

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Programa de Posgrado en Ciencias  
en Física de Materiales**

---

**Simulaciones por computadora de la adsorción de moléculas  
orgánicas y biológicas sobre superficies**

tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Doctor en ciencias

Presenta:

**Pamela Rubio Pereda**

Ensenada, Baja California, México

2016

Tesis defendida por  
**Pamela Rubio Pereda**  
y aprobada por el siguiente Comité

---

Dr. Noboru Takeuchi Tan  
Director del Comité

**Dr. Gregorio Hernández Cocoletzi**  
**Dr. Leonardo Morales de la Garza**  
**Dra. María Guadalupe Moreno Armenta**



---

*Dr. Leonel Cota Araiza*  
*Coordinador del Programa de Posgrado en Física de Materiales*

---

*Dra. Rufina Hernández Martínez*  
*Directora de la Dirección de Estudios de Posgrado*

*Pamela Rubio Pereda © 2016*  
*Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso del autor*

Resumen de la tesis que presenta Pamela Rubio Pereda, como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

## **Simulaciones por computadora de la adsorción de moléculas orgánicas y biológicas sobre superficies**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Noboru Takeuchi Tan  
Director de tesis

La adsorción de moléculas orgánicas y biológicas sobre superficies es un tema de reciente interés en diversos campos científicos y tecnológicos, debido a que la interacción entre moléculas y superficies juega un rol importante en el diseño de implantes, sensores e inmunoensayos, entre otros. Por ejemplo, con la adsorción de moléculas orgánicas, se puede dotar a las superficies de materiales de las propiedades características de las moléculas orgánicas, como son su espectro de absorción, afinidad química e hidrofobicidad/hidrofilicidad. Tal proceso es conocido como funcionalización orgánica, el cual tiene como objetivo final la producción de novedosos dispositivos nano-electrónicos que incorporen propiedades de emisión de luz, detección de luz y sensibilidad química. Por otro lado, con el estudio de la adsorción de proteínas sobre superficies, es posible contemplar el diseño de materiales biocompatibles y de novedosos dispositivos médicos de detección. En este trabajo se estudia la adsorción de moléculas pertenecientes a los grupos de proteínas e hidrocarburos no saturados, sobre superficies de materiales de constitución laminar, como el grafito, grafeno, siliceno y germaneno. Los recientes éxitos asociados al grafeno han conducido a la investigación de otras estructuras bidimensionales como el siliceno y germaneno. En general, estas superficies ofrecen prometedores avances en los campos de la nano-electrónica y la biotecnología. En el análisis de la adsorción de moléculas biológicas, se estudia la influencia de modificaciones topográficas en el grafito sobre la adsorción de proteínas, como la albúmina. Para tal estudio se emplean simulaciones moleculares basadas en la mecánica clásica, como la mecánica molecular y dinámica molecular. Los resultados muestran que las modificaciones topográficas no promueven el desdoblamiento de la albúmina. Lo anterior sugiere un grado favorable de biocompatibilidad del grafito hacia la adsorción de moléculas biológicas. En el análisis de la adsorción de moléculas orgánicas, se estudia la adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre las superficies hidrogenadas del grafeno, siliceno y germaneno, mediante una reacción de adición activada por radicales. El estudio del rompimiento y formación de enlaces así como la estructura electrónica resultante en cada una de las etapas de reacción, se abordó con simulaciones moleculares basadas en la mecánica cuántica, como la teoría del funcional de la densidad. Los resultados muestran que la funcionalización orgánica es más favorable con el siliceno y germaneno que con el grafeno.

**Palabras Clave: funcionalización orgánica, adsorción de proteínas, hidrocarburos insaturados, mecánica cuántica, dinámica molecular, grafeno, siliceno, germaneno.**

Abstract of the thesis presented by Pamela Rubio Pereda as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Materials Physics.

## **Computational simulations of the adsorption of organic and biological molecules onto surfaces**

Abstract approved by:

---

Dr. Noboru Takeuchi Tan  
Thesis director

The adsorption of organic and biological molecules onto surfaces is a topic of increased interest in some scientific and technological fields, since the molecular interactions at the molecule/surface interface play an important role in the design of implants, sensors and immunoassays, and so forth. For example, with the adsorption of organic molecules, material surfaces can be provided with unique characteristics of the organic molecules, such as their absorption spectrum, chemical affinity and hydrophobicity/hydrophilicity. This process is known as organic functionalization, whose ultimate goal is the production of novel nano-electronic devices with properties such as light emission, light detection and chemical sensitivity. On the other hand, with the study of protein adsorption onto surfaces, the design of novel biocompatible materials and medical sensing devices becomes at hand. In this work, we study the adsorption of molecules, belonging to the groups of proteins and unsaturated hydrocarbons, onto material surfaces of laminar constitution, such as graphite, graphene, silicene and germanene. Recent achievements associated with graphene have led to the research of analogue two-dimensional structures, such as silicene and germanene. In general, these surfaces offer promising advances in the nano-electronics and biotechnology fields. In the analysis of the adsorption of biological molecules, we study the influence of topographic modifications on graphite for the adsorption of proteins, such as the albumin. For such a study, we use molecular simulations based on classical mechanics, such as molecular mechanics and molecular dynamics. The results show that topographic modifications on graphite do not influence protein unfolding. This suggests a favorable degree of biocompatibility for graphite to be used for the adsorption of biological molecules. In the analysis of the adsorption of organic molecules, we study the adsorption of acetylene, ethylene and styrene on hydrogenated graphene, silicene and germanene surfaces, by means of a chain reaction activated by radicals. The study of breaking and bond formation as well as the electronic structure at each of the reaction steps was addressed with molecular simulations based on quantum mechanics, such as the density functional theory. The results show that the organic functionalization is more favorable with silicene and germanene than with graphene.

**Keywords: organic functionalization, protein adsorption, unsaturated hydrocarbons, quantum mechanics, molecular dynamics, graphene, silicene, germanene.**

## Dedicatoria

*A Daniel*

## Agradecimientos

Un trabajo doctoral que culmina en la presentación de esta tesis ha sido posible gracias a la participación de múltiples personas, cuyas aportaciones deseo reconocer a través de las siguientes líneas como muestra de mi más sincera gratitud y respeto.

Expreso mi agradecimiento a mi asesor de tesis, el Dr. Noboru Takeuchi Tan, por permitirme trabajar a su lado, así como por brindarme comentarios y abundantes consejos que guiaron mi trabajo de tesis durante estos cuatro años de labor.

Deseo también agradecer a los miembros de mi comité, el Dr. Gregorio Hernández Cocoletzi, la Dra. María Guadalupe Moreno Armenta y al Dr. Leonardo Morales de la Garza por sus aportaciones durante mis avances de tesis, revisión de tesis y evaluaciones.

Por motivo de la estancia académica de un año de duración en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de España, expreso un muy especial agradecimiento al Dr. Pedro Amalio Serena Domingo, quien me recibió en su grupo de trabajo y me ofreció especial atención durante el avance de mis actividades semana a semana. De la misma manera, agradezco al Dr. Guilherme Vilhena, el Mtr. Perceval Velloso y al Dr. Rubén Pérez, de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), por los largos periodos de entrenamiento y seguimiento a mis actividades. Con especial atención agradezco la infinidad de aportaciones y consejos proporcionados por el Dr. Guilherme Vilhena.

Agradezco también la formación obtenida de mis profesores durante el periodo de cursos. Por sus enseñanzas agradezco al Dr. Homero Galván, profesor de la materia de Átomos y Moléculas, al Dr. Wencel de la Cruz, profesor de la materia de Espectroscopias Electrónicas, y al Dr. Leonel Cota y la Biol. Isabel Pérez, profesores de la materia de Anteproyecto y Redacción de textos científicos en inglés.

De igual forma expreso mi gratitud hacia los técnicos del departamento de cómputo: Aldo Rodríguez, Juan Peralta y Margot Saenz, quienes me facilitaron el acceso a diversos recursos de interés para el desempeño de mi trabajo de tesis.

Agradezco a mis compañeros de estudio, quienes además de haber realizado aportaciones a mi trabajo, hicieron de mi estancia en la ciudad de Ensenada un periodo con momentos muy agradables, especialmente agradezco a Daniel González, Olivia Paredes, Felipe Ramírez, Sandra Payan, Duilio Valdespino, Diego Morachis, Iván Peralta, David Shimomoto, Cinthya González y Laura Rosales.

Agradezco a la institución del CICESE por brindarme la oportunidad de cursar mis estudios de posgrado y por el apoyo recibido. Especialmente expreso mi gratitud al personal administrativo: Ivonne Best, el Dr. David Covarrubias y el Dr. Jesús Favela, quienes siempre, con gran disposición, respondieron a mis diversas inquietudes que surgieron durante el proceso administrativo y me apoyaron en gestionar la solicitud de una beca mixta de CONACYT por motivo de mi estancia académica en el extranjero.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico brindado durante mis estudios a través de la beca con número de registro 242867 y por el apoyo proporcionado a través del programa de becas mixtas de modalidad en el extranjero. Prometo retribuir la inversión que mi país, México, ha hecho en mí.

Finalmente, pero sin restar importancia, agradezco el apoyo económico proporcionado a través de los siguientes proyectos: CONACYT 164485, DGAPA-UNAM IN103512-3 e IN100516, Consolider Force-For-Future ELFO MINECO FIS 2012-36116-C03-01 proveniente del Ministerio de Economía y Competitividad de España, CCSD2010-00024 y NANOOBJETOS S2009/MAT-1467 de la Comunidad Autónoma de Madrid.

De igual forma, agradezco las facilidades de cómputo proporcionadas por los siguientes centros de supercomputación ubicados en México y España: el centro de supercomputación de la UNAM con los clusters de supercómputo “Kan Balam” y “Miztli”, la Red Española de Supercomputación (RES) con el cluster de GPU’s “MinoTauro” y el Centro Extremeño de Tecnologías Avanzadas (CETA-CIEMAT).

## Tabla de contenido

<b>Resumen en español.....</b>	<b>ii</b>
<b>Resumen en inglés.....</b>	<b>iii</b>
<b>Dedicatoria.....</b>	<b>iv</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de figuras .....</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>xx</b>
<b>Capítulo 1. Adsorción de moléculas orgánicas y biológicas sobre superficies .....</b>	<b>1</b>
1.1 Estudios de la adsorción de la albúmina sobre grafito: hacia el uso del grafito en biosensores y materiales biocompatibles.....	3
1.1.1 Revisión bibliográfica.....	5
1.2 Estudios de la adsorción de hidrocarburos no saturados sobre grafeno, siliceno y germaneno: hacia el uso de sistemas bidimensionales en dispositivos de electrónica molecular .....	6
1.2.1 Revisión bibliográfica.....	8
1.2.1.1 Estudios teóricos y experimentales en torno al sistema bidimensional del siliceno.....	8
1.2.1.2 Estudios teóricos y experimentales en torno al sistema bidimensional del germaneno.....	14
1.2.1.3 Métodos experimentales y teóricos empleados para el estudio de la adsorción de moléculas orgánicas.....	15
1.2.1.4 Funcionalización del siliceno y del germaneno y la evaluación de su desempeño en comparación con sistemas similares como el grafeno y el Si [111]. .....	17
1.3 Hipótesis .....	19
1.4 Objetivos generales .....	19
1.5 Equipo y materiales.....	20
<b>Capítulo 2. Marco teórico.....</b>	<b>21</b>
2.1 Simulaciones con mecánica clásica.....	21
2.1.1 Integración numérica de las ecuaciones de movimiento .....	23
2.1.2 Campos de fuerza clásicos.....	25



2.1.2.1. Deformación de enlace .....	28
2.1.2.2 Deformación de ángulo .....	30
2.1.2.3 Términos de torsión .....	31
2.1.2.4 Interacciones no-enlazantes .....	32
Interacciones electrostáticas .....	33
Interacciones de van der Waals .....	33
2.1.2.5 Términos cruzados.....	36
2.1.3 Dinámica molecular .....	36
2.2 Simulaciones con mecánica cuántica .....	38
2.2.1 Sistema de unidades .....	38
2.2.2 El problema de un sistema de muchos cuerpos .....	39
2.2.2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer .....	39
2.2.2.2 Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) .....	40
2.2.2.2.1 Teoría del funcional de la densidad de espín polarizado.....	57
2.2.2.2.2 Aproximación al funcional de correlación e intercambio.....	57
Funcional de gradiente generalizado .....	59
2.2.2.2.3 Sistemas periódicos .....	60
2.2.2.2.4 Otras aproximaciones.....	61
Uso de ondas planas para la expansión de los orbitales de Kohn-Sham ....	61
2.2.2.2.5 Sistemas no periódicos .....	68
Superceldas.....	68
2.2.2.2.6 Cálculo de las fuerzas sobre los iones .....	70
2.2.3 Método para encontrar los perfiles de energía potencial .....	72
<b>Capítulo 3. Adsorción de la albumina sérica bovina sobre grafito: un estudio con dinámica molecular .....</b>	<b>75</b>
3.1 Protocolo de simulación .....	75
3.1.1 Sustratos .....	75
3.1.2 Molécula de la albúmina sérica bovina o BSA.....	76
3.1.3 Sistemas BSA/sustrato .....	77
3.1.4 Parámetros de simulación .....	78
3.2 Resultados .....	79
3.2.1 Adsorción de la BSA-1 y BSA-2 sobre el sustrato G0 .....	80
3.2.2 Adsorción de la BSA-1 y BSA-2 sobre el sustrato G3 .....	82
3.2.3 Adsorción de la BSA-1 y BSA-2 sobre el sustrato G5 .....	83

3.2.4 Área de contacto entre la molécula y la superficie .....	84
3.2.5 Movilidad de la molécula .....	86
3.2.6 Conformación de la molécula .....	88
3.2.7 Distribución de los residuos aminoacídicos en la zona de contacto entre la molécula y la superficie .....	89
3.3 Discusiones y conclusiones .....	90

## **Capítulo 4. Funcionalización orgánica de materiales bidimensionales: un estudio con la teoría del funcional de la densidad..... 95**

4.1. Adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre siliceno hidrogenado (siliceno-H) .....	96
4.1.1. Descripción de los detalles de simulación .....	96
4.1.2. Adsorción de acetileno .....	97
4.1.3. Adsorción de etileno .....	100
4.1.4. Adsorción de estireno .....	100
4.1.5. Análisis de la densidad de estados durante los procesos de adsorción .....	102
4.1.6. Adsorción de una segunda molécula.....	106
4.1.7. Conclusiones .....	107
4.2. Adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno hidrogenado (grafeno-H) .....	108
4.2.1. Descripción de los detalles de simulación .....	108
4.2.2. Estudio de las estructuras características de los estados intermedios (EI) .....	109
4.2.3. Estudio de las estructuras características de los estados finales (EF) .....	115
4.2.4. Estudio de los caminos de reacción .....	117
4.2.5. Adsorción de una segunda molécula.....	119
4.2.6. Conclusiones .....	119
4.3. Adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre germaneno hidrogenado (germaneno-H).....	120
4.3.1. Descripción de los detalles de simulación .....	120
4.3.2. Reacción de adsorción con acetileno .....	122
4.3.3. Reacción de adsorción con etileno .....	127
4.3.4. Reacción de adsorción con estireno.....	130
4.3.5. Comparación de resultados con el sistema del grafeno hidrogenado (grafeno-H).....	135

<b>Capítulo 5. Conclusiones generales .....</b>	<b>137</b>
5.1. Adsorción de la BSA sobre un sustrato de grafito nanoestructurado: un estudio con dinámica molecular .....	137
5.2. Reacciones de adsorción de hidrocarburos no saturados sobre las superficies del grafeno, siliceno y germaneno: un estudio con la teoría del funcional de la densidad. ....	138
5.3. Necesidades futuras .....	141
<b>Lista de referencias bibliográficas.....</b>	<b>142</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>149</b>
Anexo A: Unidades atómicas .....	150
Anexo B: Principio de anti-simetría de la función de onda electrónica.....	153
Anexo C: Método de variaciones .....	155
Anexo D: Teoría de Hartree-Fock .....	161
Anexo E: Demostración del primer teorema de Hohenberg y Kohn.....	169
Anexo F: Demostración del segundo teorema de Hohenberg y Kohn .....	171
Anexo G: Condición de frontera de Born-von Karman .....	172
Anexo H: Función de onda electrónica en la presencia de un potencial periódico... ..	175
Anexo I: Método general para la diagonalización de una matriz .....	180
Anexo J: Teorema de Hellman-Feynman.....	183
Anexo K: Multiplicadores de Lagrange.....	186

## Lista de figuras

Figura		Página
1.1	Adsorción de proteínas sobre la superficie de un material sintético a través de interacciones proteína-superficie seguida luego de interacciones célula-proteína.....	3
1.2	Esquema representativo de la albumina de la especie bovina (BSA) con dos moléculas de ácidos grasos físicamente adsorbidos (mostrados en color rojo y blanco). Imagen proveniente del banco de datos de proteínas (PDB).....	4
1.3	Estructura del grafeno. Figura tomada de Murray & Murray, 2012. 22 p.....	7
1.4	Variación en la energía total para estructuras hexagonales bidimensionales del germanio (Ge) y del silicio (Si) con respecto a la constante de red $b$ en Å de la celda unitaria. Cálculos obtenidos a través de primeros principios. Figura adaptada de Cahangirov <i>et al.</i> , 2009. 236804-1 p.....	9
1.5	Vista transversal y en el plano del grafeno y del siliceno. En la estructura del grafeno los átomos de carbono están ubicados en un solo plano. En la estructura deformada del siliceno, los átomos se alternan en planos paralelos.....	10
1.6	Mapas de densidad electrónica para los enlazamientos $\sigma$ y $\pi$ en estructuras con geometría plana y deformada características del grafeno y siliceno, respectivamente. El incremento en la densidad electrónica está representado con color amarillo para una densidad tenue y con color rojo para una densidad elevada. Figura adaptada de Şahin <i>et al.</i> , 2009.....	10
1.7	Estructura de bandas para el grafeno y el siliceno. Imagen adaptada de Şahin <i>et al.</i> , 2009.....	11
1.8	Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión en donde se observa una hoja del siliceno sintetizada mediante la exfoliación del $\text{CaSi}_2$ . Imagen tomada de Nakano <i>et al.</i> , 2006.....	11
1.9	Imagen obtenida por STM de la topografía del siliceno depositado sobre Ag [111]. Figura tomada de Chun-Liang Lin <i>et al.</i> , 2012.....	13

1.10	Ilustración esquemática del proceso de obtención del germaneno. (a) Precursor de $\text{CaGe}_2$ . (b) Estructura del germaneno hidrogenado. En (c) y (d) se muestran cristales de $\text{CaGe}_2$ y germaneno hidrogenado. Imagen proveniente de Jiang <i>et al.</i> , 2014.....	15
1.11	Mecanismo propuesto para la reacción en cadena de moléculas orgánicas sobre silicio. Figura tomada de Cicero <i>et al.</i> , 2002.....	16
1.12	Esquema de hidrocarburos no saturados (acetileno, etileno y estireno) sobre la superficie de un material bidimensional previamente hidrogenado.....	18
2.1	Número de publicaciones por año que contienen la frase “Molecular Dynamics”. Información tomada del buscador de publicaciones científicas: Web of Science.....	23
2.2	Ilustración esquemática del algoritmo de Verlet.....	24
2.3	Representación esquemática de las cuatro contribuciones principales presentes en los campos de fuerza de la mecánica molecular: deformación de enlace, deformación de ángulo, rotación de enlace y términos no enlazantes. Figura adaptada de Leach, 2001; 166 p.....	26
2.4	(a) Comparación entre el potencial armónico simple (Ley de Hook) y la curva de Morse. (b) Ilustración esquemática de la deformación de un enlace. Figura adaptada de Leach, 2001; 172 p.....	28
2.5	Deformación del componente de ángulo.....	30
2.6	(a) Perfil de energía potencial del componente de torsión para diferentes valores de $V_N$ , $n$ y $\gamma$ (b) Esquema de un elemento de torsión. Figura adaptada de Leach, 2001; 175 p.....	32
2.7	La energía de interacción y fuerza entre dos átomos de argón. Figura adaptada de Leach, 2001; 205 p.....	34
2.8	(a) El potencial de Lennard-Jones. (b) Construcción del potencial de Lennard-Jones a partir de un componente repulsivo ( $\alpha r^{-12}$ ) y un componente atractivo ( $\alpha r^{-6}$ ). Figura adaptada de Leach, 2001; 207 y 208 p.....	35
2.9	Ilustración esquemática de los componentes cruzados que se considera son los más importantes para la definición de los campos de fuerza. Figura adaptada de Leach, 2001; 180 p.....	36
2.10	Walter Kohn recibiendo el premio Nobel de parte de su majestad El Rey, en el Concert Hall de Estocolmo, Suecia. Figura tomada de <a href="http://www.nobelprize.org">www.nobelprize.org</a> .....	43

2.11	Número de publicaciones por año que contienen en su título la frase “Density Functional Theory” o “DFT”. Información proveniente del buscador de publicaciones científicas: Web of Science.....	44
2.12	Con el primer teorema de Hohenberg y Kohn se demuestra una relación biyectiva entre el $V_{ext}(\vec{r})$ y la $\Psi$ y entre ésta y la $\rho(\vec{r})$ . No existen dos $V_{ext}(\vec{r})$ distintos que generen la misma $\Psi$ y no existen dos funciones de onda $\Psi$ distintas que generen la misma densidad $\rho(\vec{r})$ . Por lo tanto, existe una relación directa y exclusiva entre $V_{ext}(\vec{r})$ y $\rho(\vec{r})$ a través del uso de un funcional exclusivamente dependiente de $\rho(\vec{r})$ .....	45
2.13	Modelo de un sistema ficticio conformado por electrones no-interactuantes (en el sentido de la interpretación sustentada por la teoría de HF) propuesto por Kohn y Sham sujeto a un potencial efectivo $V_{efe}(\vec{r})$ .....	51
2.14	Método de autoconsistencia.....	54
2.15	Representación esquemática de la manera en la que la aproximación de densidad local (LDA) asume que la densidad electrónica dentro de un elemento de volumen $d\vec{r}$ que rodea a un punto $\vec{r}$ del sistema real es constante.....	59
2.16	Representación esquemática de una pseudofunción de onda obtenida a partir de la aplicación de un pseudopotencial. El radio al cual la función verdadera y la pseudofunción coinciden es en $r_c$ (radio de corte). Figura adaptada de Payne <i>et al.</i> , 1992. 1054 p.....	64
2.17	Ilustración esquemática de la geometría de una supercelda para modelar la superficie de un sólido tridimensional. La supercelda se define por la presencia de líneas punteadas. Figura proveniente de Payne <i>et al.</i> , 1992. 1053 p.....	69
2.18	Ilustración esquemática de la geometría de una supercelda para modelar una molécula. La supercelda se define por la presencia de las líneas punteadas. Figura proveniente de Payne <i>et al.</i> , 1992. 1054 p.....	69
2.19	Esquema representativo del empleo de aproximaciones en la TFD.....	70
2.20	Esquema del camino de mínima energía y superficie de energía potencial. (a) Diagrama de Polayni que muestra la barrera de energía a superar para que una reacción proceda. (b) Diagrama de líneas equipotenciales entre reactivos A y productos B mostrando el estado de transición. (c) Diagrama de líneas equipotenciales que muestra el camino de reacción entre el estado A y el estado B. Figura adaptada de Masel, 1996. 584, 585 y 633 p.....	73

2.21	Perfiles de energía potencial con diferentes barreras de energía y grados de estabilidad para los estados metaestables A y B de dos reacciones. Figura adaptada de Leftwich & Teplyakov, 2007. 8 p.....	74
2.22	Interpolación entre dos estados configuracionales.....	74
3.1	Fila superior. Vista esquemática de los sustratos de grafito: (a) G0: superficie plana construida por el apilamiento de tres láminas de grafito; (b) G3: superficie con un escalón de una altura de tres láminas de grafito; y (c) G5: superficie con un escalón de una altura de cinco láminas de grafito. Fila inferior. Vistas frontales y de lado de los sustratos de grafito con la molécula de la BSA en orientación 1: (d) G0; (e) G3 and (f) G5. En cada caso, el centro de masas de la BSA (coordenadas X y Y) se localiza exactamente por encima del centro geométrico de la lámina de grafito más inferior. La distancia inicial entre la lámina de grafito más superior y el átomo de la BSA más cercano a la superficie es de 10 Å.....	76
3.2	Representación esquemática de la molécula de la BSA. La imagen de la fila superior muestra los fragmentos A y B de la molécula de la BSA coloreados en gris y en azul, respectivamente; las posiciones de los centros de masas de los fragmentos A (CMA) y de B (CMB); el paquete hidrofóbico, localizado en el fragmento B de la BSA, se encuentra delimitado por hélices alfa identificadas mediante una representación de cilindro en color rojo. La imagen de la segunda fila muestra la molécula de la BSA en orientación 1 (BSA-1). La imagen de la fila inferior muestra la molécula de la BSA en orientación 2 (BSA-2). La orientación molecular BSA-2 se obtiene de la rotación de la BSA-1 alrededor de un eje paralelo a la superficie.....	80
3.3	Fila superior. (a) Fotografía de la configuración de la orientación molecular BSA-1 sobre el sustrato G0 después de una minimización energética inicial y de un nanosegundo de termalización. (c) La misma orientación molecular BSA-1 después de 10 ns de dinámica molecular. (e) Evolución del cambio de la coordenada Z del centro de masas de la molécula (gris), el fragmento A (negro) y el fragmento B (azul). (g) e (i) muestran vistas de lado y frontales, respectivamente, de la orientación molecular BSA-1 después de 120 ns de dinámica molecular. La fila inferior muestra la misma información para la orientación molecular BSA-2 sobre el sustrato G0.....	81

