



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
INSTITUTO DE FÍSICA

“PROPIEDADES VIBRACIONALES Y TÉRMICAS DE NANOESTRUCTURAS DE  
CARBONO”

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:  
JESÚS NAÍN PEDROZA MONTERO

TUTOR O TUTORES PRINCIPALES:  
DR. IGNACIO LUIS GARZÓN SOSA (INSTITUTO DE FÍSICA)

EN SU CASO, MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:  
DR. LUIS ANTONIO PÉREZ LÓPEZ (INSTITUTO DE FÍSICA)  
DRA. GABRIELA ALICIA DÍAZ GUERRERO (INSTITUTO DE FÍSICA)

MÉXICO, D. F. OCTUBRE 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Resumen

En este trabajo se estudiaron las propiedades vibracionales y térmicas a bajas temperaturas de distintas nanoestructuras de carbono: fullerenos en un rango de tamaños de 20 hasta 720 átomos; dos nanotubos de carbono, uno de 72 átomos y 400 átomos respectivamente; y finalmente dos hojas de nanografeno de 88 átomos y 122 átomos respectivamente.

El estudio fue realizado utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT). Con esta metodología se realizó la optimización estructural de los sistemas mencionados anteriormente y posteriormente se obtuvieron los espectros de frecuencias vibracionales, con lo cual fue posible generar la densidad de estados vibracionales (VDOS).

Los resultados obtenidos permiten la comparación entre las densidades de estados para diferentes tamaños de fullerenos y una comparación adicional con otras formas (nanotubos y nanografeno). La VDOS calculada para los fullerenos muestra a partir de los 180 átomos en adelante una tendencia hacia la VDOS del grafeno (bulto), siendo para los tamaños de 500 y 720 átomos muy más parecidas.

A partir del espectro vibracional completo de los fullerenos, se procedió a identificar el modo de contracción y dilatación completamente radial (BM). Una vez identificado, fue posible determinar la dependencia lineal entre el periodo del modo BM con el diámetro. Este resultado coincide muy bien con el obtenido por la teoría del medio continuo aplicado para nanoesferas metálicas.

Las propiedades térmicas a bajas temperaturas fueron calculadas usando las densidades de estados vibracionales mencionadas previamente. Por ejemplo, un resultado interesante es que la diferencia entre el calor específico de las nanoestructuras de carbono con respecto al grafeno bulto es muy pequeña y se hace notar más en la región de muy bajas temperaturas.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Nanomateriales de Carbono . . . . .	2
1.1.1. Definición y tipos . . . . .	2
1.1.2. Geometrías . . . . .	2
1.2. Fullerenos . . . . .	4
1.2.1. Historia . . . . .	4
1.2.2. Métodos de obtención . . . . .	5
1.2.3. Propiedades . . . . .	6
1.2.4. Aplicaciones . . . . .	7
1.3. Nanotubos de carbono . . . . .	7
1.3.1. Historia . . . . .	7
1.3.2. Métodos de obtención . . . . .	7
1.3.3. Propiedades . . . . .	8
1.3.4. Aplicaciones . . . . .	8
1.4. Grafeno . . . . .	9
1.4.1. Historia . . . . .	9
1.4.2. Métodos de obtención . . . . .	9
1.4.3. Propiedades . . . . .	10
1.4.4. Aplicaciones . . . . .	10
1.5. Importancia de los estudios teóricos en nanoestructuras de carbono . . . . .	10
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>12</b>
2.1. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	12
2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	13
2.1.2. DFT sin orbitales . . . . .	15
2.1.3. DFT con orbitales . . . . .	17
2.2. Bases . . . . .	20
2.3. Pseudopotenciales . . . . .	22
<b>3. Metodología</b>	<b>24</b>
3.1. Procedimiento teórico-computacional . . . . .	24
3.1.1. TURBOMOLE . . . . .	24
3.1.2. Detalles de los cálculos . . . . .	25
3.1.3. Cálculo de prueba en TURBOMOLE . . . . .	25
3.2. Propiedades estructurales y vibracionales de nanoestructuras de carbono . . . . .	26

---

3.3. Propiedades térmicas de nanoestructuras de carbono . . . . .	28
<b>4. Resultados</b>	<b>30</b>
4.1. Propiedades vibracionales de nanoestructuras de carbono . . . . .	30
4.1.1. Espectro vibracional y VDOS de fullerenos . . . . .	30
4.1.2. Comparación entre distintas nanoestructuras de carbono . . . . .	32
4.1.3. Análisis gráfico del modo radial uniforme (BM) . . . . .	34
4.2. Análisis de las frecuencias características de los fullerenos . . . . .	35
4.3. Relación con la teoría del medio continuo . . . . .	36
4.4. Propiedades térmicas . . . . .	39
4.4.1. Energía interna y calor específico . . . . .	39
<b>5. Conclusiones</b>	<b>43</b>
<b>A. Matriz dinámica: Dos ejemplos de mecánica clásica</b>	<b>45</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>50</b>

# Capítulo 1

## Introducción

La *nanociencia* es el estudio de las propiedades y los fenómenos que ocurren en la materia a escalas espaciales del orden de unos cuantos *nanómetros* (1 nanómetro = 1 nm =  $10^{-9}$  m). A estos sistemas comúnmente se les denomina *nanomateriales*. Por otro lado, la *nanotecnología* está dedicada al diseño y construcción de dispositivos basados en las propiedades de la materia a escala nanométrica.

Una de las áreas donde la nanotecnología tendría mayor impacto es la relacionada con la electrónica. Por ejemplo, cada vez se requieren dispositivos de cómputo más poderosos y reducidos en tamaño como memorias tipo flash, discos duros de gran capacidad de almacenamiento, sólo por mencionar algunos. Una de las características de la nanotecnología es su carácter multidisciplinario, englobando física, química, ciencia de materiales, ingeniería, biología y medicina.

En este trabajo se realizaron cálculos teórico-computacionales de propiedades vibracionales y térmicas de distintos *nanomateriales* de carbono tales como fullerenos, nanotubos y nanografeno. Estos materiales, en particular el grafeno, están siendo considerados actualmente en posibles aplicaciones nanotecnológicas relacionadas con la electrónica (nanoelectrónica).

El objetivo general de este trabajo es determinar el comportamiento vibracional de distintas nanoestructuras de carbono como fullerenos, nanotubos y nanografeno. Específicamente, en este estudio se intenta analizar la evolución de las propiedades vibracionales entre fullerenos en función de su tamaño en un rango de 20 a 720 átomos. En particular, se estudiará el modo de expansión y contracción completamente radial (BM) para determinar la dependencia que existe entre su periodo y el diámetro del fullereno, debido a que este modo podría ser medido usando espectroscopías vibracionales de última

generación. Adicionalmente, se estudió el efecto de la forma de la nanoestructura comparando la densidad de estados vibracionales de los fullerenos con las de nanotubos y nanografeno para dos tamaños específicos. Finalmente, con ayuda del espectro completo de frecuencias vibracionales, fue posible hacer predicciones sobre el comportamiento de la energía térmica y calor específico a bajas temperaturas para los fullerenos de carbono estudiados. Estos estudios de primeros principios representan un avance importante con respecto a resultados similares obtenidos mediante potenciales semiempíricos de tipo *force field*.

## 1.1. Nanomateriales de Carbono

### 1.1.1. Definición y tipos

El carbono es uno de los elementos químicos más estudiados. Es de fundamental importancia en biología y medicina, y de igual modo en la producción de energía. A través de sus compuestos, es de gran importancia en nuestra vida cotidiana. Se consideró por mucho tiempo que el carbono, a temperatura y presión ambiente, existía en dos formas alotrópicas: grafito y diamante. Por ello resulta sorprendente que se hayan descubierto desde finales del siglo XX y hasta ahora, más formas de carbono. En los años ochenta se descubrió el fullereno, una molécula de sesenta átomos de carbono ( $C_{60}$ )[1], en los noventa los nanotubos de carbono, láminas muy finas de grafito enrolladas en forma de tubo[2]. Finalmente, se demostró a principios de este siglo, que se podían aislar y manipular éstas láminas con un espesor de un sólo átomo: el grafeno[3]. Cabe mencionar que existen otras formas de nanomateriales basadas en carbono pero no las cubriremos en este trabajo como las nano-cebollas (*nano-onions*[4]), nano-listones (*nanoribbons*[5]), fullerita(cristal de fullerenos  $C_{60}$ )[6], etc.

### 1.1.2. Geometrías

La Fig. 1.1 muestra esquemáticamente la formación de fullerenos, nanotubos y nanografeno a partir de una estructura de grafeno infinito.

Los fullerenos pueden tener geometrías muy variadas, desde estructuras con alta simetría ( $I_h$ ) hasta quirales, mismos que muestran propiedades muy específicas (ver Figs. 1.2(a) y 1.2(b)). En los nanotubos de carbono también hay simetrías involucradas, como la simetría *zig-zag*, *armchair* y quiral (ver Fig. 1.3). Finalmente el nanografeno se obtendría al desenrollar un nanotubo (ver Fig. 1.1). Para el caso del nanografeno se puede tener

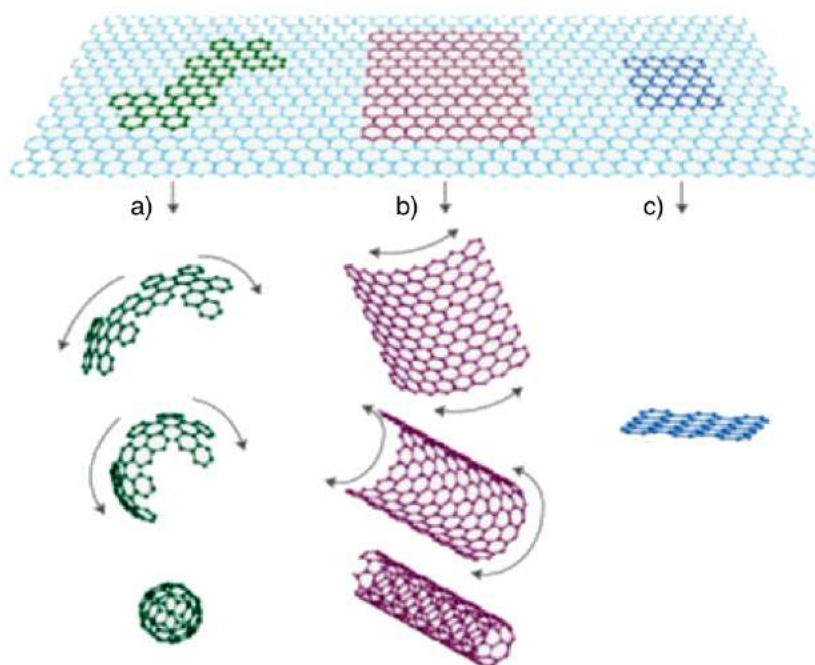


FIGURA 1.1: Representación de la construcción geométrica de las nanoestructuras partiendo de una hoja de grafeno infinito. a)Fullereno, b)Nanotubo y c) Nanografeno.

geometrías particulares como los *nanoribbons*, *nanoflakes*. (ver Figs. 1.4(a) y 1.4(b)). Todas estas geometrías muestran distintas propiedades físicas y químicas que actualmente son de un amplio estudio tanto teórico como experimental.

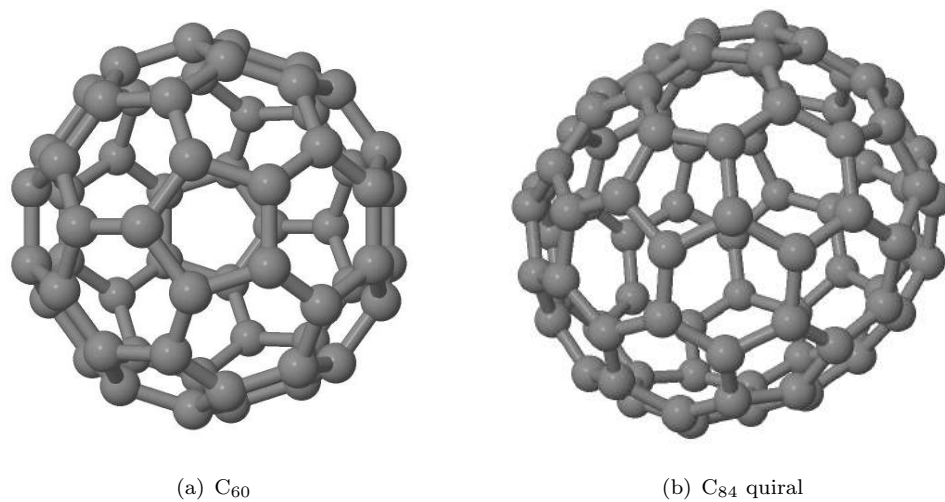


FIGURA 1.2: Tipos de Fullerenos. a)Fullereno C<sub>60</sub> y b)Fullereno C<sub>84</sub> quiral.



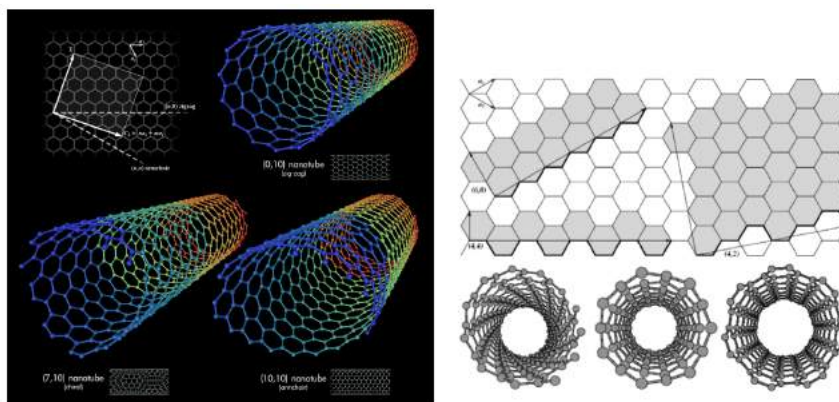


FIGURA 1.3: Representación esquemática de diferentes tipos de nanotubos con distintos índices de Hamada. Nanotubos *Zig-Zag*, *Armchair* y quirales[7].

