el sistema no se deforma. Creemos que esto se deba a la alta estabilidad del sistema. También otra forma de analizar lo anterior es mediante las longitudes de sus enlaces. En este caso podemos notar que el enlace menor mide 1.367 Å y el enlace mayor es 1.440 Å, los cuales se señalan mediante rectángulos amarillos y rosas respectivamente. En este el promedio de longitud de enlaces es de 1.422 Å con desviación estándar de 0.02 Å, en cuanto a desviación estándar es más baja que el sistema de grafeno sin litio (GP).

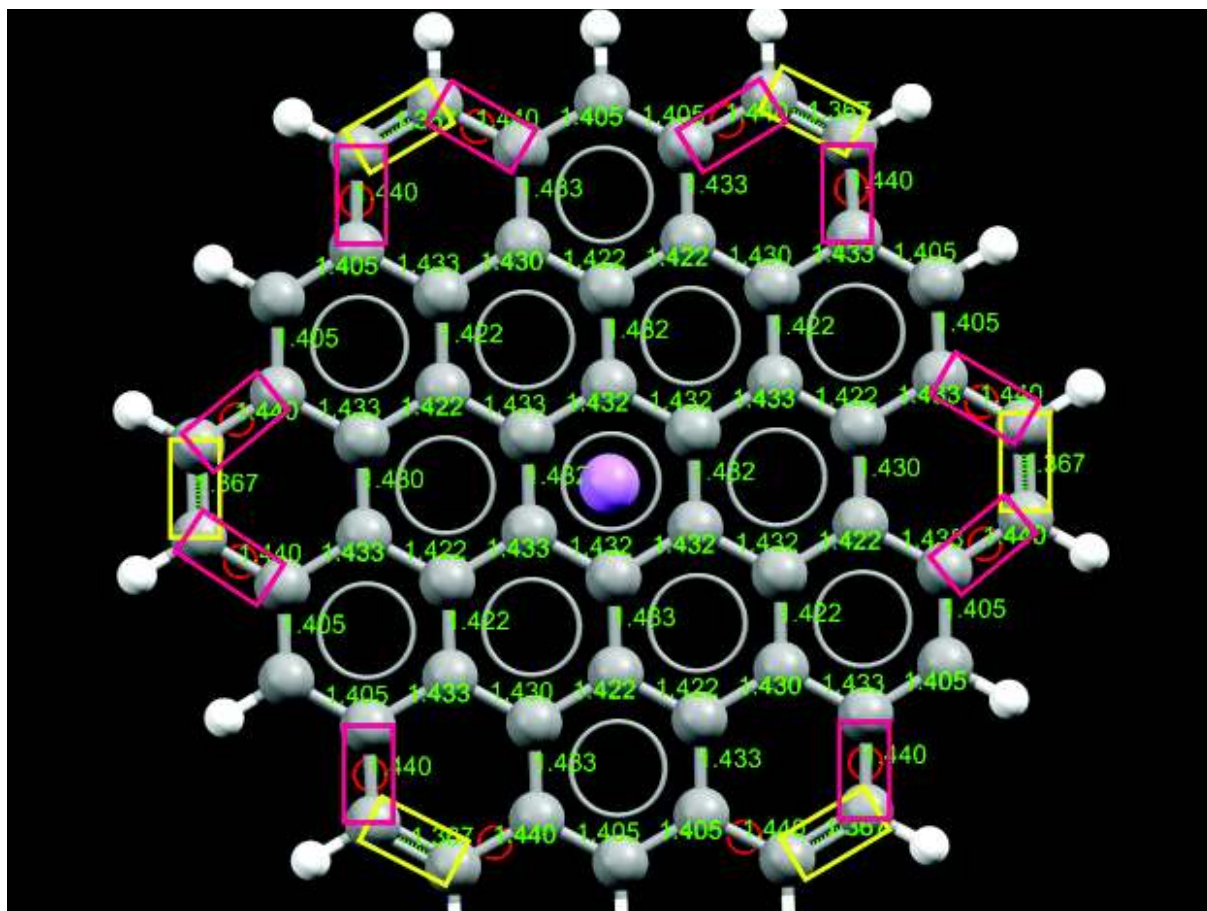


Figura 39. Se muestran los enlaces menor y mayor longitud. En rectángulos amarillos se muestran los de menor longitud 1.367 Å, y el de mayor longitud 1.440 Å.

3.4.2 Análisis de orbitales HOMO-LUMO

Algo también importante es la distribución de sus orbitales moleculares, especialmente los HOMO y LUMO.

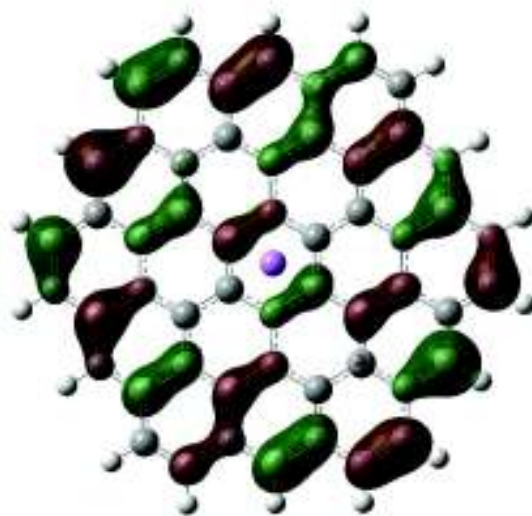


Figura 40. Se muestra el orbital HOMO del sistema GP-Li, cuya energía es de -0.27888 a. u.

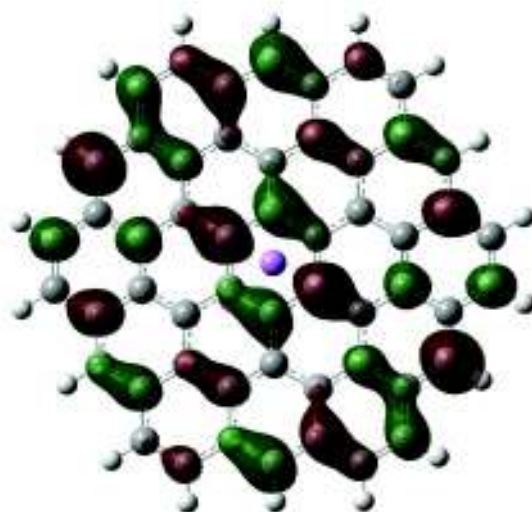


Figura 41. Se muestra el orbital LUMO del sistema GP-Li, cuya energía es de -0.17594 a. u.

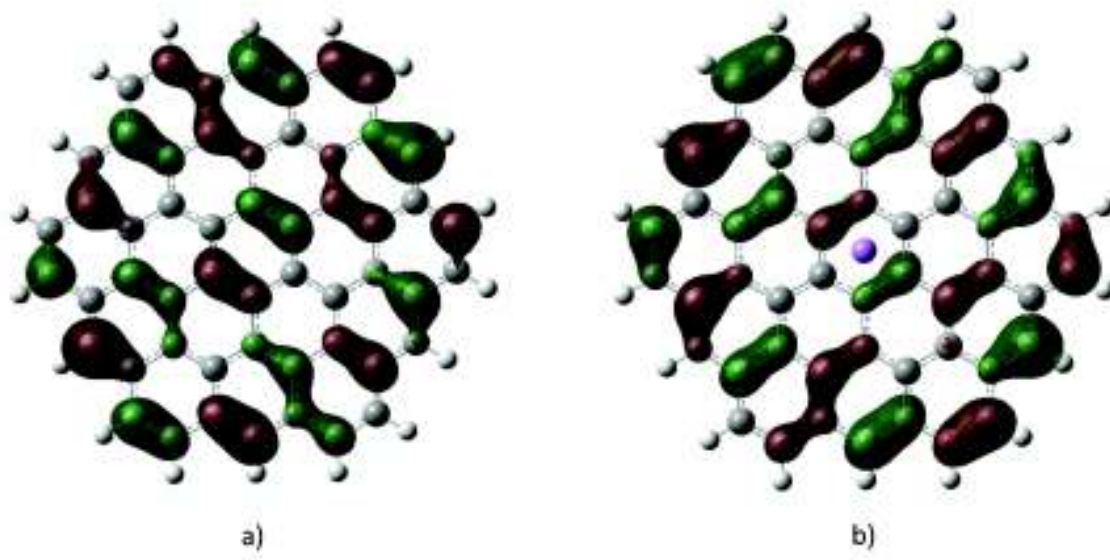


Figura 42. La figura compara los orbitales HOMO entre los sistemas a) GP y b) GP-Li.

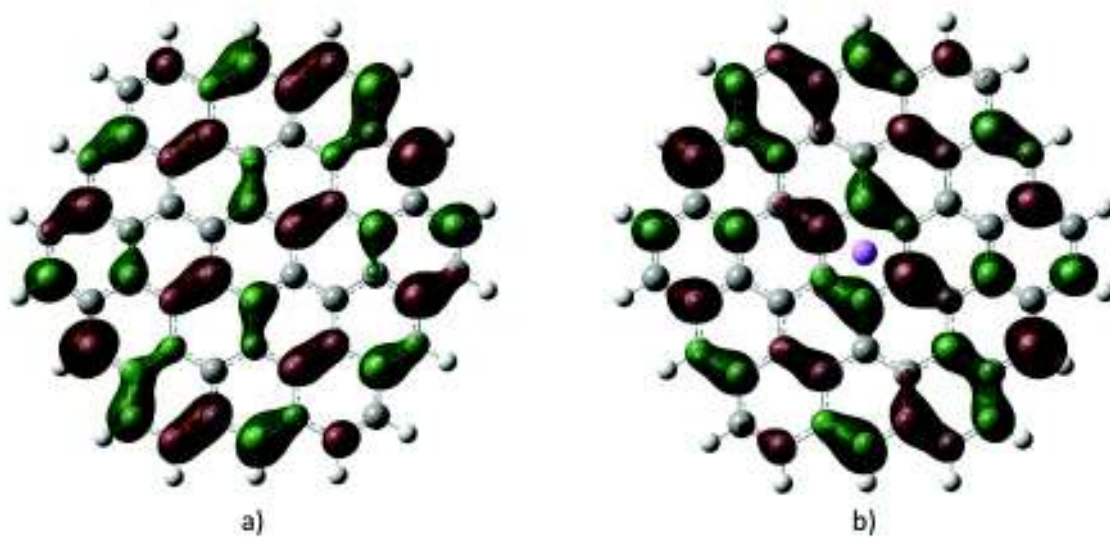


Figura 43. La figura compara los orbitales LUMO de los sistemas a) GP y b) GP-Li.