- 3.4 Fila superior. (a) Fotografía de la configuración de la orientación molecular BSA-1 sobre el sustrato G3 después de una minimización energética inicial y de un nanosegundo de termalización. (c) La misma orientación molecular BSA-1 después de 10 ns de dinámica molecular. (e) Evolución del cambio de la coordenada Z del centro de masas de la molécula (gris), el fragmento A (negro) y el fragmento B (azul). (g) e (i) muestran vistas de lado y frontales, respectivamente, de la orientación molecular BSA-1 después de 120 ns de dinámica molecular. La fila inferior muestra la misma información para la orientación molecular BSA-2 sobre el sustrato G3..... 82
- 3.5 Fila superior. (a) Fotografía de la configuración de la orientación molecular BSA-1 sobre el sustrato G5 después de una minimización energética inicial y de un nanosegundo de termalización. (c) La misma orientación molecular BSA-1 después de 10 ns de dinámica molecular. (e) Evolución del cambio de la coordenada Z del centro de masas de la molécula (gris), el fragmento A (negro) y el fragmento B (azul). (g) e (i) muestran vistas de lado y frontales, respectivamente, de la orientación molecular BSA-1 después de 120 ns de dinámica molecular. La fila inferior muestra la misma información para la orientación molecular BSA-2 sobre el sustrato G5..... 83
- 3.6 Columna izquierda. Evolución del área de contacto de superficie (ACS) durante los 120 ns de la dinámica molecular. Columna derecha. Energías de enlace debido a interacciones de van der Waals para la molécula de la BSA en sus dos orientaciones. Fila superior, BSA-1; fila inferior, BSA-2. Los datos provenientes de los sustratos G0, G3 y G5 se encuentran en color negro, azul y rojo, respectivamente..... 85
- 3.7 Vista de lado (a) y frontal (b) del sistema BSA-1/G3 después de 200 ns de dinámica molecular. (c) y (d) para el sistema BSA-2/G3..... 86
- 3.8 Desplazamiento cuadrado (DC) en la dirección X, Y y Z del centro de masas (CM) para ambas orientaciones moleculares de la BSA: BSA-1 (fila superior) y BSA-2 (fila inferior), sobre los sustratos G0, G3 y G5..... 87
- 3.9 Vista lateral (fila superior) y frontal (fila inferior) de la distribución de los residuos aminoacídicos de naturaleza hidrofóbica e hidrofílica en la zona de la molécula de la BSA próxima a la superficie para un estado inicial. BSA-1, primera columna y BSA-2, segunda columna. Los residuos aminoacídicos se clasifican de acuerdo a su índice de hidrofobicidad (Monera *et al.*, 1995): residuos aminoacídicos muy hidrofóbicos, hidrofóbicos, neutros e hidrofílicos se encuentran coloreados en rojo, naranja, cian y azul, respectivamente..... 89



3.10	Huellas de la molécula de la BSA para ambas orientaciones (BSA-1: fila superior; BSA-2: fila inferior) vistas desde la superficie hasta 10 Å por encima de la lámina de grafeno más superior. Residuos aminoacídicos que se encuentran con una carga parcial negativa y positiva se muestran en color rojo y azul, respectivamente. Las cargas parciales se han asignado de acuerdo con el cálculo de los estados de ionización de los grupos titulables. Se han considerado los sustratos G0 (columna izquierda), G3 (segunda columna) y G5 (columna derecha).....	90
3.11	Correspondencia lineal entre la energía de enlace y el área de contacto (AC) para cada caso. BSA-1: fila superior; BSA-2: fila inferior. G0: columna izquierda; G3: columna central; G5: columna derecha.....	92
4.1	Superficie de energía potencial a lo largo del camino de mínima energía para las reacciones de: (a) acetileno, (b) etileno, y (c) estireno, sobre siliceno hidrogenado. Átomos de silicio, carbono e hidrógeno se representan como esferas de color negro, rojo y azul, respectivamente.....	98
4.2	Iso-superficies de la densidad de espín total $\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ : El panel (a) corresponde al estado en el cual existe un enlace no saturado después de remover un átomo de hidrogeno. Paneles (b), (c) y (d) corresponden al estado intermedio en la adsorción de acetileno, etileno y estireno, respectivamente.....	99
4.3	Densidad de estados (DDE) para las diferentes configuraciones atómicas a lo largo del camino de mínima energía para la adsorción de acetileno sobre la superficie del siliceno hidrogenado. El panel (a) corresponde a la DDE del sistema desacoplado formado por una molécula de acetileno y la superficie del siliceno hidrogenado, paneles (c) y (e) corresponden a los estados intermedio y final, respectivamente. Paneles (b), (d) y (f) corresponden a la DDE proyectada (DDEP) para los orbitales 2p de los átomos de C de la molécula de acetileno para los estados desacoplado, inicial y final, respectivamente.....	103
4.4	Densidad de estados (DDE) para las diferentes configuraciones atómicas a lo largo del camino de mínima energía para la adsorción de etileno sobre la superficie del siliceno hidrogenado. El panel (a) corresponde a la DDE del sistema desacoplado formado por una molécula de etileno y la superficie del siliceno hidrogenado, paneles (c) y (e) corresponden a los estados intermedio y final, respectivamente. Paneles (b), (d) y (f) corresponden a la DDE proyectada (DDEP) para los orbitales 2p de los átomos de C de la molécula de etileno para los estados desacoplado, inicial y final, respectivamente.....	104

4.5	Densidad de estados (DDE) para las diferentes configuraciones atómicas a lo largo del camino de mínima energía para la adsorción de estireno sobre la superficie del siliceno hidrogenado. El panel (a) corresponde a la DDE del sistema desacoplado formado por una molécula de estireno y la superficie del siliceno hidrogenado, paneles (c) y (e) corresponden a los estados intermedio y final, respectivamente. Paneles (b), (d) y (f) corresponden a la DDE proyectada (DDEP) para los orbitales 2p de los átomos de C de la molécula de estireno para los estados desacoplado, inicial y final, respectivamente.....	105
4.6	Representaciones esquemáticas de la molécula de acetileno adsorbida sobre una superficie del siliceno hidrogenado. El panel (a) corresponde a la adsorción completa de la molécula después de la abstracción del átomo de H de un sitio de la vecindad. El panel (b) describe la rotación de la molécula adsorbida de acetileno. El panel (c) corresponde a la adsorción de una segunda molécula de acetileno.....	107
4.7	Configuraciones atómicas para el estado intermedio en las reacciones de (a,b) acetileno, (c,d) etileno y (e,f) estireno sobre grafeno hidrogenado. Los átomos de carbono e hidrogeno están representados por esferas de color azul y gris, respectivamente.....	109
4.8	Comparación de configuraciones atómicas entre los estados inicial e intermedio para las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno y siliceno hidrogenado.....	114
4.9	Iso-superficies de la densidad de estados total $\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ : El panel (a) corresponde al estado cuando después de abstraer un átomo de H se crea un enlace no saturado. Los paneles b, c, y d corresponden al estado intermedio de las reacciones de acetileno, etileno y estireno, respectivamente.....	115
4.10	Configuraciones atómicas para el estado final de las reacciones de (a, b) acetileno, (c, d) etileno, y (e, f) estireno sobre grafeno hidrogenado. Los átomos de carbono e hidrógeno están representados por esferas de color azul y gris, respectivamente.....	116
4.11	Superficie de energía potencial a lo largo del camino de mínima energía para las reacciones de (a) acetileno y (b) etileno sobre grafeno hidrogenado.....	119

- 4.12 Para la reacción de acetileno sobre germaneno-H se muestra: (a) el perfil de mínima energía; (b) comparación de la deformación de la superficie del germaneno-H entre el estado de transición (negro) y el estado intermedio (gris); de (c) a (e) configuraciones atómicas para los estados intermedio, del rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie y el final. Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente..... 122
- 4.13 Para la reacción de acetileno sobre germaneno-H se muestran superficies constantes de densidad de espín  $\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$  y cambios en la población de electrones de valencia para: (a) y (b) el estado intermedio, (c) y (d) el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie, (e) y (f) el estado final. Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente. El cambio en la población de electrones de valencia se muestra pictóricamente con una escala normalizada de gradiente azul-blanco-rojo; aquellos átomos cuya población de electrones se vio más incrementada/decrecida se muestran en color rojo/azul; para aquellos átomos cuya población de electrones permaneció igual se muestran en color blanco. La intensidad máxima de color se encuentra de acuerdo con la normalización de datos considerando la máxima ganancia o pérdida en la población de electrones de valencia para cada configuración atómica..... 124
- 4.14 Para la reacción de etileno sobre germaneno-H se muestra: (a) el perfil de mínima energía; (b) comparación de la deformación de la superficie del germaneno-H entre el estado de transición (negro) y el estado intermedio (gris); de (c) a (e) configuraciones atómicas para los estados intermedio, del rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie y el final. Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente..... 128
- 4.15 Para la reacción de etileno sobre germaneno-H se muestran superficies constantes de densidad de espín  $\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$  y cambios en la población de electrones de valencia para: (a) y (b) el estado intermedio, (c) y (d) el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie, (e) y (f) el estado final. Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente. El cambio en la población de electrones de valencia se muestra pictóricamente con una escala normalizada de gradiente azul-blanco-rojo; aquellos átomos cuya población de electrones se vio más incrementada/decrecida se muestran en color rojo/azul; para aquellos átomos cuya población de electrones permaneció igual se muestran en color blanco. La intensidad máxima de color se encuentra de acuerdo con la normalización de datos considerando la máxima ganancia o pérdida en la población de electrones de valencia para cada configuración atómica..... 129

- 4.16 Para la reacción de estireno sobre germaneno-H se muestra: (a) el perfil de mínima energía; (b) a (g) vistas laterales de las configuraciones atómicas para: el estado intermedio (b), el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie (c), el pseudo estado final (d), la primera (e), y segunda (f) rotación polar del grupo fenil, y el estado final con la rotación del grupo fenil en la dirección azimutal (g). Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente..... 131
- 4.17 Para la reacción de estireno sobre germaneno-H se muestra: (a) comparación de la deformación de la superficie del germaneno-H entre el estado de transición (negro) y el estado intermedio (gris); de (b) a (g) vistas frontales de las configuraciones atómicas para los estados intermedio (b), el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie (c), el pseudo estado final (d), la primera (e), y segunda (f) rotación polar del grupo fenil, y el estado final con la rotación del grupo fenil en la dirección azimutal (g). Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente..... 132
- 4.18 Configuraciones atómicas con superficies constantes de densidad total de espín para los estados finales de las reacciones de estireno sobre las superficies del siliceno-H (a) y del germaneno-H (b)..... 133
- 4.19 Para la reacción de estireno sobre germaneno-H se muestran superficies constantes de densidad de espín  $\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$  y cambios en la población de electrones de valencia para: (a) y (b) el estado intermedio, (c) y (d) el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie, (e) y (f) el estado pseudo-final, y (g) y (h) el estado final. Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente. El cambio en la población de electrones de valencia se muestra pictóricamente con una escala normalizada de gradiente azul-blanco-rojo; aquellos átomos cuya población de electrones se vio más incrementada/decrecida se muestran en color rojo/azul; para aquellos átomos cuya población de electrones permaneció igual se muestran en color blanco. La intensidad máxima de color se encuentra de acuerdo con la normalización de datos considerando la máxima ganancia o pérdida en la población de electrones de valencia para cada configuración atómica..... 134
- 5.1 Gráfico comparativo de las barreras energéticas y calores de adsorción en eV para las reacciones de adsorción de acetileno (izquierda), etileno (centro) y estireno (derecha) sobre las superficies del grafeno-H, siliceno-H y germaneno-H..... 140

## Lista de tablas

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
2.1	Constantes de fuerza y longitudes de equilibrio de enlaces para algunos enlaces seleccionados (Allinger, 1977).....	29
2.2	Constantes de fuerza y ángulos de equilibrio para algunos ángulos seleccionados (Allinger, 1977).....	30
3.1	Porcentaje del contenido de estructura secundaria después de 120 ns de dinámica molecular para la BSA en ambas orientaciones moleculares (BSA-1 y BSA-2) adsorbida sobre los sustratos: G0, G3 y G5.....	88
4.1	Comparación de las energías para los diferentes estados a lo largo del perfil de energía potencial y energías de abstracción del átomo de hidrógeno para las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre siliceno y silicio [111] hidrogenado.....	99
4.2	Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) de las estructuras representativas para cada uno de los estados en las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre siliceno hidrogenado.....	101
4.3	Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) de las estructuras representativas para cada uno de los estados en las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno hidrogenado.....	110
4.4	Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) de las estructuras representativas para cada uno de los estados en las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno hidrogenado.....	111
4.5	Comparación de las energías en eV para los estados inicial, intermedio y final y del calor de adsorción ( $\Delta H_A$ ) para las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno hidrogenado, siliceno hidrogenado y Si[111] hidrogenado.....	112

4.6	Para las reacciones de acetileno, etileno y estireno sobre germaneno-H se muestra una comparación de las energías en eV para los estados inicial, intermedio, de transición y final, así como también para las barreras de energía y el calor de adsorción ( $\Delta H_A$ ).....	123
4.7	Longitudes de enlace calculadas en Å y ángulos en grados para los diferentes estados configuracionales involucrados en las reacciones de adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre germaneno-H.....	126
4.8	Comparación de las energías en eV para los estados intermedio y finales en las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre germaneno-H y grafeno-H.....	136
5.1	Tabla comparativa para la funcionalización orgánica de las superficies del grafeno-H, siliceno-H y germaneno-H con los hidrocarburos no saturados: acetileno, etileno y estireno.....	140

## Capítulo 1. Adsorción de moléculas orgánicas y biológicas sobre superficies

---

La adsorción de moléculas ocurre a través de reacciones de superficie. Estas reacciones se encuentran siempre presentes ya que ocurren en una gran variedad de fenómenos químicos y biológicos, por ejemplo, en los procesos de corrosión y en el funcionamiento de diversos organismos presentes en la naturaleza. En la actualidad, debido al gran desarrollo tecnológico de la humanidad, las reacciones de superficie juegan un papel clave en el desarrollo de la tecnología. Por ejemplo, alrededor del 90% de los químicos industriales se producen mediante reacciones que ocurren en la superficie de un catalizador. Otros ejemplos de la utilización de las reacciones de superficie se encuentran en el procesamiento de algunos metales, cerámicos e incluso circuitos integrados.

Dada la importancia de las reacciones de superficie, no es sorpresa que éstas se hayan estudiado desde hace siglos. Por ejemplo, los antiguos griegos y romanos desarrollaron técnicas para evitar la pérdida de brillo en la superficie de los metales, mientras que los alquimistas realizaron búsquedas extensivas acerca de cierto tipo de sustancias denominadas por ellos mismos como las “piedras filosofales” que transformasen un tipo de sustancia en otra. Sin embargo, no fue hasta finales del siglo XVIII que se publicaron los primeros trabajos relacionados con el estudio de reacciones de superficie. En 1775 y 1790, J. Priestley publicó estudios acerca de la descomposición de la molécula orgánica de etanol sobre una superficie de cobre sometida a calentamiento (Masel, 1996).

En la actualidad, el empleo de las reacciones en superficie se ha extendido incluso a áreas como la electrónica. Como ejemplo de esto se tiene que, desde finales del siglo pasado, existe la propuesta de incorporar moléculas orgánicas en superficies semiconductoras a través de reacciones de superficie, un proceso denominado como funcionalización orgánica. El propósito de la funcionalización orgánica es ampliar la versatilidad de los dispositivos electrónicos actualmente existentes debido a las propiedades tan numerosas y adaptables que las moléculas orgánicas presentan, como

son: su hidrofobicidad/hidrofilicidad, los intervalos de absorción de radiación electromagnética, la flexibilidad conformacional, la afinidad química y la conductividad.

Un resultado de la funcionalización orgánica es, por ejemplo, dotar de sensibilidad química a superficies semiconductoras que no poseen esta propiedad por sí solas, así como conferirles otras propiedades, como las de emisión y de detección de luz (Wolkow, 1999).

Incluso, debido al frenesí por la creciente miniaturización de los componentes electrónicos, que hasta la fecha siguieron el paso dictado por la ley de Moore, se ha propuesto el uso de moléculas orgánicas que, en lugar de un transistor común, sirvan como interruptores y dispositivos de memoria autocontenidos. Este campo emergente ha recibido el nombre de la electrónica molecular o moletrónica (Gould, 2005).

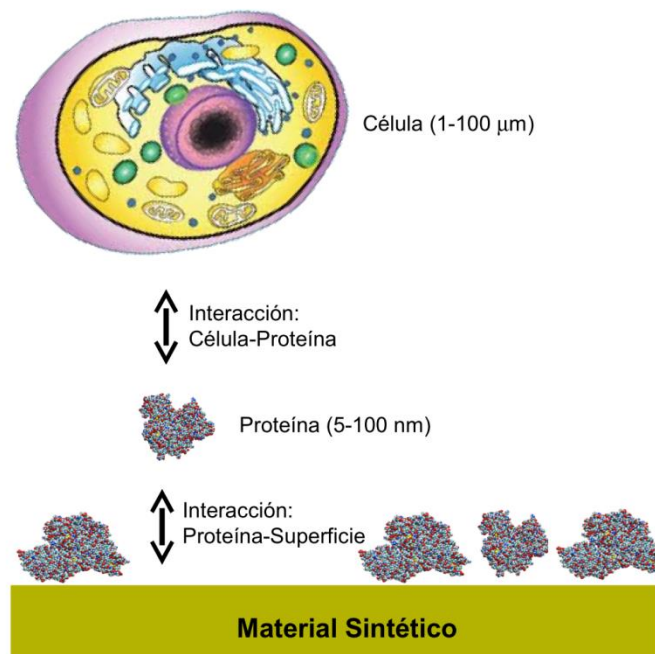
El surgimiento de estas nuevas propuestas ha originado una ola creciente de estudios teóricos y experimentales que conjuntan la tecnología de los semiconductores con la química molecular. Estos estudios están enfocados a las reacciones en superficie que permitan la adsorción de moléculas orgánicas para la formación de estos nuevos dispositivos híbridos. El buscador en la red de publicaciones científicas “Web of Science” (<http://apps.webofknowledge.com>) arroja alrededor de 2600 estudios diferentes en relación con la funcionalización orgánica y la electrónica molecular durante la última década.

La importancia del estudio de estos fenómenos básicos se observa en el presupuesto que el departamento de la defensa de Estados Unidos ha invertido durante los últimos cinco años en materia de líneas de investigación y desarrollo militar en nanotecnología. Más específicamente, la inversión efectuada en el área de nano-fenómenos y procesos básicos asciende al 48% de la inversión total efectuada en nanotecnología, que equivale a una suma anual promedio de 210 millones de dólares. Aunado a esto, entre el 45 y 53% de las adiciones posteriores del congreso de Estados Unidos al presupuesto de nanotecnología fueron destinadas a la misma área de estudio de nano-fenómenos y procesos básicos.



## 1.1 Estudios de la adsorción de la albúmina sobre grafito: hacia el uso del grafito en biosensores y materiales biocompatibles

La adsorción de proteínas desempeña un rol vital en el funcionamiento de implantes médicos de larga duración y en el diseño de novedosos dispositivos médicos de detección basados en estructuras biológicas. Cuando un material sintético, como un implante médico, es expuesto a un medio biológico, como la sangre, distintas interacciones tienen lugar entre la superficie del material y los componentes del medio. Estas interacciones juegan un papel primordial para que un implante pueda ser aceptado o no por un organismo vivo.

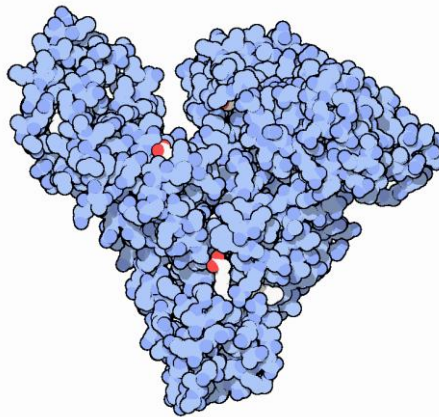


**Figura 1.1. Adsorción de proteínas sobre la superficie de un material sintético a través de interacciones proteína-superficie seguida luego de interacciones célula-proteína.**

Una de las primeras interacciones que tienen lugar, es la adsorción de aquellos componentes de la sangre sobre la superficie del material que poseen un tamaño nanométrico y se encuentran en mayor cantidad. Tal es el caso de las proteínas presentes en el suero de la sangre. Esta adsorción conduce a la formación de una monocapa de proteínas. Posteriormente, en el momento en que las células entran en la escena, éstas ya no ven la superficie desnuda del material, si no que en su lugar, ven ahora una monocapa de proteínas (Figura 1.1). La aceptabilidad de un implante por

parte de un organismo vivo dependerá en gran medida del tipo de proteínas adsorbidas y de la conformación que éstas adapten sobre la superficie del material sintético.

Una de las principales proteínas del suero de la sangre humana (en inglés, *serum blood*), con una composición de hasta el 60%, es la albúmina sérica que corresponde a una concentración de  $\sim 42 \text{ g/dm}^3$  (Brown & Shockley, 1982) (Carter & Ho, 1994). La albúmina es una molécula biológica de tamaño nanométrico con un peso molecular de aproximadamente 67 kDa. Su principal función es la de regular la presión osmótica y la de servir como vehículo de transporte para ácidos grasos y otras moléculas más pequeñas que se encuentran presentes en el torrente sanguíneo. La albúmina es una proteína con forma globular y se encuentra conformada por una sola cadena polipeptídica. En poco más del 73% de esta cadena, los residuos aminoacídicos que la constituyen adoptan una estructura secundaria de tipo helicoidal.



**Figura 1.2. Esquema representativo de la albúmina de la especie bovina (BSA) con dos moléculas de ácidos grasos físicamente adsorbidos (mostrados en color rojo y blanco). Imagen proveniente del banco de datos de proteínas (PDB).**

En cuanto a pruebas de laboratorio se refiere, la especie de la albúmina más utilizada es la de la especie bovina, conocida como BSA (por sus siglas en inglés, *Bovine Serum Albumin*) y no la de la especie humana, conocida como HSA (por sus siglas en inglés, *Human Serum Albumin*). Las razones del uso de la BSA por encima de la HSA, es que la primera es más fácil y económica de conseguir. Además, existe un muy alto grado de similitud entre la molécula de la BSA y HSA. Debido a las razones expuestas anteriormente y con el propósito de realizar futuras comparaciones entre los

resultados obtenidos de este trabajo de tesis doctoral y posibles pruebas de laboratorio, se ha seleccionado la molécula de la BSA. Una representación esquemática de esta molécula se muestra en la Figura 1.2.

### 1.1.1 Revisión bibliográfica

La fabricación de nanomateriales biocompatibles ha atraído una gran atención en la ingeniería biomédica y en otras diversas áreas de la biotecnología debido a su posible uso en el diseño de novedosos componentes con aplicaciones biomédicas como es el caso de los sensores bio-inspirados (Rabe *et al.*, 2011). Algunos de estos componentes requieren de la inmovilización de moléculas biológicas sobre sustratos muy específicos que al mismo tiempo preserven la actividad biológica de las moléculas adsorbidas. Un ejemplo de tales sustratos son los sustratos nanoestructurados. La fabricación artificial de sustratos nanoestructurados comenzó con la investigación de Aoki y colaboradores (Aoki *et al.*, 2007) a través de la inmovilización de proteínas sobre sustratos de zafiro nanoestructurados. No es de suponer que las propiedades de los sustratos nanoestructurados sean las mismas que las de los sustratos normales cuyas superficies son en promedio planas. Las características topográficas de los sustratos nanoestructurados son aproximadamente del mismo tamaño, o incluso menor, que muchas proteínas de la sangre, cuyo intervalo de tamaños se encuentra entre los 3 y los 15 nm. Lo anterior tiene como resultado que durante un proceso de adsorción, las características topográficas puedan inducir cambios en la conformación de las proteínas que, de otra manera, no sucederían sobre un sustrato normal y plano. Otro aspecto importante es que para un sustrato nanoestructurado, el área superficial para la adsorción y sujeción molecular será mayor, lo que a su vez, se verá reflejado en una mayor reactividad química de la superficie.