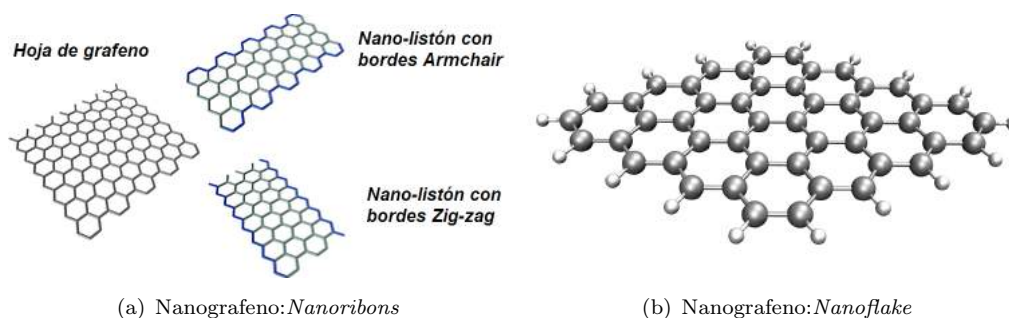


FIGURA 1.4: Tipos de nanografeno.

## 1.2. Fullerenos

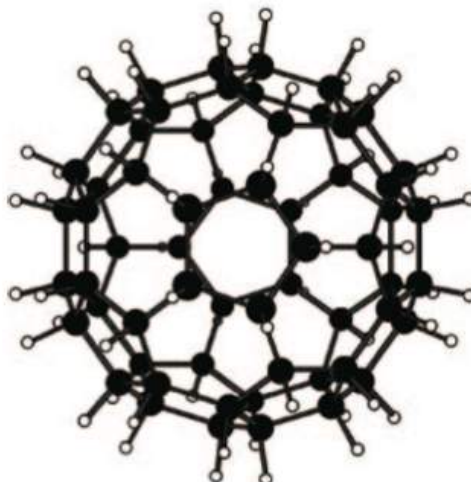
### 1.2.1. Historia

Un fullereno<sup>1</sup> es una forma molecular estable del carbono. A pesar de haber sido descubierto en 1985[1], ya se hablaba de una “jaula” icosaédrica  $C_{60}H_{60}$  (ver Fig. 1.5) como una posible estructura estable[8]. Por otro lado, Eiji Osawa de la Universidad Tecnológica de Toyohashi predijo la existencia del fullereno  $C_{60}$ [9, 10], al darse cuenta que la molécula de “corannulene” tenía la forma de un balón de fútbol.

En 1970 R.W. Henson, propuso la estructura e hizo un modelo del fullereno  $C_{60}$ , pero no fue aceptado, ni siquiera por sus propios colegas, ya que la estructura era demasiado inestable y sus resultados nunca fueron publicados.

En 1973, el grupo de investigación del Prof. Bochvar de la URSS, realizó un análisis químico-cuántico de la estabilidad del  $C_{60}$  y calcularon la estructura electrónica de la

<sup>1</sup> El nombre *fullereno* se originó a partir del apellido del arquitecto Richard Buckminster Fuller, famoso por emplear hexágonos y pentágonos en sus domos geodésicos.

FIGURA 1.5: Jaula icosaédrica  $C_{60}H_{60}$ .

molécula. De igual modo, los cálculos teóricos generaron controversia, pero fueron publicados en *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*[11].

Harold Kroto, de la Universidad de Sussex, James Heath, Robert Curl y Richard Smalley, de la Universidad de Rice, descubrieron el  $C_{60}$  y otros fullerenos en 1985[1], gracias a un experimento en donde se hizo incidir un rayo láser sobre un trozo de grafito. En dichos experimentos de espectrometría de masas, se observaron picos muy intensos correspondientes a masas de entre 60, 70 y más átomos de carbono. Por este descubrimiento se otorgó el Premio Nobel de Química en 1996.

### 1.2.2. Métodos de obtención

La producción de fullerenos puede darse de forma natural como consecuencia del fuego, por ejemplo en el hollín que queda en un horno después de ser utilizado, pero su producción artificial es mucho más abundante. En principio, ésta se consiguió vaporizando grafito con un láser pulsado, este método se conoce como evaporación de grafito, el cual consiste en calentar grafito en una ampolla de cuarzo en un horno a temperatura de 1200 centígrados, los fullerenos se forman cuando el carbón vaporizado se deposita y condensa. De igual modo que en los nanotubos y grafeno, se puede obtener a partir de una descarga de arco entre dos electrodos de grafito en una atmósfera de helio, cuando la descarga ocurre el carbono se evapora en un plasma caliente y se condensa formando así las nanoestructuras. Este método fue desarrollado por Krätschmer y Huffman en 1990[12].

También es posible obtener fullerenos por métodos alternativos[13] como pirólisis de diversos compuestos aromáticos, llama de benceno, vaporización con haz de electrones y

la pulverización catódica (vaporización de átomos de un sólido al ser bombardeado por un haz de iones). Estos métodos son por lo general también utilizados para la síntesis y obtención de nanotubos y nanografeno.

### 1.2.3. Propiedades

Los fullerenos presentar cierta reactividad química. Esta reactividad se puede incrementar agregando grupos activos a su superficie. El fullereno  $C_{60}$  no muestra superaromaticidad, es decir, sus electrones en los anillos hexagonales no pueden ser deslocalizados. Los enlaces de hibridación  $sp^2$  del carbono, que son los de menor energía en el grafito, deben doblarse para dar la forma esférica y formar los fullerenos. Es posible atrapar átomos dentro de fullerenos para formar compuestos de inclusión o llamados también *clatratos*, que son sustancias químicas formadas por una red de un determinado tipo de molécula (fullereno) que retiene a un segundo tipo diferente de molécula. Un ejemplo poco usual de estos fullerenos, es el  $Tb_3N@C_{84}$  en forma de ovoide[14] (ver Fig. 1.6).

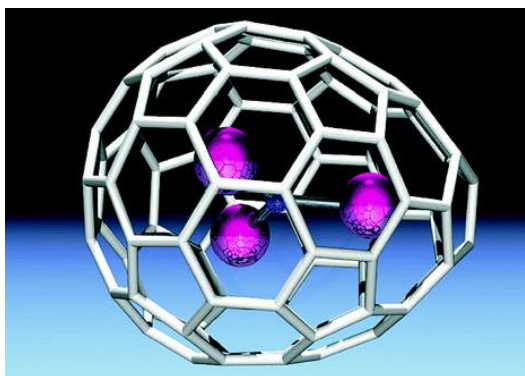


FIGURA 1.6: Fullereno  $Tb_3N@C_{84}$ .

Los fullerenos son solubles en disolventes, en general aromáticos como tolueno, y en el disulfuro de carbono. Por otro lado, las soluciones de fullereno  $C_{60}$  muestran un color púrpura como se muestra en la Fig. 1.7:



FIGURA 1.7:  $C_{60}$  en disolución.

#### 1.2.4. Aplicaciones

Las aplicaciones de los fullerenos son diversas, pero sobre todo por su biocompatibilidad muchas de ellas podrían ser útiles en las áreas de salud y medicina, tales como suministro de fármacos (*drug delivery*) y aplicaciones biológicas.

### 1.3. Nanotubos de carbono

#### 1.3.1. Historia

Los nanotubos fueron observados por primera vez en 1952 por L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich[15], pero el descubrimiento oficial fue publicado en 1991 por Iijima[2] en la revista *Nature*. En este estudio los nanotubos descubiertos corresponden a los nanotubos tipo multicapa (ver Fig. 1.8(a)) que es una estructura de una serie de tubos concéntricos y de grosores diferentes. Dos años después, en 1993, Iijima descubrió el nanotubo tipo monocapa (SWCNT Fig. 1.8(b))[16].

#### 1.3.2. Métodos de obtención

Al igual que los fullerenos, los métodos[13] de obtención de nanotubos son por ablación láser, descarga de arco, depósito de vapor catalítico, y pulverización catódica. La pulverización catódica es básicamente la vaporización atómica de un material sólido mediante el bombardeo de iones energéticos. Por otro lado, el método de síntesis de plasma térmica

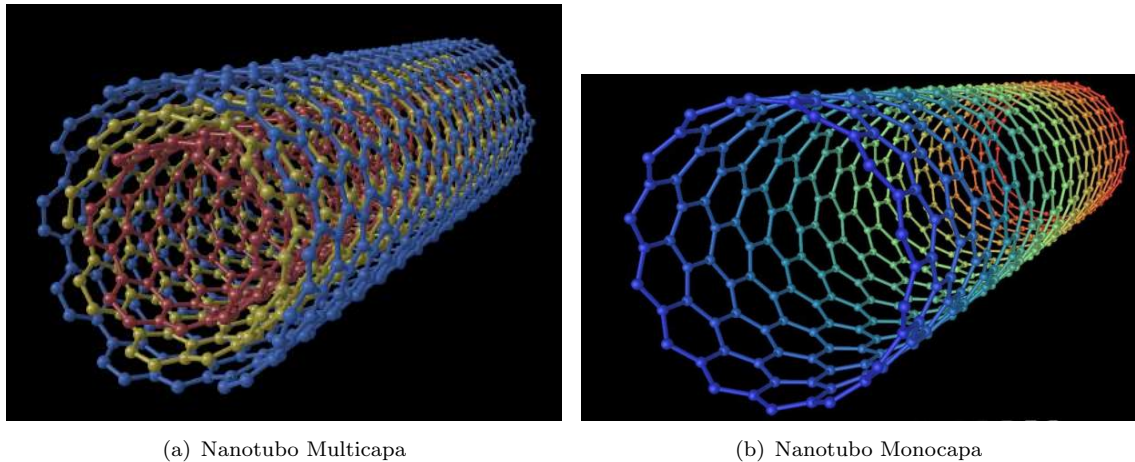


FIGURA 1.8: Tipos de nanotubos.

### 1.3.3. Propiedades

Los nanotubos muestran propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas novedosas. El radio de algunos nanotubos generalmente es inferior a un par de nanómetros y su longitud puede llegar hasta  $10^5$  nanómetros. Debido a estas características se pueden llegar a considerar como unidimensionales. Por otro lado, una propiedad muy importante de los nanotubos es la conductividad eléctrica dependiendo de manera muy específica de su geometría.

De igual manera que en el grafeno, se tienen los mismos enlaces químicos, lo cual los convierte en la fibra más resistente que se puede fabricar hoy en día. Pueden deformarse frente a esfuerzos muy intensos y su deformación es notable dentro de un régimen elástico. Finalmente, son capaces de soportar altas temperaturas permitiendo así su posible uso en la electrónica de microchips.

### 1.3.4. Aplicaciones

Las propiedades de los nanotubos tienen una amplia gama de aplicaciones a mediano y largo plazo. Por ejemplo, es posible considerar el almacenamiento de hidrógeno mediante la generación de pilas baratas, eficientes y de mayor duración. Incluso sería posible configurarlos para generar nanopinzas, es decir, aplicando voltaje a dos nanotubos que se abren y se cierran para manipulación de objetos de 500 nm de tamaño.

## 1.4. Grafeno

En esta sección hablaremos acerca del grafeno<sup>2</sup> que ha sido uno de los materiales más importantes descubiertos en este siglo debido a sus posibles aplicaciones en la industria de la electrónica y la computación.

### 1.4.1. Historia

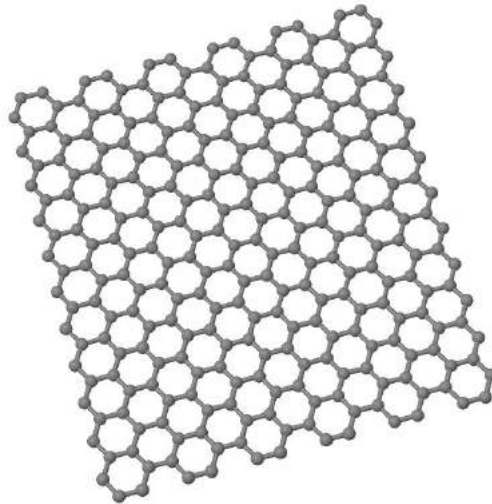


FIGURA 1.9: Grafeno.

El punto clave en el descubrimiento del grafeno fue cuando Andre Geim y Kostya Novoselov, en la Universidad de Manchester, obtuvieron hojas de un átomo de espesor partiendo de grafito en bulto en el año 2004[3]. El trabajo fue sencillo pero innovador, y se logró por un proceso denominado *exfoliación mecánica*. Geim y Novoselov extrajeron el grafeno de un trozo de grafito, como el de cualquier mina de lápiz, utilizando cinta adhesiva que les permitió extraer una sola hoja de átomos de carbono. Fueron galardonados con el Premio Nobel en 2010 por este descubrimiento.

### 1.4.2. Métodos de obtención

Después de la primera publicación de la producción de grafeno, se han generado distintas técnicas para la síntesis de este material, éstas incluyen: exfoliación mecánica, oxidación de grafito, exfoliación líquida de grafito, depósito de vapor catalítico, descarga de arco eléctrico y descomposición térmica de carburo de silicio[13].

<sup>2</sup>El término grafeno apareció por primera vez en 1987, para describir las hojas de grafito.

### 1.4.3. Propiedades

Algunas propiedades novedosas que presenta el grafeno son alta conductividad térmica y eléctrica, alta flexibilidad y dureza, capacidad de reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos de distintas propiedades, menor efecto Joule, es decir, se calienta menos al transportar electrones.

### 1.4.4. Aplicaciones

Sabemos que el enemigo de todos los componentes electrónicos es el calor. Las propiedades del grafeno, son ideales para su uso en componentes de circuitos integrados, por su facilidad de conducir electricidad y su baja pérdida (ruido). Se pueden generar procesadores de alta frecuencia con bajo requerimiento de energía y por consiguiente menor generación de calor. Actualmente se pueden aplicar en la tecnología OLED (Organic Light Emission Diode)[17]. La resistencia que posee este material a grandes esfuerzos es posible gracias a los fuertes enlaces covalentes entre los átomos de carbono[18].

## 1.5. Importancia de los estudios teóricos en nanoestructuras de carbono

Dada la importancia de las aplicaciones que se han encontrado y desarrollado durante los últimos 30 años para las diferentes nanoestructuras de carbono y en general para diversos nanomateriales, en las áreas de nanoelectrónica y nanomedicina, sólo por mencionar algunas; es de gran importancia estudiar sus propiedades estructurales, vibracionales, electrónicas, ópticas, químicas, entre otras. En particular, estudiar las propiedades vibracionales, es de mucho interés debido a que son una “huella” específica de la morfología de la nanoestructura. Adicionalmente, una vez conocidas las propiedades vibracionales es posible obtener tanto las propiedades térmicas a bajas temperaturas como sus propiedades elásticas.

En este trabajo, se presenta un estudio teórico-computacional de las propiedades vibracionales para distintos fullerenos, nanotubos y nanografeno. Con la finalidad de estudiar la dependencia con el tamaño y la forma se analiza la evolución de la densidad de estados vibracionales (VDOS) para los diferentes fullerenos y su tendencia al acercarse al límite macroscópico, en este caso el grafeno. Para analizar la dependencia que existe entre la forma de la nanoestructura se calculó la VDOS para dos tamaños similares de nanotubos y nanografeno.