Podemos observar que comparando los orbitales HOMO y LUMO del grafeno con ion de litio (GP-Li) contra el de grafeno si el ion (GP) hay una evidente modificación en la orientación de los orbitales. También el valor del orbital cambia drásticamente.

3.4.3 Análisis de potencial electrostático

El análisis puede continuar al echar un vistazo al mapa de potencial electrostático. El uso de este mapa permite deducir la naturaleza y comportamiento del sistema frente a otros átomos y moléculas.

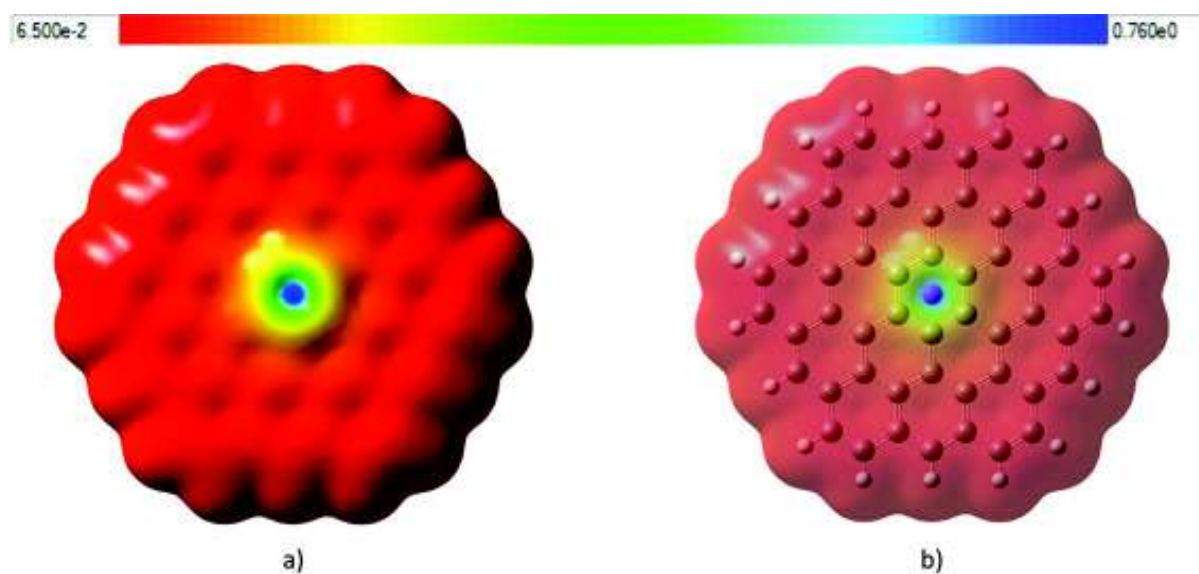


Figura 44. Se muestra el mapa de potencial electrostático del sistema GP-Li. En el la escala de potencial va desde 6.5×10^{-2} hasta 0.76 a. u., los incisos corresponden a visualizaciones a) sólida y b) transparente del mismo sistema.

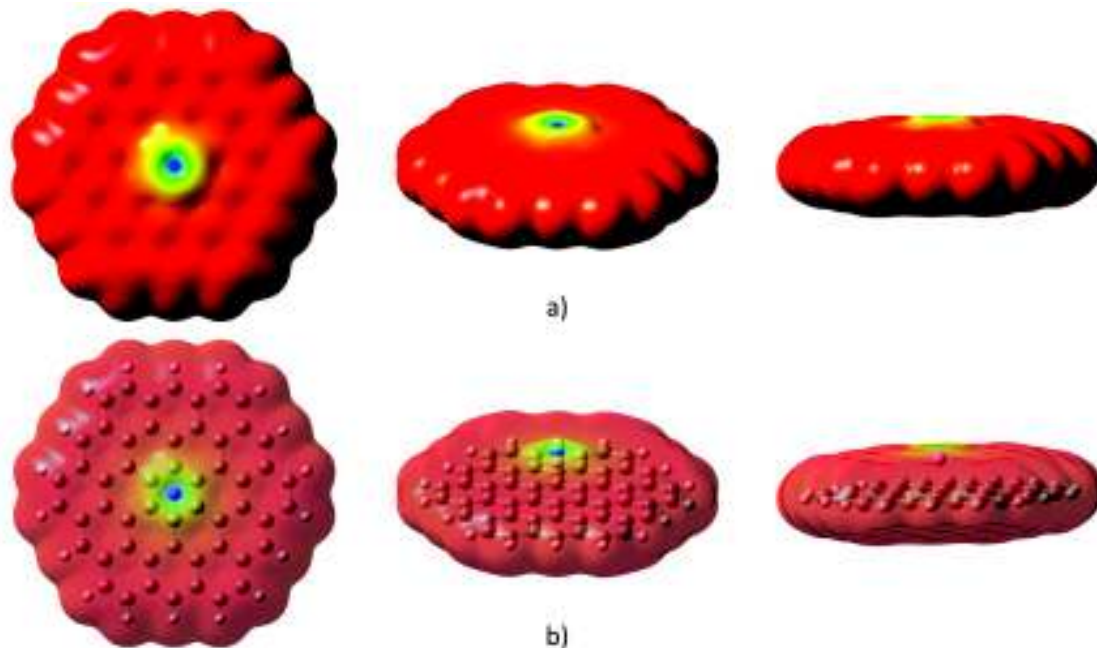


Figura 45. Se muestran tres perspectivas distintas del sistema GP-Li, en el inciso a) aparecen con visuales sólidos mientras que en b) con visuales transparentes.

Podemos observar que al centro de la red de grafeno, centro sobre el cual se posiciona el ion de litio, vemos de manera puntual un potencial electrostático demasiado alto. También que deforma la topología del mapa. Inmediatamente fuera vemos como el color del mapa torna a potenciales electrostáticos intermedios. Después alejándonos hacia el exterior de la red vemos un color rojo intenso que representa una alta densidad electrónica, alta electronegatividad y bajo potencial electrostático.

3.4.4 Análisis de momento dipolar

La diferencia marcada por el mapa hace evidencia de una asimetría de cargas, motivo por el cual al sistema le corresponde un momento dipolar.

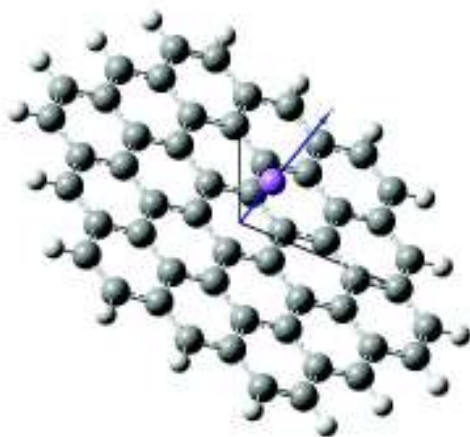


Figura 46. Se muestra una perspectiva del sistema GP-Li, marcando sus ejes cartesianos. La magnitud de su momento dipolar es de 4.8685 D. Sus contribuciones al vector μ son: $x = 0.0002$ D, $y = -0.0058$ D, $z = 4.8685$ D.

3.5 Análisis de Grafeno Dopado con Piridina y con Ion de Litio (GP2-Li⁺)

El análisis (optimización y energía) de la figura siguiente se hizo mediante el uso del programa Gaussian09 (Gaussian, Inc., 2016). Su representación visual (ball and stick) se hace por medio del programa Mercury 3.0 (Macrae, y otros, 2008).

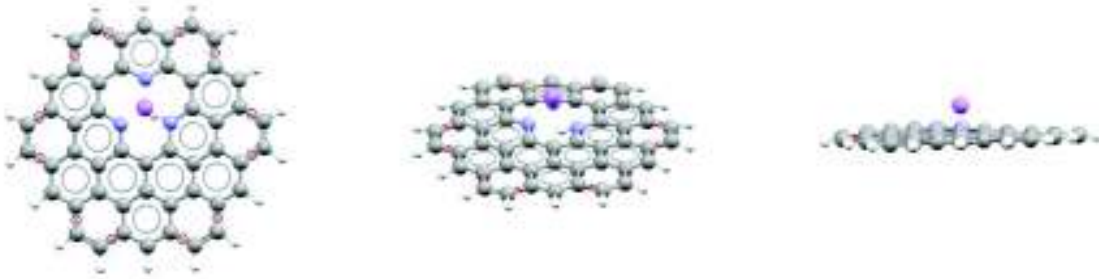


Figura 47. Se muestra el sistema GP2-Li, en tres perspectivas distintas.

Algo destacable es como el ion ejerce una deformación en el plano del sistema. Esto se muestra en la siguiente figura Figura 48.



Figura 48. Se muestra del sistema GP2-Li la curvatura generada por el ion de litio, además de una distancia del ion al plano de 1.267 Å.

Observando el sistema desde una posición de canto, notamos la evidente curvatura que produce la influencia del ion de Li^+ en el plano del sistema.

3.5.1 Análisis de geometría

También otro detalle a tomar en cuenta es la relación que imponen las distancias entre enlaces. Donde como hemos dicho con anterioridad, entre mayor sea la alternancia entre tales longitudes, menos carácter aromático tendrá el sistema. La longitud de enlace promedio en el sistema es de 1.412 \AA , con una desviación estándar de 0.053 \AA . Se muestra en la Fig. X cuales de esas longitudes son las menores y mayores.