En particular, sustratos nanoestructurados basados en carbono, como es el caso del grafito constituido por un apilamiento de láminas de grafeno, resulta en un buen candidato para el diseño de novedosos componentes con aplicaciones biomédicas. Lo anterior debido a que la habilidad de estos materiales a ser funcionalizados ha sido probado en numerosas aplicaciones biotecnológicas, que van desde el tratamiento con diferentes entidades biológicas (Chen *et al.*, 2012) hasta la estimulación eléctrica de células (Feng *et al.*, 2011). Además, la formación de sustratos de grafito

nanoestructurados con interés potencial en el diseño de ensayos médicos y sensores biológicos, se ha vuelto posible gracias a la aparición de métodos de fabricación de bajo costo (Chen *et al.*, 2014; Hofmann *et al.*, 2014) mediante el uso de tecnologías de láser y de depósito.

Con el propósito de comprender la influencia de los sustratos nanoestructurados sobre la adsorción y eventual re-estructuración de proteínas, es necesario el estudio de la adsorción de una de las proteínas más abundantes en el suero de la sangre, la BSA, sobre sustratos de grafito nanoestructurados que exhiban diferentes características topográficas.

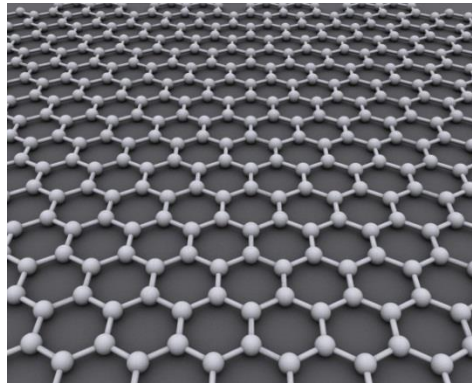
Para lo anterior, las simulaciones por computadora constituyen una herramienta esencial para validar resultados experimentales y elucidar fenómenos de adsorción de proteínas que, de otra manera, no sería posible a través de las técnicas experimentales actuales. Las interacciones molécula-sustrato pueden ser estudiadas a gran detalle con el uso de simulaciones por computadora como son las simulaciones de dinámica molecular. Tales simulaciones proveen de un método para diferenciar, con una exactitud subnanométrica, las diversas interacciones que emergen, ya sea de las características topográficas del sustrato, como de las relacionadas con su composición química.

La necesidad de entender la manera en la que interacciona la BSA con un sustrato de grafito conformado por láminas de grafeno a través del uso de dinámica molecular, nos permitirá conocer el grado de biocompatibilidad que este sustrato puede brindar para futuras aplicaciones médicas.

## **1.2 Estudios de la adsorción de hidrocarburos no saturados sobre grafeno, siliceno y germaneno: hacia el uso de sistemas bidimensionales en dispositivos de electrónica molecular**

Desde hace algunos años ha existido un gran interés por pasar del estudio de superficies de sólidos al estudio de superficies conformadas por una sola capa de átomos, como es el caso del grafeno (Figura 1.3).

Debido a las asombrosas propiedades electrónicas y mecánicas que presenta, “el grafeno, descubierto apenas en 2004, ya ha abierto una rica veta de investigaciones tanto teóricas como experimentales y tiene mucho potencial para convertirse en la nueva superestrella de los nanomateriales” (Murray & Murray, 2012). Con lo anterior, existe la posibilidad de fabricar, en un futuro no muy lejano, una nueva generación de dispositivos electrónicos, que conformarán una parte muy importante de la mercadotecnia de productos de alta tecnología.



**Figura 1.3. Estructura del grafeno. Figura tomada de Murray & Murray, 2012. 22 p.**

Los recientes hallazgos asociados al grafeno, han conducido también a la investigación teórica de estructuras con base hexagonal que puedan formarse con otros elementos. Para esto, diversos grupos de investigación se han focalizado en estudiar elementos que presenten una configuración electrónica análoga a la del elemento carbono. Estos elementos que han sido abordados y que conforman parte del grupo IV de la tabla periódica, denominado el grupo de la familia del carbono, son el silicio y el germanio (García *et al.*, 2011).

Por ejemplo, el silicio quien cuenta con la ventaja por encima del carbono de ser un material conocido de forma muy extensa en la industria electrónica desde mediados del siglo pasado con la invención del transistor, presenta también una estructura hexagonal en dos dimensiones denominada siliceno, que convenientemente exhibe varias características similares a las descubiertas en el grafeno. Esto abre un amplio abanico de nuevas posibilidades para el silicio, contrario a los pronósticos no tan esperanzadores que anteriormente se tenían reservados para este elemento, a pesar

de que después de más de medio siglo la gran mayoría de los procesos de producción de alta tecnología giren en torno a este elemento tan abundante y de fácil acceso.

Aunado a las novedosas posibilidades que ofrece este sistema bidimensional del siliceno, existe la posibilidad no abordada aún de funcionalizar su superficie mediante la incorporación de moléculas orgánicas y comparar su desempeño con el que mostraría el sistema del grafeno bajo las mismas circunstancias.

Las modificaciones que puedan realizarse a estos sistemas bidimensionales a través de la adsorción de moléculas orgánicas, podrán tener un gran impacto en las tecnologías emergentes como de la microelectrónica, de los sensores, e incluso de la fotónica.

## **1.2.1 Revisión bibliográfica**

### **1.2.1.1 Estudios teóricos y experimentales en torno al sistema bidimensional del siliceno**

Las primeras investigaciones teóricas realizadas en sistemas bidimensionales fueron llevadas a cabo aproximadamente 10 años antes del descubrimiento del grafeno, motivadas por las primeras síntesis que se realizaron de diversos compuestos con silicio que presentaban propiedades similares a las olefinas, compuestos con al menos un doble enlace carbono – carbono (West *et al.*, 1981).

En 1994, Takeda & Shiraishi estudiaron las características estructurales de sistemas bidimensionales hexagonales a base de silicio (Takeda & Shiraishi, 1994) mediante el uso de cálculos de energía total de primeros principios. A partir de tales cálculos, se encontró que el silicio efectivamente puede presentar una estructura bidimensional.

Cálculos de primeros principios efectuados por Cahangirov y colaboradores en el 2009 con la teoría del funcional de la densidad (Cahangirov *et al.*, 2009) mostraron que el siliceno en realidad puede presentar tres posibles configuraciones para una estructura bidimensional, la cual puede mostrarse como una red plana, no plana con

bajo grado de deformación (LB por sus siglas en inglés, *Low Buckled*) y no plana con alto grado de deformación (HB por sus siglas en inglés, *High Buckled*), con desplazamientos verticales promedio entre átomos de silicio contiguos de 0 Å, 0.44 Å y 2.13 Å respectivamente.

Como se observa en la Figura 1.4, la configuración del siliceno con una red plana, resulta energéticamente menos favorable que la del siliceno con una red con cierto grado de deformación. La estabilidad real entre las estructuras del siliceno HB y LB se estudia a partir de la dispersión de fonones de las redes respectivas. Como resultado de esto, se encuentra que el siliceno LB es una estructura estable, mientras que el siliceno HB no lo es, debido a que sus modos de dispersión de fonones se muestran en frecuencias imaginarias.

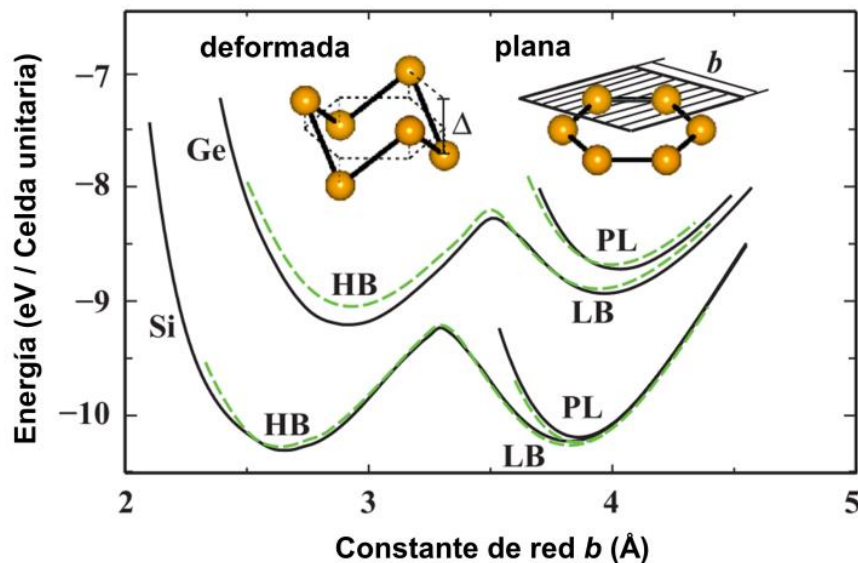


Figura 1.4. Variación en la energía total para estructuras hexagonales bidimensionales de germanio (Ge) y silicio (Si) con respecto a la constante de red  $b$  en Å de la celda unitaria. Cálculos obtenidos a través de primeros principios. Figura adaptada de Cahangirov *et al.*, 2009. 236804-1 p.

La estructura del siliceno LB (Figura 1.5) es una red bidimensional de átomos de silicio dispuestos en una celda hexagonal con un parámetro de red  $a = b$  equivalente a aproximadamente 3.87 Å. Por cada celda unitaria existe un punto de red al cual se asocian dos átomos de silicio, en donde estos se encuentran desplazados verticalmente uno del otro una distancia aproximada de 0.44 Å.

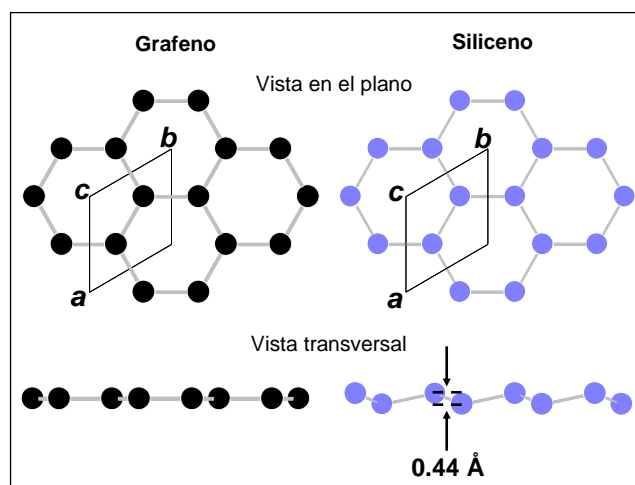


Figura 1.5. Vista transversal y en el plano del grafeno y del siliceno. En la estructura del grafeno los átomos de carbono están ubicados en un solo plano. En la estructura deformada del siliceno, los átomos se alternan en planos paralelos.

A diferencia del grafeno, que muestra una alta preferencia por una configuración tipo trigonal plana con un alto grado de enlazamiento tipo  $\sigma$  y  $\pi$  entre orbitales atómicos, el siliceno, con una red deformada, presenta un menor traslape entre orbitales atómicos, lo que genera una disminución en el grado de enlazamiento tipo  $\sigma$  y  $\pi$  como se observa en los mapas de densidad electrónica presentados en la Figura 1.6 (Şahin *et al.*, 2009).

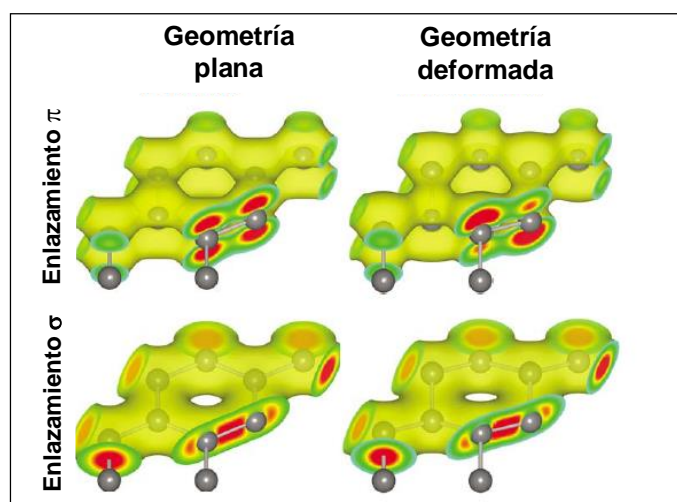
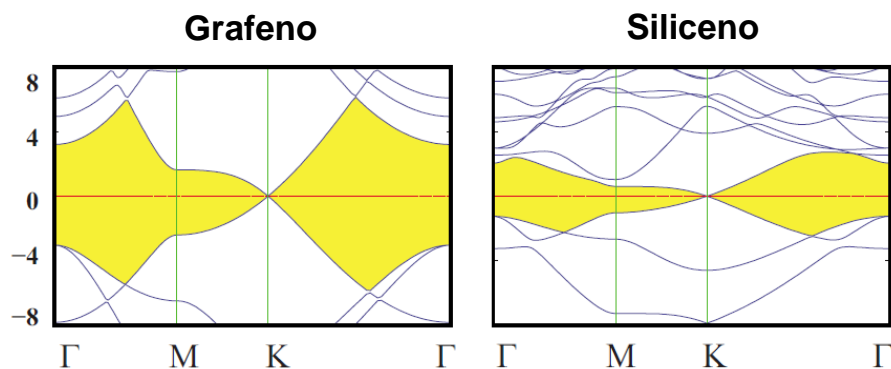


Figura 1.6. Mapas de densidad electrónica para los enlazamientos  $\sigma$  y  $\pi$  en estructuras con geometría plana y deformada características del grafeno y siliceno, respectivamente. El incremento en la densidad electrónica está representado con color amarillo para una densidad tenue y con color rojo para una densidad elevada. Figura adaptada de Şahin *et al.*, 2009.



Las propiedades electrónicas, magnéticas y químicas calculadas para el siliceno LB muestran la misma tendencia que para el grafeno, lo cual hace del siliceno un candidato viable para dispositivos electrónicos. En lo particular, la estructura de bandas del siliceno, mostrada en la Figura 1.7, exhibe un cruce lineal al nivel de Fermi entre la banda de valencia y la banda de conducción. Análisis posteriores revelan que los portadores de carga del siliceno exhiben el comportamiento típico de un fermión de Dirac, es decir, el comportamiento de una partícula sin masa. Además, la velocidad de Fermi calculada por Lew Yan Voon y colaboradores en el 2010 para el grafeno y el siliceno resulta en  $6.3E5$  m/s y  $5.1E5$  m/s, respectivamente; velocidades electrónicas con el mismo orden de magnitud (Lew Yan Voon *et al.*, 2010).

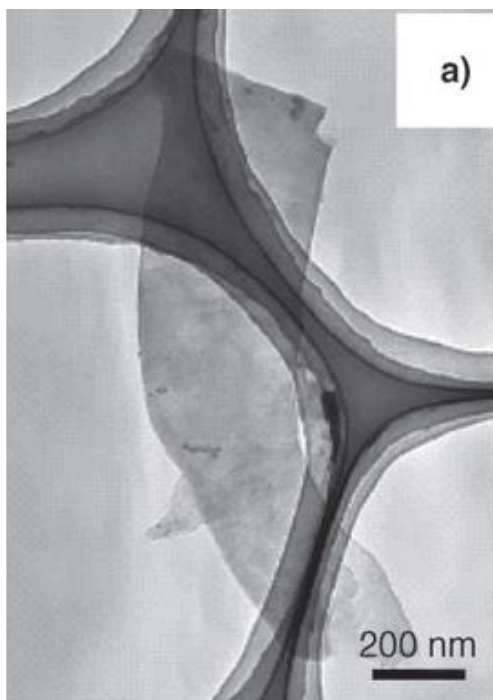
Dada la gran cantidad de estudios teóricos que describen las propiedades del siliceno, se han realizado diversos experimentos que pretenden sintetizar su estructura mediante el uso de diferentes técnicas que emplean tanto medios físicos como químicos.



**Figura 1.7.** Estructura de bandas para el grafeno y el siliceno. Imagen adaptada de Şahin *et al.*, 2009.

El silicio, por sí solo, forma estructuras con configuración tetraedral en lugar de trigonal, a diferencia del carbono que puede adoptar ambas configuraciones con relativa facilidad. Las primeras nanoestructuras bidimensionales de silicio fueron sintetizadas por medio de métodos químicos basados en soluciones por Hideyuki Nakano y colaboradores del Instituto de Investigación del Grupo Toyota (Nakano *et al.*, 2006). El experimento consistió en exfoliar el compuesto cristalino disiliciuro de calcio ( $\text{CaSi}_2$ ), el

cual está formado por un apilamiento alternado de planos atómicos de Ca y Si con estructura hexagonal. Sin embargo, como resultado del proceso, las nanoestructuras obtenidas (Figura 1.8) se encontraban químicamente enlazadas con oxígeno, además de estar dopadas con magnesio como producto del procedimiento empleado.

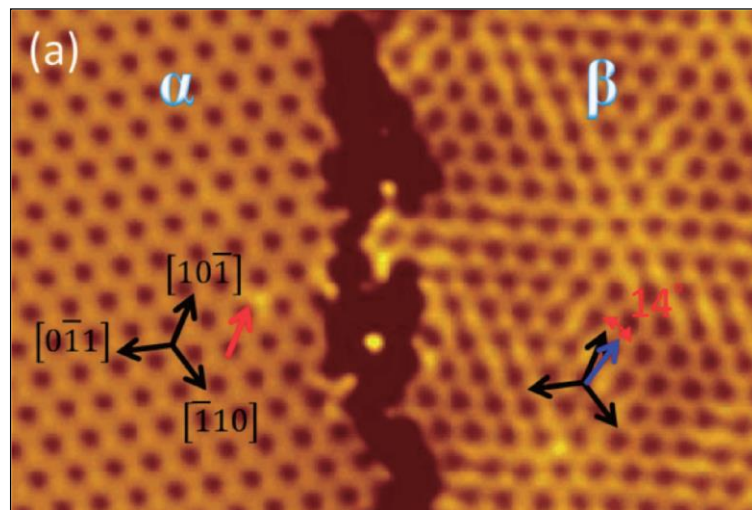


**Figura 1.8.** Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión en donde se observa una hoja del siliceno sintetizada mediante la exfoliación del  $\text{CaSi}_2$ . Imagen tomada de Nakano *et al.*, 2006.

Posteriormente, con el propósito de sintetizar hojas del siliceno libres de oxígeno y con tamaños laterales mayores, algunos investigadores probaron otros métodos de exfoliación, partiendo de compuestos diferentes como el polisilano (Okamoto *et al.*, 2010).

Otros grupos de investigación que han obtenido resultados más favorecedores en la síntesis del siliceno, abordaron el problema de la síntesis con depósitos de silicio, a través de medios físicos, sobre sustratos metálicos como la plata. Entre los trabajos más destacados se encuentra una publicación presentada en 2012 por Chun-Liang Lin y colaboradores (Lin *et al.*, 2012) en la que se muestran pruebas de laboratorio respaldadas a su vez por cálculos teóricos acerca del crecimiento del siliceno en una superficie de plata con orientación [111].

En tal experimento, se utilizó una cámara de ultra alto vacío y se empleó la técnica de depósito de vapores por medios físicos, como es la sublimación de un blanco de silicio por calentamiento. En la Figura 1.9 se aprecia el depósito del siliceno con la clara formación de una estructura hexagonal sobre una superficie de plata con orientación [111]. Además, mediante el empleo de sustratos de plata con orientaciones cristalográficas diferentes, por ejemplo la [110], ha sido posible crecer otro tipo de estructuras del siliceno en forma de listones.



**Figura 1.9.** Imagen obtenida por STM de la topografía del siliceno depositado sobre Ag [111]. Figura tomada de Chun-Liang Lin *et al.*, 2012.

En suma, los resultados experimentales han mostrado que, contrario al grafeno que puede formar monocapas independientes, el siliceno debe hacerse crecer sobre un sustrato metálico, con un parámetro de red conmensurable, como el de plata. Además, dada la tendencia del silicio a formar configuraciones tetraedrales, parece indispensable el uso de un sustrato para facilitar un crecimiento epitaxial en donde se copie la estructura cristalina de este último.

En lo concerniente a la manipulación de las propiedades mostradas por el siliceno, existen diversos trabajos teóricos que han tratado de evaluar el efecto de la incorporación de átomos de distintas especies, como el hidrógeno, el fluor y el sodio, en la superficie y red estructural del siliceno. Entre los trabajos más destacados se encuentran algunas investigaciones teóricas en relación a la hidrogenación parcial y completa del siliceno lo que induce una superficie pasiva, como reportaron en 2011

Osborn y colaboradores (Osborn *et al.*, 2011). En dicha investigación, se encontró que además de la superficie pasiva obtenida, la estructura de bandas del siliceno puede ser modificada desde su estado inicial sin estar hidrogenado, el cual muestra un comportamiento semimetálico, hasta un comportamiento completamente aislante a través de distintos grados de hidrogenación.

Estudios todavía más recientes revelan que, dependiendo del grado de hidrogenación de la superficie del siliceno y la disposición de los átomos de hidrógeno en ella, es posible inducir cierto grado de ferromagnetismo (Zhang *et al.*, 2012).

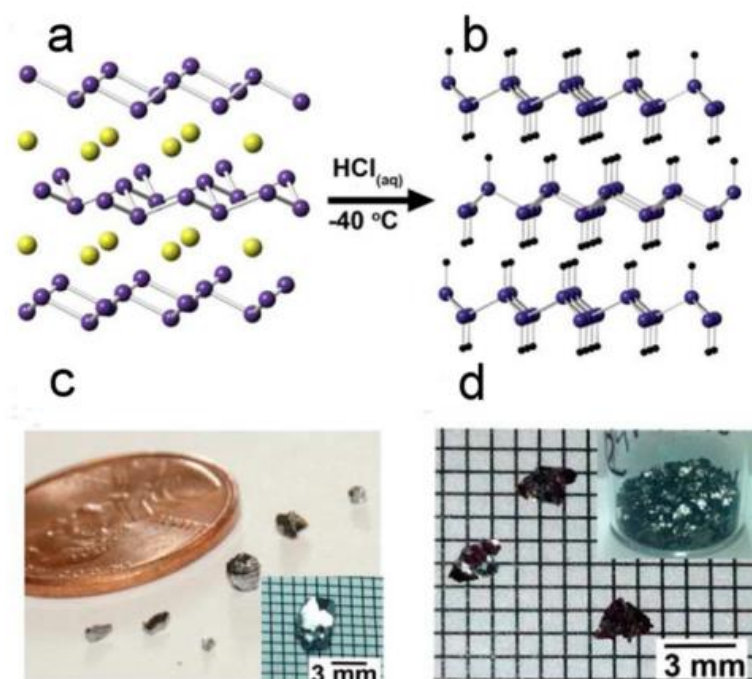
Por otra parte, aunado a las novedosas posibilidades que ofrece el siliceno y los recientes descubrimientos en el campo de la electrónica molecular, existe la posibilidad no abordada aún de funcionalizar su superficie mediante la adición de moléculas orgánicas. El grupo de nanoestructuras del Centro de Nanociencias y Nanotecnología cuenta con experiencia en el estudio teórico de la funcionalización orgánica de superficies semiconductoras, como es el caso del sólido de silicio con orientación cristalográfica [100] y [111]. Esta última orientación cristalográfica del silicio ofrece un ambiente en superficie muy similar al del siliceno.

### **1.2.1.2 Estudios teóricos y experimentales en torno al sistema bidimensional del germaneno**

Otra superficie bidimensional análoga al grafeno y siliceno que es también de interés en la industria electrónica es la del germaneno. En el germaneno, átomos de germanio (Ge) forman una estructura de bicapa, similar a la formada por los átomos de Ge en la superficie del sólido correspondiente con dirección cristalográfica [111].

Mediante cálculos teóricos (Cahangirov *et al.*, 2009) se ha encontrado que, al igual que el siliceno, la estructura hexagonal plana del germaneno es estable con un desplazamiento vertical entre átomos de Ge vecinos de 0.64 Å, un parámetro de red de 3.97 Å y una longitud de enlace Ge-Ge de 2.38 Å (Figura 1.4). Además, la estructura de bandas del germaneno, al igual que la del siliceno, es la de un semimetal que presenta un cruce de tipo lineal en el nivel de Fermi.

En cuanto a la síntesis del germaneno, ésta se ha efectuado recientemente de manera exitosa por Jiang y colaboradores (Jiang *et al.*, 2014) mediante el método de síntesis topotáctica, comenzando con el precursor de constitución laminar  $\text{CaGe}_2$  como se muestra en la Figura 1.10.



**Figura 1.10.** Ilustración esquemática del proceso de obtención del germaneno. (a) Precursor de  $\text{CaGe}_2$ . (b) Estructura del germaneno hidrogenado. En (c) y (d) se muestran cristales de  $\text{CaGe}_2$  y germaneno hidrogenado. Imagen proveniente de Jiang *et al.*, 2014.