A la fecha, existen estudios teóricos de los modos de vibración de fullerenos de diferentes tamaños. Uno de estos estudios fue realizado utilizando un potencial semiempírico basado en la aproximación *force field*, en contraste con el presentado en este trabajo que fue realizado usando métodos de primeros principios (Teoría del Funcional de la Densidad). Cabe mencionar que con este trabajo se da un paso adelante no sólo al estudiar las propiedades vibracionales de las nanoestructuras sino también sus propiedades térmicas a bajas temperaturas utilizando una metodología basada en mecánica cuántica. En particular, uno de los resultados más importantes que se logra en este estudio es confirmar la dependencia lineal entre el periodo del modo de oscilación completamente radial y el diámetro de los fullerenos, en analogía con resultados recientemente encontrados para nanopartículas de oro.

El capítulo 2 de este trabajo contiene una breve introducción a la teoría del funcional de la densidad (DFT) y sus consideraciones pertinentes en el ámbito teórico-computacional. En el capítulo 3 se describen los aspectos relevantes de la metodología a utilizar tales como son el programa computacional y los detalles de los cálculos para analizar los resultados obtenidos. El capítulo 4 contiene la discusión de los resultados obtenidos y finalmente, en el capítulo 5 se mencionan las conclusiones de este trabajo.



## Capítulo 2

# Marco Teórico

Para el estudio de los sistemas considerados que entran en el dominio de la física cuántica, se requiere disponer de un marco teórico adecuado. En principio debería ser posible resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema, en la práctica es necesario recurrir a aproximaciones que permitan tratar con sistemas tan “grandes” sin comprometer en gran parte la exactitud de los cálculos; la teoría del funcional de la densidad (DFT) es el enfoque teórico que cumple con los requisitos señalados y es el usado en este trabajo.

### 2.1. Teoría del Funcional de la Densidad

Para resolver un sistema de muchos cuerpos, en este caso electrones y núcleos, es necesario utilizar la ecuación de Schrödinger del sistema:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

esto es, haciendo uso de la aproximación Born-Oppenheimer[19], los términos en esta ecuación son los siguientes: energía cinética de cada electrón, energía de interacción de electrón con el conjunto de núcleos atómicos y por último, la energía de interacción entre los N electrones. La función de onda  $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  es en este caso una función de 3N variables que no depende del tiempo.

En este tipo de cálculos hay dos inconvenientes: la dimensionalidad de la función de onda y el hecho de que en general la ecuación no es separable debido al término de interacción electrónica; de aquí vemos que los cálculos necesarios para obtener la función  $\Psi$  son bastante complicados[20, 21].

La *teoría del funcional de la densidad* (DFT) es uno de los métodos para resolver de manera aproximada sistemas moleculares complejos. Su principal suposición es que la energía, en el estado base de un sistema, depende solamente de su densidad electrónica, lo cual nos permite evitar hacer todo el cálculo de la función de onda[21, 22].

A partir de lo anterior la cantidad que nos interesa conocer o calcular es la *densidad de electrones*  $n(\mathbf{r})$ , la cual es una función que depende de 3 coordenadas solamente y contiene la información físicamente observable del sistema:

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.2)$$

donde  $\psi_i(\mathbf{r})$ , es la función de onda del electrón  $i$ -ésimo, y está relacionada con  $\Psi$  por medio del *producto de Hartree*:

$$\Psi = \psi_1 \psi_2, \dots, \psi_N,$$

o tomando en cuenta la naturaleza fermiónica de los electrones, por medio del *determinante de Slater*[20, 23]:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

### 2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El fundamento de DFT se encuentra en dos teoremas demostrados por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964, en los cuales relacionan la energía del estado base de un sistema con su densidad electrónica:

1. *La energía del estado base de un sistema, calculada por medio de la ecuación de Schrödinger, es un funcional unívocamente determinado por la densidad electrónica.*
2. *La densidad electrónica que minimiza la energía del sistema, es la densidad electrónica real que corresponde a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.*

Hohenberg y Kohn consideraron el estado base de un gas de electrones en un potencial externo  $v(r)$  con densidad de carga electrónica  $n(r)$ , entonces la energía total del sistema electrónica está dada por:

$$E = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})], \quad (2.3)$$

donde  $F$  es un funcional universal, y  $n(r)$  está dada por la ecuación (2.2).

A partir de la forma de la ecuación de Schrödinger es fácil convencerse que la función de onda total y la densidad de carga son funcionales únicos del potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Para ver que este último también es un funcional único de la densidad de carga, podemos hacer la siguiente hipótesis: supongamos que existe un potencial diferente  $v'(\mathbf{r})$  con el que se obtiene la misma  $n(\mathbf{r})$ . A cada potencial  $v(\mathbf{r})$  y  $v'(\mathbf{r})$  le corresponden hamiltonianos  $H$  y  $H'$  con eigenvalores y eigenfunciones  $E, \Psi$  y  $E', \Psi'$  respectivamente. Y ahora se debe cumplir la ecuación de Schrödinger:  $H\Psi = E\Psi$ , y  $H'\Psi' = E'\Psi'$ . Usando el principio variacional para el estado base se tiene:

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

por otro lado:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= E' - \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

y combinando (2.4) y (2.5) se obtiene un resultado contradictorio

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

por lo que  $v(\mathbf{r})$  debe ser un funcional único de  $n(\mathbf{r})$ . Como el potencial  $v(\mathbf{r})$  determina la forma del hamiltoniano  $H$ , entonces también la función de onda  $\Psi$  en el estado base es un

funcional único de  $n(\mathbf{r})$ . Del principio variacional se sabe que la energía (2.3) es mínima cuando  $\Psi$  es la función de onda del estado base, por lo que si partimos de la densidad de carga del estado base de  $n(\mathbf{r})$  obtendremos la función de onda correspondiente que minimizará la energía[23].

La densidad electrónica define completamente al sistema, debido a que:

- La integral de la densidad define el número de electrones.
- Los picos de la densidad definen las posiciones de los núcleos.
- La altura de los picos definen las cargas nucleares.

Lo interesante de estos teoremas es la facilidad que encontramos al comparar el trabajo que hay que realizar para obtener una función de onda  $\Psi$  dependiente de las coordenadas de los  $N$  electrones a obtener una densidad electrónica que sólo depende de 3 coordenadas *independientemente* del número de electrones[21].

### 2.1.2. DFT sin orbitales

La DFT sin orbitales es una variante que calcula la energía total del sistema como un funcional exclusivo de la densidad electrónica, es decir, aprovechando la facilidad que se obtiene al trabajar con una función que depende de sólo 3 variables. El objetivo de DFT es diseñar funcionales que conecten la energía con la densidad electrónica[21].

Por ejemplo, el método de *Thomas-Fermi* es el principal ejemplo de DFT sin usar orbitales [21, 22], donde se considera un sistema inhomogéneo de  $N$  electrones caracterizado por su densidad local  $n(\mathbf{r})$ , en un potencial electrostático  $V_a(\mathbf{r})$ ; y se asume que en una vecindad pequeña del espacio fase alrededor de  $\mathbf{r}$  tanto  $V_a$  como  $n$  se consideran constantes. En este método la *energía cinética total* se escribe<sup>1</sup>:

$$T_0 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.6)$$

La energía potencial de los electrones puede descomponerse en 2 partes: la energía del potencial externo (iónico)  $V_a(\mathbf{r})$ , y la energía de repulsión de Coulomb en el potencial  $n^{5/3}(\mathbf{r})$  de una distribución de carga clásica  $n(\mathbf{r})$  donde:

$$V_e(\mathbf{r}) = \int \frac{n'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.7)$$

---

<sup>1</sup>En unidades atómicas

con lo que la energía total en términos de la densidad electrónica queda:

$$E[n] = \int n(\mathbf{r})V_a(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.8)$$

la cual no contiene contribuciones de intercambio y correlación. La densidad  $n(\mathbf{r})$  del estado base se obtiene variando  $E$  con respecto a  $n$ , usando (2.8) y la condición de que el número de electrones se conserva:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (2.9)$$

Del principio variacional tenemos la ecuación de Euler [22]:

$$\delta \left\{ E[n(\mathbf{r})] - \lambda \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} = 0, \quad (2.10)$$

donde  $\lambda$  es el multiplicador de Lagrange. Las ecuaciones (2.9) y (2.10) implican que  $\lambda = \delta E[n]/\delta n$ , por lo que de la definición del *potencial químico*  $\mu$  concluimos que  $\lambda = \mu$ . Sustituyendo (2.8) en (2.10) se obtiene:

$$\int \left\{ V_a(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3}[n(\mathbf{r})]^{2/3} - \mu \right\} \delta n d\mathbf{r} = 0. \quad (2.11)$$

Como (2.11) debe ser independiente de la variación, se cumple:

$$V_a(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3}[n(\mathbf{r})]^{2/3} - \mu = 0, \quad (2.12)$$

con el potencial electrostático,

$$\phi(\mathbf{r}) = V_a(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.13)$$

de donde se obtiene la *ecuación básica* del método Thomas-Fermi:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} [2(\mu - \phi(\mathbf{r}))]^{3/2}, \quad (2.14)$$

que cumple con el objetivo de expresar la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  en términos del potencial externo[22].

Este método va perdiendo validez a medida que el sistema se aleja del gas ideal, y desde el punto de vista químico, es mala aproximación debido a que en este método las moléculas no existen ya que es incapaz de predecir los enlaces[21].

### 2.1.3. DFT con orbitales

Una forma útil de escribir el funcional de la energía predicho por los teoremas de Hohenberg–Kohn es separándolo de la siguiente forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = E_{known}[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \quad (2.15)$$

donde el primer término  $E_{known}$  contiene a todos los términos conocidos mientras que el segundo  $E_{XC}$  es el funcional de intercambio y correlación el cual incluye todos los efectos cuánticos excluidos de los términos “conocidos”. Los términos conocidos son:

$$E_{known}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_a(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

donde tenemos de izquierda a derecha: energía cinética del sistema de electrones no interactuantes, las interacciones de Coulomb entre los electrones y los núcleos y las interacciones de Coulomb entre pares de electrones.

El éxito de DFT está basado en la sugerencia que en 1965 hicieron Walter Kohn y Lu Jeu Sham de que la energía cinética electrónica – el punto débil de Thomas–Fermi – debería calcularse con un conjunto auxiliar de orbitales usados para representar la densidad electrónica. La introducción de orbitales complica un poco las cosas, pero la precisión ganada lo compensa con creces ya que sólo una “pequeña” parte de la energía depende del funcional en principio desconocido [21, 22].

### Ecuaciones de Kohn y Sham

Kohn y Sham mostraron que es posible encontrar la densidad electrónica correcta resolviendo el conjunto de ecuaciones de Schrödinger que involucre cada función de onda de un electrón:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.17)$$

donde el potencial efectivo  $V_{eff}$  es:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_a(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

El primer término en (2.18) es el potencial externo, el segundo se denomina *potencial de Hartree* y describe la repulsión de Coulomb entre el electrón considerado en (2.17) y la densidad electrónica total  $n(\mathbf{r})$  y el tercero es el potencial de intercambio y correlación el cual está definido como la derivada funcional de la energía  $E_{XC}$ :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.19)$$

A las ecuaciones (2.17) y (2.18) se les denomina ecuaciones de Kohn y Sham y deben resolverse de forma autoconsistente: se propone un potencial de prueba  $V_{eff}(\mathbf{r})$ , luego se resuelve (2.17) y se encuentran las funciones de onda  $\psi_i$  con lo que se obtiene una nueva aproximación a la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ , misma que puede utilizarse para generar otro potencial  $V_{eff}(\mathbf{r})$  y repetir el proceso hasta que las funciones de onda calculadas en dos pasos sucesivos concuerden con la precisión requerida [20, 21, 22].

### Aproximación de la densidad local

Para poder resolver las ecuaciones de Kohn y Sham es necesario partir de una expresión para el funcional de la energía de intercambio y correlación  $E_{XC}$  que es en principio desconocido. Por suerte existe el caso en que dicho funcional se puede conocer de forma exacta: el de un *gas uniforme de electrones*, en cuyo caso la densidad de electrones  $n(\mathbf{r})$  es constante en todos los puntos del espacio.

Se denomina *aproximación de la densidad local (LDA)* debido a la idea básica de aproximar en cada punto el potencial de intercambio y correlación  $V_{XC}$  con el valor conocido de dicho potencial para un gas uniforme de electrones:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) \approx V_{XC}^{electron\ gas}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.20)$$

Considerando que la validez de la aproximación depende en gran parte de la rapidez con la que cambie la densidad electrónica del sistema, para sistemas como los metales da muy buenos resultados, pero en el caso de sistemas moleculares suele subestimar la energía de intercambio alrededor de 10 %, sobreestimar la correlación de electrones y a su vez la fuerza de los enlaces [20, 21].

### Aproximación de gradiente generalizado

Es conocida como aproximación GGA<sup>2</sup>, y fue introducida con el objetivo de mejorar la aproximación de la densidad local y obtener funcionales cuya validez pueda, al menos, extenderse a sistemas cuyo potencial difiera notablemente de (2.20). La mejora consiste en introducir el gradiente de la densidad electrónica como variable del funcional de intercambio y correlación, lo cual no siempre mejora a LDA.

Entre las funcionales de GGA más utilizadas se encuentran las desarrolladas por John Perdew y colaboradores: PW86, PW91 y PBE, las cuales incorporan mejoras en la teoría y ha disminuido su complejidad. En el caso de PBE sólo se satisfacen condiciones energéticamente relevantes y los parámetros son constantes fundamentales[24].

Veamos ahora el funcional PBE, la parte de intercambio se escribe como un escalamiento de su contraparte de LDA:

$$\epsilon_X^{PBE} = \epsilon_X^{LDA} F(x), \quad F(x) = 1 + a - \frac{a}{1 + bx^2}, \quad (2.21)$$

mientras que la parte de correlación incorpora un término de corrección:

$$\epsilon_C^{PBE} = \epsilon_C^{LDA} + H(t), \quad H(t) = cf_3^3 \ln \left[ 1 + dt^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right], \quad (2.22)$$

con

$$A = d \left[ \exp \left( \frac{\epsilon_C^{LDA}}{cf_3^3} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad f_3(\varsigma) = \frac{1}{2} \left[ (1 + \varsigma)^{2/3} + (1 - \varsigma)^{2/3} \right], \quad (2.23)$$

y

$$t = \left[ 2(2\pi^3)^{1/3} f_3 \right]^{-1} x, \quad x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}, \quad \varsigma = \frac{\rho_a - \rho_b}{\rho_a + \rho_b}, \quad \rho = \rho_a + \rho_b, \quad (2.24)$$

donde  $\varsigma$  es la polarización de espín y los parámetros  $a, b, c$  y  $d$  no son empíricos, sino que se deducen de ciertas condiciones [21].