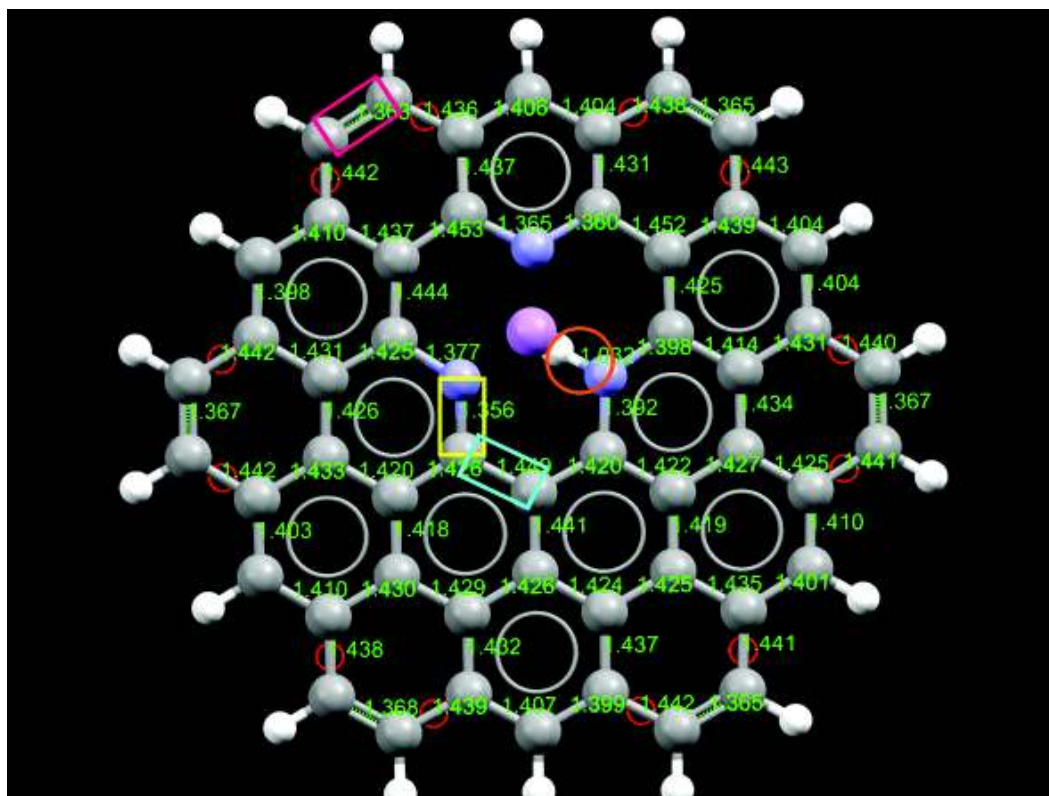


Figura 49. Se muestran las longitudes de enlace del sistema GP2-Li. El enlace menor C-C se marca en rectángulo rosa, el mayor en azul. El enlace C-N de menor longitud en amarillo y el enlace N-H en un círculo naranja.

3.5.2 Análisis de orbitales HOMO-LUMO

También es importante tomar en cuenta a los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) como en casos anteriores. Aquí buscaremos analizar la diferencia entre este sistema con el GP-Li+. De esta forma podemos observar como el ion y sus interacciones modifican a los orbitales.

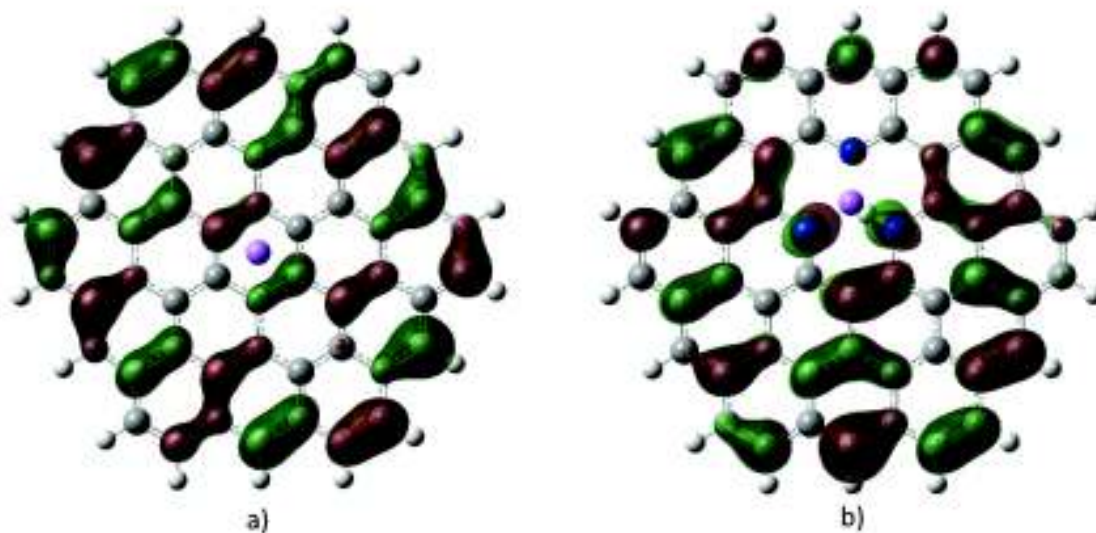


Figura 50. Se comparan los orbitales HOMO entre los sistemas a) GP-Li y b) GP2-Li.

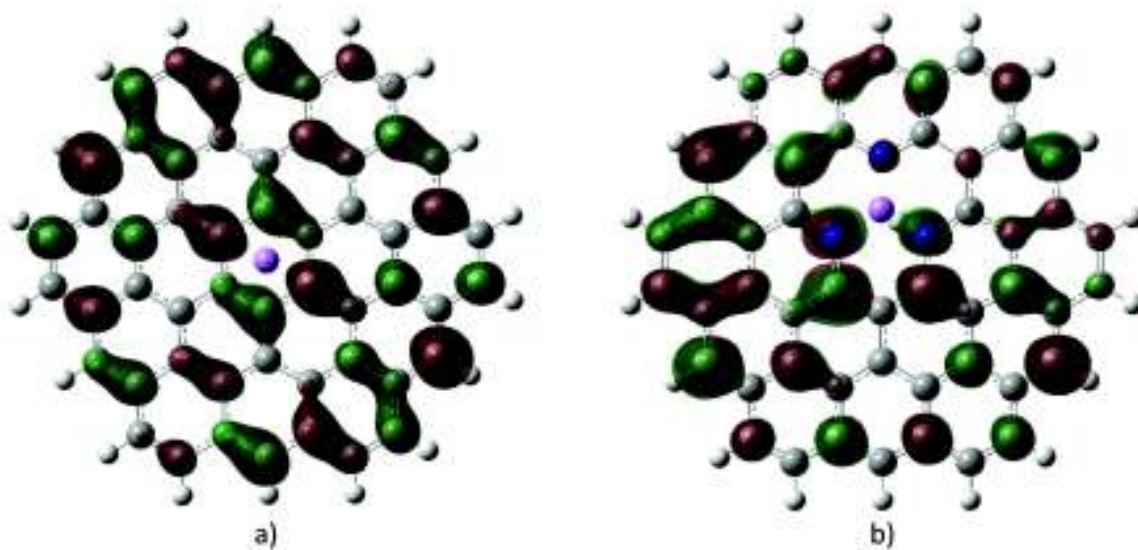


Figura 51. La figura compara los orbitales LUMO de los sistemas a) GP-Li y b) GP2-Li.

En la primera comparación de orbitales HOMO de GP-Li+ contra GP2-Li+ notamos como el ion en conjunción con el dopaje genera un hueco de orbitales por encima de dopaje en el sistema GP2-Li+. Para el caso de la comparación LUMO se forman huecos en la parte inferior y superior. En ambas visualizaciones los orbitales se distribuyen de maneras tan distintas. Las energías en HOMO es -0.2713 a. u. y en LUMO es -0.18477 a.u.

3.5.3 Análisis de potencial electrostático

También la naturaleza de este mismo sistema puede ser descrito mediante una interpretación del mapa de energía potencial electrostática, y consecuentemente darnos una idea de cómo sería el comportamiento del sistema al entrar en contacto con otros.

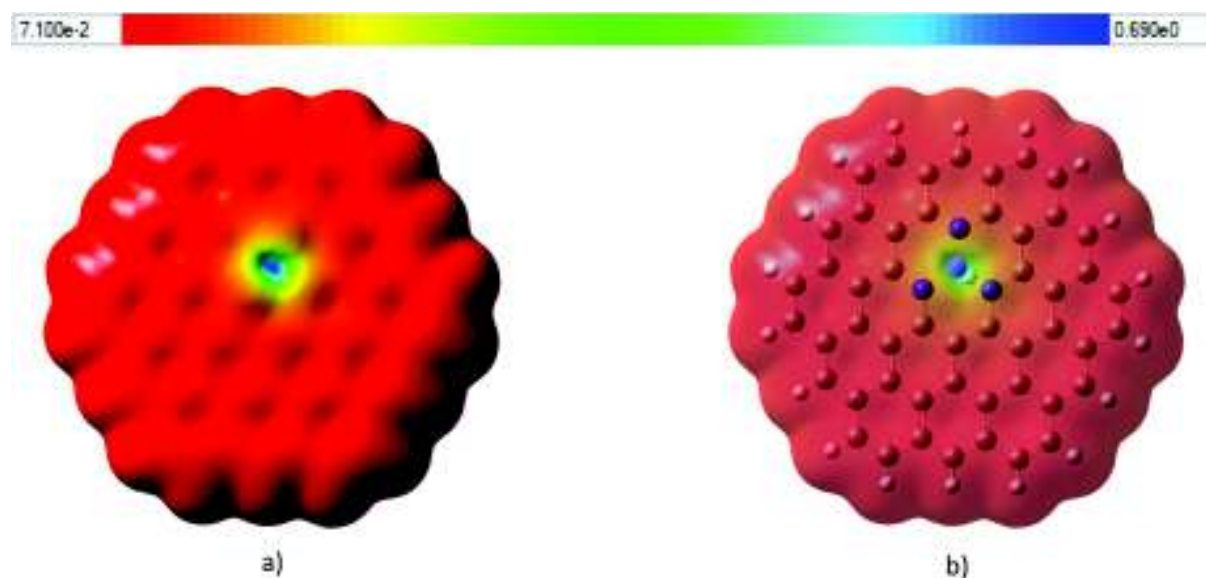


Figura 52. Se muestra el mapa de potencial electrostático del sistema GP2-Li. En el la escala va desde $7.1e-2$ hasta 0.69 a. u. siendo el inciso a) el visual sólido y el b) transparente del mismo sistema.

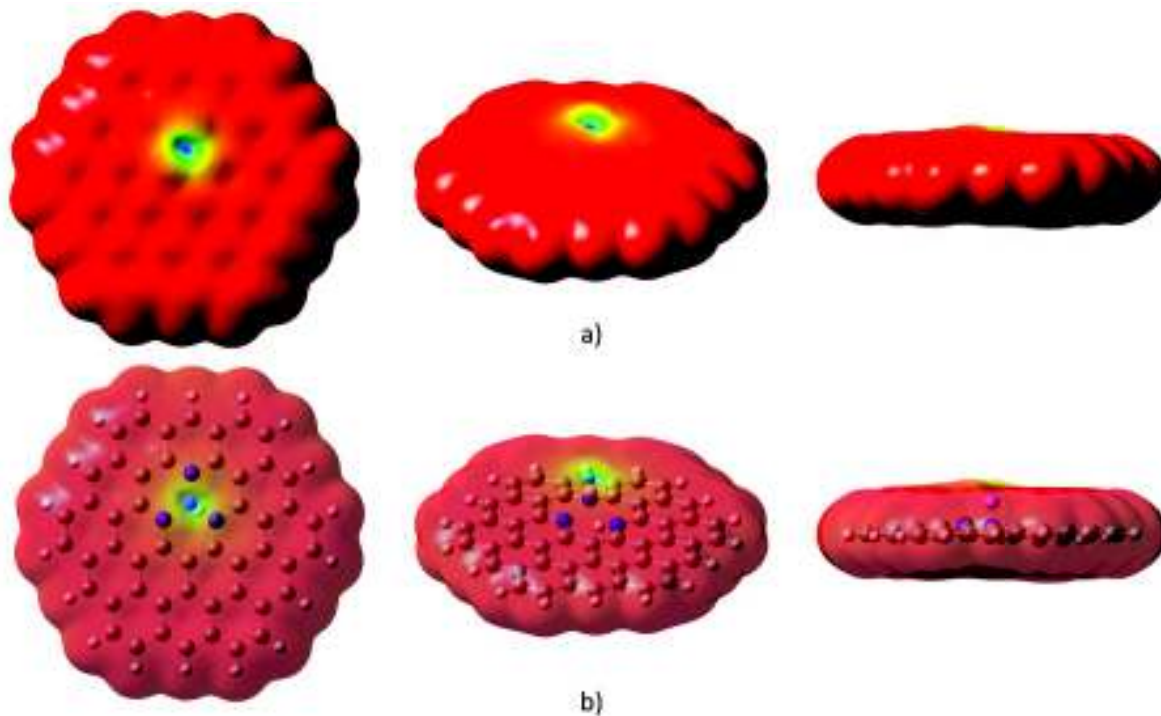


Figura 53. Se muestra al mapa ESP del sistema GP2-Li desde tres perspectivas, el inciso a) muestra estas tres en visuales sólidos, mientras que el b) en transparentes. Siendo ambos del mismo sistema.