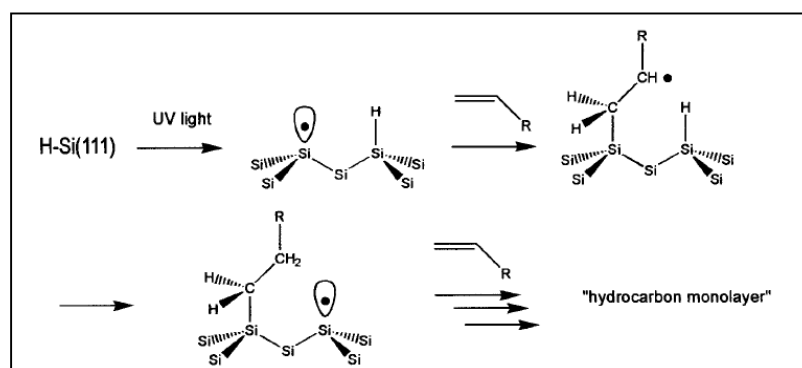
El estudio de la superficie del germaneno para su posible funcionalización orgánica es también de gran interés, debido a que las propiedades de este material son comparables con las del grafeno y del siliceno. En suma, el germaneno es la versión bidimensional del germanio, que después del silicio, es uno de los materiales semiconductores más importante de nuestra era.

### 1.2.1.3 Métodos experimentales y teóricos empleados para el estudio de la adsorción de moléculas orgánicas.

Respecto al estudio de la adsorción de moléculas orgánicas en superficies, existen diversos estudios enfocados en mejorar el control de la adsorción molecular sobre las superficies de  $\text{Si}[100]$  y  $\text{Si}[111]$ , que sufren procesos de reconstrucción debido a los electrones desapareados presentes en los átomos de la superficie del

material (LaFemina, 1992). Tales estudios han demostrado que este control, que evita que la adsorción molecular suceda de forma aleatoria, puede lograrse a través del empleo de un mecanismo de reacción de adición en cadena motivado por la presencia de radicales sobre superficies previamente hidrogenadas (Bent, 2002). Con la hidrogenación, los átomos de la superficie alcanzan su óptimo orden de coordinación sin seguir un proceso de reconstrucción al enlazarse con átomos de hidrógeno en lugar de con átomos contiguos en la superficie.

Posteriormente, mediante la generación en forma controlada de vacancias de hidrógeno en la superficie previamente pasivada, se logra producir una elevada reactividad en una zona bien definida que, posteriormente, puede aprovecharse para que una molécula orgánica del grupo de los hidrocarburos no saturados sea adsorbida, conduciendo a un proceso en el que se forme un radical molecular de carbono sumamente reactivo con probabilidad de remover un átomo de hidrógeno de la superficie. Lo anterior creará a su vez una nueva zona de elevada reactividad para la consecuente propagación de una reacción en cadena y, por ende, la formación de una monocapa orgánica como se muestra en la Figura 1.11.



**Figura 1.11. Mecanismo propuesto para la reacción en cadena de moléculas orgánicas sobre silicio. Figura tomada de Cicero *et al.*, 2002.**

Conforme el poder de cómputo se incrementa, una herramienta muy poderosa y que ha cobrado gran fuerza en los últimos años para el estudio de la adsorción de moléculas orgánicas, son las simulaciones por computadora de las diferentes etapas que conlleva un mecanismo de reacción. Con el uso de simulaciones por computadora podemos estudiar fenómenos que, de otra forma, debido a la rapidez con la que se

efectúan tales procesos químicos, no podrían ser estudiados de forma tan detallada. Aunado a esto, las simulaciones por computadora respaldan resultados experimentales al dar una explicación teórica de los fenómenos químicos que ocurren en tales mecanismos y permitir el estudio de la viabilidad de procesos que aún no han sido probados experimentalmente.

En particular, en el estudio teórico de la adsorción molecular sobre superficies existen ciertos eventos de interés, a grosso modo: la formación y rompimiento de enlaces químicos, el giro de grupos funcionales de una molécula y el desplazamiento de moléculas sobre la superficie, entre otros (Jensen, 1999). Durante las primeras etapas de la adsorción molecular existe una variedad de formas en las cuales una molécula puede arribar a la superficie de interés, migrar e interactuar con ella antes de alcanzar un estado de equilibrio metaestable o estable. A su vez, el estudio de los caminos de reacción y barreras energéticas de activación que unen a estos estados son factores clave para el control de la estabilidad y configuración de las moléculas adsorbidas.

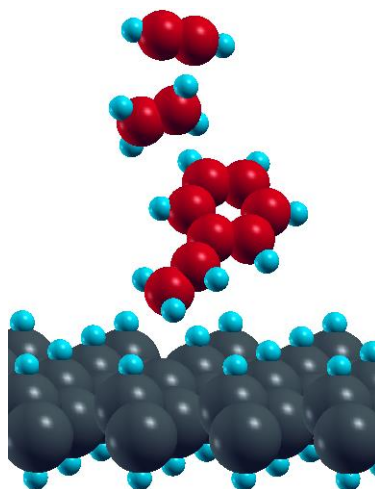
Para una descripción general de los estados metaestables y estables se puede hacer uso de la metodología de primeros principios, como la teoría del funcional de la densidad, con el objetivo de determinar la energía total de cada una de estas configuraciones asociadas a las etapas de reacción de las moléculas orgánicas en superficies.

#### **1.2.1.4 Funcionalización del siliceno y del germaneno y la evaluación de su desempeño en comparación con sistemas similares como el grafeno y el Si [111].**

La incorporación de elementos a la superficie del siliceno ha demostrado que se pueden manipular sus características para aplicaciones específicas (ver sección 1.2.1.1). Sin embargo, el estudio de la funcionalización del siliceno y germaneno mediante la adsorción de moléculas orgánicas, como se ha planteado anteriormente, no ha sido abordado a la fecha. Sin embargo y como comentado al término de la sección 1.2.1.3, un estudio de tal naturaleza, con la evaluación de los caminos de reacción de mínima energía y las barreras energéticas de activación, puede ser abordado con el uso de métodos computacionales. Tal estudio representa una prometedora línea de investigación, cuyos resultados pueden ser comparados con los obtenidos en sistemas

similares. Tal es el caso de los resultados obtenidos por parte de Takeuchi y colaboradores en el 2004, 2005 y 2010 para superficies de silicio con direcciones cristalográficas [111] y [100], (Takeuchi *et al.*, 2004; Takeuchi & Selloni, 2005; Takeuchi *et al.*, 2010), y con el comportamiento que pueda exhibir la superficie del grafeno en condiciones similares.

Para el estudio de las reacciones en la superficie del grafeno es posible realizar una comparación directa de la química en su superficie y la química presente en un sistema molecular común, es decir, la química orgánica, debido a que en ambos casos intervienen átomos de carbono. Sin embargo, tanto para el siliceno como para el germaneno se involucran dos sistemas distintos (la química del carbono proveniente del uso de moléculas orgánicas y la química del silicio/germanio presente en la superficie del material) que no permiten hacer una comparación directa.



**Figura 1.12. Esquema de hidrocarburos no saturados (acetileno, etileno y estireno) sobre la superficie de un material bidimensional previamente hidrogenado.**

Con el propósito de abordar el tema de la funcionalización de estas superficies, siguiendo el mecanismo de una reacción de adición en cadena motivada por la presencia de radicales descrita en la sección anterior (ver sección 1.2.1.3), es indispensable tratar con hidrocarburos no saturados, como es el caso de algunos alquenos y alquinos. En particular, los grupos funcionales de los alquenos y alquinos han sido estudiados extensamente y es por ello que existen reacciones que son bien conocidas en la formación de enlaces con grupos no saturados. Como principales



candidatos de hidrocarburos no saturados y que a su vez sean conmensurables con el tamaño de las vacancias de hidrógeno sobre las superficies en estudio, se encuentran las moléculas de acetileno, etileno y estireno (Figura 1.12).

En suma, el estudio de los estados de las reacciones correspondientes, los perfiles de mínima energía y las barreras de activación en la adsorción de estas moléculas sobre el grafeno, siliceno y germaneno, representan un nicho de oportunidades para comprender los fenómenos básicos que permitan direccionar las investigaciones experimentales en la adsorción molecular controlada y dirigida para la generación de monocapas orgánicas y así corroborar futuros resultados como por ejemplo en el ámbito de la electrónica molecular.

### **1.3 Hipótesis**

Mediante la aplicación de las teorías de la Mecánica Molecular Clásica y de la Mecánica Cuántica se determinarán propiedades electrónicas, perfiles de energía potencial e interacciones molécula-sustrato que permitan esclarecer la viabilidad de la adsorción de diferentes moléculas orgánicas y biológicas sobre superficies de constitución laminar.

### **1.4 Objetivos generales**

1. Efectuar un estudio de la adsorción de la molécula de la BSA sobre un sustrato de grafito con modificaciones topográficas con el uso de la mecánica molecular y la dinámica molecular, incluyendo campos de fuerza clásicos que permitan describir adecuadamente la interacción entre el solvente, el sustrato y la proteína.
2. Comprender a nivel atómico los mecanismos que gobiernan la adsorción de la molécula de la BSA a través del análisis del proceso de adsorción derivado de la dinámica molecular.
3. Determinar el rol que desempeña la presencia de moléculas de agua en la adsorción de la BSA sobre una superficie hidrofóbica (grafito).

4. Aplicar la teoría del funcional de la densidad para determinar la viabilidad de la adsorción los hidrocarburos no saturados de acetileno, etileno y estireno sobre las superficies previamente hidrogenadas del grafeno, siliceno y germaneno, a través de un mecanismo de reacción de adición en cadena motivado por la presencia de radicales (vacancias de hidrógeno).
5. Determinación de las propiedades estructurales y electrónicas resultantes de los sistemas bajo estudio.
6. Comparación de los resultados obtenidos en el punto anterior.

## 1.5 Equipo y materiales

Para los cálculos que involucran el uso de la mecánica molecular y la dinámica molecular, se empleó el código computacional AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) (Case *et al.*, 2012) con los campos de fuerza clásicos de AMBER. Los cálculos computacionales de mecánica molecular y dinámica molecular así como también el procesamiento posterior de datos se efectuaron en la Red Española de Supercómputo (RES) con el uso del servidor de GPU's: "Minotauro" y de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) con el servidor de GPU's: "Mustang".

Para los cálculos que involucran el uso de la teoría del funcional de la densidad, se empleó el programa de uso libre Quantum Espresso (open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) (Giannozzi *et al.*, 2009) para el estudio de los caminos de mínima energía y la determinación de las barreras de energía. Los cálculos computacionales relacionados con el estudio de los caminos de reacción de mínima energía se efectuaron en los servidores de CPU's: "Kan Balam" y "Miztli", del centro de supercómputo de la UNAM. El procesamiento de datos derivados de la optimización estructural de los sistemas de interés, así como el estudio de las propiedades electrónicas, se efectuaron con un procesador Pentium de doble núcleo de 2.70 GHz. Los estudios presentados en esta tesis doctoral sobrepasan el millón de horas de cómputo.

## Capítulo 2. Marco teórico

---

La simulación molecular es una descripción simplificada o idealizada de un sistema o un proceso, en términos matemáticos, con la finalidad de facilitar ciertos cálculos y predicciones a través del uso de diversas técnicas computacionales.

Dependiendo de las propiedades y características que deseemos conocer de un sistema, será la elección acerca del método que mejor logre tratar la naturaleza del problema, con el fin de obtener los resultados deseados.

Existen dos grandes métodos para el estudio de sistemas moleculares que conciernen a esta tesis, los métodos de la mecánica cuántica y los métodos de la mecánica clásica.

Los métodos de la mecánica cuántica definen a los electrones como los elementos fundamentales del sistema, que con el uso de métodos aproximados de la teoría de la estructura electrónica de la materia, se determina el comportamiento y propiedades de moléculas en un sistema. Por ejemplo, estos métodos nos dan acceso al estudio de las propiedades electrónicas y estructurales de los diferentes estados conformacionales presentes en una reacción de adsorción molecular sobre una superficie.

Por otra parte, los métodos de la mecánica clásica definen a los átomos individuales o grupos de átomos como las unidades fundamentales del sistema, que con el empleo de campos de fuerza empíricos, es posible determinar el comportamiento y propiedades del sistema a lo largo de una línea de tiempo.

### 2.1 Simulaciones con mecánica clásica

Para el estudio del grado de biocompatibilidad entre el grafito y una molécula biológica de tamaño considerable, como una proteína, en el marco de las simulaciones moleculares es conveniente aplicar métodos basados en la mecánica clásica. La elección de estos métodos se justifica al no requerirse el estudio del rompimiento y formación de enlaces, además de que el abundante número de átomos en el sistema,

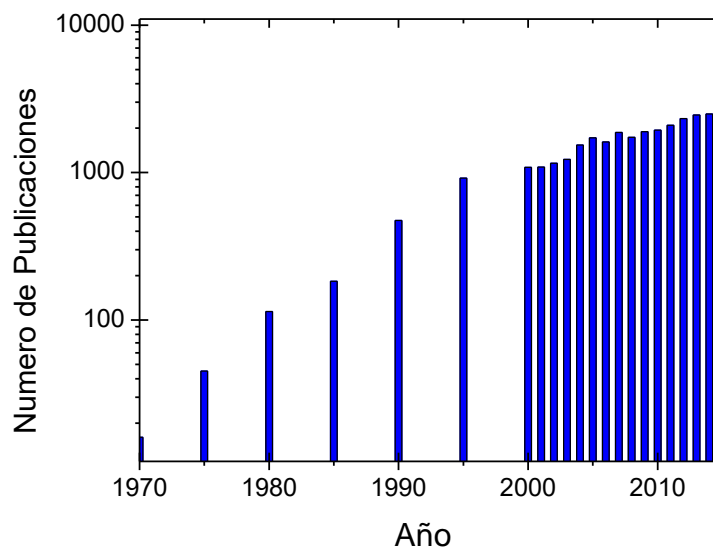
que bien pudiera ser muy cercano al millón de átomos, no permitiría un cálculo factible con el uso de métodos basados en la mecánica cuántica debido al creciente número de interacciones.

Los métodos de simulación basados en la mecánica clásica pueden subdividirse en tres tipos: (1) Mecánica Molecular (MM), (2) Monte Carlo (MC) y (3) métodos de Dinámica Molecular (DM). Los métodos MM se usan para calcular la geometría u organización de una estructura molecular que minimice la energía potencial del sistema, sin incluir los efectos de la energía térmica; a estos procesos se les conoce también como procesos de “minimización energética” u “optimización geométrica”. Los métodos MM son muy frecuentemente utilizados antes de empezar una simulación con los métodos MC o DM. Por otra parte, los métodos MC se utilizan para muestrear eficientemente el espacio de configuraciones de una estructura molecular pero sin contar con una dependencia temporal, es por esto que los métodos MC son esencialmente usados para calcular propiedades termodinámicas pero sin proveer información en relación con la tasa de cambio o cinética de los procesos moleculares. Finalmente, los métodos DM emplean la integración de las ecuaciones de Newton con el objetivo de predecir el comportamiento de las moléculas en un sistema sobre intervalos de tiempo característicos de escalas moleculares. Los métodos DM se han vuelto una herramienta fundamental para el entendimiento de este tipo de sistemas. El número de publicaciones que incluyen la frase “Molecular Dynamics” ha ido en incremento desde la década de 1990 como se muestra en la Figura 2.1.

En la dinámica molecular clásica, están involucradas soluciones a las ecuaciones de movimiento de Newton mediante la integración de estas empleando el algoritmo de Verlet, un método computacional de integración numérica con diferencias finitas y con un costo computacional moderado.

Estas ecuaciones diferenciales se pueden resolver mediante la propagación de un estado inicial de un fenómeno molecular, en este caso la adsorción de la molécula de la BSA sobre el grafito, a través de una serie de pequeños intervalos de tiempo del orden de los femtosegundos. Tales intervalos de tiempo son los adecuados para el estudio de este tipo de fenómenos que pueden involucrar el movimiento de cadenas

laterales de la proteína e incluso cambios conformacionales importantes (Jensen, 1999) durante el proceso de adsorción.



**Figura 2.1. Número de publicaciones por año que contienen la frase “Molecular Dynamics”. Información tomada del buscador de publicaciones científicas: Web of Science.**

### 2.1.1 Integración numérica de las ecuaciones de movimiento

Para la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton, la idea esencial es que la integración esté compuesta de múltiples etapas, cada una separada en tiempo por una cantidad fija  $\delta t$ .

La fuerza total sobre cada átomo para una configuración a un tiempo  $t$  es calculada como una sumatoria de vectores que representan las interacciones con los otros átomos. A partir del cálculo de la fuerza es posible determinar las aceleraciones que experimentará cada átomo, las cuales se combinan con las posiciones y velocidades al tiempo  $t$  para calcular las nuevas posiciones y velocidades a un tiempo  $t + \delta t$ . Durante el intervalo de tiempo de cada etapa, se asume que la fuerza es constante.

Posteriormente, se vuelven a determinar las fuerzas resultantes en los átomos con sus posiciones en el tiempo  $t + \delta t$ , lo que conduce a la generación de nuevas posiciones y velocidades para un tiempo  $t + 2\delta t$  y así sucesivamente.

En el campo de la dinámica molecular existen una serie de algoritmos para la integración de las ecuaciones de movimiento mediante el método de diferencias finitas. Todos estos algoritmos asumen que las posiciones y propiedades dinámicas (velocidades, aceleraciones, etc.) pueden ser aproximadas usando una expansión en series de Taylor:

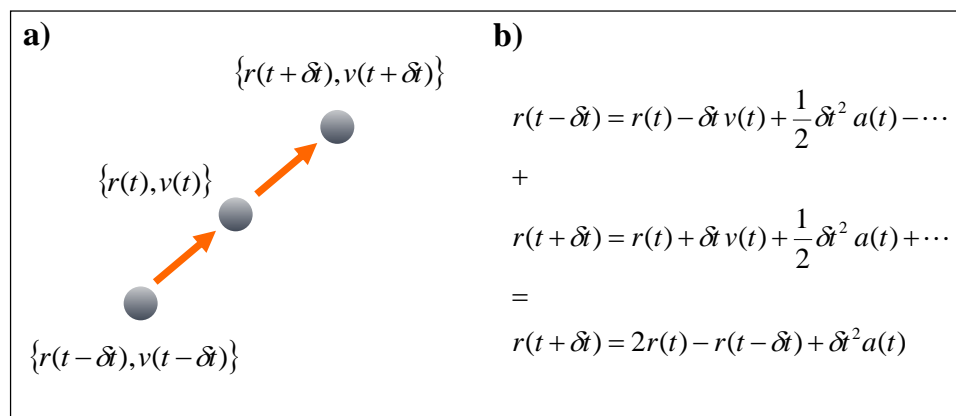
$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 b(t) + \frac{1}{24} \delta t^4 c(t) + \dots \quad (1)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \delta t a(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 b(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 c(t) + \dots \quad (2)$$

$$a(t + \delta t) = a(t) + \delta t b(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 c(t) + \dots \quad (3)$$

$$b(t + \delta t) = b(t) + \delta t c(t) + \dots \quad (4)$$

donde  $v$  es la velocidad (la primer derivada de las posiciones con respecto al tiempo),  $a$  es la aceleración (la segunda derivada) y  $b$  es la tercer derivada y así sucesivamente. El algoritmo de Verlet (Verlet, 1967) es el método más ampliamente usado para la integración de las ecuaciones de movimiento en general. Por ejemplo, para el cálculo de las posiciones el algoritmo de Verlet utiliza las posiciones  $r(t)$  y aceleraciones  $a(t)$  a un tiempo  $t$ , y las posiciones de una etapa anterior  $r(t - \delta t)$  para calcular las nuevas posiciones a un tiempo  $(t + \delta t)$ , como se muestra en el siguiente esquema:



**Figura 2.2. Ilustración esquemática del algoritmo de Verlet.**

La aplicación del algoritmo de Verlet es sencillo y los requerimientos de almacenamiento son modestos, comprendiendo dos conjuntos de posiciones ( $r(t)$  y  $r(t - \delta t)$ ) y las aceleraciones  $a(t)$ .

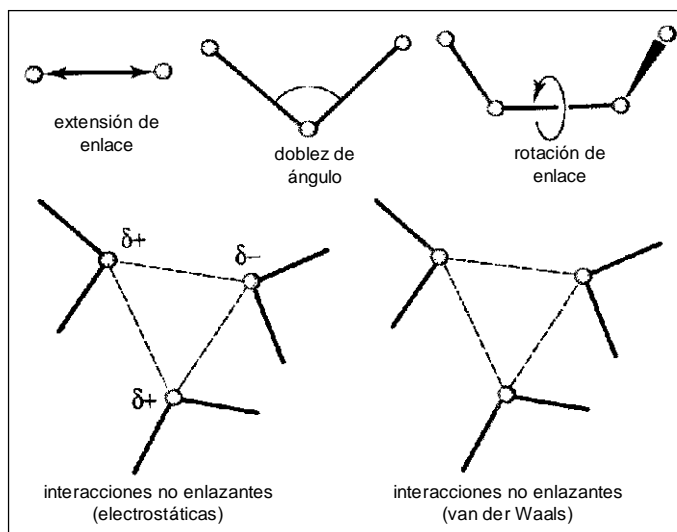
### 2.1.2 Campos de fuerza clásicos

Para la determinación de las fuerzas sobre los átomos es necesario primero establecer un campo de fuerzas que modele con precisión las distintas interacciones bajo las cuales los átomos en un sistema determinado se encuentren inmersos. Tal campo de fuerzas se obtiene a partir de la tasa de cambio de la energía potencial, proveniente de las distintas interacciones, con respecto a las posiciones de los átomos.

La mecánica molecular basada en los métodos de campos de fuerzas clásicos ignoran los movimientos de los electrones. Debido a lo anterior, el cálculo de la energía de un sistema es función sólo de las posiciones de los núcleos atómicos. Es por tal razón, que la mecánica molecular es usada para estudiar sistemas que contienen una gran cantidad de átomos. En algunos casos los métodos de campos de fuerza pueden proveer soluciones que son tan apropiadas como las que pudieran proveer cálculos de mecánica cuántica, en sólo una fracción del tiempo de cómputo. Sin embargo, la mecánica molecular no puede describir propiedades que dependan de la distribución electrónica de una molécula, como es el caso de los espectros de absorción. En suma, los campos de fuerza utilizados en la modelación molecular se diseñan, en primera instancia, para reproducir propiedades estructurales.

La mayoría de los campos de fuerza de la modelación molecular están basados esencialmente en cuatro componentes relativamente sencillos relacionados con las fuerzas intra e inter-moleculares. Estos componentes son la deformación de un enlace entre dos átomos, la deformación de un ángulo entre dos átomos enlazados a un tercero, la rotación de un enlace entre dos átomos e interacciones no enlazantes existentes entre cualesquiera par de átomos de un sistema (interacciones electrostáticas y de van der Waals). Estos componentes se describen en la Figura 2.3.

Bajo este esquema, los cambios energéticos en un sistema molecular se asocian con la desviación de la longitud de enlace y magnitud de ángulos de su valor de equilibrio; también están relacionados con el giro de enlaces y con las interacciones entre pares de átomos del sistema molecular que no están enlazados directamente, es decir, interacciones no enlazantes.



**Figura 2.3. Representación esquemática de las cuatro contribuciones principales presentes en los campos de fuerza de la mecánica molecular: deformación de enlace, deformación de ángulo, rotación de enlace y términos no enlazantes. Figura adaptada de Leach, 2001; 166 p.**

Una forma en la que un campo de fuerzas clásico es concebido, es a través de la formulación de un modelo que describa, con cierto grado de exactitud, la energía potencial del sistema incorporando los cuatro componentes descritos anteriormente.

$$V(r^N) = \sum_{\text{enlaces}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{ángulos}} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torsiones}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (5)$$

$V(r^N)$  denota la energía potencial que es función de la posición ( $r$ ) de  $N$  partículas. El término  $\sum_{\text{enlaces}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2$  modela la interacción entre pares de átomos enlazantes mediante un potencial armónico que representa el incremento en energía conforme la longitud de enlace,  $l_i$ , se desvía de su valor de equilibrio,  $l_{i,0}$ . El componente  $\sum_{\text{ángulos}} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2$  modela la contribución a la energía potencial proveniente de la deformación de los ángulos entre cualquier par de átomos que se encuentren unidos a un tercer átomo en común. Este componente emplea igualmente un potencial armónico. El componente  $\sum_{\text{torsiones}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma))$  emplea un potencial sinusoidal que modela el cambio en la energía potencial debido a la rotación de un enlace, en el que intervienen un conjunto de 4 átomos. Por ejemplo, el enlace C-C presente en la unión



H-C-C-H. El último componente  $\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)$  modela interacciones no enlazantes, emplea un potencial de Coulomb para modelar las interacciones electrostáticas y un potencial de Lennard-Jones para modelar las interacciones de van der Waals. Además de definir la forma que adoptará el campo de fuerzas clásico es necesario también establecer los valores de los parámetros de equilibrio (longitudes de enlace, ángulos, etc.) a través del uso conjunto de la mecánica cuántica y de la experimentación.