Los funcionales tipo GGA expanden y suavizan los enlaces, y tienden a mejorar las energías totales, energías de atomización, barreras energéticas y diferencias de energía estructurales [24].

### Limitantes de DFT

Lo principal es tener en cuenta que los cálculos realizados con DFT no representan las soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger, debido a que la forma exacta del

<sup>2</sup>Generalized gradient approximation[24]



funcional, previamente discutido en los teoremas de Hohenberg y Kohn, es desconocida. Además hay una serie de limitantes que se deben tomar en consideración[20, 21].

- Los cálculos realizados en la teoría de DFT, son poco precisos en el caso de estados excitados, ya que los teoremas de H-K tienen validez solamente para el estado base.
- Las bandas prohibidas en materiales semiconductores y aislantes son subestimadas por DFT.
- Las fuerzas de Van der Waals entre los átomos y moléculas no son calculadas de manera correcta.
- El potencial de intercambio y correlación es local, lo que nos lleva a decir que el método es inadecuado para describir sistemas de transferencia de carga.
- Las energías relativas de los estados con diferente multiplicidad de espín son descritas pobremente[25].

Otra limitante presente en el método DFT es la cantidad excesiva de recursos computacionales que demanda, ya que es bastante manejable para moléculas de cientos de átomos pero prácticamente imposible para trabajar algún sistema macroscópico<sup>3</sup>.

## 2.2. Bases

Una de las aproximaciones al trabajar con funciones prácticamente desconocidas, es tener que representarlas por medio de una combinación lineal de un conjunto *base* de funciones conocidas, que en general son más sencillas.

### Funciones usadas para construir bases

El primer paso para representar una función por medio de una base es elegir las funciones que formarán a esta última. Existen dos tipos de funciones base usadas para los cálculos de estructura electrónica<sup>4</sup>:

- **Orbitales tipo Slater.** Es el tipo de orbital utilizado para construir bases eficientes ya que no es requerido un gran número de ellos para representar una determinada función. La convergencia es rápida debido a la dependencia exponencial

---

<sup>3</sup>Una gota de agua de radio  $1\mu\text{m}$  tiene del orden de  $10^{11}$  átomos[20]

<sup>4</sup>Se les denomina también *orbitales atómicos*

que presentan. El problema que conllevan es la dificultad de evaluarlos y computacionalmente demandantes, esto nos indica que no pueden ser usados en cálculos demasiado grandes. Su expresión analítica es:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.25)$$

donde  $Y_{lm}$  son los armónicos esféricos,  $(n, l, m)$  son números cuánticos,  $\zeta$  es una constante relacionada con la carga efectiva de los núcleos y  $N$  es un factor de normalización.

- **Orbitales Gaussianos.** Son un conjunto de orbitales de menor precisión que los anteriores debido a que tienen una dependencia en  $r^2$  que genera problemas alrededor del núcleo, asimismo decaen muy rápidamente lejos de este. En números es aproximadamente un factor de 3 veces más, el número orbitales que se deben usar por cada orbital tipo Slater para igualar la precisión. Sin embargo, este tipo de orbitales se usan mucho debido a lo computacionalmente barato que es trabajar con ellos. Se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.26a)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (2.26b)$$

donde  $N$  es un factor de normalización y la suma  $(l_x + l_y + l_z)$  determina el tipo de orbital. La cantidad de orbitales Gaussianos necesarios para describir un sistema aumenta linealmente con el tamaño[21, 26].

Existen también bases que consisten en un conjunto de *ondas planas*, que a diferencia de los orbitales previos, son funciones de “rango infinito” con las cuales se puede describir a todo el sistema, sin la necesidad de usar gran cantidad de orbitales. La idea de promover el uso de ondas planas para construir bases se debe a que los electrones que están en la capa de valencia se comportan como electrones libres, cuyas soluciones a la ecuación de Schrödinger son ondas planas. Su utilidad radica en la capacidad de describir sistemas grandes y periódicos, debido a que el tamaño de la base necesaria es independiente del tamaño del sistema.

### Tamaño de las bases

Una vez elegido el tipo de funciones que compondrán la base y la ubicación de los núcleos, es importante definir el tamaño de la misma. Considerando la cantidad de funciones que tengan una base y de la forma que ésta represente al sistema de estudio, existen algunas formas de clasificar las bases.

Un conjunto de base *mínimo* es el que sólo tiene las funciones indispensables para representar el número de electrones de los átomos neutros, es decir una base de este tipo contiene para los primeros elementos de la tabla, dos funciones  $s(1s$  y  $2s$ , y un conjunto de funciones  $p(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ , esto es la representación más rudimentaria que puede tener el sistema.

Es posible también duplicar el conjunto mínimo el cual es llamado *doble zeta*<sup>5</sup> ( $DZ$ ), que nos incrementa la calidad de representación debido a que permite enlaces diferentes en direcciones distintas. Como ya se comentó, sólo es de interés el comportamiento de los electrones de valencia, se duplican estos últimos y se denomina base *doble zeta de valencia* ( $VDZ$ ), que en ocasiones las siglas son las mismas que  $DZ$ . De igual modo se puede hablar de bases triples ( $TZ$ ) o cuádruples ( $QZ$ ), etcétera.

Otra posibilidad es agregar *funciones de polarización*. No son representativas de los electrones pero permiten agregar y enriquecer la representación del sistema al almacenar información sobre la polarización del mismo. Se puede tener bases como doble zeta polarizada ( $DZP$ ), o triple zeta con doble polarización ( $TZ2P$ ), por comentar algunos ejemplos[21].

## 2.3. Pseudopotenciales

En general, los átomos contienen electrones de carozo, y los electrones de *valencia*, siendo, como ya se comentó, los que juegan un papel importante en las reacciones químicas.

Básicamente tenemos dos problemas al trabajar con elementos químicos de alto número atómico: la representación de los electrones del carozo es costosa computacionalmente debido al gran número de funciones base que requieren y la presencia de efectos relativistas que se requieren tomar en cuenta.

Una solución a estos problemas es modelar los electrones del carozo por medio de una función que nos sirva de potencial efectivo, o un simple apantallamiento y nos permita representar explícitamente los electrones de valencia.

Esa función se denomina *pseudopotencial* que es precisamente, la que nos permite modelar los electrones del carozo y obtener resultados muy precisos sin un costoso esfuerzo computacional y del mismo modo incorporar efectos relativistas. Para diseñar un pseudopotencial es necesario tomar en cuenta los siguientes pasos:

1. Generar una función de onda atómica de buena calidad que describa a todos los electrones.

---

<sup>5</sup>El término *zeta* es utilizado debido a la letra griega  $\zeta$  utilizada en las funciones de los orbitales[21].

2. Reemplazar los orbitales del paso anterior por un conjunto de *pseudo-orbitales* sin nodos. Los orbitales de valencia tienen nodos radiales para hacerlos ortogonales a los orbitales del carozo.
3. Ajustar los parámetros del potencial de modo que al resolver la ecuación de Schrödinger se obtengan pseudo-orbitales que coincidan con los orbitales de valencia del caso con todos los electrones (*all electron*).
4. Se debe resolver la ecuación de Schrödinger invirtiéndola y haciendo que los valores reales coincidan con los del hamiltoniano construido con el pseudopotencial. Aquí es el punto donde se debe incluir la posibilidad de tratamiento relativista, para lo cual hay que sustituir la ecuación de Schrödinger por la de Dirac, resolviéndose de manera autoconsistente.

Debido a que las funciones Gaussianas son continuas, no hay una distancia fija para caracterizar la extensión del pseudopotencial, y la calidad está determinada por el número de electrones representados por el mismo.

Considerando el tiempo y los recursos computacionales que requiere un cálculo explícito del tipo *all electron*, el uso de pseudopotenciales permite obtener resultados razonables y con muy buena precisión, y el ajuste a datos experimentales observado nos permite justificar el uso de pseudopotenciales.

Claramente una desventaja del uso de pseudopotenciales es que por su definición y construcción, es imposible describir directamente propiedades moleculares de los electrones del carozo o la densidad electrónica cerca de los núcleos.

## Capítulo 3

# Metodología

### 3.1. Procedimiento teórico-computacional

Sabemos de antemano que todo cálculo teórico o computacional requiere de una metodología específica para obtener los resultados, y es preciso disponer de las herramientas necesarias para realizarlo, implicando claramente que debe permitirnos hacer el estudio de una manera eficiente y por otro lado, computacionalmente accesible.

A continuación se describe el procedimiento por el cual obtuvimos las propiedades asociadas a cada fullereno, nanotubo, y nanografeno, tales como el cálculo de la densidad de estados vibracionales (VDOS), análisis del modo de oscilación completamente radial (*Breathing Mode*), calor específico y energía térmica. En primera instancia se presenta la descripción del programa computacional que implementa la teoría de DFT, que fue utilizado para calcular estas propiedades así como los cálculos de prueba para calibrar el uso del programa computacional adecuado.

#### 3.1.1. TURBOMOLE

TURBOMOLE [27], es un programa computacional muy poderoso y es utilizado para hacer cálculos *ab initio* de estructuras electrónicas en el área de la química cuántica y es desarrollado en la Universidad de Karlsruhe en Alemania.

TURBOMOLE cubre una amplia gama de áreas de trabajo, desde académicas hasta industriales, es por eso que es una herramienta muy valiosa para químicos, físicos e ingenieros. Parte de la filosofía con la que se inició el desarrollo de este programa, fue la de poder realizar cálculos teóricos para moléculas de más de 100 átomos, y poder comparar estos resultados con experimentos, así como predecir propiedades de estas

moléculas y su existencia. TURBOMOLE es uno de los programas más rápidos y más estables para aplicaciones de química cuántica.

Este programa puede correr en plataformas LINUX, Windows y MacOs, tanto en versión serie como paralelo. Es una excelente herramienta para sistemas grandes y aplicaciones de todo tipo que consideran los estados base y excitados de los átomos involucrados. Con este programa es posible evaluar, por ejemplo, las siguientes propiedades:

- Energía
- Optimización de estructuras (estados de transición)
- Espectro vibracional de estructuras
- Espectroscopía IR
- Espectroscopía Raman
- Cálculos de moléculas en disolventes

### 3.1.2. Detalles de los cálculos

Los cálculos de DFT de las propiedades estructurales y vibracionales de las nanoestructuras de carbono se hicieron con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con una parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[24]. Estos cálculos se hicieron usando una base tipo ECP2SDF(Split-Valence) equivalente a la base def-SVP de orbitales Gaussianos y con un pseudopotencial para el carbono con 4 electrones de valencia. El pseudopotencial utilizado corresponde al ECP2SDF[28].

La optimización estructural de cada nanoestructura de carbono fue realizada con el método de gradiente conjugado, utilizando la tolerancia para fuerzas interatómicas de  $10^{-6}$  Hartree/Bohr.

El espectro vibracional se hizo por el método de la diagonalización de la matriz dinámica asociada al sistema estudiado en cuestión.

### 3.1.3. Cálculo de prueba en TURBOMOLE

Para calibrar las aproximaciones mencionadas anteriormente se realizó un cálculo de prueba para las propiedades de un dímero de carbono  $C_2$ , calculando su energía de enlace, distancia interatómica y su frecuencia de vibración.

En la Tabla 3.1 se muestran valores experimentales publicados para el dímero de carbono y los obtenidos en esta prueba utilizando el programa TURBOMOLE.

TABLA 3.1: Tabla Comparativa para  $C_2$

	Propiedades calculadas	
	Este trabajo	Exp
Distancia(Å)	1.267	1.243[29]
Frecuencia( $cm^{-1}$ )	1859	1855[30]
Energía de Enlace (eV)	5.56	6.17[31]

Los valores teóricos mostrados en la Tabla 3.1 para  $C_2$ , indican que el nivel de aproximación mencionado es adecuado para realizar cálculos de propiedades estructurales y vibracionales en nanoestructuras de carbono, dado que la diferencia entre teoría y experimento es la esperada por la teoría del funcional de la densidad.

### 3.2. Propiedades estructurales y vibracionales de nanoestructuras de carbono

En las Figs. 3.1 y 3.2 se muestran los diferentes tamaños de nanoestructuras de carbono utilizadas en este trabajo, las imágenes fueron generadas con una aplicación java llamada JMOL[32].

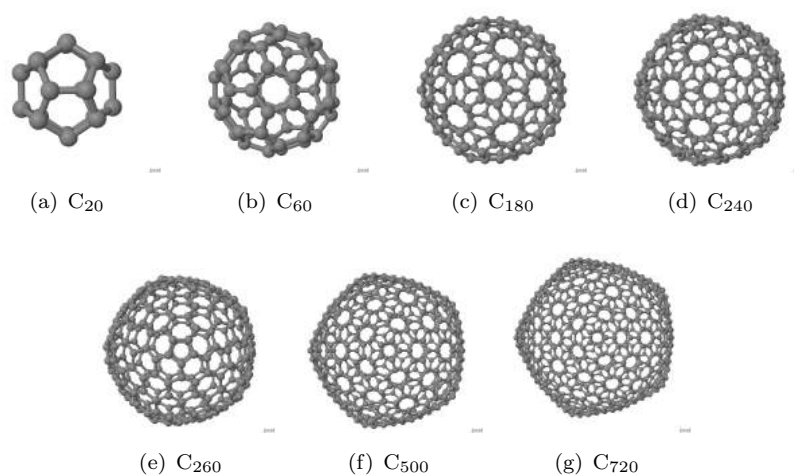


FIGURA 3.1: Estructura geométrica de distintos tamaños de fullerenos.