Podemos observar que fuera del centro está puntualmente, sobre el ion de Li^+ , representando un alto potencial electrostático y baja electronegatividad. En la proximidad de este hay potenciales intermediarios marcados en amarillo y al alejarnos del dopaje, se observa de manera inmediata una gran densidad electrónica. Se marca en rojo y también representa un bajo potencial en esa escala y la mayor magnitud de electronegatividad en el sistema.

3.5.4 Análisis de momento dipolar

Es evidente debido al contraste que hay una polarización, además la asimetría de cargas provoca un momento dipolar en el sistema. La Fig. X presenta el sistema visto desde una perspectiva, se marcan los ejes y el vector momento dipolar además de su magnitud en la descripción.

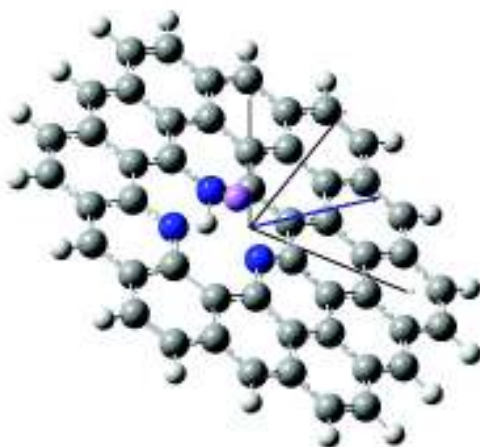


Figura 54. Se muestra el vector momento dipolar desde una perspectiva mostrando los ejes. Aquí su magnitud es de 3.6597 D, los componentes del vector μ es $x = 2.8799$, $y = 0.7539$ D, y $z = 2.1287$ D.

3.6 Análisis de Grafeno Dopado con Pirrol y con Ion de Litio (GPr-Li⁺)

El análisis (optimización y energía) de la figura siguiente se hace igual que los anteriores mediante el programa Gaussian09 (Gaussian, Inc., 2016). Su representación visual (ball & stick) por medio del programa Mercury 3.0 (Macrae, y otros, 2008). La Figura 55 muestra el sistema.

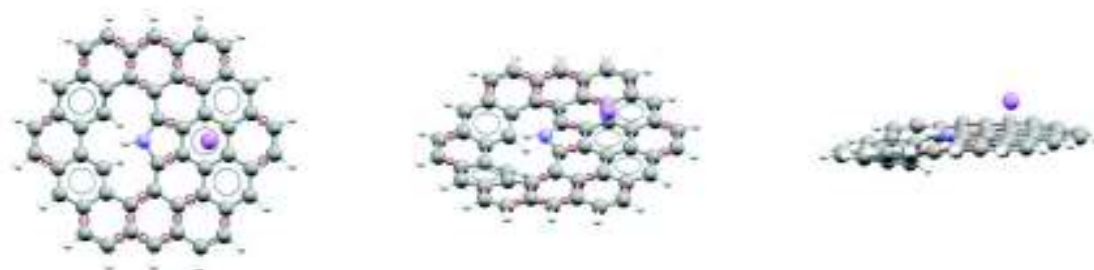


Figura 55. Se muestra el sistema GPr-Li desde tres perspectivas distintas.

También la influencia del ion de Li⁺, su interacción, produce una curvatura sobre la molécula dopada, mostrado en la Figura 56.

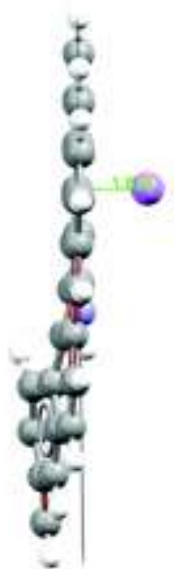


Figura 56. Se muestra la curvatura generada por el ion de litio en el sistema GPr-Li. La distancia del ion al plano es de 1.858 Å.

3.6.1 Análisis de geometría

En la figura anterior podemos observar que la distancia desde el plano en el dopaje hasta el ion hay una distancia de 1.858 Å. También otro detalle es la longitud de enlaces, donde repetimos que su análisis es importante, pues aporta detalles referentes a la estabilidad del sistema y cuando existe una planaridad, aromaticidad. Dentro de lo analizado podemos observar que la longitud de enlaces promedio de este sistema es de 1.407 Å, con una desviación estándar de 0.08. De entre todas las longitudes de sistemas analizados, este en particular presenta la mayor desviación. La Fig. X siguiente muestra las medidas de dichos enlaces resaltando los de mayor y menor magnitud. Los enlaces C-C de menor magnitud, con 1.361 Å, se marcan con rectángulos amarillos. Los enlaces C-C de mayor magnitud, con 1.448 Å, se marcan en rectángulos azules. El enlace N-H se marca con un círculo rosa y mide 1.006 Å.

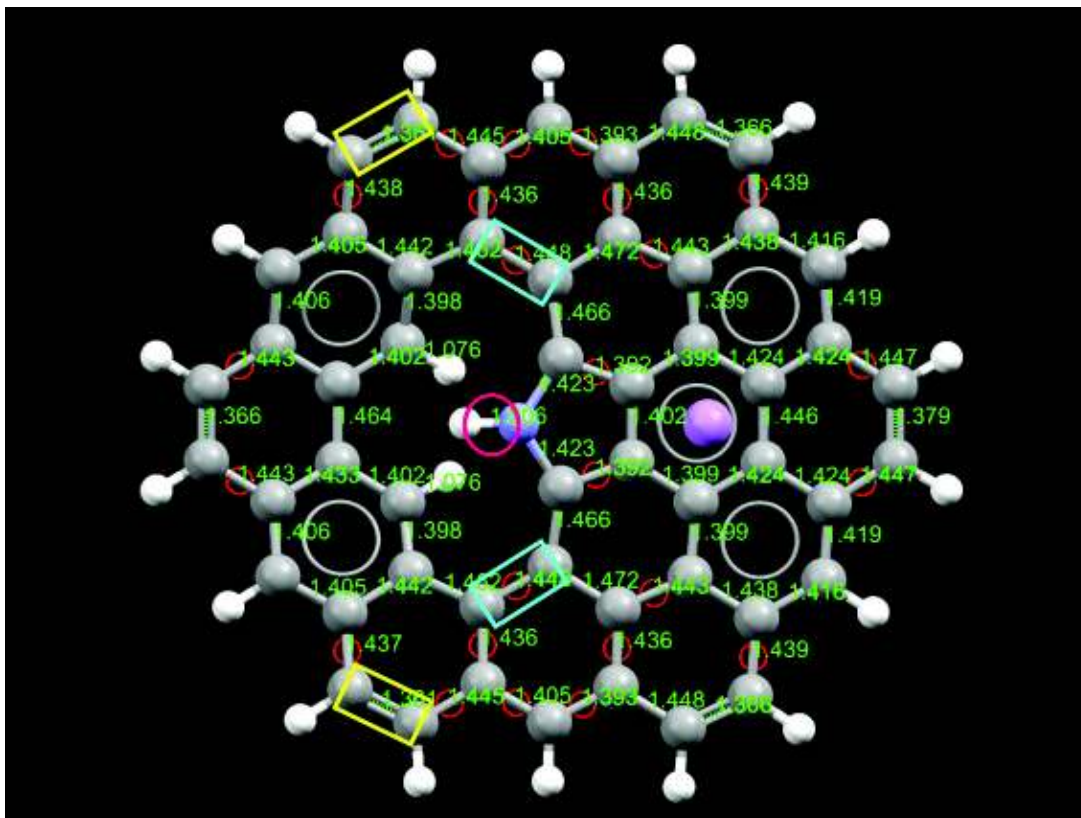


Figura 57. La figura muestra las longitudes de enlace en el sistema GPr-Li. En los enlaces C-C la longitud más corta se enmarca en rectángulos amarillos, mientras que el de mayor longitud con azul. Se encierra con un círculo rosa el enlace N-H.

3.6.2 Análisis de orbitales HOMO-LUMO

Ahora analizaremos los orbitales moleculares HOMO y LUMO, a la vez lo compararemos con el sistema GP-Li⁺. Lo que es importante puesto que la diferencia entre sus energías entrega información importante, tal como el Gap.

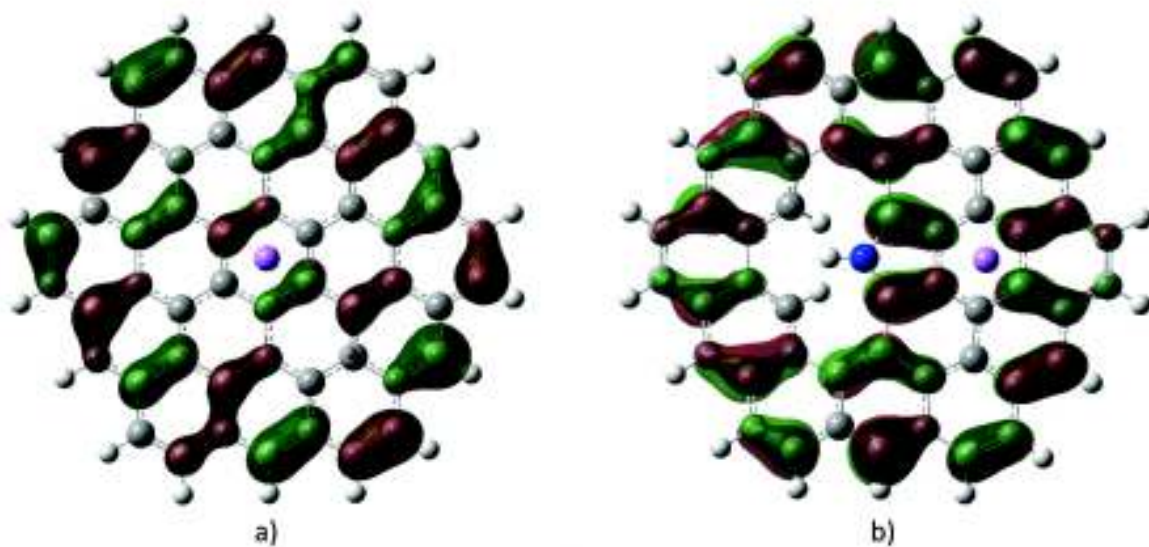


Figura 58. En la figura se comparan los orbitales HOMO de los sistemas a) GP-Li y b) GPr-Li (-0.27499 a. u.).