El diseño de los campos de fuerza clásicos debe equilibrar el grado de exactitud de los resultados con el costo computacional; campos de fuerza clásicos que arrojen resultados de gran exactitud generalmente no son computacionalmente atractivos.

Otro concepto importante para la elaboración de los campos de fuerza es el tipo de átomo, que más allá de indicar el número atómico, contiene información acerca de la configuración geométrica del átomo (estado de hibridización) debida al ambiente local. Por ejemplo, en muchos casos es necesario distinguir entre átomos de carbono con hibridización  $sp^3$  (geometría tetraedral),  $sp^2$  (geometría trigonal) y  $sp$  (geometría lineal) para los cuales el valor del parámetro de ángulo de equilibrio  $\theta_0$  para un átomo de carbono tetraedral es diferente del de un carbono trigonal.

Existen ciertos campos de fuerza clásicos que han sido desarrollados para modelar clases específicas de moléculas al emplear tipos de átomos todavía más específicos. Un ejemplo de esto es el campo de fuerzas de Assisted Model Building with Energy Refinement o AMBER por sus siglas en inglés (Weiner *et al.*, 1984 & Cornell *et al.*, 1995), que ha sido diseñado para modelar específicamente moléculas de proteínas y de ácidos nucleicos. El campo de fuerzas de AMBER es el utilizado en este trabajo de tesis para modelar las interacciones presentes entre la molécula de la BSA y el sustrato de grafito.

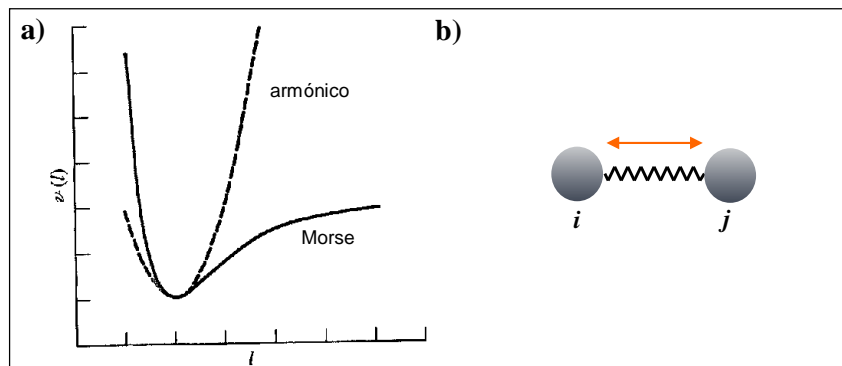
A continuación se describe con mayor detalle cada uno de los componentes presentes en los campos de fuerza de la mecánica molecular.

### 2.1.2.1. Deformación de enlace

La curva de energía potencial para un enlace típico entre dos átomos sigue la forma dictada por Morse:

$$v(l) = D_e \left(1 - e^{-a(l-l_0)}\right)^2 \quad (6)$$

donde  $D_e$  es la profundidad del mínimo de energía potencial y  $a = \omega\sqrt{\mu/2D_e}$ , donde  $\mu$  es la masa reducida y  $\omega$  es la frecuencia de la vibración del enlace.  $\omega$  está relacionado con la constante de estiramiento de enlace  $k$  a través de  $\omega = \sqrt{k/\mu}$ . Por otra parte,  $l_0$  es la longitud de equilibrio del enlace. El potencial de Morse generalmente no se emplea en los campos de fuerza de la mecánica molecular por tres motivos principales: 1) no es adecuado para realizar un cómputo eficiente, 2) se requieren especificar tres parámetros por cada tipo de enlace ( $D_e$ ,  $\mu$  y  $w$ ), y 3) no es común en la mecánica molecular desviarse significativamente de los valores de longitud de enlace de equilibrio; la curva de Morse describe un amplio intervalo de comportamiento que va desde una interacción fuerte hasta la disociación. Dado lo anterior, es conveniente utilizar expresiones más sencillas. La aproximación más elemental a la curva de Morse es la ley de Hooke, como se muestra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4. (a) Comparación entre el potencial armónico simple (Ley de Hooke) y la curva de Morse. (b) Ilustración esquemática de la deformación de un enlace. Figura adaptada de Leach, 2001; 172 p.**

En la ley de Hooke la energía varía de acuerdo al cuadrado de la diferencia entre el valor de la longitud y de la de equilibrio,  $l_0$ :

$$v(l) = \frac{k}{2}(l - l_0)^2 \quad (7)$$

La longitud de equilibrio del enlace es la longitud que el enlace adopta en una estructura de mínima energía cuando todos los demás términos en el campo de fuerzas son cero.

Las fuerzas entre átomos enlazados son muy fuertes y se requiere de un valor de energía considerable para causar que un enlace se desvíe significativamente de su valor de equilibrio. Este comportamiento se refleja en la magnitud de la constante de fuerza  $k$  necesaria para la deformación de un enlace; algunos valores típicos de ésta constante de fuerza se muestran en la tabla 2.1.

Una desviación de sólo 0.2 Å del valor de equilibrio,  $l_0$ , con una constante de fuerza de 300 kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup> causaría un incremento en la energía del sistema en 12 kcal/mol (0.52 eV).

**Tabla 2.1. Constantes de fuerza y longitudes de equilibrio de enlaces para algunos enlaces seleccionados (Allinger, 1977).**

Enlace $i - j$	$l_0$ (Å)	$k$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )
C $sp^3$ - C $sp^3$	1.523	317
C $sp^3$ - C $sp^2$	1.497	317
C $sp^2$ = C $sp^2$	1.337	690
C $sp^2$ = O	1.208	777
C $sp^3$ - N $sp^3$	1.438	367
C-N (amida)	1.345	719

La ley de Hooke es una aproximación razonable para imitar la forma del fondo del pozo de potencial de Morse. Para modelar la curva de Morse con mayor precisión se pueden incluir términos cúbicos o incluso de grado mayor.

### 2.1.2.2 Deformación de ángulo

La contribución a la energía potencial proveniente de la deformación del componente de ángulo de su valor de equilibrio es también frecuentemente modelado con la ley de Hook o un potencial armónico como se muestra en la figura 2.5:

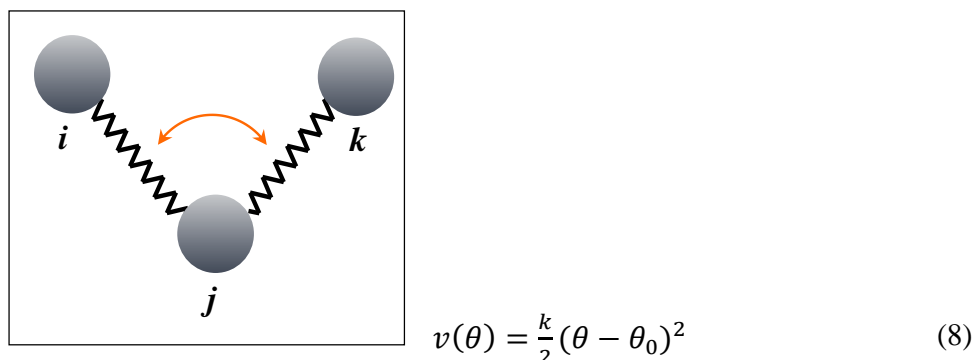


Figura 2.5. Deformación del componente de ángulo

Cada ángulo  $ijk$  diferente en el sistema es caracterizado por una constante de fuerza y un valor de equilibrio particular. Por lo general, se requiere de una menor energía para modificar un ángulo de su posición de equilibrio que la requerida para modificar la longitud de un enlace, por lo cual las constantes de fuerza  $k$  son proporcionalmente menores como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Constantes de fuerza y ángulos de equilibrio para algunos ángulos seleccionados (Allinger, 1977).

Ángulo $ijk$	$\theta_0$	$k$ (kcal mol <sup>-1</sup> grad <sup>-2</sup> )
C $sp^3$ -C $sp^3$ -C $sp^3$	109.47	0.0099
C $sp^3$ -C $sp^3$ -H	109.47	0.0079
H-C $sp^3$ -H	109.47	0.0070
C $sp^3$ -C $sp^2$ -C $sp^3$	117.2	0.0099
C $sp^3$ -C $sp^2$ =C $sp^2$	121.4	0.0121
C $sp^3$ -C $sp^2$ =O	122.5	0.0101

Al igual que con el componente de deformación de enlace, el modelo del componente de la deformación de ángulo puede ser mejorado al incorporar términos de grado mayor. El uso de estos términos adicionales para el caso de moléculas con altos grados de deformación se vuelve indispensable.

### 2.1.2.3 Términos de torsión

Las deformaciones de los componente de enlace y de ángulo son usualmente considerados como grados de libertad que poseen cierta “dureza”, debido a que se requieren energías relativamente altas para poder causar una deformación significativa sobre estos. Es por tal razón, que las variaciones estructurales en una molécula son debidas en mayor medida a la compleja interacción existente entre las contribuciones de torsión y las interacciones no-enlazantes.

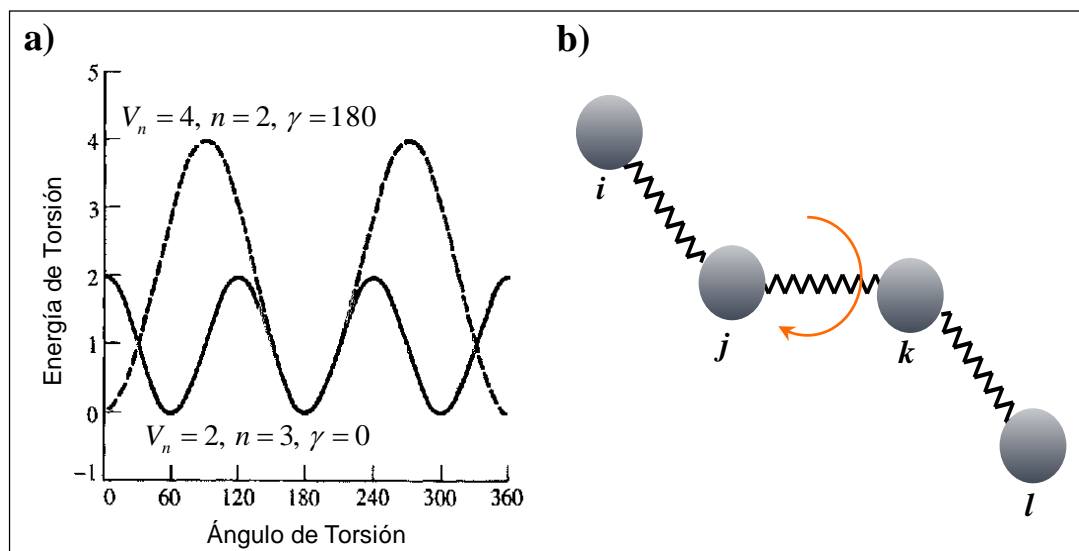
Los potenciales usados para modelar las contribuciones a la energía potencial provenientes de la deformación del componente de torsión generalmente se expresan como una expansión en serie de funciones periódicas sinusoidales, por ejemplo:

$$v(\omega) = \sum_{n=0}^N \frac{V_N}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \quad (9)$$

en donde  $\omega$  representa el ángulo de torsión entre un primer plano que contiene a los átomos  $ijk$  y un segundo plano que contiene a los átomos  $jkl$  (Figura 2.6b),  $V_N$  es la altura de la barrera del potencial,  $n$  es la multiplicidad; su valor da el número de mínimos locales en el perfil del potencial conforme el enlace hace una rotación de  $360^\circ$ . Por último,  $\gamma$  es un factor de fase.

En la Figura 2.6a se muestra el perfil de energía potencial proveniente de la rotación alrededor del enlace sencillo entre dos átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  que puede ser representado por un término de torsión sencillo con parámetros  $n = 3$  y  $\gamma = 0^\circ$ . Esto significaría una rotación triple con mínimos en ángulos de torsión de  $+60^\circ$ ,  $-60^\circ$  y  $180^\circ$  (cada  $120^\circ$ ) y máximos en ángulos de torsión  $\pm 120^\circ$  y  $0^\circ$ . Un enlace doble entre dos átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  tendrá como parámetros  $n = 2$  y  $\gamma =$

180° con mínimos en 0° y 180°; el valor de  $V_N$  es significativamente mayor en la torsión para un doble enlace que para un enlace sencillo.



**Figura 2.6. (a) Perfil de energía potencial del componente de torsión para diferentes valores de  $V_N$ ,  $n$  y  $\gamma$  (b) Esquema de un elemento de torsión. Figura adaptada de Leach, 2001; 175 p.**

Muchos de los términos de torsión del campo de fuerzas AMBER contienen sólo un término de la expansión en serie. Sin embargo, para algunos enlaces (O – C – C – O) el campo de fuerzas AMBER incorpora más de un término. Otra característica de este campo de fuerzas es el uso de parámetros generales de torsión con el propósito de considerar sólo los dos tipos de átomos que comprenden el enlace central (por ejemplo, los átomos con subíndices  $j$  y  $k$  de la Figura 2.6b, así la expresión para el componente de torsión es más sencilla y por ende su cómputo se efectuará en una menor cantidad de tiempo.

#### 2.1.2.4 Interacciones no-enlazantes

Las interacciones no enlazantes no dependen de un enlace específico entre dos átomos, sino que se dispersan a través del espacio y usualmente se modelan con un potencial que es función del inverso de la distancia. En un campo de fuerzas las interacciones no enlazantes se clasifican en dos grupos: interacciones electrostáticas e interacciones de van der Waals.

### ***Interacciones electrostáticas***

Los electrones se ven atraídos en mayor medida por elementos más electronegativos que por elementos menos electronegativos, lo que da origen a una distribución desigual de carga electrónica en una molécula. Esta distribución de carga puede ser representada de diversas maneras. Una aproximación común es considerar un arreglo de cargas puntuales fraccionales alrededor de la molécula. Si las cargas se restringen a los centros de los átomos, se les denomina entonces como cargas atómicas parciales o cargas atómicas netas. La interacción electrostática entre dos moléculas o entre diferentes partes de la misma molécula se calcula como una suma de las interacciones entre pares de cargas puntuales,  $ij$ , mediante el empleo de la ley de Coulomb:

$$V = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (10)$$

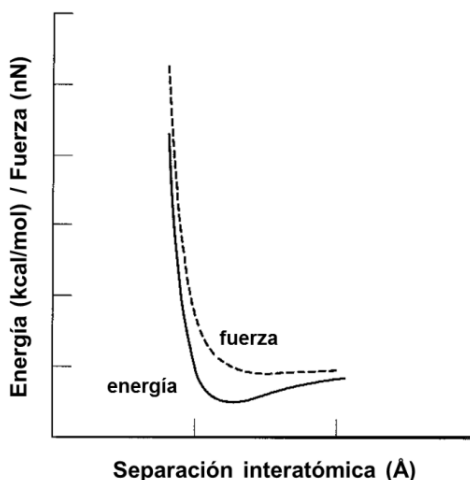
en donde  $N_A$  y  $N_B$  son los números de cargas puntuales entre dos moléculas o partes de una misma molécula. Una representación más exacta de las propiedades electrostáticas de una molécula puede requerir que las cargas sean colocadas en otros lugares a parte del centro del átomo, sobre todo cuando existe la presencia de cuadrupolos.

### ***Interacciones de van der Waals***

Las interacciones electrostáticas no pueden justificar todas las interacciones no-enlazantes de un sistema. Por ejemplo, los gases nobles en donde todos sus múltipolos son cero no existen interacciones dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido, sin embargo existen otras interacciones debidas a la generación de dipolos instantáneos entre estos átomos que hacen que se desvíen del comportamiento de un gas ideal. Estas desviaciones fueron exitosamente cuantificadas por van der Waals y de ahí que estas interacciones se identifiquen con el nombre de van der Waals.

Por ejemplo, la energía de interacción entre dos átomos aislados de argón varía con la separación entre ellos como se muestra en la Figura 2.7. Otros gases raros muestran un comportamiento similar. A una distancia infinita la energía de interacción

es cero, e incluso ésta no llega a ser significativa hasta que la separación es relativamente corta. Mientras la separación entre los átomos es reducida, la energía decrece, pasa por un mínimo y después incrementa rápidamente a separaciones muy cortas entre ellos. La fuerza de atracción/repulsión entre otros átomos de la tabla periódica exhibe también un comportamiento similar.



**Figura 2.7.** La energía de interacción y fuerza entre dos átomos de argón. Figura adaptada de Leach, 2001; 205 p.

El comportamiento que se observa en la energía de interacción es atribuido al balance entre dos contribuciones, una atractiva y otra repulsiva. Las fuerzas atractivas son de largo alcance, mientras que las fuerzas repulsivas son de corto alcance. Las contribuciones atractivas son debidas a fuerzas dispersivas o fuerzas de London que provienen de la aparición de dipolos instantáneos originados por las fluctuaciones de las nubes electrónicas entre los átomos. Un dipolo instantáneo en una molécula puede a su vez inducir un dipolo en átomos vecinos, esto produce un efecto inductivo de tipo atractivo. Para otros átomos además de los gases nobles, las fuerzas atractivas provienen también de fuerzas originadas por la interacción entre dipolos permanentes (fuerza de Keesom) y entre dipolo-dipolo inducido (fuerza de Debye).

Por otra parte, la contribución repulsiva de las interacciones de van der Waals es atribuida a efectos cuánticos explicados por el principio de exclusión de Pauli. Las fuerzas repulsivas originadas se denominan también como fuerzas de intercambio. El efecto de intercambio reduce la repulsión electrostática entre pares de electrones con el

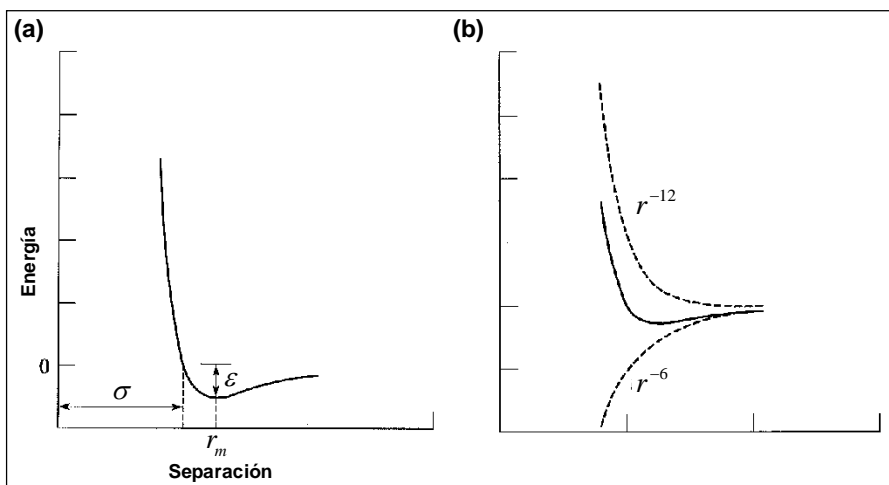


mismo espín al prohibirles ocupar la misma región espacial (la región internuclear). Por lo tanto, la reducción en la densidad electrónica, en la zona inter-nuclear, conduce a la repulsión entre los núcleos de los átomos que, por consecuencia, han quedado parcialmente descubiertos.

Con el objetivo de incluir las interacciones de van der Waals en los campos de fuerza clásicos, es necesario considerar una expresión empírica sencilla que permita ser rápidamente calculada debido a la profusa cantidad de interacciones de este tipo existentes en un sistema. El potencial que mejor modela estas interacciones es el potencial de Lennard-Jones:

$$v(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (11)$$

El potencial de Lennard-Jones contiene sólo dos parámetros ajustables: el diámetro de colisión  $\sigma$ , que es la separación internuclear a la cual la energía es cero, y la profundidad del pozo  $\varepsilon$ . Estos parámetros se muestran en la Figura 2.8a.



**Figura 2.8. (a) El potencial de Lennard-Jones. (b) Construcción del potencial de Lennard-Jones a partir de un componente repulsivo ( $\alpha r^{-12}$ ) y un componente atractivo ( $\alpha r^{-6}$ ). Figura adaptada de Leach, 2001; 207 y 208 p.**

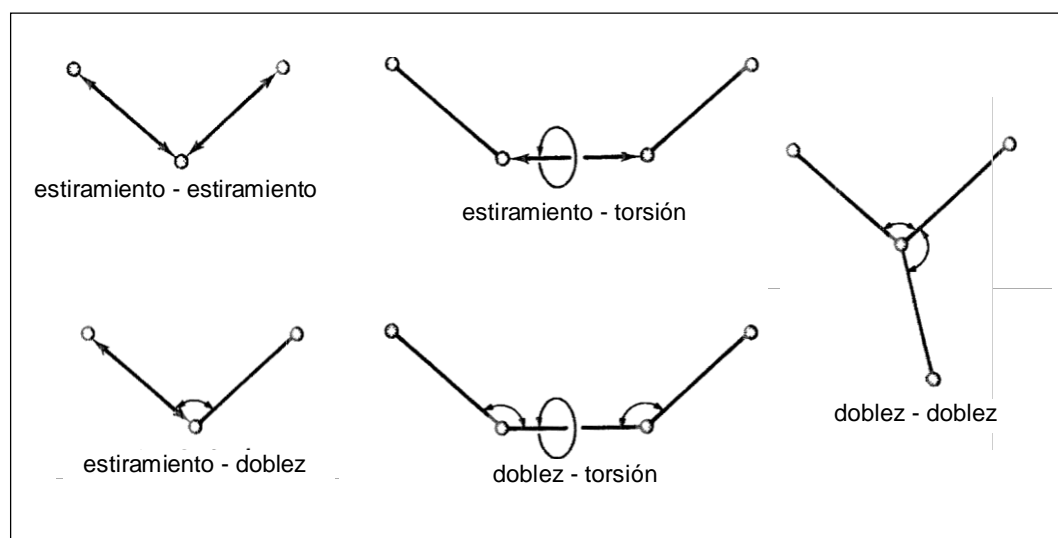
El potencial de Lennard-Jones se caracteriza por una parte atractiva que varía como  $r^{-6}$  y una parte repulsiva que varía como  $r^{-12}$ . Estos dos componentes se ilustran en la Figura 2.8b. Los valores de los exponentes en la expresión caracterizan a este

potencial de Lennard-Jones como el potencial 6-12. Otros valores en los exponentes pueden ser utilizados en sistemas diferentes dependiendo la naturaleza de éstos.

### 2.1.2.5 Términos cruzados

La presencia de componentes cruzados en un campo de fuerzas refleja el acoplamiento entre las coordenadas internas de los átomos. Por ejemplo, conforme se cierra un ángulo se encuentra que los enlaces formados entre los átomos  $i - j$  y  $j - k$  de la figura de deformación del componente de ángulo (Figura 2.5), se estiran para así lograr reducir la interacción entre los átomos  $i$  y  $k$ .

Algunos de los términos cruzados más comunes son: estiramiento-estiramiento, estiramiento-torsión, doblez-doblez, estiramiento-doblez y doblez-torsión, como se muestra en la Figura 2.9.



**Figura 2.9.** Ilustración esquemática de los componentes cruzados que se considera son los más importantes para la definición de los campos de fuerza. Figura adaptada de Leach, 2001; 180 p.

### 2.1.3 Dinámica molecular

Después de explicar cada uno de los términos involucrados en el modelo de energía potencial del sistema, tenemos que con los datos de las posiciones atómicas del sistema y con la ecuación 5, se calculan las contribuciones energéticas de origen enlazante y no enlazante proveniente de cada par de átomos en el sistema. La suma de

estas contribuciones dará la energía total del sistema. Posteriormente, se evalúa la tasa de cambio de esta energía total con respecto al cambio de posición de los átomos, esto dará como resultado las fuerzas actuantes sobre los átomos. Al conocer las fuerzas y masas de los átomos podemos emplear la segunda ley del movimiento de Newton para conocer las aceleraciones respectivas. Después y para cada átomo, mediante la integración de su aceleración respectiva sobre un intervalo de tiempo del orden de femtosegundos es posible conocer su cambio en velocidad. Este cambio en velocidad se añade a la velocidad del ciclo anterior para determinar la velocidad resultante de cada átomo en cuestión. Posteriormente, con la integración numérica de esta velocidad sobre el mismo intervalo de tiempo se determina el cambio en posición. Este cambio en posición es añadido a la posición del ciclo anterior actualizando de esta manera las posiciones de todos los átomos del sistema. Finalmente, las posiciones atómicas y velocidades de todos los átomos son actualizadas para ser usadas en un nuevo ciclo de dinámica molecular. Este proceso continúa hasta que el sistema llegue a un estado de equilibrio, en donde las propiedades termodinámicas y cinéticas puedan ser determinadas.