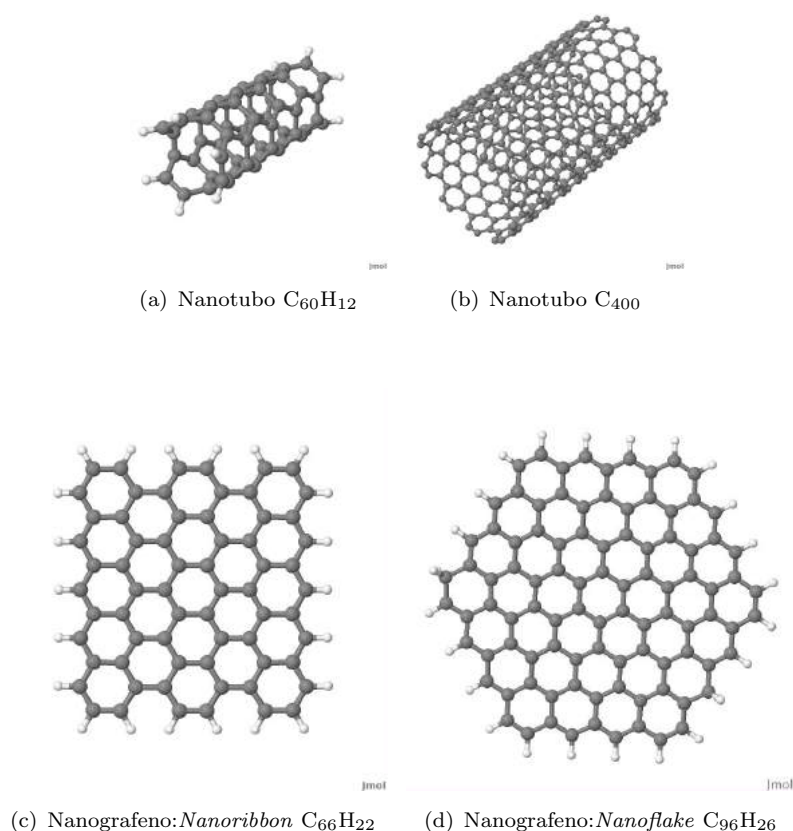


FIGURA 3.2: Nanotubos y nanografenos de distintos tamaños.

Existe un gran interés en el estudio teórico y experimental de las propiedades vibracionales de estas nanoestructuras debido a que proporcionan, por decir, la “huella digital” asociada a cada uno de ellos y con ellas podemos determinar sus propiedades tanto mecánicas como térmicas. Debido a esto se realizaron cálculos de la VDOS partiendo del espectro completo de vibración, el cual fue utilizado para observar el comportamiento de las nanoestructuras al ir aumentando el tamaño, manteniendo la misma simetría.

Para poder realizar el cálculo de las propiedades vibraciones, es indispensable, contar con la geometría de menor energía. Esto implica hacer una optimización de las nanoestructuras de carbono y para ello hacemos uso de DFT.

El proceso que involucra la optimización estructural consiste en ir moviendo cada átomo en las distintas direcciones e ir haciendo iteraciones del cálculo de energía y gradiente, es decir, calcula la primera derivada en energía para determinar las fuerzas sobre cada átomo y en cada dirección; y de esta manera ir determinando el punto en el cual la energía asociada es menor. Durante este proceso se impusieron constricciones a la simetría de los fullerenos utilizando el grupo puntual ( $I_h$ ), excepto para la estructura de  $C_{260}$ , para



la cual su grupo puntual es  $I$ . Una vez que se obtiene la geometría y las coordenadas de la estructura de menor energía, pasamos a hacer el cálculo del espectro vibracional.

Como ya se mencionó, el espectro vibracional de cada nanoestructura, puede ser considerado como su “huella digital”, en otras palabras, es único para cada sistema en cuestión. Uno de los modos de vibración más interesantes de las nanoestructuras es el asociado a la vibración completamente radial de todos sus átomos (*breathing mode* por sus siglas en inglés BM).

El procedimiento para determinar el BM de una nanoestructura consiste en calcular el producto escalar entre las coordenadas relajadas del sistema y los eigenvectores obtenidos de la diagonalización de la matriz dinámica. Este procedimiento nos permitirá localizar el eigenvector cuya proyección será máxima en la dirección radial. De esta manera el BM tendrá el eigenvector con la mayor proyección radial de la nanoestructura.

En la siguiente figura podemos ver una gráfica de las proyecciones obtenidas para el  $C_{60}$ , donde se puede apreciar claramente que una proyección es mucho mayor a todas las demás:

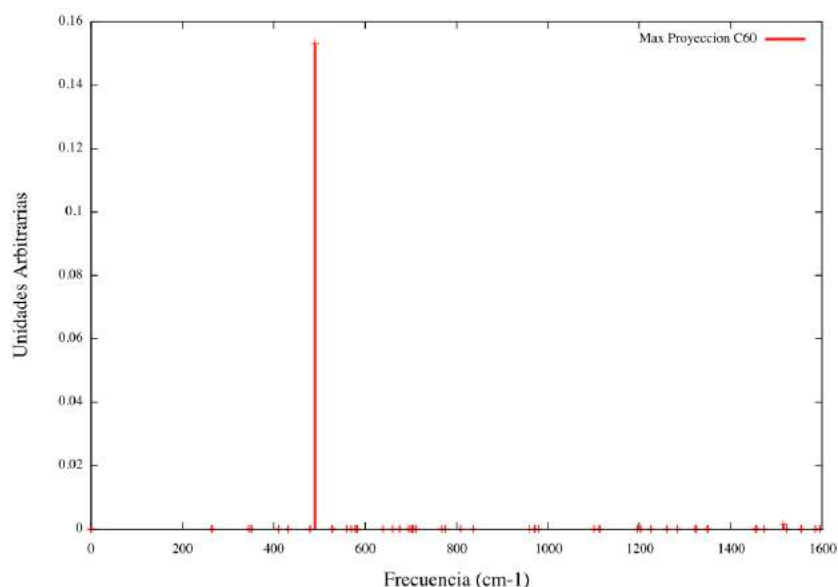


FIGURA 3.3: Proyección de eigenvectores asociados a los modos de oscilación del  $C_{60}$ .

### 3.3. Propiedades térmicas de nanoestructuras de carbono

Una vez que se cuenta con el espectro vibracional y la VDOS de las nanoestructuras de carbono se realizaron cálculos de energía térmica y calor específico a bajas temperaturas. Para ello, sabemos que por el principio de equipartición de energía se tiene que la energía

térmica promedio de un oscilador armónico cuántico es:

$$E(T) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (3.1)$$

El cálculo realizado para obtener la VDOS de cada nanopartícula, fue por medio de un *ensanchamiento* Gaussiano (Gaussian Broadening) a los  $3N - 6$  eigenvalores obtenidos de la diagonalización de la matriz dinámica.

En el caso de  $3N - 6$  osciladores armónicos, la energía interna nos queda:

$$E(T) = \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{h\nu_j}{e^{h\nu_j/k_B T} - 1} \quad (3.2)$$

y sabiendo que  $C(T) = \frac{\partial E}{\partial T}$  tenemos:

$$C(T) = k_B \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{\left(\frac{h\nu_j}{k_B T}\right)^2 e^{h\nu_j/k_B T}}{(e^{h\nu_j/k_B T} - 1)^2} \quad (3.3)$$

Las expresiones anteriores nos permitirán obtener la energía térmica y el calor específico de las nanoestructuras de carbono a partir del conocimiento de sus frecuencias vibracionales.

## Capítulo 4

# Resultados

En este capítulo se presentan los resultados en los que se muestran propiedades vibracionales y térmicas de nanoestructuras de carbono. En particular, se presenta el espectro de frecuencias vibracionales y la densidad de estados vibracionales (VDOS) para fullerenos, nanotubos y modelos de nanografeno de diferentes tamaños. Para describir el comportamiento de la frecuencia correspondiente al modo completamente radial (BM) con respecto al diámetro de los fullerenos se presenta una comparación con los resultados que predice la teoría del medio continuo. Por otro lado, utilizando las frecuencias vibracionales se calcularon propiedades como la energía térmica y el calor específico a bajas temperaturas.

### 4.1. Propiedades vibracionales de nanoestructuras de carbono

El espectro de frecuencias vibracionales y la VDOS fueron calculados usando DFT. Las frecuencias de oscilación, asociadas a cada uno de los  $3N - 6$  modos, se obtuvieron a partir de la diagonalización de la matriz dinámica.

#### 4.1.1. Espectro vibracional y VDOS de fullerenos

En la Fig. 4.1 se muestra la evolución del espectro vibracional (franja azul) y la VDOS (curva roja) para fullerenos de diferente tamaño. La gráfica al final de la figura corresponde a la VDOS del grafeno en bulto, calculada con DFT[33]. La Fig. 4.1 muestra que el espectro vibracional de los fullerenos se extiende desde  $60 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , aunque es notorio que en el caso del  $\text{C}_{20}$  el rango de frecuencias va desde  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$

hasta  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, la VDOS del grafeno se extiende hasta  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Es interesante notar que algunas de las frecuencias vibracionales presentan degeneración 5, lo cual está relacionado con la simetría  $I_h$  que presentan los fullerenos de diferentes tamaños. Igualmente, la Fig. 4.1 muestra la disminución del valor de la frecuencia mínima al aumentar el tamaño de los fullerenos. En contraste, la frecuencia máxima muestra una menor dependencia con el tamaño de ellos. La Fig. 4.1 también muestra la frecuencia correspondiente al modo de vibración BM (franja color naranja).

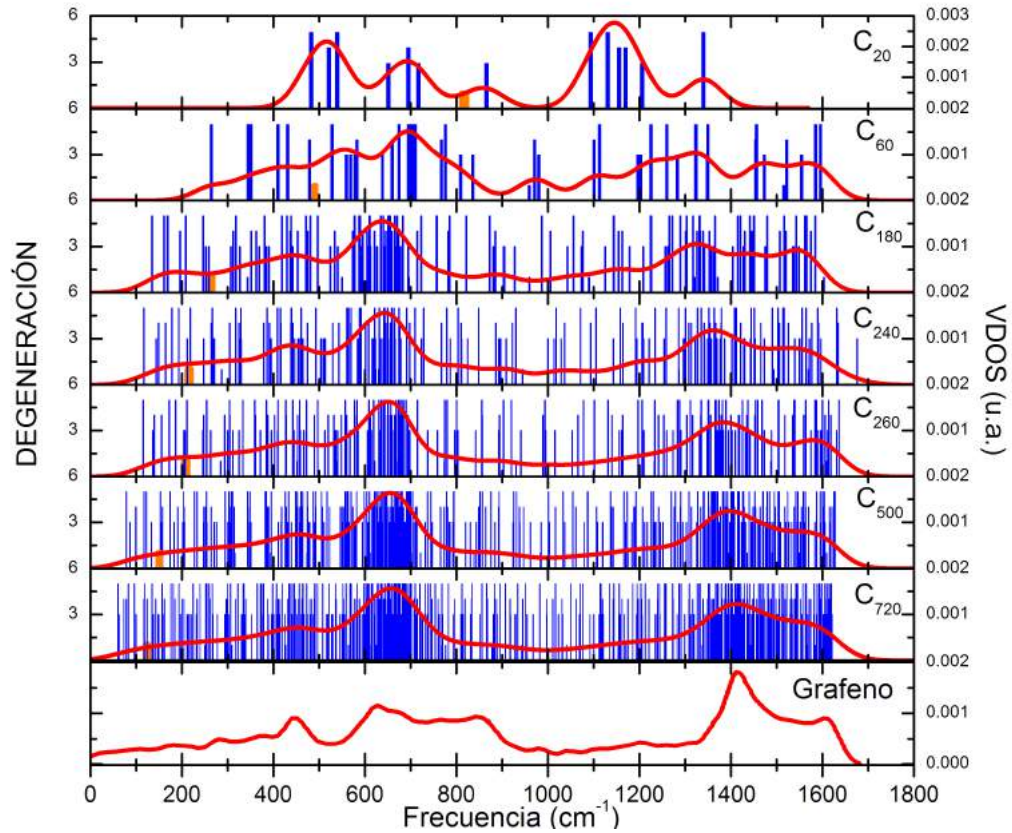


FIGURA 4.1: Espectro vibracional de fullerenos de diferentes tamaños (franjaz azules), VDOS<sup>1</sup> (curva roja). La VDOS del grafeno se obtuvo de la referencia[33]. Para calcular la VDOS se usó un ensanchamiento Gaussiano de  $45\text{ cm}^{-1}$ .

Para investigar la confiabilidad de la metodología utilizada en este trabajo se compararon los valores de la frecuencia mínima y de la frecuencia del BM del fullereno  $C_{60}$  con los obtenidos en otros estudios. En la Tabla 4.1 se muestran los valores publicados en la Ref.[34] y los obtenidos en otros dos estudios donde calculan el espectro de vibración completo[35, 36], es decir las 46 frecuencias fundamentales. Estos cálculos teóricos junto con los resultados experimentales[37] están en muy buen acuerdo con el espectro vibracional para el  $C_{60}$  obtenido en este trabajo, con lo que se reafirma la confiabilidad de la metodología utilizada y los cálculos realizados. Es importante mencionar que estos

<sup>1</sup>La intensidad de la VDOS se escaló para dar el mismo valor al área bajo la curva.

resultados teóricos provienen de métodos diferentes. La Ref. [34] muestra el resultado aplicando el método de *force field* mientras que los resultados de las Ref. [35, 36] fueron calculados mediante DFT.

TABLA 4.1: Comparación de frecuencias de vibración del C<sub>60</sub> en cm<sup>-1</sup>.

	Este trabajo	Teórico[34]	Teórico[35]	Teórico[36]	Exp.[37]
<b>Frec. Min</b>	265	269	261	273	267
<b>Frec. BM</b>	491	490	487	496	495

La Fig. 4.1 muestra la evolución de la VDOS con el tamaño de los fullerenos y como converge hacia la VDOS del grafeno (bulto). Es notable desde la VDOS para el C<sub>180</sub> en adelante se muestra un gran parecido a la VDOS para el grafeno (bulto), siendo la VDOS del C<sub>500</sub> y C<sub>720</sub> las que muestran una mayor similitud con la VDOS correspondiente al grafeno. En particular, se puede notar que la forma de la VDOS se caracteriza por dos bandas a altas y bajas frecuencias que corresponderían a dos tipos de modos vibracionales bien localizados.

Por otro lado, también se notan diferencias significativas entre la VDOS de los fullerenos y la VDOS del grafeno. Una de ellas es que los valores de la frecuencia mínima no son cero, como en el caso del grafeno, lo cual es consecuencia directa del tamaño finito. Otra diferencia se encuentra en la región de frecuencias de 200 a 1000 cm<sup>-1</sup> donde se observan alrededor de 4 picos característicos en el grafeno mientras que en la VDOS de los fullerenos sólo aparecen dos. Esto además de ser un efecto del tamaño finito de las nanoestructuras, es posiblemente un efecto de la dimensionalidad, es decir, los fullerenos están definidos en un espacio 3-dimensional mientras que el grafeno es 2-dimensional. Es por esto que podrían aparecer modos de oscilación que no están presentes en el grafeno en bulto. Por otra parte, en la región de frecuencias mayor a 1000 cm<sup>-1</sup> se muestra una similitud entre la VDOS de los fullerenos de mayor tamaño con la VDOS del grafeno, lo que implicaría la existencia de modos análogos entre estos dos sistemas físicos.