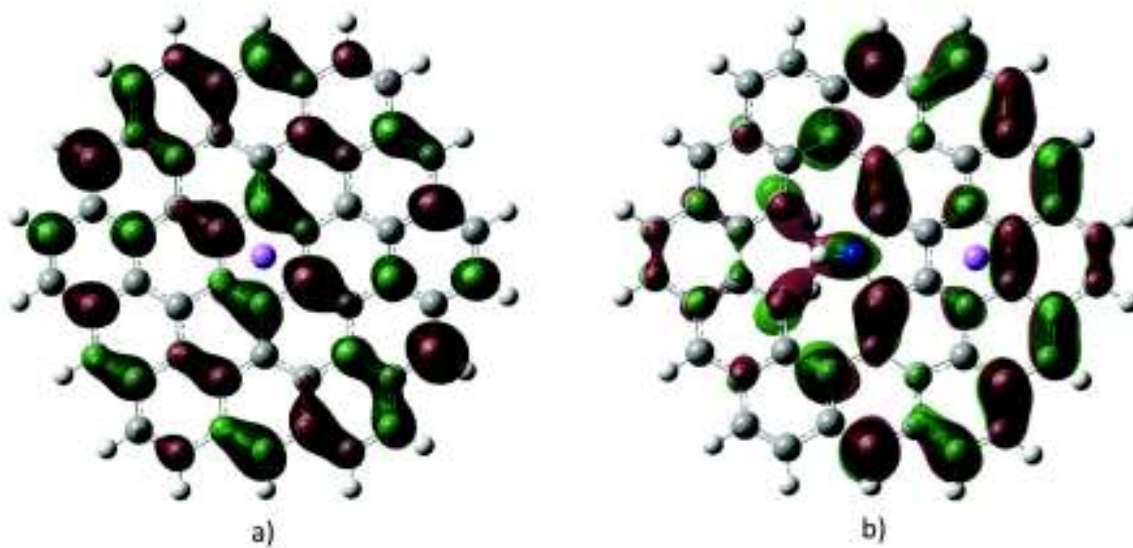


Figura 59. En la figura se comparan los orbitales LUMO de los sistemas a) GP-Li y b) GPr-Li (-0.17841 a. u.).
 Notamos un cambio en la distribución de las nubes de orbitales moleculares, además existe un hueco de orbital justo en la sección del dopaje donde están los enlaces C-H en orbitales HOMO. También una falta de nubes orbitales donde está el litio. En el caso de orbitales LUMO la

distribución de orbitales moleculares es bastante distinta. Lo podemos notar con un decremento de orbitales para el lado izquierdo.

3.6.3 Análisis de potencial electrostático

Otra perspectiva que debemos analizar es la naturaleza y comportamiento del sistema en presencia de otros. Para esto los mapas de energía potencial electrostática son un recurso bastante útil. En la Figura 60, podemos observar en distintos colores el valor de energía potencial electrostático sobre el sistema. En el podemos notar la diferencia en color azul, que representa el alto potencial electrostático. Que visiblemente se muestra puntualmente, alrededor de este potencial se ve en amarillo potenciales intermediarios. Después dentro de la red y en la zona de dopaje se muestra en naranja un potencial mucho más bajo y de mayor densidad electrónica. Fuera de estas zonas el resto del sistema se ve envuelto en el potencial electrostático más bajo, de mayor densidad electrónica y electronegatividad.

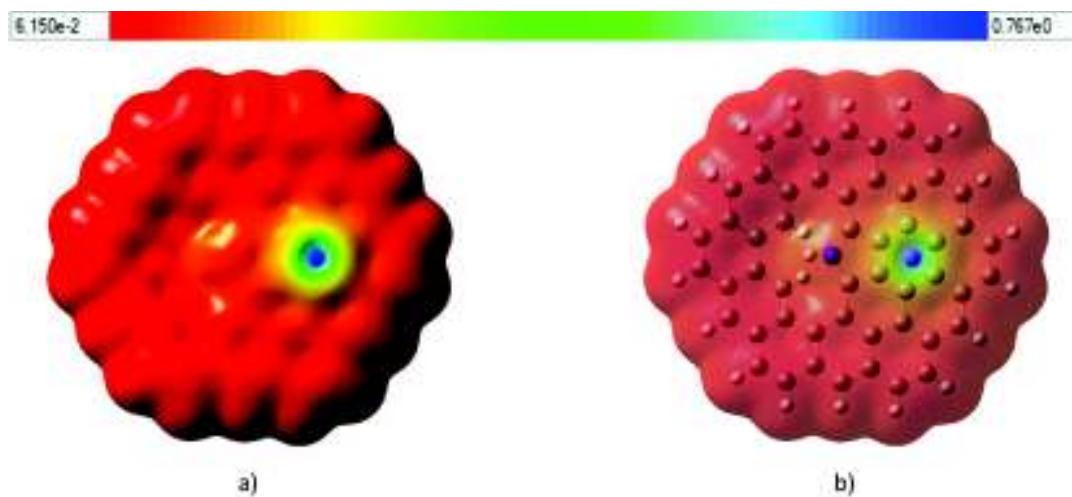


Figura 60. Se muestra el mapa de potencial electrostático del sistema GPr-Li. Los valores en la escala van desde 6.15×10^{-2} hasta 0.767 a. u. Siendo los incisos a) la visualización sólida y b) transparente del mismo sistema.

3.6.4 Análisis de momento dipolar

La polaridad es notable según la imagen, además según los colores podemos inferir una asimetría de cargas. Inferencia acertada y corroborada con los resultados del cálculo de optimización más energía, que provoca un momento dipolar.

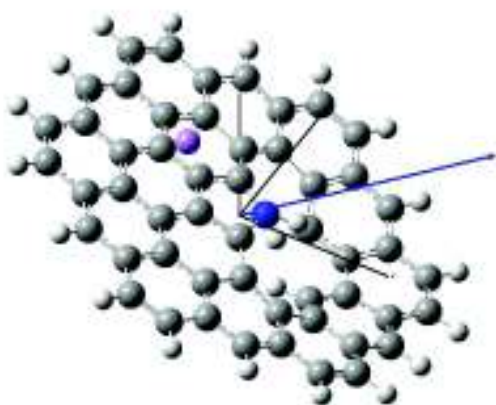


Figura 61. Se muestra el vector momento dipolar del sistema GPr-Li, mostrando sus ejes cartesianos. La magnitud de su momento dipolar es de 7.8673 D. Las contribuciones en el vector μ son: $x = 5.2306$ D, $y = -0.0003$ D, $y z = 5.8767$ D.

Concluidos los análisis individuales para cada uno de los sistemas, podemos proporcionar una comparación que muestre las diferencias entre sistemas sin y con presencia del ion de litio. Para esto se mostrará a continuación gráficos como los anteriores, e incluso adicionales que faciliten la comprensión e importancia de los datos obtenidos. Con el fin de que una vez se hayan presentado, se llegue a conclusiones sobre sus propiedades de manera directa. Con la seguridad de que el tratamiento de los datos e interpretación fueron los adecuados. Comenzando por los sistemas sin dopar, en la Figura 62 y Figura 63 podemos observar las diferencias tan notorias entre los orbitales HOMO y LUMO respectivamente.

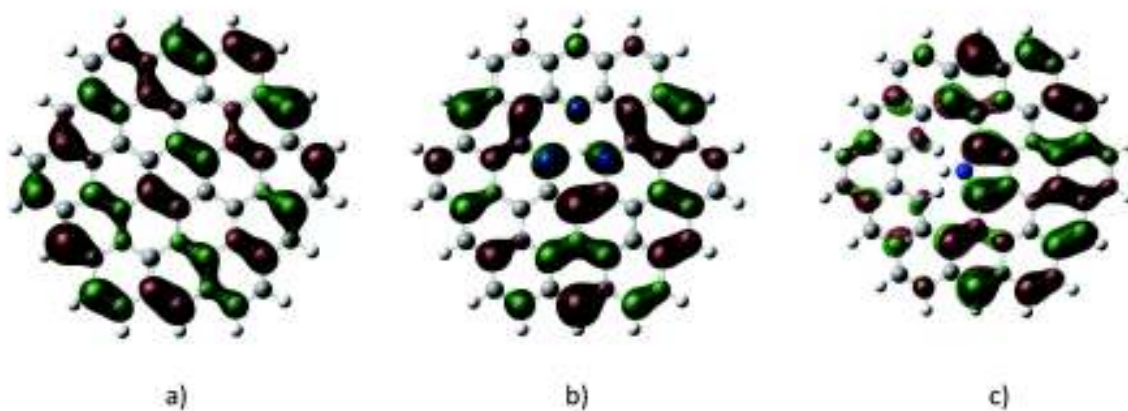


Figura 62. En la figura se comparan los orbitales HOMO de los tres sistemas sin ion: a) GP, b) GP2 y c) GPr.

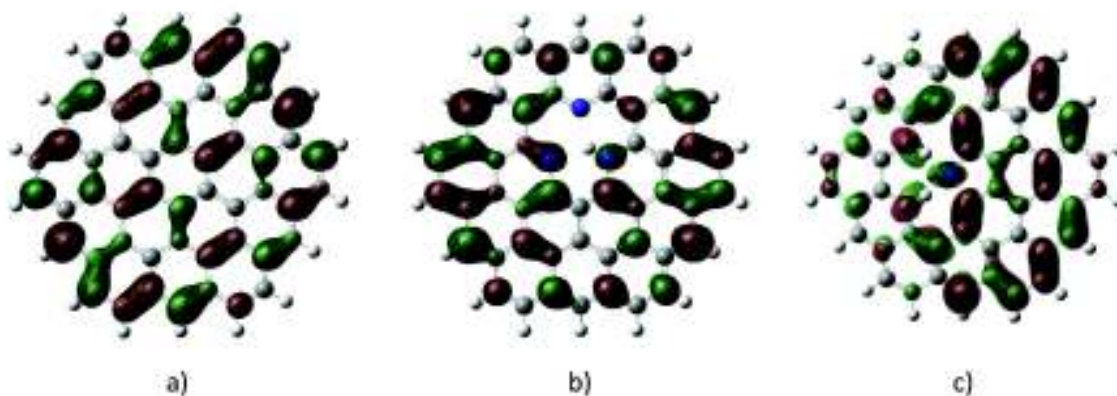


Figura 63. En la figura se comparan los orbitales LUMO de los tres sistemas con ion: a) GP-Li, b) GP2-Li y c) GPr-Li.