En resumen, en cada ciclo de dinámica molecular se evalúa la energía total del sistema de acuerdo a las posiciones y velocidades de cada uno de los átomos que lo componen. Posteriormente se integran las leyes del movimiento para obtener los cambios respectivos en posición y velocidad que son utilizados en un ciclo posterior.

Sin embargo, para llegar a un proceso de simulación de dinámica molecular como el descrito anteriormente, es necesario efectuar los siguientes pasos:

1. Preparación de la estructura a simular mediante la construcción meticulosa, en este caso, de los sustratos de grafito y de la BSA. Para ello es necesario primeramente consultar en el banco de datos de proteínas (Bernstein *et al.*, 1977) las coordenadas atómicas de la proteína, la cual es necesario protonar, en un paso posterior, dependiendo el valor del pH del sistema (Anandakrishnan *et al.*, 2012).
2. Una vez que se cuente con las posiciones atómicas, tanto del sustrato como de la proteína ya protonada, se ensambla todo dentro de un mismo

ambiente colocando también las moléculas de agua e iones de cloro o de sodio para neutralizar el sistema. El ensamblaje, además de incluir las coordenadas atómicas, incorpora los parámetros de enlaces, ángulos y cargas electrostáticas de equilibrio para cada uno de los átomos involucrados.

3. Después, con el empleo de la mecánica molecular, se efectúa una minimización energética del sistema.
4. Seguido, se introduce el efecto de la temperatura en un intervalo de varios cientos de picosegundos hasta un nanosegundo, a esta etapa se le conoce comúnmente como *termalización*.
5. Una vez que el sistema haya alcanzado la temperatura deseada, generalmente de 300 K, se comienza la etapa de simulación de dinámica molecular que puede durar varias decenas de nanosegundos.

Las etapas de adición de moléculas de agua y iones, minimización energética y termalización son generalmente efectuadas con un mismo software de simulación molecular (Case *et al.*, 2012).

## **2.2 Simulaciones con mecánica cuántica**

Para el estudio de la adsorción de hidrocarburos no saturados como el acetileno, etileno y estireno sobre las superficies del grafeno, siliceno y germaneno previamente hidrogenadas, es necesario aplicar simulaciones de mecánica cuántica. Con la mecánica cuántica se representa de forma explícita a los electrones en un cálculo, por lo tanto, es posible encontrar propiedades que dependan de la distribución electrónica y, en particular, investigar las reacciones químicas en las que los enlaces químicos se rompen y forman nuevamente.

### **2.2.1 Sistema de unidades**

Como la mecánica cuántica trata con partículas atómicas, las unidades de las magnitudes de ciertas propiedades de estas partículas como son la masa, la carga, etc., es preferible expresarlas en un conjunto de unidades apropiado que permita manejar cómodamente los valores de los resultados obtenidos. Este conjunto de unidades recibe

el nombre de unidades atómicas, cuya obtención es descrita con detalle en el Anexo A de esta tesis.

## 2.2.2 El problema de un sistema de muchos cuerpos

Mientras que es posible encontrar una solución exacta al problema del átomo de hidrógeno, la solución de la ecuación de Schrödinger para átomos con más de un electrón es por demás complicada. La ecuación de Schrödinger para tales sistemas no puede ser resuelta de forma exacta, incluso para el átomo de helio. El átomo de helio tiene tres partículas (dos electrones y un núcleo) y es un ejemplo de un problema de tres cuerpos. No se pueden encontrar soluciones exactas para sistemas que involucren tres o más partículas interactuantes. Por lo tanto, cualquier solución que se pueda encontrar para átomos polielectrónicos o moléculas, es sólo una aproximación a la solución real y verdadera de la ecuación de Schrödinger.

### 2.2.2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

Un primer intento en la búsqueda de una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger, es el empleo de la aproximación de Born-Oppenheimer. Debido a la gran diferencia de masa existente entre los electrones y los núcleos, (la masa en reposo del núcleo más ligero, el protón del átomo de hidrógeno, es 1836 veces mayor a la masa en reposo de un electrón), los electrones responden esencialmente de forma instantánea a cualquier movimiento en la posición de los núcleos<sup>i</sup>. Por lo tanto, la función de onda electrónica dependerá de la posición de los núcleos como parámetros. Esto conduce a la separación de las coordenadas de los electrones y de los núcleos.

Esta aproximación reduce la dificultad del problema de muchos cuerpos a una solución de dinámica de electrones en una configuración de núcleos con posiciones 'congeladas'.

$$\Psi_{tot}(\text{núcleos}, \text{electrones}) = \Psi(\text{núcleos})\Psi(\text{electrones}) \quad (12)$$

---

<sup>i</sup> Lo anterior se cumple siempre y cuando no exista un acoplamiento fuerte entre los electrones y el núcleo atómico.

La energía total es equivalente a la suma de la energía nuclear (la repulsión electrostática entre los núcleos cargados positivamente) y la energía electrónica. La energía electrónica comprende a la energía cinética y potencial de los electrones en movimiento dentro del campo electrostático de los núcleos, además de la repulsión electrón-electrón:

$$E_{tot} = E(\text{núcleos}) + E(\text{electrones}) \quad (13)$$

Como consecuencia, con el empleo de la aproximación de Born-Oppenheimer es posible concentrarnos entonces sólo en los electrones.

### 2.2.2.2 Teoría del Funcional de la Densidad (TFD)

Poco tiempo después de que la ecuación de Schrödinger fuera validada espectacularmente para el átomo de hidrógeno, P. M. Dirac declaró en aquel entonces que la química había llegado a su fin debido a que en todos los demás casos, la ecuación de Schrödinger era, por mucho, demasiado complicada de resolver.

Sin embargo, durante las décadas posteriores y con el desarrollo del poder de cómputo, hubo un avance significativo en el área de la teoría de la estructura electrónica de los átomos y moléculas para encontrar aproximaciones a la ecuación de Schrödinger basadas en el uso del concepto de la función de onda. Una de estas aproximaciones que constituye la piedra angular de la mayoría de las teorías de la estructura electrónica y que posee una considerable importancia conceptual es la teoría de Hartree-Fock (HF).

En la teoría de HF (ver Anexo *D*) la función de onda multi-electrónica es aproximada a través del uso de un determinante de Slater con el propósito de incorporar los efectos de intercambio que caracterizan a los electrones. El determinante de Slater es construido a partir de un conjunto de  $N$  funciones de onda mono-electrónicas conocidas como orbitales de espín, siendo  $N$  el número de electrones en el sistema. La teoría de HF caracterizada por incorporar con exactitud los efectos de intercambio y la solución al problema de la interacción de un electrón consigo mismo, desafortunadamente no logra capturar los efectos de correlación para el cálculo de la

energía electrónica total. Sin embargo, la diferencia existente entre la energía calculada de HF ( $E_{HF}$ ) y la verdadera energía electrónica de un estado base ( $E_0$ ), es la energía enteramente debida a las correcciones en los efectos de correlación electrónica  $E_{corr}$ .

Otra aproximación más que forma parte del conjunto de teorías de la estructura electrónica de átomos y moléculas, y que ha disfrutado de un dramático impulso e interés durante las últimas décadas, es la teoría del funcional de la densidad (TFD). A diferencia de la teoría de HF, la TFD no se basa en el cálculo de una función de onda aproximada. En su lugar, la TFD considera funciones mono-electrónicas para hacer un cálculo aproximado de la densidad electrónica del estado base,  $\rho_0(\vec{r})$ , y con ella obtener una aproximación a la energía electrónica mediante un funcional de la densidad.

El principal concepto matemático involucrado en la TFD es precisamente el uso de un funcional, relación que asigna un número, por ejemplo un valor de energía  $E_{prueba}$ , a una función, por ejemplo  $\rho_{prueba}(\vec{r})$ . Esto último es comparable con el concepto bastante más familiar de una función, por ejemplo  $y = f(x)$ , que es la relación que asigna un número,  $y$ , a otro número  $x$ . Es decir:

$$x \xrightarrow{f(x)} y \quad (14)$$

Por ejemplo, la función  $f(x) = x^2 + 1$  con el argumento  $x = 2$  entrega como resultado  $y = 5$ . Por otra parte, el argumento de un funcional es en sí mismo una función. En otras palabras, un funcional necesita como entrada una función,  $f(x)$ , para luego entregar como resultado un número,  $y$ . Es decir:

$$f(x) \xrightarrow{F[f(x)]} y \quad (15)$$

Si definimos como un funcional la expresión:  $F[f(x)] = \int_0^1 [f(x)]^2 dx$ , y usamos como argumento la función  $f(x) = x^2 + 1$ , tendremos como resultado  $F[x^2 + 1] = 28/15$ , pero si usamos como argumento  $f(x) = 2x^2 + 1$  el resultado será  $F[2x^2 + 1] = 47/15$ , en ambos casos un número.

En mecánica cuántica algunas operaciones de valores esperados son en realidad funcionales, ya que el resultado de la operación de un valor esperado, es decir un número, dependerá de la introducción de una función, como puede ser una función de onda. En el caso de la TFD, la función de la que depende el funcional que brinda el valor esperado de la energía, es una función de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ .

La idea central que fundamenta a la TFD es la relación existente entre la densidad electrónica del estado base y la energía electrónica total a través del uso de un funcional. Sin embargo, la idea de un funcional de la densidad electrónica no es en sí una idea novedosa. Como antecedentes a la TFD actual, se tiene la teoría de Thomas de 1927 y la de Fermi de 1927 también, desarrolladas de forma independiente tan solo unos años después del surgimiento de la teoría de la mecánica cuántica (Parr & Yang, 1989). La teoría de Thomas y Fermi fue de hecho el primer intento de utilizar la densidad electrónica, en lugar de tratar de encontrar una aproximación a la función de onda, para determinar la energía de un sistema compuesto por múltiples átomos y electrones.

En esta teoría, los electrones siguen un modelo estadístico como un primer intento de aproximar la distribución electrónica alrededor de un átomo. En la formulación original de esta teoría, a pesar de que la energía cinética resulta ser una aproximación bastante lejana de la verdadera energía cinética y las contribuciones debido a las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón son consideradas en una forma completamente clásica, es decir que los efectos de intercambio y correlación no son considerados, constituye el primer intento genuino de formular un funcional de la densidad para el cálculo de la energía. En la teoría de Thomas y Fermi se “asume” que el estado base de un sistema de alguna forma se encuentra conectado a su densidad electrónica y que con el uso del principio de variaciones es posible minimizar la energía proveniente del funcional de la densidad electrónica, con la restricción de que la integración de la función de densidad electrónica sobre todo el espacio sea siempre igual al número total de electrones.

Es importante hacer notar aquí dos aspectos acerca del modelo de Thomas y Fermi: primero, este modelo no cuenta con una justificación para verificar que la energía



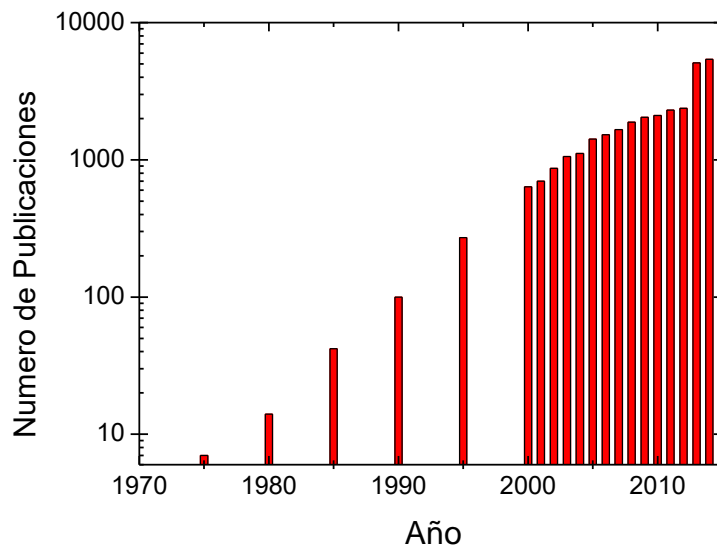
electrónica pueda en efecto ser expresada como un funcional de la densidad; segundo, este modelo tampoco cuenta con un procedimiento que justifique la aplicación del principio de variaciones para minimizar el valor de energía. La única razón de la existencia de la teoría de Thomas y Fermi es que ésta “parece” ser razonable.



**Figura 2.10.** Walter Kohn recibiendo el premio Nobel de parte de su majestad El Rey, en el Concert Hall de Estocolmo, Suecia. Figura tomada de [www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org).

La TFD actual, siguiendo las ideas de Thomas y Fermi, se fundamenta en dos publicaciones científicas que resultan esenciales. Tales publicaciones científicas fueron desarrolladas por el físico Walter Kohn en colaboración con Pierre Hohenberg y Lu J. Sham. Por el impacto que ha tenido el uso de la TFD actual en la determinación de estructuras electrónicas, Walter Kohn fue galardonado con el premio Nobel de química en 1998. La primera publicación desarrollada con Hohenberg en 1964 y la segunda con Sham en 1965 aparecen en la revista científica de *Physical Review*.

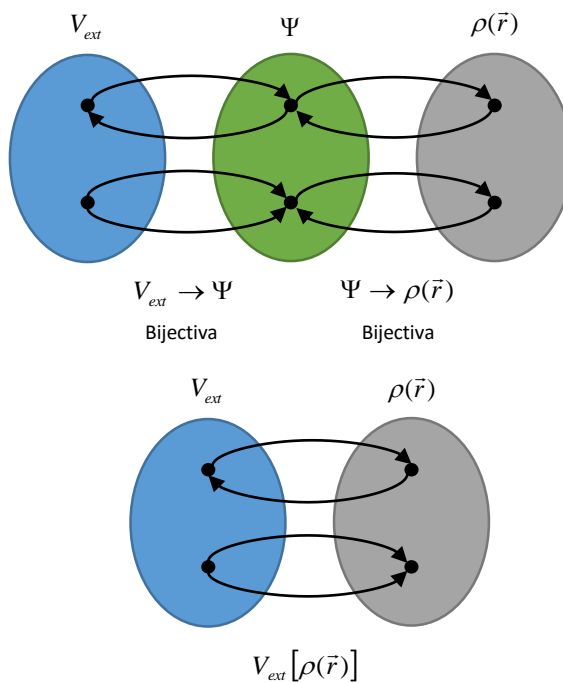
Luego de la publicación de los trabajos científicos de Walter Kohn, desde los últimos años de la década de 1980 y principios de la década de 1990, hubo una explosión en el estudio de la estructura electrónica de átomos y moléculas con el uso de la teoría del funcional de la densidad (Figura 2.11). Al momento de la impresión de esta tesis, la publicación de Hohenberg & Kohn de 1964 ha sido citada en más de 10,000 ocasiones, y la de Kohn & Sham de 1965 en más de 20,000 ocasiones.



**Figura 2.11. Número de publicaciones por año que contienen en su título la frase “Density Functional Theory” o “DFT”. Información proveniente del buscador de publicaciones científicas: Web of Science.**

La primera publicación científica de Hohenberg y Kohn de 1964 (Hohenberg & Kohn, 1964) contiene la prueba de dos teoremas conocidos como los teoremas de Hohenberg y Kohn que fundamentan el uso de la TFD y la aplicación del principio de variaciones. Estos dos teoremas constituyen los pilares para cualquier variante de la TFD actual.

El primer teorema de Hohenberg y Kohn expone que la energía electrónica y otras propiedades del sistema se encuentran unívocamente definidas por la densidad electrónica del estado base. Otra forma de decir esto, es que la energía electrónica,  $E$ , es un funcional único de la densidad electrónica del estado base  $\rho(\vec{r})$ , es decir  $E[\rho(\vec{r})]$ . Citando el teorema contenido en tal publicación tenemos que “*el potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  es un funcional único de  $\rho(\vec{r})$  y debido a que  $V_{ext}(\vec{r})$  determina completamente el operador hamiltoniano,  $H$ , la energía del estado base de un sistema polielectrónico es también un funcional único de  $\rho(\vec{r})$* ”. La prueba de este teorema es increíblemente simple (ver Anexo E). Resulta difícil evitar cuestionarse por qué estos desarrollos tomaron casi cuatro décadas después de que Erwin Schrödinger planteara la ecuación central de la mecánica cuántica y de que Thomas y Fermi hicieran el primer intento de usar un funcional de la densidad electrónica.



**Figura 2.12.** Con el primer teorema de Hohenberg y Kohn se demuestra una relación biyectiva entre el  $V_{ext}(\vec{r})$  y la  $\Psi$  y entre ésta y la  $\rho(\vec{r})$ . No existen dos  $V_{ext}(\vec{r})$  distintos que generen la misma  $\Psi$  y no existen dos funciones de onda  $\Psi$  distintas que generen la misma densidad  $\rho(\vec{r})$ . Por lo tanto, existe una relación directa y exclusiva entre  $V_{ext}(\vec{r})$  y  $\rho(\vec{r})$  a través del uso de un funcional exclusivamente dependiente de  $\rho(\vec{r})$ .

Con el primer teorema de Hohenberg y Kohn, se demuestra que la densidad electrónica de un sistema en su estado base contiene toda la información acerca de  $\{M, Z_A, R_A\}$ <sup>ii</sup> y por lo tanto del hamiltoniano  $\hat{H}$  que lo caracteriza, es decir que:

$$\rho_0(\vec{r}) \Rightarrow \{M, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (16)$$

Debido a que la energía total de un sistema en su estado base es un funcional de la densidad electrónica de tal estado, esto nos lleva a pensar que los componentes individuales de la energía, como son la energía cinética de los electrones  $T$ , la interacción electrón-electrón  $E_{ee}$ , y la interacción de Coulomb entre los electrones y el potencial externo,  $E_{Ne}$ , son también funcionales únicos de la densidad electrónica del estado base.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (17)$$

<sup>ii</sup> En donde  $M$  es el número total de núcleos,  $Z_A$  es la carga de los núcleos y  $R_A$  son las posiciones de los núcleos.

En este punto, resulta conveniente separar la expresión de la energía total en dos partes, una parte que depende de las características del sistema como lo es la energía potencial debida a la atracción entre los núcleos y electrones  $E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r}$  y otra parte que es universal en el sentido de que es totalmente independiente de  $\{M, Z_A, R_A\}$ , como lo es la energía cinética  $T[\rho_0]$  y la interacción electrón-electrón  $E_{ee}[\rho_0]$ .

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{\int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r}}_{\text{Parte dependiente}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{Parte universal}} \quad (18)$$

Agrupando la parte universalmente válida en un nuevo funcional, conocido como el funcional de Hohenberg y Kohn  $F_{HK}[\rho_0]$ , llegamos a la siguiente expresión para la energía total del estado base:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (19)$$

Si al funcional  $F_{HK}[\rho]$  se le suministrase la densidad electrónica del estado base,  $\rho_0(\vec{r})$ , entregaría como resultado el valor esperado  $\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle$  que es la suma del operador de la energía cinética y el operador de repulsión electrón-electrón actuando sobre la función de onda del estado base  $\Psi_0$ , es decir:

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \quad (20)$$

El funcional de Hohenberg y Kohn  $F_{HK}[\rho]$  constituye el santo grial de la TFD. Si se conociera con exactitud su forma se resolvería no sólo de forma aproximada sino con total exactitud la ecuación de Schrödinger. Además, como  $F_{HK}[\rho]$  es un funcional universal, es decir que es completamente independiente de las características del sistema, pudiera entonces ser aplicable a cualquier tipo de sistema, desde uno conformado por tan solo un átomo de hidrógeno hasta uno compuesto por una molécula gigantesca como la molécula del ácido desoxirribonucleico o ADN. Sin embargo, la forma explícita de cada una de las partes de este funcional se desconoce. El encontrar aproximaciones cada vez más efectivas para el funcional  $F_{HK}[\rho]$  sigue hoy en día representado el mayor reto en la TFD.

Un punto importante que debe ser mencionado en este momento, es que la densidad del estado base determina unívocamente el operador hamiltoniano que caracteriza a “todos” los estados del sistema, sean estos estados base o estados electrónicamente excitados. Por lo tanto, todas las posibles propiedades de todos los posibles estados pueden ser en teoría determinados por la densidad del estado base. Sin embargo, para esto último necesitaríamos construir otros funcionales diferentes de  $\int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0]$ , ya que éste último funcional ha sido construido específicamente para entregar como resultado la energía del estado base,  $E_0$ , sin brindar información acerca de las propiedades de estados electrónicamente excitados. Por otra parte, sólo la densidad electrónica del estado base (y no la de un estado electrónicamente excitado) es la que puede brindar información acerca de las posiciones y cargas de los núcleos. Esto permite relacionar unívocamente la densidad del estado base con el potencial externo a través del funcional que los conecta (primer teorema de Hohenberg y Kohn).

La razón por la cual la TFD es referida como una teoría exclusiva de la estructura electrónica en su estado base, recae en el segundo teorema de Hohenberg y Kohn que se abordará más adelante.

Hasta este punto, la densidad del estado base es en principio suficiente para obtener todas las propiedades de interés. Pero, ¿cómo estar seguros de que cierta función de densidad es de hecho la función de densidad del estado base? Para solucionar este dilema entra en juego el segundo teorema de Hohenberg y Kohn (ver Anexo F), en donde se demuestra que el funcional  $F_{HK}[\rho]$  entregará como resultado la energía del estado base del sistema, sí y solo sí, la función de densidad corresponde a la verdadera función de densidad del estado base  $\rho_0(\vec{r})$ . Esto permite la aplicación del método de variaciones (ver Anexo C), en donde la ‘mejor’ solución corresponderá a aquella función de densidad que entregue el mínimo de energía, mientras que una función de densidad incorrecta dará un valor de energía por encima del valor verdadero<sup>iii</sup>.

---

<sup>iii</sup> El principio de variaciones se aplicaría de forma fidedigna sólo si se utilizara la forma exacta del funcional  $F_{HK}[\rho]$ . Ahora bien, en cualquier aplicación real de la TFD estamos obligados a utilizar una

Sin embargo, no cualquier función de densidad puede ser usada como función de prueba, sólo aquellas funciones de densidad que cumplan con la siguiente restricción asociada al número total de electrones,  $N$ , podrán ser elegibles como funciones de prueba.

$$\int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (21)$$

Una consecuencia del segundo teorema de Hohenberg y Kohn es que la aplicación del principio de variaciones, está por supuesto limitada a encontrar la energía del estado base  $E_0$ , ya que precisamente se utiliza la propiedad de que  $E_0$  es, en efecto, la energía más baja posible. Es debido a esto último, que la TFD es referida como una teoría exclusiva de la estructura electrónica del estado base.

Una vez expuestos los dos teoremas de Hohenberg y Kohn que fundamentan a cualquier versión actual de la TFD y al ver que se desconoce la forma del funcional universal de Hohenberg y Kohn, queda la siguiente pregunta: ¿cómo encontrar la mejor aproximación posible a la forma de este funcional? La respuesta a esta pregunta se encuentra en la segunda publicación científica de Walter Kohn realizada tan sólo un año después de la anterior (Kohn & Sham, 1965). Para encontrar una aproximación efectiva al funcional universal de Hohenberg y Kohn, el aspecto que resulta más importante es el esclarecimiento de la idea de que la mayoría de los problemas con las primeras versiones de la TFD recaían en la forma de calcular la energía cinética<sup>iv</sup>. Debido a esto, fue evidente que el encontrar una manera efectiva de aproximar la energía cinética para un sistema multi-electrónico resultó crucial para tener una aproximación efectiva al funcional universal de Hohenberg y Kohn, y por lo tanto, un mejor control acerca del cálculo aproximado de la energía total.

---

aproximación para este funcional debido a que se desconoce su forma exacta. Debido a lo anterior, y a diferencia de otras teorías basadas en el uso de aproximaciones a la función de onda, como la teoría de HF que estrictamente obedece al principio de variaciones, con la TFD puede suceder que los valores de energía obtenidos resulten ser incluso *menores* a la energía del estado base.

<sup>iv</sup> En el modelo de Thomas y Fermi acerca de un funcional de la densidad, el funcional para la energía cinética resulta ser bastante sencillo con dependencia en  $\int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}$  siguiendo el modelo de un gas de electrones uniformemente distribuido. Tal funcional consistió en realidad en una aproximación bastante burda de la realidad.