#### 4.1.2. Comparación entre distintas nanoestructuras de carbono

Para analizar la dependencia de la VDOS con la forma de las nanoestructuras de carbono, fue necesario realizar cálculos en los que se involucraron las otras geometrías mostradas en la Fig. 3.1. Estas nanoestructuras corresponden a un par de nanotubos y un par de modelos de nanografeno. Los nanotubos de tamaño finito están formados por 60 y 400 átomos de carbono, respectivamente, mientras que el par de nanoestructuras de grafeno constan de 60 átomos, en una estructura tipo *nanoribbon* y 96 átomos en una estructura tipo *nanoflake*, respectivamente. Estos últimos modelos de nanografeno al igual que el nanotubo de carbono de 60 átomos fueron estabilizados con átomos de hidrógeno para

llevar a cabo la optimización geométrica. Las Figs. 4.2 y 4.3 muestran las VDOS de las nanoestructuras mencionadas anteriormente y su comparación con los resultados obtenidos para el fullereno  $C_{60}$  y  $C_{500}$  respectivamente.

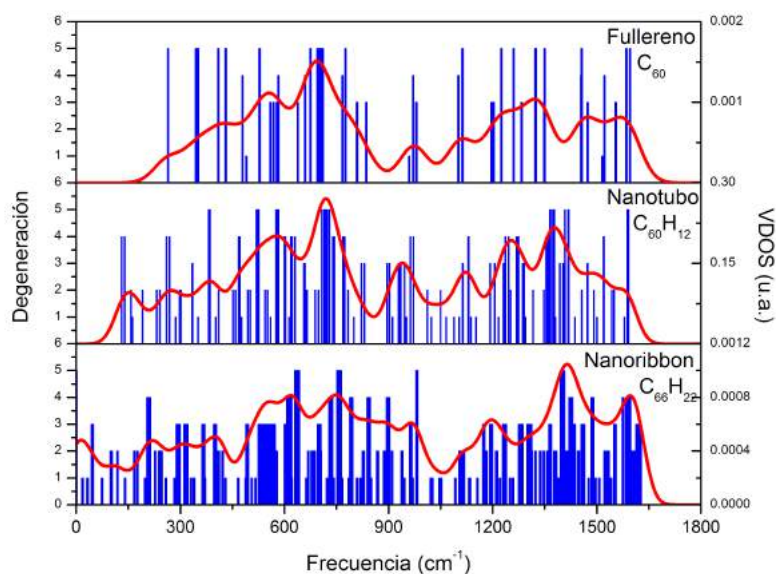


FIGURA 4.2: VDOS (curva roja) y espectro vibracional (franja azul) para un fullereno, un nanotubo y un *nanoribbon*, conformados por alrededor de 60 átomos de carbono.

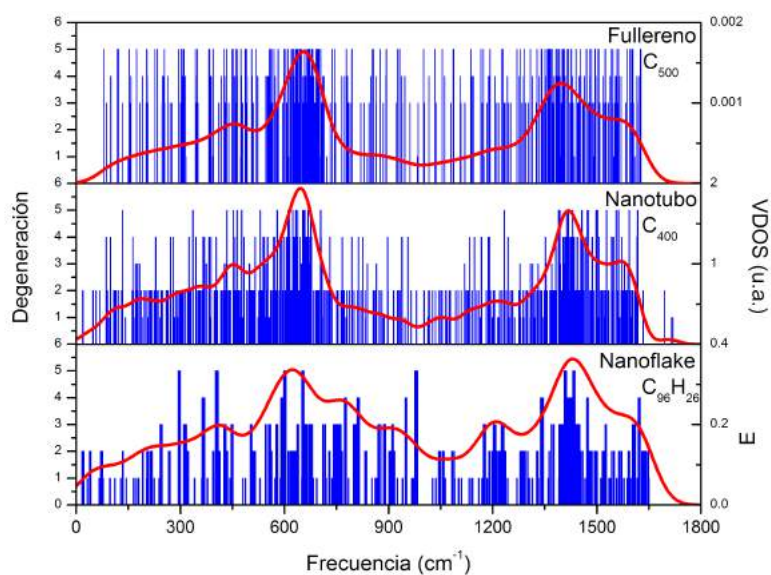


FIGURA 4.3: VDOS (curva roja) y espectro vibracional (franja azul) para un fullereno de 500 átomos de carbono, un nanotubo de 400 átomos y un *nanoflake* de 96 átomos de carbono.

Es notable que la VDOS para tamaños pequeños (Fig. 4.2) es cualitativamente diferente para cada tipo de nanoestructura debido a que se tienen pocos modos vibracionales. Incluso la Fig. 4.2 muestra que la frecuencia mínima depende fuertemente de la geometría de la nanoestructura de manera que va disminuyendo drásticamente al pasar de un fullereno a un nanotubo y a una estructura plana, con alrededor de 60 átomos de tamaño. Otra diferencia significativa es la aparición de modos de frecuencias altas en valores de  $\omega > 1700 \text{ cm}^{-1}$  para el nanotubo de carbono de 400 átomos (ver Fig. 4.3), que no aparecen en las nanoestructuras de la Fig. 4.2. Después de visualizar la animación estos modos, se observa que presentan un modo de oscilación característico de la nanoestructura relacionado con el movimiento de los bordes y que está asociado al tamaño finito de la misma.

#### 4.1.3. Análisis gráfico del modo radial uniforme (BM)

La localización del modo BM (franjas color naranja en la Fig. 4.1) en el espectro vibracional formado por  $3N - 6$  modos requirió de un análisis cuidadoso. El procedimiento para localizarlo se describe en la sección 3.2 del capítulo 3.

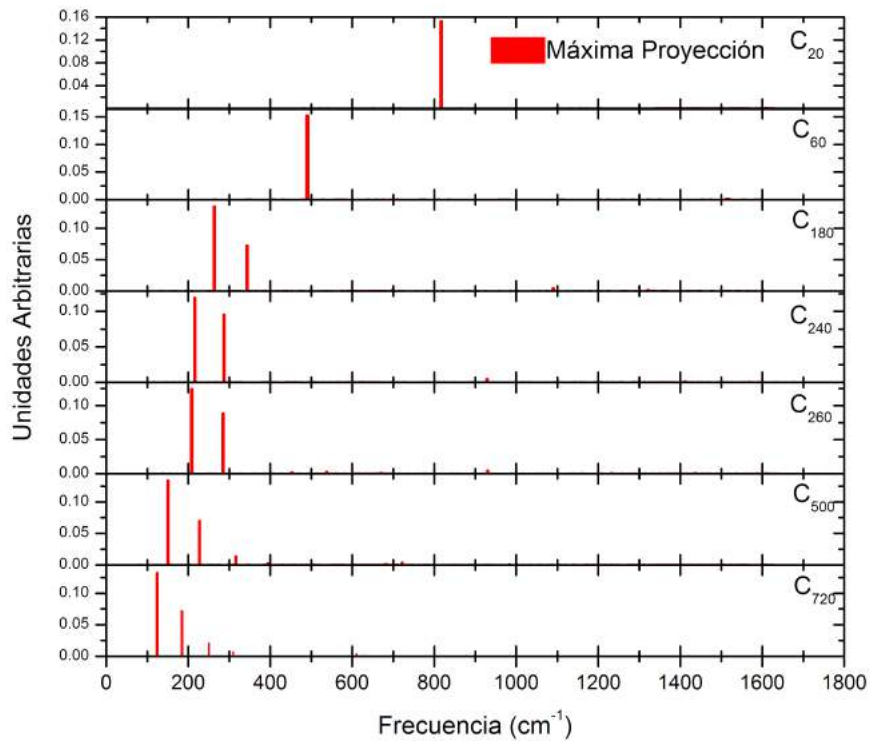


FIGURA 4.4: Producto escalar normalizado de los eigenvectores con el vector de coordenadas atómicas como función de la frecuencia para diferentes tamaños de fullerenos.

La Fig. 4.4 muestra el valor del producto escalar de cada eigenvector con el vector de las coordenadas atómicas. Esta proyección es máxima para el movimiento radial y uniforme.

Para cada tamaño se proyectaron los  $3N - 6$  modos y la mayoría de las proyecciones dan un valor muy pequeño. Al modo de mayor proyección se le hizo un análisis visual para cerciorarse que en realidad coincidía con el modo BM. La Fig. 4.4 muestra que la frecuencia del modo BM se va recorriendo a la izquierda (disminuye) conforme aumentamos el tamaño del fullereno, esto nos permite decir que entre más grande es el fullereno más tiempo requiere para realizar una oscilación completa (expansión y contracción).

## 4.2. Análisis de las frecuencias características de los fullerenos

Es importante comparar los valores de las frecuencias mínima, máxima y modo radial (BM) asociadas a cada fullereno. Los valores de estas frecuencias se muestran en la siguiente tabla:

TABLA 4.2: Frecuencias características en  $\text{cm}^{-1}$ .

Fullereno	Frec. Min	Frec. BM	Frec. Max
$C_{20}$	483	817	1340
$C_{60}$	265	491	1596
$C_{180}$	135	264	1603
$C_{240}$	117	216	1677
$C_{260}$	115	208	1636
$C_{500}$	79	151	1628
$C_{720}$	61	124	1621

En la Fig. 4.5 se grafican los valores de la Tabla 4.2 con el fin de visualizar los periodos característicos asociados a cada fullereno. En esta figura se ve un comportamiento lineal del periodo asociado a las frecuencias mínima (puntos rojos), frecuencia máxima (puntos color naranja) y a la frecuencia del BM (puntos azules) como función del diámetro del fullereno. Este resultado es interesante debido a que es similar al comportamiento observado en nanopartículas metálicas[38, 39].



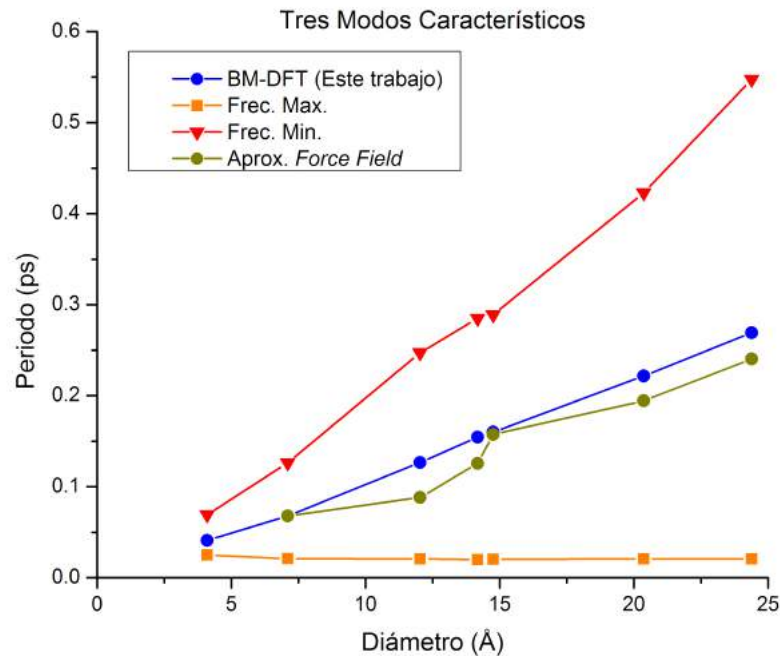


FIGURA 4.5: Periodos de oscilación de la frecuencia mínima (puntos color rojo), máxima (puntos color naranja) y radial BM (puntos color azul) como función del diámetro de los fullerenos. Los puntos verdes corresponden a los datos obtenidos utilizando el método de *force field*[34].

En la Fig. 4.5 también se muestra el periodo de oscilación del modo BM calculado por Adhikari utilizando un método de *force field*[34]. Esta comparación muestra que hay un acuerdo cualitativo entre los resultados obtenidos en este trabajo utilizando DFT con los resultados obtenidos utilizando *force field*. Por otro lado, es interesante mencionar que ha sido reportado un comportamiento lineal del periodo de oscilación del BM como función del diámetro de nanotubos infinitos utilizando DFT[40].

### 4.3. Relación con la teoría del medio continuo

Una forma alterna con la que se han estudiado los modos de vibración de nanopartículas metálicas ha sido mediante la aplicación de la teoría del medio continuo. Esta teoría ha permitido el desarrollo de modelos para tratar de investigar con más profundidad el comportamiento de las propiedades vibracionales de distintas nanoestructuras. En primer término, podemos considerar el modelo de nanoesferas metálicas propuesto por Narvaez[38, 39]. En estos estudios se predice el comportamiento lineal del periodo de oscilación del modo BM como función del tamaño de la nanoesfera. La pendiente de la

recta correspondiente depende de la velocidad del sonido longitudinal en dicha nanoesfera.

Específicamente, la relación entre el periodo de oscilación del modo BM con el diámetro  $d$  de la nanoesfera está dado por la siguiente expresión[38, 39]:

$$\tau_{BM} = \frac{\pi d}{\eta c_l}, \quad (4.1)$$

donde  $c_l$  es la velocidad longitudinal del sonido en la nanoesfera. Para esferas homogéneas las velocidades del sonido longitudinal y transversal vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$c_l = \sqrt{\frac{1}{\rho} \left( K + \frac{4}{3} \mu \right)} \quad (4.2)$$

$$c_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (4.3)$$

donde el módulo de bulo  $K$  y el módulo de corte  $\mu$ , vienen dados por:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (4.4)$$

siendo  $E$  el módulo de Young y  $\nu$  la razón de Poisson, que para el grafeno (bulto) tienen los valores correspondientes a  $E = 1020$  GPa y  $\nu = 0.145$ [34]. Al sustituir estos valores en las ecuaciones anteriores podemos obtener los valores para las velocidades longitudinal y transversal,  $c_l$  y  $c_t$  respectivamente, que se muestran en la Tabla 4.3:

TABLA 4.3: Valores de las velocidades del sonido en el grafeno.

	$\rho(Kg/m^3)$	$E(GPa)$	$\nu$	$K(GPa)$	$\mu(GPa)$	$c_l(m/s)$	$c_t(m/s)$
C	2270	1020	0.145	478.87	445.41	21738.93	14007.78

Para poder utilizar la ecuación (4.1) es necesario obtener el valor de  $\eta$ . De acuerdo al modelo de esferas homogéneas descrito por Narvaez[39],  $\eta$  corresponde a la primera raíz positiva de la ecuación trascendental:

$$\frac{\tan \eta}{\eta} = \frac{1}{1 - (\eta c_l / 2c_t)^2} \quad (4.5)$$

Por otro lado, el modelo para el modo de oscilación BM de cascarones esféricos propuesto por Ghavanloo[41] indica que el valor de  $\eta$  está dado por:

$$\eta = \frac{\sqrt{2(1+\nu)(1-2\nu)}}{(1-\nu)} \quad (4.6)$$

donde  $\nu$  es la razón de Poisson.