Usando los mapas de energía potencial electrostática podemos comparar a los mismos tres sistemas. Si tomamos los valores mínimo y máximo de entre ellos podemos hacer una comparación utilizando una misma escala Figura 64.

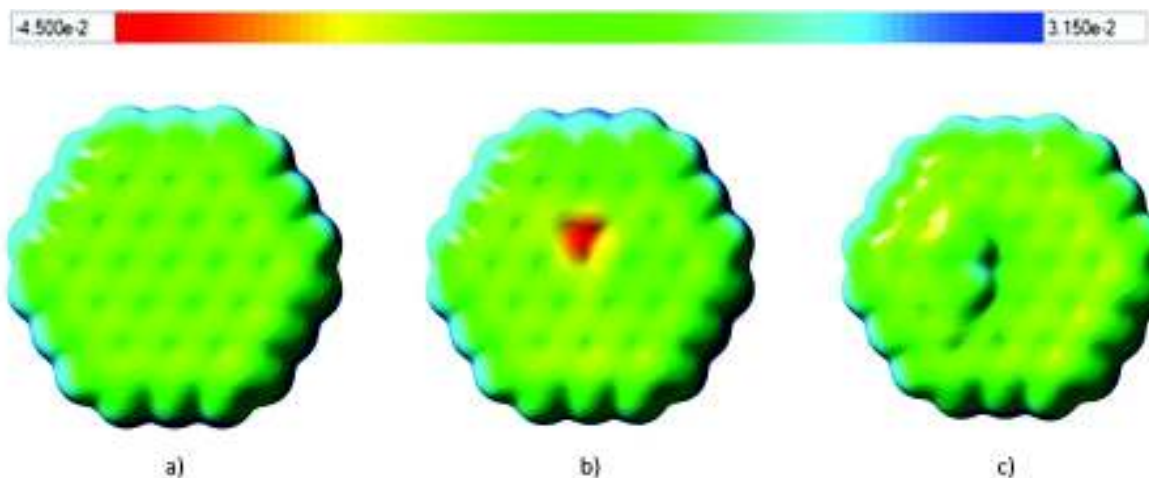


Figura 64. Se comparan los mapas de potencial electrostático de los tres sistemas sin ion de litio. Tomando como límites los valores mínimo y máximo de potencial, se crea una sola escala que va desde $-4.5e-2$ hasta $3.15e-2$ a. u. en la superficie de potencial. a) GP, b) GP2 y c) GPr.

De entre los mapas mostrados con anterioridad podemos destacar el del sistema GP2 (grafeno dopado con piridina-P2), pues en este se observa el valor más bajo de potencial electrostático y por ende electronegatividad. Notamos que en los incisos a) y b) correspondientes a los sistemas GP y GPr respectivamente, la red mantiene (de acorde a la nueva escala) potenciales intermediarios y una densidad electrónica media. Notando estas características podemos darnos una idea de que el momento dipolar de mayor magnitud estaría entre los sistemas b) y c). Como hemos visto antes y como se muestra en la Fig. X, el momento dipolar de mayor magnitud pertenece al sistema GPr.

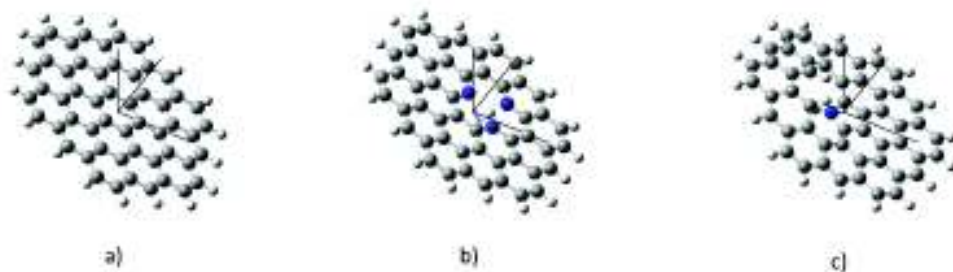


Figura 65. Se muestran las imágenes de los vectores momento dipolar μ en los sistemas sin el ion de litio. Los sistemas son a) GP, b) GP2 y c) GPr.

Ahora podemos presentar la misma serie de comparaciones para el caso de los sistemas con ion de litio. Comenzando por los orbitales HOMO y LUMO, vemos el evidente cambio en cada uno de los sistemas mostrados en Figura 66 y Figura 67.

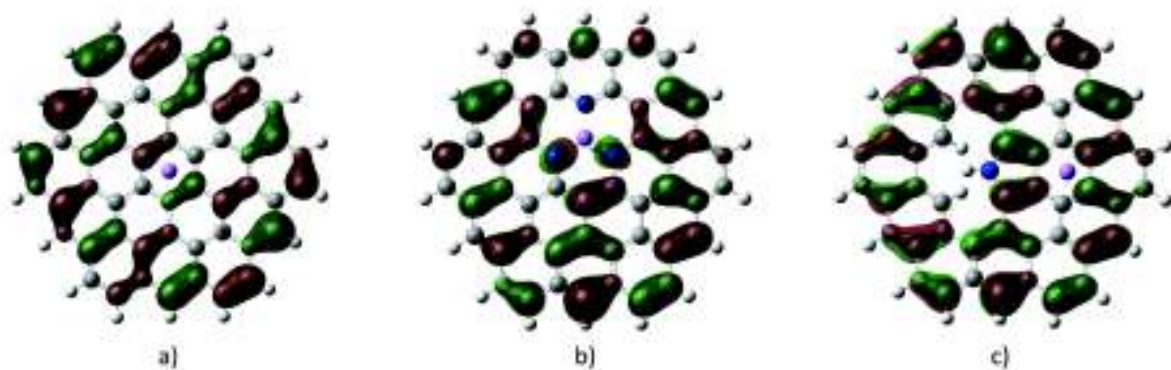


Figura 66. En la figura se comparan los orbitales HOMO de los sistemas: a) GP-Li, b) GP2-Li y c) GPr-Li.

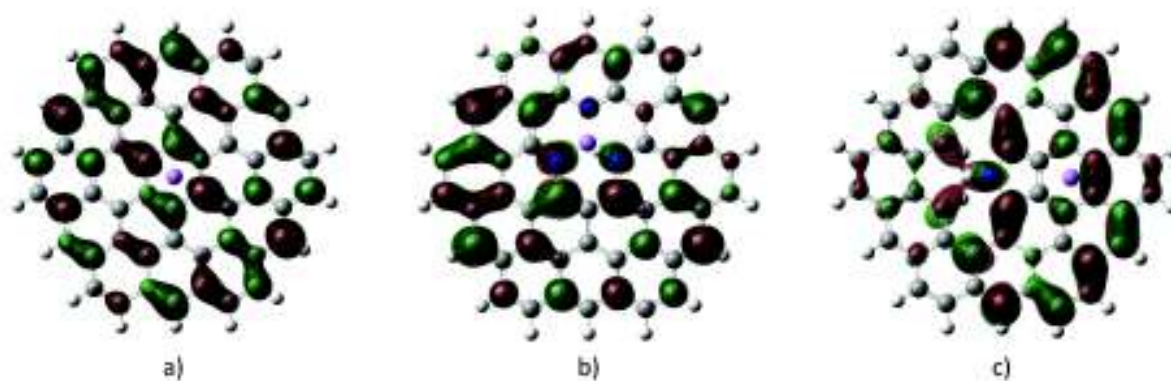


Figura 67. En la figura se comparan los orbitales LUMO de los sistemas: a) GP-Li b) GP2-Li y c) GPr-Li.

Cuando hacemos una comparación de mapas ESP en sistemas dopados Figura 68 se obtiene una interpretación totalmente distinta. Esto es ya que el ion de litio provoca que una alta densidad electrónica predomine en la molécula sobre la cual se sitúa. Es interesante ver como el ion de litio ejerce una gran diferencia de potencial electrostático, que además por ser un solo ion esa influencia es prácticamente local. En cada uno de los sistemas vemos cómo es que el ion causa que la zona donde se encuentra carezca de electronegatividad y densidad electrónica. También

como inmediatamente y rodeando dicha zona de alto potencial electrostático, se encuentren potenciales intermedios. Algo que también podríamos destacar es como el ion genera una protuberancia en forma de cráter en la topología del mapa de potencial. Indudablemente esto tiene consecuencias en la totalidad de las cargas tanto en la molécula como ion, que al tomarse como un mismo sistema, cuenta con una asimetría de cargas. Por lo que se genera un momento dipolar ilustrado en Figura 69.

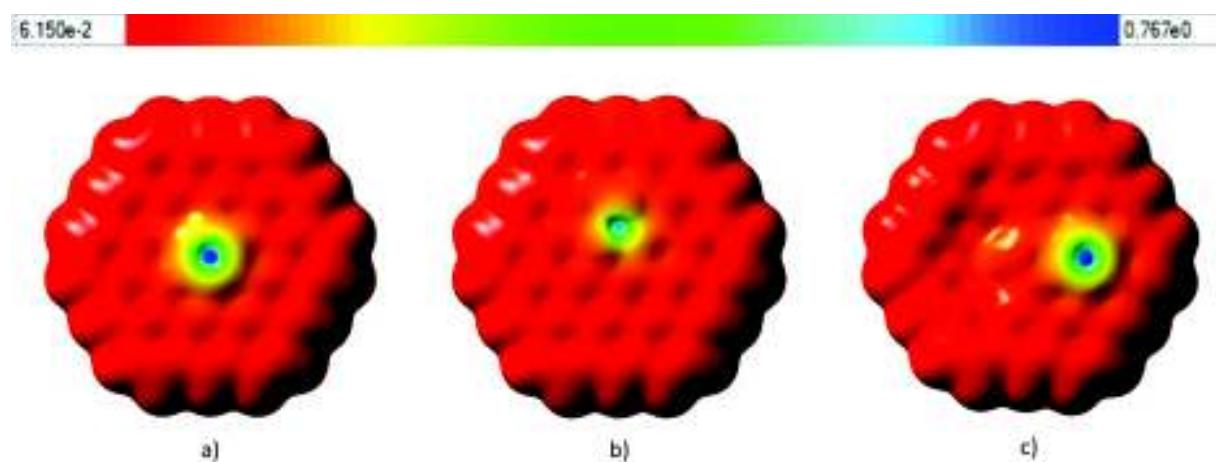


Figura 68. Se comparan los mapas ESP de los tres sistemas con presencia de ion de litio. En la comparación se toman los valores mínimo y máximo de potencial como límites en la escala. La escala va desde 6.150×10^{-2} hasta 0.767 a.u. a) GP-Li, b) GP2-Li y c) GPr-Li.