Retomando la expresión de energía declarada en la primera publicación, tenemos<sup>v</sup>:

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (22)$$

Esta expresión puede a su vez ser desglosada en los siguientes términos, si consideramos que la energía debida a las interacciones electrón-electrón puede ser subdividida en interacciones clásicas o de Coulomb,  $E_{ee\ cl}[\rho_0]$ , y en interacciones no-clásicas,  $E_{ee\ ncl}[\rho_0]$ :

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + T[\rho] + E_{ee\ cl}[\rho] + E_{ee\ ncl}[\rho] \quad (23)$$

El término  $E_{ee\ cl}[\rho]$  puede ser descrito como  $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$  empleando la ley de Coulomb. Hasta este punto se desconocen las expresiones exactas para los funcionales de las interacciones no-clásicas entre electrones (correlación, intercambio e interacción de un electrón consigo mismo), agrupadas en el término  $E_{ee\ ncl}[\rho]$ , y de la energía cinética  $T[\rho]$ . Para aproximar este último término y tratando de que tal aproximación incluyera la menor cantidad de errores posibles, Kohn y Sham tomaron como base la idea de que en la teoría de HF (ver Anexo D), la función de onda escrita como un determinante de Slater constituye en realidad la función de onda de un sistema ficticio de electrones no interactuantes, esto último, en el sentido de que hacemos la suposición de que un electrón reacciona ante un promedio del campo de carga total proveniente de todos los demás electrones<sup>vi</sup>. Por tal razón, al decir electrones no interactuantes nos estamos refiriendo en realidad a electrones no interactuantes en el sentido de la interpretación sustentada por la teoría de HF. Para este tipo de sistema no interactante, la energía cinética de HF puede ser expresada exactamente como (ver Anexo D, ecuación D5):

---

<sup>v</sup> Recordemos que la parte universal de la expresión de la energía es denominado como el funcional de Hohenberg y Kohn,  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$ .

<sup>vi</sup> En un sistema verdadero de electrones interactuantes, un electrón no reacciona ante los demás electrones como si estos fueran tan solo el promedio de un campo de carga total, sino más bien, un electrón reacciona ante cada uno de los demás electrones de una forma instantánea con la inclusión de los efectos de correlación como producto de interacciones mecánico-cuánticas intrínsecas.

$$T_{HF} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle \text{vii} \quad (24)$$

Kohn y Sham hicieron uso de esta expresión para calcular *la mayor parte* de la energía cinética verdadera perteneciente a un sistema real de electrones, es decir de electrones interactuantes. Para realizar lo anterior, Kohn y Sham propusieron reemplazar un sistema real de electrones por uno ficticio en el que los electrones no interactuantes, en el sentido de la interpretación sustentada por la teoría de HF, se encuentran sujetos a la acción de un potencial efectivo  $V_{efe}(\vec{r})$ <sup>viii</sup> y cuya energía cinética se describe con exactitud por la ecuación 24.

La función de onda correspondiente a tal sistema ficticio es representada a través del siguiente determinante de Slater, en donde se utiliza  $\Theta_s$  en lugar de  $\Phi_{DS}$  y  $\phi$  (conocidos como orbitales de Kohn-Sham) en lugar de  $\chi$  para diferenciar de la notación empleada por la teoría de HF (ver Anexo D).

$$\Theta_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (25)$$

Para tal sistema en particular la energía cinética se describe en forma exacta por:  $-\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle$  y, en completa analogía con la teoría de HF (ver Anexo D), los orbitales de Kohn-Sham  $\{\varphi_i\}$  quedan determinados por el siguiente conjunto de ecuaciones mono-electrónicas de eigen-valores:

$$\sum_i^N \hat{f}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (26)$$

$$\hat{f}_{KS} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_N \end{bmatrix} \quad (27)$$

<sup>vii</sup> Los orbitales de espín de HF,  $\chi_i$ , que aparecen en esta expresión son aquellos que, bajo el principio de variaciones y sujetos a condiciones de ortogonalidad, brindan el valor más bajo de  $E_{HF}$ .

<sup>viii</sup> A este potencial también se le conoce como el potencial de Kohn-Sham,  $V_{KS}$ .

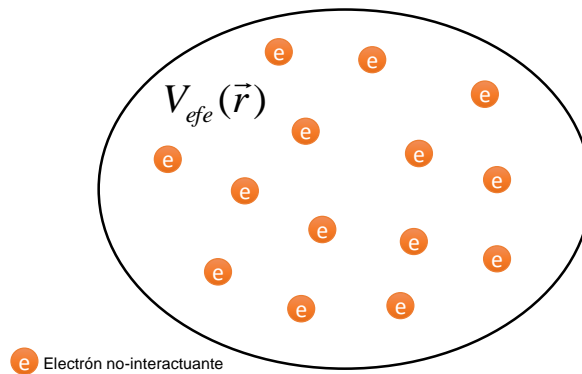


En donde  $\hat{f}_{KS}$  es un operador mono-electrónico y es mejor conocido como el operador de Kohn-Sham:

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{efe}(\vec{r}) \quad (28)$$

La conexión entre el sistema ficticio y el verdadero queda determinada por la elección del potencial efectivo  $V_{efe}(\vec{r})$ , de tal forma que la densidad resultante de la sumatoria del cuadrado de los orbitales de Kohn-Sham exactamente iguale la densidad del estado base de un sistema verdadero de electrones interactuantes, es decir:

$$\rho_{ficticio}(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s^{\alpha,\beta} |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_{real}(\vec{r}) \quad (29)$$



**Figura 2.13. Modelo de un sistema ficticio conformado por electrones no-interactuantes (en el sentido de la interpretación sustentada por la teoría de HF) propuesto por Kohn y Sham sujeto a un potencial efectivo  $V_{efe}(\vec{r})$ .**

Para la determinación de las contribuciones restantes a la energía total, además de la energía cinética del sistema ficticio  $T_{ficticio}[\rho]$ , Kohn y Sham consideraron la interacción de los electrones con los núcleos atómicos  $E_{Ne}[\rho]$ , la energía debida a la interacción clásica o de Coulomb entre electrones  $E_{ee\ cl}[\rho]$ , la interacción no-clásica que hubiera entre electrones verdaderos  $E_{ee\ ncl}[\rho]$ , y la diferencia de la energía cinética entre el sistema verdadero y el ficticio  $(T_{real}[\rho] - T_{ficticio}[\rho])$ <sup>ix</sup>. De esta manera el funcional que brinda la energía total adopta la siguiente forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{ficticio}[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee\ cl}[\rho] + E_{ee\ ncl}[\rho] + (T_{real}[\rho] - T_{ficticio}[\rho]) \quad (30)$$

<sup>ix</sup> La energía cinética de un sistema ficticio de electrones no es igual a la de un sistema verdadero aún y cuando ambos posean la misma densidad electrónica, de hecho  $T_{ficticio}[\rho] \leq T_{real}[\rho]$ .

Los términos  $E_{ee\ ncl}[\rho] + (T_{real}[\rho] - T_{ficticio}[\rho])$  son agrupados en un nuevo término  $E_{XC}[\rho]$  conocido como energía de correlación e intercambio. El término  $E_{XC}[\rho]$  no sólo contiene los efectos no-clásicos  $E_{ee\ ncl}[\rho]$  de intercambio y de correlación, y una porción de la energía cinética verdadera de un sistema interactuante de electrones ( $T_{real}[\rho] - T_{ficticio}[\rho]$ ), sino que también contempla la interacción de un electrón consigo mismo. De esta manera, la energía total queda expresada como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{ficticio}[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee\ cl}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (31)$$

o bien, como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{ficticio}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (32)$$

Posteriormente, aproximando la función de densidad electrónica como la suma del cuadrado de los orbitales mono-electrónicos (orbitales de Kohn-Sham), tenemos:

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (33)$$

El único término para el cual se desconoce su forma exacta es el funcional de la energía de correlación e intercambio  $E_{XC}[\rho]$ . Con el principio de variaciones, el valor mínimo en la energía corresponderá al conjunto de orbitales de Kohn-Sham que entregue la densidad que caracteriza al estado base. Debido a que la “mejor” solución corresponderá al mínimo de la energía, un conjunto de orbitales que entreguen una densidad electrónica incorrecta dará un valor de energía por encima del valor verdadero.

Con el objetivo de determinar correctamente el mínimo de energía, el conjunto de orbitales de Kohn-Sham, además de cumplir con la restricción usual de ortogonalidad  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ , la integral de la densidad, resultante de la sumatoria del cuadrado de los orbitales mono-electrónicos, deberá de ser igual al número total de electrones en el sistema.

$$N = \int \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 d\vec{r} \quad (34)$$

Estas restricciones se introducen a través del uso de multiplicadores de Lagrange (ver Anexo K), conduciendo a la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} [E[\rho(\vec{r})] - \mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}] = 0 \quad (35)$$

Como resultado del procedimiento anterior, se tiene un conjunto de ecuaciones mono-electrónicas conocidas como las ecuaciones de Kohn-Sham, con  $i = 1, 2, \dots, N$ :

$$\left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} + \left[ -\sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{1A}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{12}|} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right] \right\} \varphi_i = \left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{efe}(\vec{r}_1) \right\} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (36)$$

en donde  $\varepsilon_i$  representa el eigen-valor de Kohn-Sham del orbital electrónico  $i$ . La expresión en paréntesis cuadrados corresponderá al potencial efectivo  $V_{efe}(\vec{r})$ :

$$V_{efe}(\vec{r}_1) = -\sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{1A}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{12}|} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \quad (37)$$

$V_{XC}$  es el potencial de correlación e intercambio obtenido al derivar el funcional de correlación e intercambio tal y como se observa en la siguiente expresión:

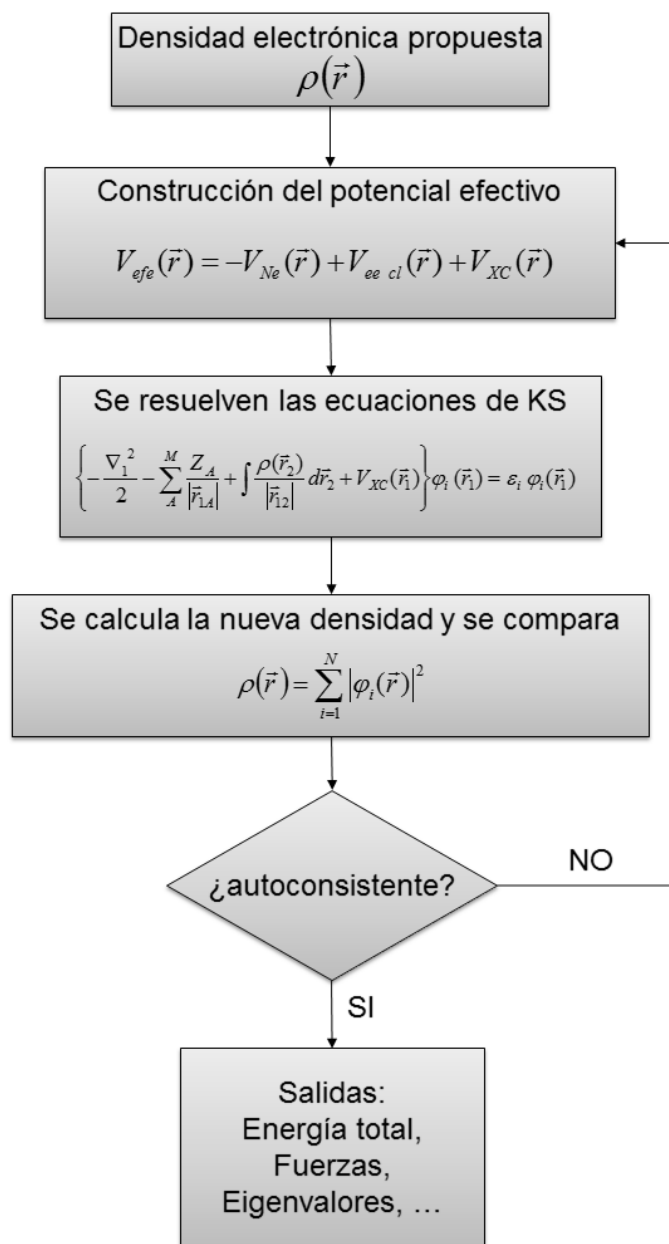
$$V_{XC}(\vec{r}) \equiv \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (38)$$

Simplificando la escritura de los términos de la ecuación 36, tenemos:

$$\{T_{ficticia} + [-V_{Ne} + V_{ee\ cl} + V_{XC}]\} \varphi_i = \{T_{ficticia} + V_{efe}\} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

Una forma complementaria de ver esto es que la expresión de la energía para un sistema de electrones no interactuantes contiene sólo dos componentes: la energía cinética ficticia y la energía debida a la interacción con el potencial efectivo  $V_{efe}(\vec{r})$ . Finalmente, el operador de Kohn-Sham  $\hat{f}_{KS}$ , introducido en la ecuación 26, resulta ser la expresión contenida entre llaves  $\{T_{ficticia} + V_{efe}\}$ :

$$\hat{f}_{KS} = T_{ficticia} + [V_{ee\ cl} + V_{XC} - V_{Ne}] = T_{ficticia} + V_{efe}(\vec{r}) \quad (39)$$



**Figura 2.14. Método de autoconsistencia.**

Al igual que en la teoría de HF (ver Anexo D) las ecuaciones mono-electrónicas de Kohn-Sham constituyen un pseudo-problema de eigen-valores, ya que para la construcción del operador de Kohn-Sham requerimos de conocer la función de densidad y a su vez para conocer la función de densidad requerimos del operador de Kohn-Sham. Para resolver este sistema de ecuaciones mono-electrónicas resulta

necesario emplear un proceso iterativo de auto-consistencia. Con la solución del conjunto de ecuaciones 36, se obtendrían los orbitales de Kohn-Sham, que con el uso de la ecuación 29, entregarían una función de densidad electrónica que al introducirse en la expresión 33 del funcional, se obtendría finalmente el valor aproximado de la energía del estado base,  $E_0$ .

Sin embargo y de la misma forma que en la teoría de HF, para poder realmente resolver este pseudo-problema de eigen-valores, es necesario expandir los orbitales de Kohn-Sham a través del uso de una base o conjunto de funciones. Al realizar esto, el encontrar la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se convierte ahora en un problema de álgebra lineal que puede ser abordado de forma relativamente sencilla mediante el uso de computadoras. La selección de la base, ya sea si se trata de una combinación lineal de orbitales atómicos o un conjunto de ondas planas, dependerá de las características del potencial externo.

Usualmente se dice que las ecuaciones de Kohn-Sham son 'fáciles' de resolver. Sin embargo, al decir 'fáciles' se quiere decir que para un sistema dado, por ejemplo un átomo, una molécula o un sólido, el esfuerzo computacional para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es más pequeño que el requerido por métodos de química cuántica tradicional, como son el método de Hartree-Fock (HF) o el de *configuration-interaction* (CI).

En relación con los orbitales de Kohn-Sham y como se mencionó anteriormente, debido al segundo teorema de Hohenberg-Kohn y a la forma particular del funcional universal, la TFD es una teoría exclusiva para el estudio de sistemas en su estado base. Lo anterior significa que el número de ocupación de los estados mono-electrónicos no virtuales descritos por los orbitales de Kohn-Sham, desde el de menor energía hasta el de mayor energía, deberá ser igual a uno. Si el número de ocupación de uno de estos estados cambiara infinitesimalmente, ya no formaría parte necesariamente de un sistema en su estado base (Janak, 1978).

Por otra parte, los eigen-valores de Kohn-Sham  $\{\varepsilon_i\}$ , estrictamente hablando, no son las energías de los orbitales de Kohn-Sham, cada uno de los  $\{\varepsilon_i\}$  representa más

bien la tasa de cambio de la energía total con respecto al número de ocupación del orbital, siendo el valor de un  $\varepsilon_i$  particular, mínimo cuando el número de ocupación del orbital  $i$  sea igual a uno. De forma similar que en la teoría de HF (ver Anexo D), el eigen-valor  $\varepsilon_i$  correspondiente al último estado ocupado resultaría ser equivalente al negativo de la energía de ionización del sistema, siempre y cuando se conozca la forma exacta del funcional de correlación e intercambio. Sin embargo, debido a la naturaleza de la construcción de la TFD, los eigen-valores  $\varepsilon_i$  no poseen estrictamente un significado físico<sup>x</sup>. Como consecuencia de lo anterior, el teorema de Koopman (ver Anexo D) no puede ser aplicado para relacionar los eigen-valores  $\varepsilon_i$  de orbitales de Kohn-Sham de menor energía con energías de ionización subsecuentes. Además, es necesario indicar que la suma del conjunto de eigen-valores  $\{\varepsilon_i\}$  de Kohn-Sham no resulta equivalente a la energía electrónica total, debido a que durante el cálculo de contribuciones electrónicas, se contempla de forma doble las interacciones electrón-electrón.

En resumen, las ecuaciones de Kohn- Sham modelan un sistema poli-electrónico no interactuante, en el sentido de la interpretación sustentada por la teoría de HF, inmerso en un potencial efectivo debido a la presencia de núcleos y electrones. A diferencia de la teoría de HF, si el funcional de correlación e intercambio se conociera con exactitud, entonces al tomar su derivada con respecto a la densidad produciría un potencial de correlación e intercambio que incluiría con exactitud los efectos verdaderos de correlación e intercambio que conducirían al cálculo de la energía exacta del estado base, es decir el valor esperado de aplicar el operador hamiltoniano  $\hat{H}$  a la función de onda. En otras palabras, la estrategia de Kohn y Sham es en principio “exacta” ya que la aproximación sólo entra cuando se tiene que decidir acerca de la forma explícita del funcional  $E_{XC}$  y el correspondiente  $V_{XC}$ .

A continuación se describen brevemente aspectos complementarios a la TFD.

---

<sup>x</sup> Como en la teoría de HF la función de onda queda escrita en términos de un determinante de Slater compuesto por orbitales de espín, se tiene la posibilidad de construir la función de onda a partir de los resultados obtenidos. Sin embargo, esto último no es posible con la TFD, debido a que estrictamente hablando, en la TFD no se construye una función de onda.

### 2.2.2.2.1 Teoría del funcional de la densidad de espín polarizado

La teoría del funcional de la densidad de espín polarizado es una extensión de la TFD regular para su aplicación en sistemas con un número impar de electrones. En la TFD de espín polarizado tanto la densidad electrónica como la densidad de espín son cantidades fundamentales. La diferencia entre la densidad de electrones con espín hacia arriba  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$  y la de espín hacia abajo  $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$  da como resultado la densidad de espín neta  $\sigma(\vec{r})$ :

$$\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (40)$$

La densidad electrónica total es sólo la suma de las densidades para los dos tipos de electrones en función de su espín. De esta forma se generan dos conjuntos de ecuaciones de Kohn-Sham, un conjunto para cada espín, descritos por la variable  $\sigma$ .

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} + \left[ -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right] \right\} \varphi_i^{\sigma}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^{\sigma} \varphi_i^{\sigma}(\vec{r}_1), \text{ en donde } \sigma = \alpha, \beta \quad (41)$$

### 2.2.2.2.2 Aproximación al funcional de correlación e intercambio

En principio, si se utilizara el funcional de correlación e intercambio exacto,  $E_{XC}$ , las ecuaciones que describen a un sistema de muchos cuerpos incorporarían tanto a los efectos clásicos como a los no clásicos.

Se sabe que el uso de aproximaciones relativamente sencillas al funcional de correlación e intercambio,  $E_{XC}$ , pueden ofrecer resultados muy favorecedores. Esto es una de las razones por las cuales la TFD se ha vuelto tan atractiva.

#### ***Aproximación de densidad local***

La forma más sencilla de aproximar esta contribución es a través de la famosa aproximación de densidad local o LDA (por sus siglas en inglés, *Local Density Approximation*) propuesta en la segunda publicación de Kohn & Sham en 1965 (Kohn & Sham, 1965). Esta aproximación se basa en el modelo del gas de electrones

homogéneo<sup>xi</sup>. Este modelo se conforma por núcleos atómicos cuyos potenciales se encuentra uniformemente esparcidos, y por electrones, que neutralizan a este sistema, y que se encuentran distribuidos de forma homogénea. Como resultado, la densidad electrónica del gas de electrones homogéneo es constante en cualquier punto del espacio y su energía total de correlación e intercambio,  $E_{XC}$ , puede ser calculada de forma analítica sin dificultad al integrar sobre todo el espacio:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (42)$$

En donde,  $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$  es la energía de correlación e intercambio por electrón como función de la densidad electrónica del gas de electrones homogéneo. El potencial de correlación e intercambio se obtiene por diferenciación del producto contenido en el integrando de la ecuación 42:

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \rho(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]}{d\rho(\vec{r})} + \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (43)$$

Con la LDA se asume que en un sistema en estudio, la densidad electrónica existente alrededor de un elemento de volumen centrado en  $\vec{r}$ , contribuye a la energía de correlación e intercambio, tanto como lo haría una densidad electrónica equivalente y homogénea proveniente del sistema del modelo del gas de electrones homogéneo. Esto implica que la densidad electrónica contenida en un elemento de volumen centrado en  $\vec{r}$  del sistema en estudio es reemplazada por una densidad electrónica constante. Sin embargo, sabemos que un elemento de volumen alrededor de una posición  $\vec{r}$  del sistema en estudio posee de hecho una densidad electrónica heterogénea como se observa en la Figura 2.15.

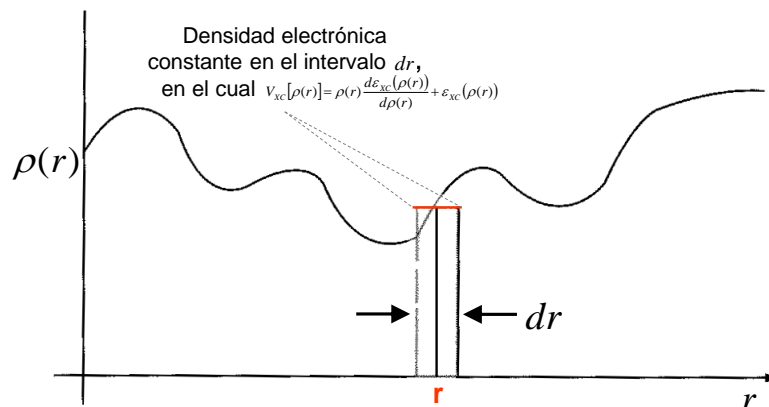
La experiencia ha mostrado que con el funcional LDA se obtienen energías de ionización de átomos, energías de disociación de moléculas y energías de cohesión con una exactitud que ronda entre el 10 y el 20%. Además, el funcional LDA proporciona longitudes de enlace, y por lo tanto, geometrías de moléculas y sólidos con una abrumadora exactitud del ~1 %, es decir, los parámetros de red de estructuras

---

<sup>xi</sup> En inglés es conocido también como *Jellium*.



calculadas con el uso de esta aproximación difieren en décimas de angstrom de los obtenidos a través de pruebas de laboratorio.



**Figura 2.15.** Representación esquemática de la manera en la que la aproximación de densidad local (LDA) asume que la densidad electrónica dentro de un elemento de volumen  $d\vec{r}$  que rodea a un punto  $\vec{r}$  del sistema en estudio es constante.

En principio, el funcional LDA ignora las correcciones a la energía de correlación e intercambio debidas a heterogeneidades presentes en la densidad electrónica alrededor de una posición  $\vec{r}$ . Sin embargo, esta aproximación se desempeña bastante bien a pesar de su simplicidad. Trabajos efectuados posteriormente (Payne *et al.*, 1992), argumentan que este éxito puede ser atribuido al hecho de que el funcional LDA satisface, de forma fortuita, ciertas reglas matemáticas de suma características de los agujeros de correlación e intercambio.

### **Funcional de gradiente generalizado**

En algunos cálculos el funcional LDA resulta inadecuado, tal es el caso de la estimación de las energías de enlace. Es por esta razón que se han desarrollado funcionales mejorados. Los funcionales de gradiente generalizado o GGA<sup>xii</sup> (por sus siglas en inglés, *Generalized Gradient Aproximation*), también llamados semi-locales, dependen no solo del valor de densidad en cada punto del espacio sino también del gradiente de la densidad alrededor de ese punto.

<sup>xii</sup> Los funcionales tipo GGA además de incluir el gradiente de la densidad electrónica, son funcionales cuyos términos cumplen, por imposición, con ciertas restricciones y propiedades características de los agujeros de correlación e intercambio.

Existe una gran variedad de funcionales tipo GGA que han sido propuestos en la literatura científica. Este tipo de funcionales son los más utilizados dentro de la TFD. En esta tesis se utiliza el funcional GGA propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof (Perdew *et al.*, 1996), conocido en la literatura como PBE.

### 2.2.2.2.3 Sistemas periódicos

Para la determinación de la estructura electrónica de sistemas periódicos es conveniente aplicar el teorema de Bloch (ver Anexo G y H). Con este teorema un orbital mono-electrónico de Kohn-Sham puede ser escrito de la siguiente forma: el producto de una parte ondulatoria,  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , con una función,  $u(\vec{r})$ , que es periódica con la red cristalina.

$$\varphi_i^k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r}) \quad (44)$$

en donde  $\vec{k}$  es el vector de onda restringido a la primera zona de Brillouin. La función  $u(\vec{r})$  es la suma de un conjunto 'infinito pero discreto' de ondas planas, cuyos argumentos son vectores  $\vec{G}$  que terminan en puntos de la red recíproca.