Utilizando las ecuaciones (4.5) y (4.6) se puede obtener el valor de  $\eta$  y determinar la pendiente de la recta que describe la relación lineal entre el periodo del modo de oscilación BM y el diámetro del fullereno:

$$C_{BM} \equiv \frac{\pi}{\eta c_l}, \quad (4.7)$$

La Tabla 4.4 muestra los valores de  $\eta$  obtenidos de los dos modelos mencionados anteriormente y los valores de las pendientes correspondientes.

TABLA 4.4: Valores de  $\eta$  y de la pendiente usando los dos modelos.

	$\eta$	$C_{BM}(ps/\text{Å})$
C	1.2785[39]	0.112
C	1.4914[41]	0.097

En la Fig. 4.6 se muestra el comportamiento lineal predicho por la teoría de medio continuo (ec. (4.1)) junto con los valores obtenidos para el periodo de oscilación radial BM de los fullerenos estudiados en este trabajo:

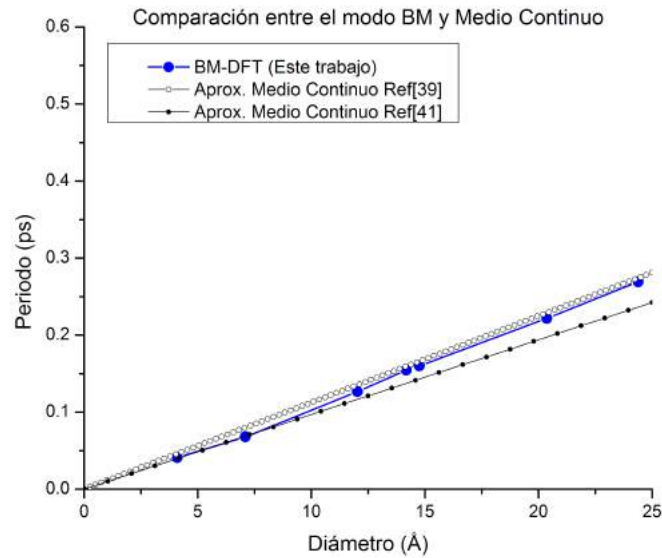


FIGURA 4.6: Periodos de oscilación del modo BM (puntos color azul) como función del diámetro de los fullerenos. Las líneas rectas (círculos abiertos y círculos llenos) corresponden al comportamiento obtenido de las aproximaciones del medio continuo.

De la comparación mostrada en la Fig. 4.6 se puede concluir que los modelos de la teoría medio continuo están en buen acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo utilizando DFT. Es interesante notar que un comportamiento similar se ha obtenido para los periodos de oscilación de nanopartículas metálicas en el rango de tamaños de 1–4 nm[38].

## 4.4. Propiedades térmicas

El espectro de frecuencias vibracionales puede ser utilizado para evaluar la dependencia con la temperatura de la energía interna y el calor específico de los fullerenos. Para ello se utilizaron las ecuaciones (3.2) y (3.3) mencionadas en la sección 3.3 del capítulo 3.

### 4.4.1. Energía interna y calor específico

Con la finalidad de estudiar el comportamiento de las propiedades térmicas de los fullerenos, aprovechamos el hecho de tener el espectro vibracional completo para analizar la dependencia que existe entre la energía térmica y el calor específico a medida que aumentamos el tamaño de los fullerenos, principalmente analizando la región de bajas temperaturas.

La Fig. 4.7(a) muestra la dependencia con la temperatura ( $0 < T < 2000$  K) que existe entre la energía interna por modo de los diferentes fullerenos. Esta dependencia tiene el comportamiento típico de un sistema de  $3N - 6$  osciladores armónicos cuánticos y no muestra una dependencia significativa con el tamaño de los fullerenos. Por otro lado, la Fig. 4.7(b) muestra que en el intervalo de temperaturas  $0 < T < 250$  K se puede apreciar una débil dependencia de la energía interna por modo con el tamaño de los fullerenos. En particular, se puede ver que para fullerenos de tamaño pequeño la energía interna por modo decae más rápidamente a cero.

El calor específico por modo de los fullerenos como función de la temperatura ( $0 < T < 2000$  K), se muestra en la Fig. 4.8(a). Análogamente al caso de la energía interna, no se detecta dependencia significativa con el tamaño de los fullerenos. Por otro lado, el calor específico por modo muestra una débil dependencia con el tamaño de los fullerenos en el intervalo de temperaturas  $0 < T < 250$  K como se muestra en la Fig. 4.8(b). Es notable que el calor específico por modo decae más rápidamente a cero para fullerenos de tamaño pequeño.

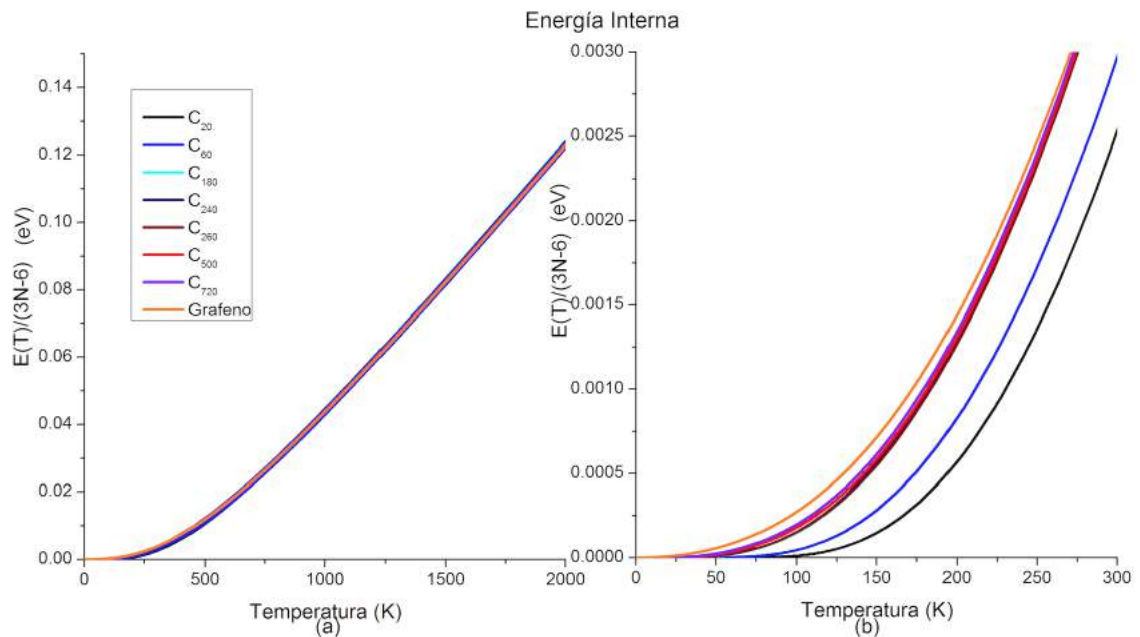


FIGURA 4.7: Dependencia con la temperatura de la energía interna por modo en eV para diferentes tamaños de fullerenos.

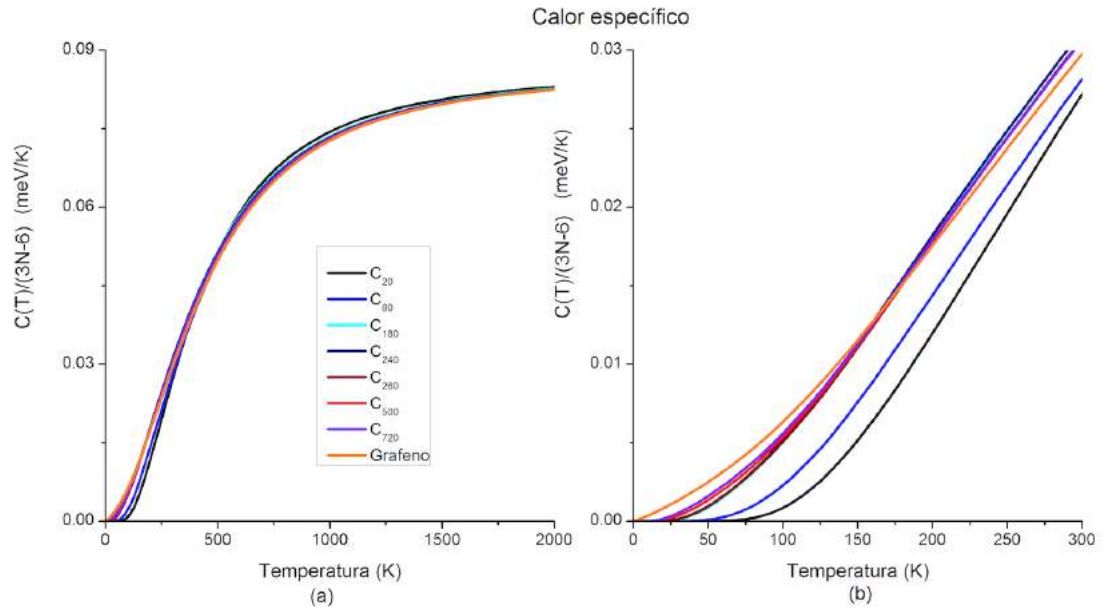


FIGURA 4.8: Dependencia con la temperatura del calor específico por modo en meV/K para diferentes tamaños de fullerenos.

Con el propósito de detectar las pequeñas diferencias que podrían existir en la energía interna por modo y en el calor específico por modo con el grafeno (bulto), se calcularon las diferencias entre estas cantidades en función de su temperatura. En la Fig. 4.9 se ve claramente que el calor específico por modo del bulto es ligeramente mayor, comparado con el calor específico por modo de los fullerenos en el intervalo de temperaturas de 0–500 K, mientras que para temperaturas mayores de 500 K el calor específico de los fullerenos es ligeramente mayor pero en este caso más parecido al calor específico del bulto. Este resultado es interesante porque muestra un comportamiento opuesto al obtenido para nanopartículas metálicas. En ese caso a bajas temperaturas el calor específico de las nanopartículas es mayor al del bulto y a altas temperaturas el calor específico del bulto es mayor al de las nanopartículas[38].

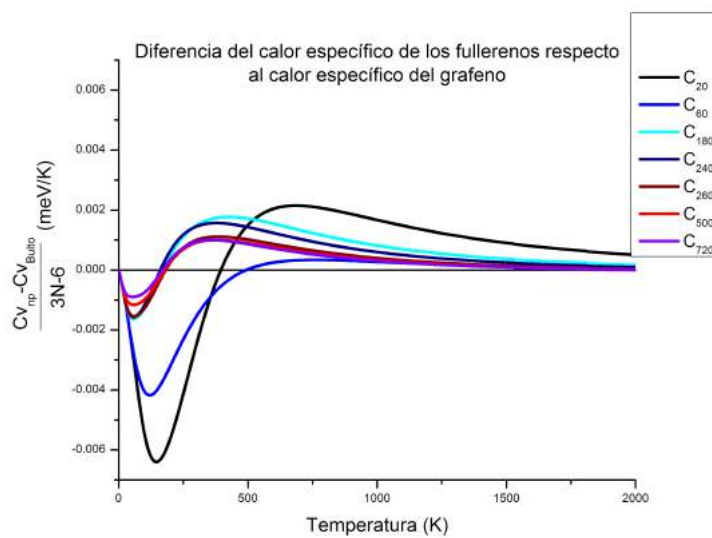


FIGURA 4.9: Diferencia entre calores específicos en meV/K de los fullerenos con el calor específico del bulto.

## Capítulo 5

# Conclusiones

El espectro de frecuencias vibracionales y la VDOS de nanoestructuras de carbono (fullerenos), en el rango de tamaños de 20 a 720 átomos, fueron calculados dentro de la aproximación armónica utilizando DFT. Debido al tamaño finito de las nanoestructuras el espectro de frecuencias vibracionales es discreto y se extiende desde un valor finito para la frecuencia mínima hasta  $1600\text{ cm}^{-1}$  para las frecuencias máximas. La VDOS muestra un perfil que va desde una curva con mucha estructura (con picos de diferente intensidad) para tamaños pequeños hasta una curva suave para tamaños grandes muy parecida a la VDOS del grafeno (bulto).

Los resultados obtenidos para las frecuencias de vibración son confiables dado que fueron comparados con otros cálculos teóricos y mediciones experimentales. En particular, este procedimiento se realizó para el caso del fullereno  $C_{60}$  encontrándose un buen acuerdo con los resultados obtenidos, permitiendo una mayor confiabilidad en nuestra metodología.

Los resultados obtenidos también permiten confirmar que el espectro de frecuencias vibracionales y la VDOS dependen fuertemente de la forma de la nanoestructura para tamaños pequeños pero esta dependencia se hace menor al aumentar el tamaño de las nanoestructuras de carbono.

Uno de los resultados más importantes obtenidos en este trabajo indica que existe una dependencia lineal con el tamaño del periodo de las vibraciones correspondientes a la frecuencia mínima y al modo BM de los fullerenos estudiados. Esta dependencia lineal está en buen acuerdo con los cálculos de mecánica molecular en la cual sugieren el uso de una expresión basada en la teoría del medio continuo para cascarones esféricos aunado a un potencial de tipo *force field*[34]. Aunque es evidente que la teoría de medio continuo no tendría porque funcionar a escala nanométrica, este comportamiento también se



encontró recientemente en nanopartículas metálicas modeladas con teoría del medio continuo[38], mostrando un buen acuerdo con los cálculos atomísticos.

Las propiedades térmicas a bajas temperaturas de los diferentes fullerenos fueron estudiadas utilizando el espectro de frecuencias vibracionales. Los resultados obtenidos indican que la energía interna por modo y el calor específico por modo no dependen apreciablemente del tamaño de los fullerenos para altas temperaturas y tienen valores muy cercanos al valor obtenido para el grafeno (bulto) en la región de bajas temperaturas a medida que vamos aumentando el tamaño de las nanoestructuras.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que tanto las propiedades vibracionales como las propiedades térmicas a bajas temperaturas de nanoestructuras de carbono se comportan cualitativamente de manera muy similar a las encontradas en nanopartículas metálicas[38].