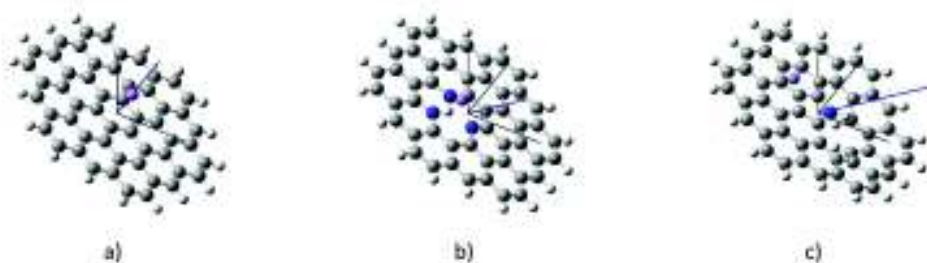


Figura 69. Se muestran los vectores momento dipolar μ en los sistemas con ion de litio. Los sistemas son a) GP-Li, b) GP2-Li y c) GPr-Li.

Los promedios de longitud de enlace con sus respectivas desviaciones se proporcionan en la siguiente Tabla 1.

| Sistemas | Promedio de Long. En. | Desviación Est. Long. En. |
|----------|-----------------------|---------------------------|
| GP | 1.421 | 0.02 |
| GP2 | 1.411 | 0.051 |
| GPr | 1.415 | 0.077 |
| GP-Li | 1.422 | 0.02 |
| GP2-Li | 1.412 | 0.053 |
| GPr-Li | 1.407 | 0.08 |

Tabla 1. Revisión estadística sobre longitudes de enlace en los sistemas tratados

También podemos mostrar las comparativas de los sistemas sin y con presencia de ion de litio en cuanto a su Gap. Para el caso de sistemas sin ion está la Figura 70, mientras que la Figura 71 representa la comparativa de Gaps en los sistemas con ion de litio. Información extraída al examinar los orbitales moleculares HOMO y LUMO.

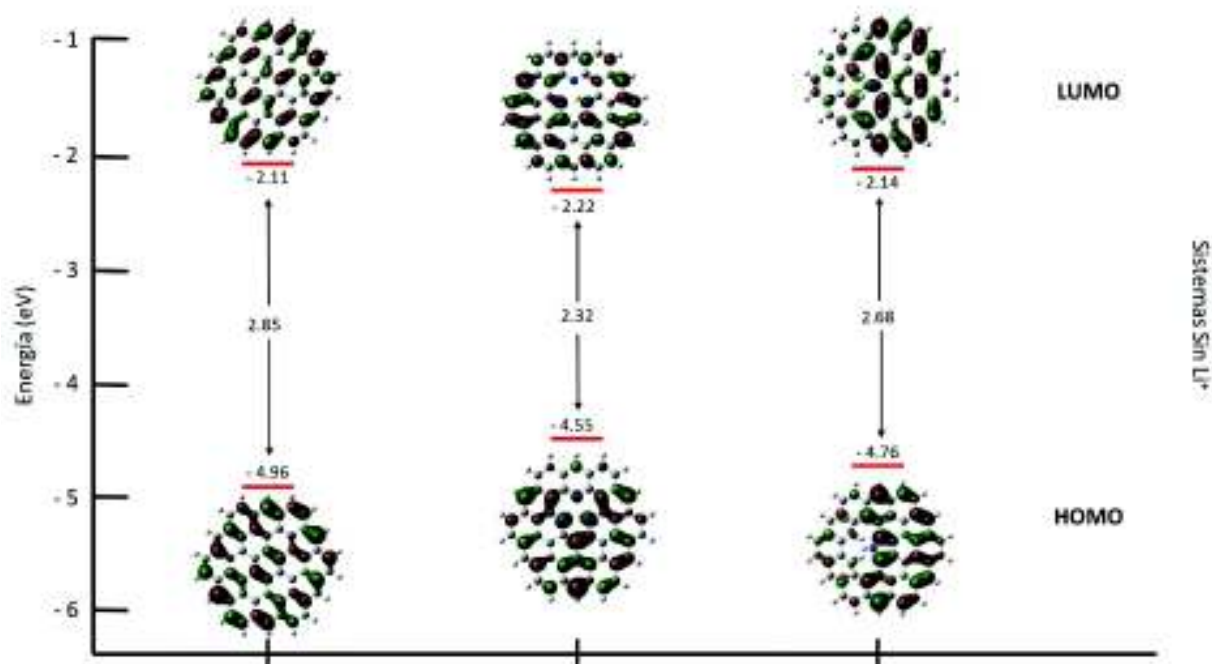


Figura 70. La gráfica compara la energía de los orbitales HOMO y LUMO en los sistemas sin ion y efectúa una diferencia mostrando el Gap en cada uno. Los sistemas de izquierda a derecha son: GP, GP2 y GPr respectivamente.

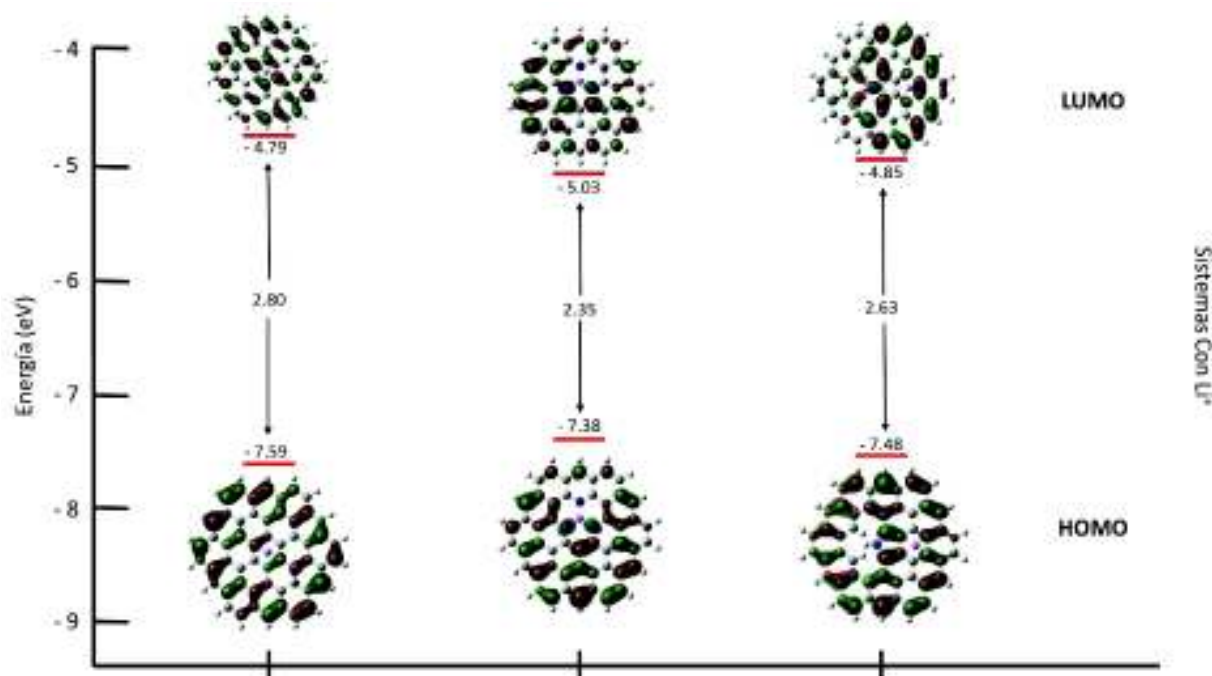


Figura 71. La gráfica compara la energía de los orbitales HOMO y LUMO en los sistemas con ion de litio, efectuando una diferencia que muestra el Gap de cada uno. Los sistemas de izquierda a derecha son: GP-Li, GP2-Li y GPr-Li.

| s/Li | HOMO (a.u.) | LUMO (a.u.) | GAP (a.u.) | Gap (eV) | HOMO (eV) | LUMO (eV) |
|------------|-------------|-------------|------------|----------|-----------|-----------|
| Grafeno | -0.18243 | -0.07758 | 0.10485 | 2.85 | -4.96 | -2.11 |
| G. Piri-P2 | -0.16715 | -0.08176 | 0.08539 | 2.32 | -4.55 | -2.22 |
| G. Pirrol | -0.17602 | -0.07857 | 0.09745 | 2.65 | -4.79 | -2.14 |

Tabla 2. La tabla muestra las energías de orbitales moleculares HOMO y LUMO como también la energía del Gap en eV, en sistemas sin ion de litio.

| c/Li | HOMO (a.u.) | LUMO (a.u.) | Gap (a.u.) | Gap (eV) | HOMO (eV) | LUMO (eV) |
|-------------|-------------|-------------|------------|----------|-----------|-----------|
| Grafeno | -0.27888 | -0.17594 | 0.10294 | 2.80 | -7.59 | -4.79 |
| G. Pirir-P2 | -0.2713 | -0.18477 | 0.08653 | 2.35 | -7.38 | -5.03 |
| G. Pirrol | -0.27499 | -0.17841 | 0.09658 | 2.63 | -7.48 | -4.85 |

Tabla 3. La tabla muestra las energías de orbitales moleculares HOMO y LUMO como también la energía del Gap en eV, en sistemas con ion de litio.

| Sistema | Sistema (Mol.A + Mol. B) | Mol. A | Mol. B | E. Enlace | E. Enlace kcal/mol | Distancia desde el litio al plano (Å) |
|---------|--------------------------|------------|---------|-----------|--------------------|---------------------------------------|
| GP-Li | -2075.8335 | -2068.4712 | -7.2845 | 0.0778 | -48.80 | 1.87 |
| GP2-Li | -2088.2009 | -2080.7902 | -7.2845 | 0.1262 | -79.18 | 1.267 |
| GPr-Li | -2055.9923 | -2048.6293 | -7.2845 | 0.0784 | -49.21 | 1.858 |

Tabla 4. La tabla muestra las energías de los sistemas con litio. Que son la suma de la energía por parte de cada molécula que forma parte del sistema. Así como también la energía de enlace y la distancia desde el ion de litio al plano.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de los cálculos B3LYP/6-31G sobre los sistemas moleculares basados en grafeno tuvieron valores semejantes a los reportados en literatura. Como consecuencia al cálculo fue posible llevar a cabo la serie de análisis visuales por medio de los mapas de potencial electrostático, así como los de orbitales moleculares HOMO y LUMO. Según los resultados el sistema GP2, grafeno dopado con piridina, presenta un menor Gap. Lo anterior sugiere la importancia en la constante búsqueda de técnicas experimentales promoviendo el dopaje de piridina. Esto puede ser consecuencia de la contribución electrónica del nitrógeno, añadiendo características pertenecientes a su estructura y fruto de los cálculos. Tales como la planaridad de la red, el carácter resonante en los anillos, el trabajo estadístico sobre la longitud de enlaces y la alternancia entre sus dimensiones y la interrupción de aromaticidad causada por posibles defectos en el material.

Para el caso de los sistemas con la adición del ion de litio observamos que el sistema dopado con piridina continúa siendo el de menor Gap. En comparación con el sistema sin el ion hay una diferencia de 0.03 a. u. en el Gap. También existe una ligera distorsión en la planaridad de la red provocada por la presencia del ion. Aun así debemos tener en cuenta que esta clase de cambios pueden ser comunes durante procesos de transporte y movilidad en el sistema.

El análisis de potencial electrostático provee de información suficiente para concluir que la contribución del dopante causa, indiscutiblemente, distorsiones notables en la distribución de carga. Esto se observa fácilmente al compararlo con las distribuciones en el sistema grafeno. Ahí podemos ver la formación de gradientes de manera agresiva que promueven una alta electronegatividad y densidad electrónica sobre el área dopada. La redistribución podría afectar

los valores de polarizabilidad que muestran una correlación directa asociada a capacidades de conducción y transporte de carga; razón por la cual se sugiere continuar este estudio a futuro.

La adición del ion de litio sobre los sistemas trajo consigo alteraciones como la reducción del equilibrio en los mapas de potencial ESP. Distorsión en la red plana de los sistemas. También un aumento en la magnitud de momento dipolar, puesto a que la presencia del ion fue responsable de asimetrías de cargas. El ion también causó una reducción notable tanto en la energía de orbitales HOMO como LUMO.

De acuerdo a investigaciones realizadas en semiconductores orgánicos (Zhou, Dong, Zhang, & Hu, 2014), la reducción del valor del orbital LUMO se relaciona a materiales orgánicos con gran capacidad para el transporte de electrones. Teniendo esto en mente, el sistema dopado con piridina y con ion de litio (GP2-Li⁺), con un valor de -5.03 eV en el orbital LUMO es el mejor candidato. A esto podemos agregar que además cuenta con la menor diferencia entre orbitales (HOMO-LUMO), siendo de 2.35 eV. También al ser el sistema con menor magnitud de momento dipolar (3.6597 D), tiene un menor carácter iónico que el resto y por ende mayor estabilidad dentro de los sistemas que cuentan con ion de litio. Algo que también contribuye es su mapa electrostático, contiene menos contrastes al compararlo a los sistemas GP-Li⁺ y GPr-Li⁺.

Aunque si por otra parte vemos los valores calculados para la energía de interacción, el sistema de grafeno sin dopar cuenta con la menor energía. Lo que nos dice que puede presentar una mayor movilidad de iones de litio sobre su superficie, siendo otro buen candidato para la construcción de electrodos en baterías de litio.

5. Referencias

- Allen, M., Tung, V., & Kaner, R. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Review*, 132-145.
- Allinger, N. L., & Sprague, J. T. (1973). On the molecular structure of cycloheptadiene. *Tetrahedron*, 3811-3812.
- Bohr, N. (1913). On the Constitution of Atoms and Molecules. *Philosophical Magazine*, 476.
- Brownson, D. A., & Banks, C. E. (2010). Graphene electrochemistry: an overview of potential applications. *Analyst*, 2768.
- Chang, L., Alwarappan, S., Zhongfang, C., Xiangxing, K., & Chen-Zhong, L. (2010). Membraneless enzymatic biofuel cells based on graphene nanosheets. *Biosensors & Bioelectronics*, 1829.
- Chen, D., Tang, L., & Li, J. (2010). Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 3157.
- Dennington, R., TK, & JM. (2009). GaussView, Version 5, Semichem Inc. Shawnee Misson, Kansas, Estados Unidos de América.
- Dong, L., Gari, R. R., Li, Z., Craig, M. M., & Hou, S. (2010). Graphene-supported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *Carbon*, 781-787.
- Doumont, J., Tran, F., & Blaha, P. (2019). Limitations of the DFT-1/2 method for covalent semiconductors and transition-metal oxides. *Physical Review B*, 115101.

- Europeo, P. (25 de 06 de 2021). *Parlamento Europeo*. Obtenido de <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/priorities/cambio-climatico/20200618STO81513/pacto-verde-europeo-clave-para-una-ue-climaticamente-neutral-y-sostenible>
- Finley, J. P. (2004). Using the local density approximation and the LYP, BLYP and B3LYP functionals within reference-state one-particle density-matrix theory. *An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 627-639.
- Gaines, L., & Dunn, J. (2014). Lithium-Ion Battery Environmental Impacts. *Advances and Applications*, 483-508.
- Gaussian, Inc. (2016). Gaussian09. Wallingford, Connecticut, Estados Unidos de América.
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 183-191.
- Gupta, V. (2016). Density Functional Theory (DFT) and Time Dependent DFT (TDDFT). *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, 155-194.
- Hallam, P. M., & Banks, C. E. (2011). Quantifying the electron transfer sites of graphene. *Electrochemistry Communications*, 8-11.
- Hao, Z., Yang, Y., Dongsheng, R., Li, W., & Xiangming, H. (2021). Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Storage Materials*, 147-170.
- Haunschild, R., Barth, A., & French, B. (2019). A comprehensive analysis of the history of DFT based on the bibliometric method RPYS. *Journal of Cheminformatics*.

- Hendrickson, J. (1961). Molecular Geometry. I. Machine Computation of the Common Rings. *Journal of the American Chemical Society*, 4537-4547.
- Hoffmann, R. (1963). An Extended Hückel Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 1397.
- Kampouris, D. K., & Banks, C. E. (2010). Exploring the physicoelectrochemical properties of graphene. *Chemical Communications*, 8986.
- Kheirabadi, N., & Shafiekhani, A. (2013). The ground state of graphene and graphene disordered by vacancies. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 309-315.
- Lupi, J., Puzzarini, C., Cavallotti, C., & Barone, V. (2020). State-of-the-Art Quantum Chemistry Meets Variable Reaction Coordinate Transition State Theory to Solve the Puzzling Case of the H₂S + Cl System. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5090-5104.
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., . . . Wood, P. A. (2008). Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 466-470.
- Mottishaw, J., Erck, A., Kramer, J., Haoran, S., & Koppang, M. (2015). Electrostatic Potential Maps and Natural Bond Orbital Analysis: Visualization and Conceptualization of Reactivity in Sanger's Reagent. *Journal of Chemical Education*.
- Murray, J. (14 de Octubre de 2019). *NS Energy*. Obtenido de <http://nsenergybusiness.com/features/lithium-ion-battery-environment-impact/#>

- Naito, T., Ohashi, D., & Haozhao, L. (2020). How to Improve Functionals in Density Functional Theory?-Formalism and Benchmark Calculation-. *Journal of Physics: Conference Series*.
- Ngoc, T., Shih-Yang, L., Chiun-Yan, L., & Ming-Fa, L. (2017). Geometric and electronic properties of graphene-related system: Chemical bondings. *Physics Chemical Physics*.
- Orchin, Milton, Macomber, R., Pinhas, A., & Wilson, R. (2005). Atomic Orbital Theory.
- Paek, S.-M., Yoo, E., & Honma, I. (2009). Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure. *Nano Letters*, 72.
- Persson, K., Sethuraman, V., Hardwick, L., Hinuma, Y., Meng, Y., van der Ven, A., . . . Ceder, G. (2010). Lithium Diffusion in Graphitic Carbon. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1176-1180.
- Pople, J. A., Seeger, R., & Krishnan, R. (1977). Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 149-163.
- Pumera, M. (2009). Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage. *The Chemical Record*, 211-223.
- Qu, L., Yong, L., Jong-Beom, B., & Liming, D. (2010). Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, 1321.

- Umegaki, I., Kawauchi, S., Sawada, H., Nozaki, H., Higuchi, Y., Miwa, K., . . . Sugiyama, J. (2017). Li-ion diffusion in Li intercalated graphite C6Li and C12Li probed by mu+SR. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19058-19066.
- Unidas, Organización de las Naciones. (2015 de Septiembre de 25). *Organización de las Naciones Unidas*. Obtenido de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>
- Wang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L., & Wang, X. (2009). Graphene Oxide Doped Polyaniline for Supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 1158-1161.
- Wang, X., Zhi, L. J., & Mullen, K. (2008). Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 323-327.
- Whittingham, S. (1976). Electric energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 1126-1127.
- Wiberg, K. (1968). Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbiny and cyclobutyl-cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron*, 1083-1096.
- Yan, J., Wei, F., Fan, Z., & Qian, W. Z. (2009). Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 3041-3045.
- Yanai, T., Tew, D. P., & Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 51-57.

- Yaocai, B., Muralidharan, N., Yang-Kook, S., Passerini, S., Whittingham, M. S., & Belharouak, I. (2002). Energy and environment aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport. *Materials Today*, 304-315.
- Yu-hong, L., Abramov, Y., Ananthula, R., & Elward, J. (2020). Applications of Quantum Chemistry in Pharmaceutical Process Development: Current State and Opportunities. *Organic Process Research & Development*.
- Zhang, I., Wu, J., & Xu, X. (2010). Extending the reliability and applicability of B3LYP. *Chemical Communications*, 3037-3216.
- Zhang, K., Zhang, L. L., Zhao, X. S., & Wu, J. (2010). Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. *Chemistry of Materials*, 1392-1401.
- Zhang, L. L., Zhou, R., & Zhao, X. S. (2010). Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 5983.
- Zhang, Y., Li, H., Pan, L., Lu, T., & Sun, Z. (2009). Electrosorption behavior of graphene in NaCl solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 68-71.
- Zhao, L. (11 de Octubre de 2019). *Thermo Fisher Scientific*. Obtenido de <http://thermofisher.com/blog/microscopy/the-history-of-the-lithium-ion-battery/>
- Zhou, K., Dong, H., Zhang, H., & Hu, W. (2014). High performance n-type and ambipolar small organic semiconductors for organic thin film transistors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22448.