## Apéndice A

# Matríz dinámica: Dos ejemplos de mecánica clásica

El espectro vibracional fue calculado en la aproximación armónica, en donde los átomos se consideran partículas puntuales con masas unidas por resortes. En esta aproximación se determinan los eigenvalores de la matríz dinámica asociada. El número de eigenvalores (modos vibracionales) es igual a  $3N - 6$  donde  $N$  es el número de átomos involucrados. Para esto se evalúan numéricamente la primera y segunda derivada de la energía, que permite construir la matríz dinámica del sistema.

El siguiente paso consiste en resolver la siguiente ecuación de eigenvalores:

$$\text{Det}(V_{i,j} - \omega^2 T_{i,j}) = 0 \quad (\text{A.1})$$

con:

$$V_{i,j} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q=\bar{q}} \quad T_{i,j} = \left. \frac{\partial^2 T}{\partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_j} \right|_{q=\bar{q}}$$

donde  $V_{i,j}$  y  $T_{i,j}$  corresponden a los elementos de matríz de la energía potencial y cinética respectivamente, y  $\bar{q} = \bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_N$  corresponden a las coordenadas de equilibrio.

Como ejemplo sencillo de este procedimiento, podemos considerar el caso de un sistema de tres resortes y dos partículas como se muestra en la figura:

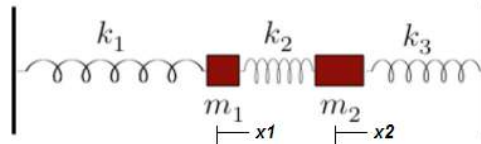


FIGURA A.1: Sistema de masas y resortes

Sabemos que la energía cinética es  $T$  y está dada por:

$$T = \frac{1}{2}(m_1\dot{x}_1^2 + m_2\dot{x}_2^2) \quad (\text{A.2})$$

y que la energía potencial viene dada por:

$$V = \frac{1}{2}(k_1x_1^2 + k_2(x_2 - x_1)^2 + k_3x_2^2) \quad (\text{A.3})$$

Calculando  $T_{i,j}$  y  $V_{i,j}$  se tiene:

$$T_{i,j} = \frac{\partial^2 T}{\partial \dot{x}_i \partial \dot{x}_j} = \begin{pmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

$$V_{i,j} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} = \begin{pmatrix} k_1 + k_2 & -k_2 \\ -k_2 & k_2 + k_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

y para simplificar los cálculos hacemos  $k_1 = k_2 = k_3 = k$  y  $m_1 = m_2 = m$  tenemos:

$$T_{i,j} = \begin{pmatrix} m & 0 \\ 0 & m \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$V_{i,j} = \begin{pmatrix} 2k & -k_2 \\ -k_2 & 2k \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

y usando (A.1) se tiene:

$$\text{Det} \begin{pmatrix} 2k - m\omega^2 & -k \\ -k & 2k - m\omega^2 \end{pmatrix} = 3k^2 - 4km\omega^2 + m^2\omega^4 = 0. \quad (\text{A.8})$$

Las soluciones para este sistema son:

$$\omega_1^2 = \frac{k}{m}, \quad \omega_2^2 = \frac{3k}{m}. \quad (\text{A.9})$$

Partiendo de aquí es posible obtener los eigenvectores introduciendo los valores de  $\omega$  y haciendo uso de:

$$(V_{i,j} - \omega_i^2 T_{i,j})\phi_i = 0 \quad (\text{A.10})$$

y de aquí se tienen los eigenvectores:

$$\phi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \phi_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

donde se sabe que un modo es donde las masas se mueven en la misma dirección (simétrico) y en otro se mueven en direcciones opuestas (antisimétrico).

Otro ejemplo es la molécula triatómica en forma de triángulo equilátero (ver Fig. A.2), con constantes de resorte y masas iguales.

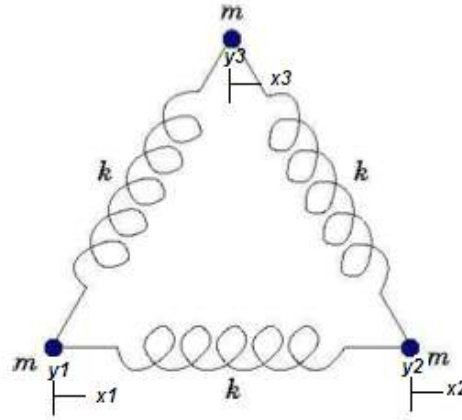


FIGURA A.2: Molécula triatómica equilátera.

En este caso el potencial asociado a los pequeños desplazamientos a partir del centro de masa es de la siguiente forma:

$$V = \frac{1}{2}k(x_2 + x_1)^2 + \frac{1}{8}k(x_2 - x_3 - \sqrt{3}y_2 + \sqrt{3}y_3)^2 + \frac{1}{8}(x_3 - x_1 + \sqrt{3}y_3 - \sqrt{3}y_1)^2 \quad (\text{A.12})$$

Ahora definiendo:

$$(q_1, q_2, \dots, q_6) = (x_1, x_2, \dots, y_3), \quad (\text{A.13})$$

Se tiene que la matriz dinámica es:

$$V_{i,j} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\bar{q}} = k \begin{pmatrix} 5/4 & \sqrt{3}/4 & -1 & 0 & -1/4 & -\sqrt{3}/4 \\ \sqrt{3}/4 & 3/4 & 0 & 0 & -\sqrt{3}/4 & -3/4 \\ -1 & 0 & 5/4 & -\sqrt{3}/4 & -1/4 & \sqrt{3}/4 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3}/4 & 3/4 & \sqrt{3}/4 & -3/4 \\ -1/4 & -\sqrt{3}/4 & -1/4 & \sqrt{3}/4 & 1/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/4 & -3/4 & \sqrt{3}/4 & -3/4 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

Por otro lado la matriz de energía cinética es la trivial:

$$T = \frac{1}{2}m(\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{x}_3^2 + \dot{y}_3^2) \quad (\text{A.15})$$

y los elementos de matriz son:

$$T_{i,j} = \frac{\partial^2 T}{\partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_j} = m\delta_{i,j}, \quad (\text{A.16})$$

Y con esto haciendo uso de la ec. (A.1) determinamos las frecuencias (eigenvalores). En tres dimensiones tendremos 3 valores por cada átomo, es decir,  $3N$  frecuencias, pero las soluciones triviales, correspondientes a los modos con  $\omega^2 = 0$  son los modos de rotación y traslación asociados a cada dirección  $x, y, z$  lo cual nos permite poder eliminar seis de los  $3N$ .

Ahora, en este caso  $N = 3$  entonces nos quedan un total de frecuencias  $3(3) - 6 = 3$ , y haciendo los cálculos tenemos que:

$$\omega_A = \omega_B = \sqrt{\frac{3k}{2m}}, \quad \omega_{dil} = \sqrt{\frac{3k}{m}} \quad (\text{A.17})$$

correspondientes a los eigenvectores:

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{3m}} \begin{pmatrix} -1/2 \\ -\sqrt{3}/2 \\ 1/2 \\ \sqrt{3}/2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \phi_B = \frac{1}{\sqrt{3m}} \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 \\ 1/2 \\ \sqrt{3}/2 \\ 1/2 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \phi_{dil} = \frac{1}{\sqrt{3m}} \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 \\ -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \\ -1/2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.18})$$

que representan los siguientes modos de oscilación:

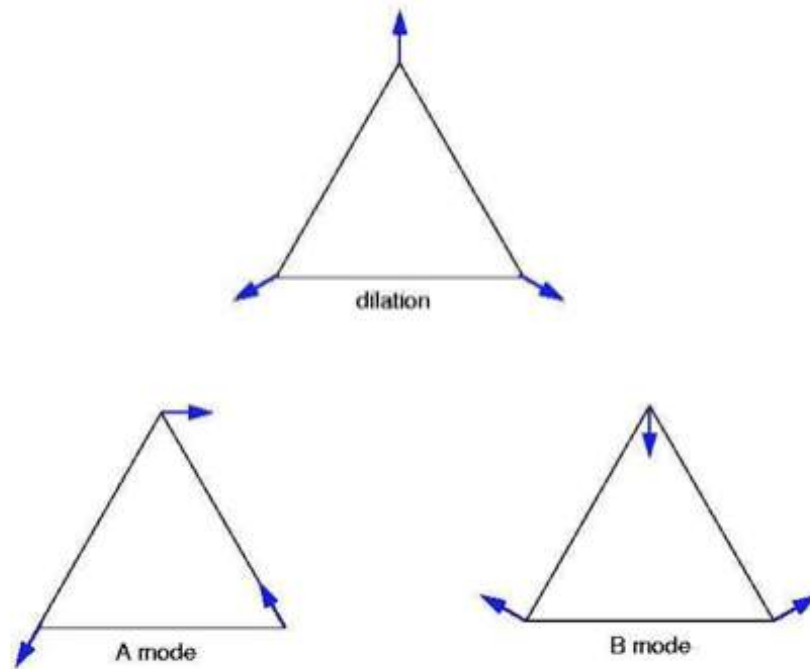


FIGURA A.3: Modos de oscilación.

En general, el procedimiento anterior se puede aplicar a nanoestructuras en tres dimensiones para encontrar los modos de oscilación junto con sus frecuencias.

# Bibliografía

- [1] Kroto, H.; Heath, J.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318, 162–163.
- [2] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354, 56–58.
- [3] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004**, 72, 666 – 669.
- [4] Sano, N.; Wang, H.; Chhowalla, M.; Alexandrou, I.; Amaratunga, G. A. J. Synthesis of carbon 'onions' in water. *Nature* **2001**, 424, 506–507.
- [5] Zhu, X.; Su, H. Excitons of edge and surface functionalized graphene nanoribbons. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 17257–17262.
- [6] Blank, V.; Popov, M.; Pivovarov, G.; Lvova, N.; Gogolinsky, K.; Reshetov, V. Ultrahard and superhard phases of fullerite C<sub>60</sub>: Comparison with diamond on hardness and wear. *Diam. Relat. Mater.* **1998**, 7, 427 – 431.
- [7] A través del espejo: nanotubos de carbono. [http://www.fisica.unam.mx/noticias\\_atravesdelespejonanotubos2013.php](http://www.fisica.unam.mx/noticias_atravesdelespejonanotubos2013.php) **2013**
- [8] Schultz, H. Topological organic chemistry. Polyhedranes and prismanes. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1361.
- [9] Osawa, E. Kagaku. *J. Org. Chem.* **1970**, 25, 854–863.
- [10] Yoshida, Z.; Osawa, E. Aromaticity. *Chemical Monograph Series 22. Kyoto: Kagaku-dojin* **1971**, 25, 174–178.
- [11] Bochvar, D.; Galpern, E. Dokl. Topological organic chemistry. polyhedranes and prismanes. *Acad. Nauk SSSR* **1973**, 209, 610.
- [12] Krätschmer, W.; Lamb, L.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. Solid C<sub>60</sub> :

a new form of carbon. *Nature* **1990**, 347–354.

[13] Swihart, M. T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, 8, 127 – 133.

[14] Beavers, C. M.; Zuo, T.; Duchamp, J.; Harich, K.; Dorn, H.; Olmstead, M.; Balch, A. Tb<sub>3</sub>n@C<sub>84</sub>: an improbable, egg-shaped endohedral fullerene that violates the isolated pentagon rule. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11352–11353.

[15] Monthieux, M.; Kuznetsov, V. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?. *Carbon* **2006**, 44, 1621–1623.

[16] Iijima, S.; Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, 363, 603–605.

[17] Zhu, Y.; Tour, J. Organic light-emitting diodes: Non-oxide boost. *Nature Photon.* **2012**, 6, 72–73.

[18] Lee, C.; Xiaoding, W.; Kysar, J.; Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **2008**, 321, 385–388.

[19] Born, M.; Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457–484.

[20] Sholl, D.; Steckel, J. *Density functional theory: a practical introduction*; John Wiley Sons, Ltd, 2009.

[21] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley Sons, Ltd, 2007.

[22] Kiejna, A.; Wojciechowski, K. *Metal Surface Electron Physics*; Pergamon, 1996, 347–354.

[23] Ohno, K.; Esfarjani, K.; Kawazoe, Y. *Computational Materials Science. From AB Initio to Monte Carlo Methods*; Springer-Verlag, 1999.

[24] Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 3865.

[25] Kaplan, I. G. Problems in DFT with the total spin and degenerate



- states. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, 107, 2595–2603.
- [26] Slater, J. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57–64.
- [27] TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007;
- [28] Fuentealba, P.; Preuss, H.; Stoll, H.; Szentpály, L. V. A proper account of core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali compounds. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 89, 418 – 422.
- [29] *Handbook of Chemistry and Physics(65th ed.)*; CRC Press (1984)
- [30] Irikura, K. K. Experimental vibrational zero-point energies: Diatomic molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2007**, 36, 389–397.
- [31] Blanksby, S. J.; Ellison, G. B. Bond dissociation energies of organic molecules. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 255–263.
- [32] Jmol v13, 2013, Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D.
- [33] Liu, F.; Ming, P.; Li, J. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 064120.
- [34] Adhikari, S.; Chowdhury, R. Vibration spectra of fullerene family. *Phys. Lett. A* **2011**, 375, 2166 – 2170.
- [35] Schettino, V.; Pagliai, M.; Ciabini, L.; Cardini, G. The vibrational spectrum of fullerene C<sub>60</sub>. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 11192–11196.
- [36] Choi, C. H.; Kertesz, M.; Mihaly, L. Vibrational assignment of all 46 fundamentals of C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub><sup>6-</sup>: scaled quantum mechanical results performed in redundant 60 internal coordinates and compared to experiments. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 102–112.
- [37] Vassallo, A. M.; Pang, L. S. K.; Cole-Clarke, P. A.; Wilson, M. A. Emission FTIR study of C<sub>60</sub> thermal stability and oxidation. *J. Amer. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7820–7821.

- [38] Saucedo, H. E.; Mongin, D.; Maioli, P.; Crut, A.; Pellarin, M.; Fatti, N. D.; Vallée, F.; Garzón, I. L. Vibrational properties of metal nanoparticles: Atomistic simulation and comparison with time-resolved investigation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 25147–25156.
- [39] Narvaez, G. A.; Kim, J.; Wilkins, J. W. Effects of morphology on phonons in nanoscopic silver grains. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 155411.
- [40] Espejel-Morales, R.; López-Moreno, S.; Calles, A.; Morán-López, J. Structural, electronic, vibrational, and elastic properties of swcnts doped with b and n: an ab initio study. *Eur. Phys. J. D* **2013**, 67, 1–8.
- [41] Ghavanloo, E.; Fazelzadeh, S. A. Nonlocal elasticity theory for radial vibration of nanoscale spherical shells. *Eur. J. Mech. A-Solid* **2013**, 41, 37 – 42.