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (45)$$

Un caso sencillo es considerar  $\vec{G} = a^*$  para lo cual  $e^{ia^*\cdot\vec{r}}$  corresponderá a una onda en dirección perpendicular a los ejes  $b$  y  $c$  de la red cristalina en el espacio real y con una longitud de onda del mismo tamaño que la celda unitaria. Si  $\vec{G} = 2a^*$  entonces la longitud de onda será de la mitad de tamaño de la celda unitaria.

Con la aplicación del teorema de Bloch (ver Anexo H) se cambia el problema de calcular un número infinito (como tantos electrones haya en el sistema) de orbitales mono-electrónicos, al de calcular sólo los orbitales mono-electrónicos correspondientes a los electrones contenidos en la celda unitaria. Además, la expansión de cada uno de estos orbitales (por cada vector de onda  $\vec{k}$  o "punto  $k$ " contenido en la primera zona de Brillouin), que originalmente es hecha sobre un conjunto continuo e infinito de vectores  $\vec{K}$  del espacio recíproco, pasa a ser ahora sobre un conjunto discreto, aunque todavía

infinito, de vectores  $\vec{G}$  que terminan exclusivamente en puntos de la red recíproca, es decir:

$$\varphi_i^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (46)$$

#### 2.2.2.2.4 Otras aproximaciones

##### ***Uso de ondas planas para la expansión de los orbitales de Kohn-Sham***

Como hemos visto, la selección de una base de ondas planas es sumamente pertinente para ser usado en cálculos de sistemas periódicos. Lo anterior, no es para menos, ya que la selección de esta base es equivalente al empleo de series de Fourier, que son el lenguaje natural de las funciones periódicas.

Cada orbital de Kohn-Sham se expresa como una combinación lineal de ondas planas cuyos argumentos difieren por vectores de la red recíproca en la forma determinada por el empleo del teorema de Bloch (ver Anexo H).

A diferencia del uso de orbitales atómicos, la expansión en ondas planas no se asocia a átomos particulares, si no que se define sobre todo el espacio de la celda unitaria.

Al emplear ondas planas, los orbitales de Kohn-Sham toman entonces la siguiente forma al sustituir la ecuación 46 en la ecuación 36 e integrar sobre  $\vec{r}$  siguiendo un método de diferencias finitas:

$$\sum_{\vec{G}'} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{Ne}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{ee\ cl}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{XC}(\vec{G} - \vec{G}') \right\} c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} = \varepsilon_i c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} \quad (47)$$

Un procedimiento detallado acerca de la obtención de ésta última ecuación puede encontrarse en Ihm, 1988 (Ihm, 1988). En esta ecuación, la función delta  $\delta_{\vec{G}\vec{G}'}$  es cero a menos que  $\vec{G} = \vec{G}'$ , de tal forma que  $\delta_{\vec{G}\vec{G}'} = 1$ . De esta manera, el sistema de ecuaciones matricial de la energía cinética es diagonal.  $V_{Ne}$ ,  $V_{ee\ cl}$  y  $V_{XC}$  representan los potenciales de la interacción núcleo-electrón, electrón-electrón clásica y de correlación-

intercambio respectivamente que son descritos en términos de transformadas de Fourier.

Como la ecuación 47 tiene la apariencia de una ecuación de eigen-valores, la solución de los orbitales de Kohn-Sham constituye en realidad un pseudo-problema de eigen-valores cuyo mecanismo de solución consiste en un proceso iterativo de diagonalización.

$$(\sum \hat{H}_{G,G'})c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} = \varepsilon_i c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} \quad (48)$$

De manera muy general, se comienza con una conjetura inicial acerca de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , y se construyen los elementos que componen a la matriz del hamiltoniano. Posteriormente, siguiendo un método general de diagonalización (ver Anexo I) se obtienen los eigen-valores  $\varepsilon_i$  y los eigen-vectores  $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$  (y por lo tanto los coeficientes  $c$ ) a partir de los cuales se pueden construir los orbitales de Kohn-Sham, que al integrar el cuadrado de su módulo sobre todo el espacio, entregarán como resultado la densidad que se usará en la siguiente iteración del cálculo autoconsistente.

Analizando detenidamente la última ecuación, tenemos que ésta adopta la siguiente forma matricial para un valor específico de  $k$  dentro de la primera zona de Brillouin<sup>xiii</sup>:

$$\begin{aligned}
 & \begin{matrix} G \\ \downarrow \end{matrix} \begin{matrix} & G' \rightarrow \\ \left[ \begin{array}{cccc} H_{k,k} & H_{k,k+G'} & \cdots & H_{k,k+G'_{max}} \\ H_{k+G,k} & H_{k+G,k+G'} & \cdots & H_{k+G,k+G'_{max}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{k+G_{max},k} & H_{k+G_{max},k+2G'} & \cdots & H_{k+G_{max},k+G'_{max}} \end{array} \right] \end{matrix} \begin{matrix} \left[ \begin{array}{cccc} c_{1,k} & c_{1,k+G} & \cdots & c_{1,k+G_{max}} \\ c_{2,k} & c_{2,k+G} & \cdots & c_{1,k+G_{max}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{G_{max},k} & c_{G_{max},k+G} & \cdots & c_{G_{max},k+G_{max}} \end{array} \right] \\ G \times G \end{matrix} \\
 & = \begin{matrix} \left[ \begin{array}{cccc} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_{G_{max}} \end{array} \right] \begin{matrix} \left[ \begin{array}{cccc} c_{1,k} & c_{1,k+G} & \cdots & c_{1,k+G_{max}} \\ c_{2,k} & c_{2,k+G} & \cdots & c_{1,k+G_{max}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{G_{max},k} & c_{G_{max},k+G} & \cdots & c_{G_{max},k+G_{max}} \end{array} \right] \\ G \times G \end{matrix} \\ G \times G \end{matrix}
 \end{aligned}$$

<sup>xiii</sup> Para mayor claridad, se ha omitido el uso de la notación vectorial en los subíndices de la ecuación 49. Sin embargo, tanto  $k$  como  $G$  y  $G'$  deben entenderse como vectores.

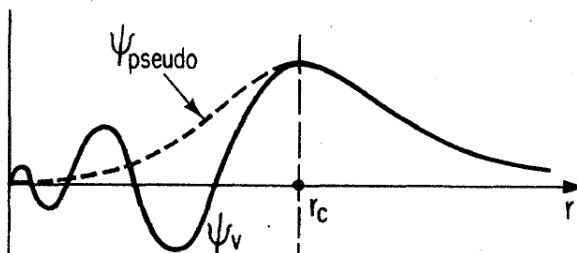
En teoría existen “dos dificultades” con el uso práctico de la ecuación 47 para una red cristalina macroscópica. La primera de ellas es que la sumatoria sobre los vectores  $\vec{G}'$ , que terminan en puntos de la red recíproca, es una sumatoria de términos infinitos, habiendo un vector  $\vec{G}'$  por cada copia de la celda unitaria (ver Anexo H). La segunda dificultad proviene de evaluar, en teoría, los orbitales de Kohn-Sham sobre un número infinito de puntos  $k$  dentro de la primera zona de Brillouin (ver Anexo G).

**Primera dificultad:** a ser abordada con el empleo de pseudopotenciales y tamaños de expansiones finitos.

Usualmente nos interesamos por los electrones de valencia de un átomo, ya que estos son los responsables en gran medida de la formación de un enlace químico y de las propiedades físicas y químicas que se derivan. Por el contrario, los electrones más cercanos al núcleo, son muy poco afectados o perturbados por el ambiente que rodea al átomo. Es por tal razón común el considerar de forma explícita sólo a los electrones de valencia en el cálculo y contemplar a los electrones cercanos al núcleo y al núcleo mismo como un solo elemento. De lo contrario, al emplear ondas planas para la expansión de los orbitales mono-electrónicos correspondientes a los electrones de valencia surge una desventaja, y esta radica en que, cerca del núcleo atómico las funciones de los electrones de valencia deben exhibir oscilaciones muy rápidas, ya que estas deben permanecer ortogonales a aquellas de los electrones cerca del núcleo. Este problema se presenta con mayor intensidad para elementos con un número atómico grande que poseen una cantidad mucho mayor de electrones cercanos al núcleo.

Al contemplar a los electrones más cercanos al núcleo y al núcleo mismo como un solo elemento, en realidad estamos reemplazando el potencial verdadero en las regiones cercanas al núcleo con un potencial mucho más débil llamado pseudopotencial. Este pseudopotencial imita la manera en la que los electrones de valencia ven la combinación neta del núcleo más los electrones internos, además de la posibilidad de incorporar efectos relativísticos para electrones en átomos pesados (número atómico  $Z > 40$ ).

Un pseudopotencial es una función de un potencial que a partir de cierto radio de corte, produce pseudofunciones de onda que son equivalentes con las verdaderas funciones de onda. Por otra parte, dentro de la región del núcleo, las nuevas funciones de onda derivadas del pseudopotencial exhiben una menor cantidad de nodos como se ilustra la Figura 2.16.



**Figura 2.16.** Representación esquemática de una pseudofunción de onda obtenida a partir de la aplicación de un pseudopotencial. El radio al cual la función verdadera y la pseudofunción coinciden es en  $r_c$  (radio de corte). Figura adaptada de Payne *et al.*, 1992. 1054 p.

Esto tiene como efecto buscado la reducción del número de ondas planas requeridas en la expansión de los orbitales mono-electrónicos, lo que trae como consecuencia una reducción drástica en el esfuerzo computacional del problema.

Por su parte, los pseudopotenciales se derivan de un cálculo atómico al considerar todos los electrones. Se exige que el comportamiento y propiedades del pseudopotencial para los electrones de valencia reproduzcan aquel exhibido por el potencial verdadero. Como ejemplo de ello, los niveles de energía en ambos casos deberán ser los mismos. Además, el pseudopotencial dependerá del momento angular orbital ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc.).

Para los pseudopotenciales en los que se requiera que la densidad electrónica en el radio de corte sea equivalente en ambos casos, se les denomina como pseudopotenciales que conservan la norma. Un pseudopotencial puede diferir de otro en el número de ondas planas que se utilizan para su representación. Los pseudopotenciales denominados como 'suaves' se construyen con un número menor de ondas planas y por la tanto son computacionalmente más atractivos. Posteriormente también se han desarrollado pseudopotenciales 'ultrasuaves' o 'supersuaves' que se

construyen con un número aún menor de ondas planas. Los pseudopotenciales suaves y ultrasuaves no necesariamente cumplen con la forma de la función de onda verdadera en la región del radio de corte.

En la práctica, el uso de pseudopotenciales es mayormente preferido y sólo las ondas planas con una energía cinética  $\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2\right)$  menor a cierto valor se incluyen en el cálculo.

Con esto tenemos que en conjunto con la aplicación del teorema de Bloch, que nos permite expandir los orbitales mono-electrónicos en términos de un conjunto discreto de ondas planas, cuyos argumentos son vectores  $\vec{G}$  de la red recíproca, y la introducción de una energía de corte, el tamaño de la base se vuelve finito.

Con esta nueva aproximación, el tamaño de la matriz de Kohn-Sham se determina por la elección del tamaño de la energía de corte  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}_c|^2$ . La magnitud de este valor depende de la naturaleza del sistema bajo estudio. Por ejemplo, para el caso del siliceno y el grafeno constituidos por átomos de silicio y carbono respectivamente, se tiene que para el átomo de carbono en donde los orbitales de valencia  $2p$  se encuentran más cercanos al núcleo que los orbitales de valencia  $3p$  del silicio (debido a que estos últimos son repelidos por los orbitales internos  $2p$ ), se requerirá un valor mayor de energía cinética para modelar correctamente los orbitales mono-electrónicos del átomo de carbono en comparación con los del silicio.

Con el empleo de una base finita de ondas planas, el problema de determinar los eigen-valores se reduce a resolver la matriz de Kohn-Sham numéricamente. Sin embargo, aún con las aproximaciones implementadas, el número de ondas planas es todavía una cantidad importante. Esto genera que una diagonalización completa de la matriz sea muy costosa, tanto en tiempo de cómputo como en los requerimientos de memoria para el almacenamiento de datos. Sin embargo, generalmente lo que se hace es efectuar una diagonalización parcial de la matriz puesto que en realidad no se requiere de tantos eigen-estados.

**Segunda dificultad:** a ser abordada mediante un muestreo adecuado de la zona de Brillouin

En cuanto a la segunda dificultad, en la práctica se utiliza un muestreo discreto y no continuo de la zona de Brillouin. Este enfoque es posible debido a que las funciones mono-electrónicas en puntos  $k$  muy cercanos entre sí son casi idénticas, y por lo tanto, pueden ser determinadas entonces para un solo punto  $k$  perteneciente a la vecindad. Cada uno de estos puntos representativos es multiplicado por un factor de peso relacionado con la cantidad de volumen de espacio recíproco que el punto representa. Obviamente que conforme la red de puntos  $k$  sea más densa, el error producido por esta aproximación será menor.

La selección de los puntos  $k$  es también influenciada por el tamaño y forma del sistema; de hecho, si la celda unitaria es lo suficientemente grande basta con sólo considerar un solo punto  $k$ . Generalmente el uso de entre 10 y 100 puntos  $k$  son suficientes para dilucidar la estructura y propiedades electrónicas de un sólido. Sin embargo, para ciertos problemas que no son el objetivo de esta tesis, como el cálculo de propiedades ópticas de un metal, se requieren de muchos más puntos  $k$  (varios miles).

Debido a lo anterior, se han sugerido varios esquemas para la selección de un conjunto apropiado de puntos  $k$ , estos esquemas pueden ofrecer aproximaciones muy precisas a ciertas propiedades, como lo es la densidad de carga. El método de Monkhorst y Pack (Monkhorst & Pack, 1976) es particularmente popular. Este método emplea una malla de puntos  $k$  en el espacio recíproco con espaciamientos iguales, y es el elegido para el cálculo del estudio de la adsorción de moléculas orgánicas sobre grafeno, siliceno y germaneno de esta tesis.

Una consideración adicional es que dependiendo de las propiedades de simetría de la primera zona de Brillouin, es posible muestrear únicamente una sección de ésta al utilizar los elementos de simetría correspondientes. Esta sección que contiene de forma explícita a los puntos  $k$  que se requieren para el cálculo, se conoce como la parte irreducible de la zona de Brillouin.



Idealmente se debe de asegurar que la convergencia del cálculo sea tanto en número de puntos  $k$  considerados como en el número de vectores  $\vec{G}$  de la red recíproca determinados por la energía de corte cinética seleccionada.

Finalmente, el uso de una base conformada por ondas planas, aparte de ser la elección de preferencia de teóricos que trabajan con la materia condensada, por reproducir de forma fidedigna la naturaleza periódica de estos sistemas, presenta las siguientes ventajas sobre otro tipo de bases, como lo son las conformadas por orbitales atómicos:

1. Uso de pocos parámetros para el control del conjunto de funciones de la base (energía de corte y volumen de la celda).
2. La construcción de ondas planas con diferentes vectores  $\vec{G}$  de la red recíproca conforman un conjunto ortonormal, lo cual elimina el cálculo de matrices de solape.
3. La forma de mejorar la aproximación es clara, ya que sólo requiere de incrementar el número de ondas planas al fijar un nuevo valor de energía de corte.
4. Es imparcial con respecto a la elección de la distribución de la densidad electrónica inicial.
5. Facilita enormemente la programación de algoritmos computacionales para la determinación de cada uno de los términos de la matriz del hamiltoniano.

Sin embargo, al mismo tiempo es necesario reconocer las principales desventajas en la elección de una base de ondas planas, éstas son:

1. Utilización de un gran número de ondas planas. Por ejemplo, en el caso del silicio es necesario utilizar un mínimo de 100 ondas planas por cada átomo de la celda unitaria. Algunos elementos con densidades electrónicas particularmente confinadas, como los que conforman el primer periodo de la tabla periódica, tal es el caso del carbono y el oxígeno, y algunos metales de transición, requieren de un mayor número de ondas planas.

2. Cuando en una celda unitaria compuesta de por ejemplo 100 átomos de silicio y uno de oxígeno, la presencia de un solo átomo difícil, como es el oxígeno, ocasionará que el número de ondas planas de todo el cálculo se eleve considerablemente.
3. Debido a la gran cantidad de ondas planas que son necesarias, el tiempo de ejecución y la cantidad de memoria requerida suelen ser considerables.

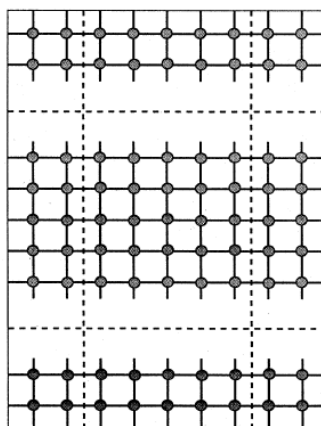
#### **2.2.2.2.5 Sistemas no periódicos**

El tratamiento de superficies y la adsorción de moléculas sobre estas requieren de un tratamiento especial dentro del esquema de la TFD. La periodicidad del primer tipo de sistemas, existe en el plano de la superficie, sin embargo se rompe en la dirección perpendicular a ésta. En el caso de la adsorción de moléculas sobre superficies, la periodicidad se rompe en las tres direcciones espaciales.

Debido a lo anterior, el teorema de Bloch no podría ser aplicado en ninguna dirección, con lo cual, el conjunto de funciones de la base tendría que variar de forma continua. Una forma alternativa de realizar estos cálculos y aplicar el teorema de Bloch es utilizando el concepto de una supercelda periódica.

#### ***Superceldas***

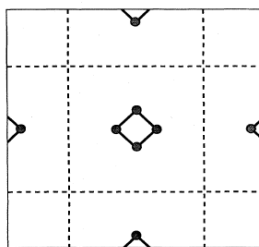
La supercelda contiene una región cristalina y una región de vacío. Además, ciertas condiciones de frontera periódicas se aplican para que la supercelda sea reproducida en todo el espacio, como se ejemplifica en la Figura 2.17. Por lo tanto, el cálculo arroja la energía de una celda unitaria que contiene una región cristalina representativa del sólido en conjunto con una superficie expuesta al vacío, en lugar del cálculo de energía de un cristal entero que contenga una superficie expuesta.



**Figura 2.17. Ilustración esquemática de la geometría de una supercelda para modelar la superficie de un sólido tridimensional. La supercelda se define por la presencia de líneas punteadas. Figura proveniente de Payne *et al.*, 1992. 1053 p.**

Para asegurar que los resultados del cálculo sean representativos de un sistema de tales características, y previniendo el surgimiento de errores por la interacción significativa entre superficies de superceldas adyacentes, es necesario que la región de vacío existente sea lo suficientemente grande para que las superficies de cada región cristalina no interactúen entre sí. Esta separación suele ser de alrededor de 10 Å.

Para el estudio de moléculas individuales, cómo es el caso de las moléculas orgánicas de acetileno, etileno y estireno, que son de interés para esta tesis, el esquema de superceldas puede ser igualmente aplicado como se ilustra en la Figura 2.18. El único requisito a cumplir es que la celda sea lo suficientemente grande para que las interacciones entre imágenes periódicas de la molécula sean despreciables.



**Figura 2.18. Ilustración esquemática de la geometría de una supercelda para modelar una molécula. La supercelda se define por la presencia de las líneas punteadas. Figura proveniente de Payne *et al.*, 1992. 1054 p.**

Con el propósito de sintetizar lo expuesto hasta este punto en relación con el empleo de aproximaciones en la TFD que conduzcan a métodos de resolución de las

ecuaciones de Kohn-Sham y que a su vez sean computacionalmente factibles, se muestra el siguiente esquema.

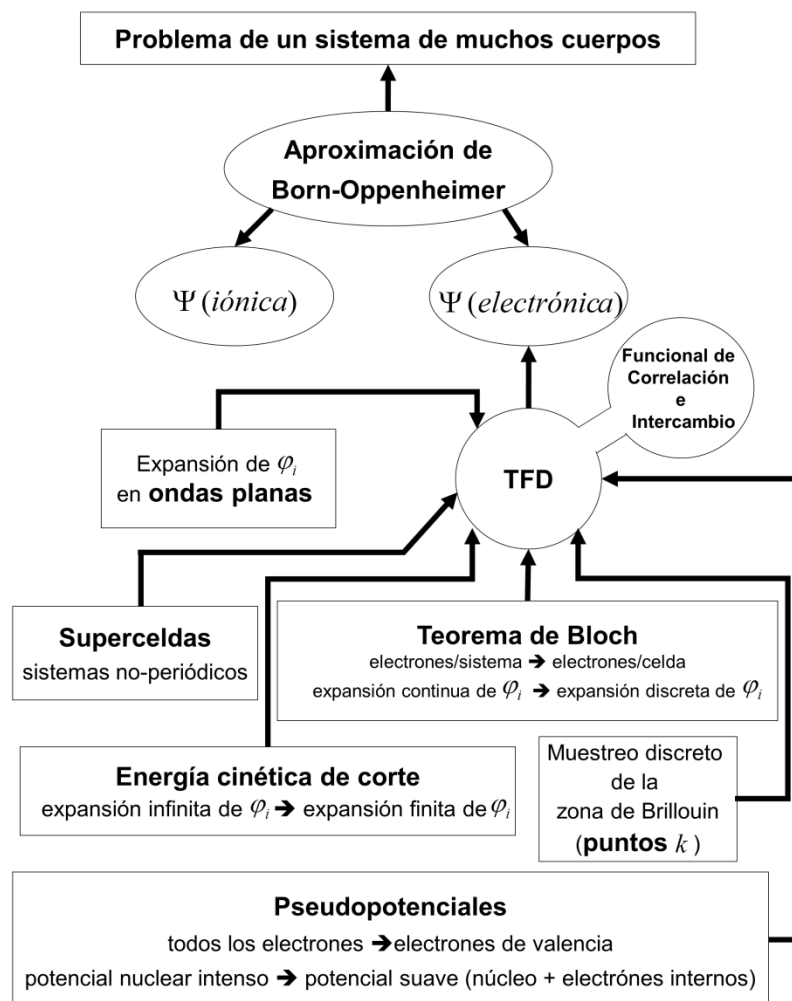


Figura 2.19. Esquema representativo del empleo de aproximaciones en la TFD.

### 2.2.2.2.6 Cálculo de las fuerzas sobre los iones

Para determinar las posiciones iónicas que junto con la distribución electrónica brinden el valor más bajo posible para la energía total, se hace uso del teorema de Hellmann-Feynman (Hellmann, 1937; Feynman, 1939) para el cálculo de las fuerzas sobre los iones (ver Anexo J), al encontrar el valor esperado de la derivada del pseudopotencial y añadiendo la derivada del término de interacción entre los iones.

En suma, el procedimiento iterativo de autoconsistencia para la determinación de la estructura electrónica del estado base con el uso de la TFD se describe a continuación:

1. La densidad electrónica se construye a partir de una combinación lineal de densidades atómicas, cuya suma se efectúa sobre los vectores de la red recíproca como se muestra en la ecuación 50.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (50)$$

2. Se encuentran las componentes en el espacio de Fourier de  $V_{ee\ cl}$  a partir de la densidad electrónica propuesta mediante la resolución analítica de la ecuación de Poisson. Los componentes de este potencial son:

$$V_{ee\ cl}(\vec{G}) = 4\pi \rho(\vec{G}) / \vec{G}^2 \quad (51)$$

3. Posteriormente, se encuentran las componentes en el espacio de Fourier del  $V_{XC}$ . Para esto, con el uso del algoritmo de la transformada rápida de Fourier<sup>xiv</sup> y de una cuadrícula igualmente espaciada en el espacio real, se transforma la función de densidad electrónica del espacio recíproco al espacio real<sup>xv</sup>. El  $V_{XC}$  se determina usando la aproximación LDA o GGA para cada punto perteneciente a la cuadrícula; por último, se realiza una segunda transformada rápida de Fourier para así obtener las componentes en el espacio de Fourier del  $V_{XC}$ .
4. Los elementos restantes de la matriz del hamiltoniano como son la energía cinética y el  $V_{Ne}$  se calculan también con el formalismo de ondas planas.
5. Se suman los términos determinados en los pasos 2 al 4 para la construcción de la matriz completa del hamiltoniano que es entonces diagonalizada siguiendo un método estándar (ver Anexo I). Con el proceso de diagonalización se obtienen los eigen-valores de Kohn-Sham  $\{\varepsilon_i\}$  y los eigen-vectores  $\{c_{i,\vec{k}+\vec{G}}\}$ . Se obtienen

<sup>xiv</sup> El algoritmo para encontrar la transformada de Fourier escala con el cuadrado del número de datos  $M$ . Sin embargo, un algoritmo más rápido y eficiente para problemas que contengan un gran número de datos que escala como  $M \ln(M)$  se le conoce como el algoritmo para la transformada rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés: *Fast Fourier Transform*).

<sup>xv</sup> Con el empleo de la transformada rápida de Fourier, este paso es extremadamente rápido ya que sólo se requiere de  $N \ln(N)$  operaciones en donde  $N$  es el número total de ondas planas empleadas.

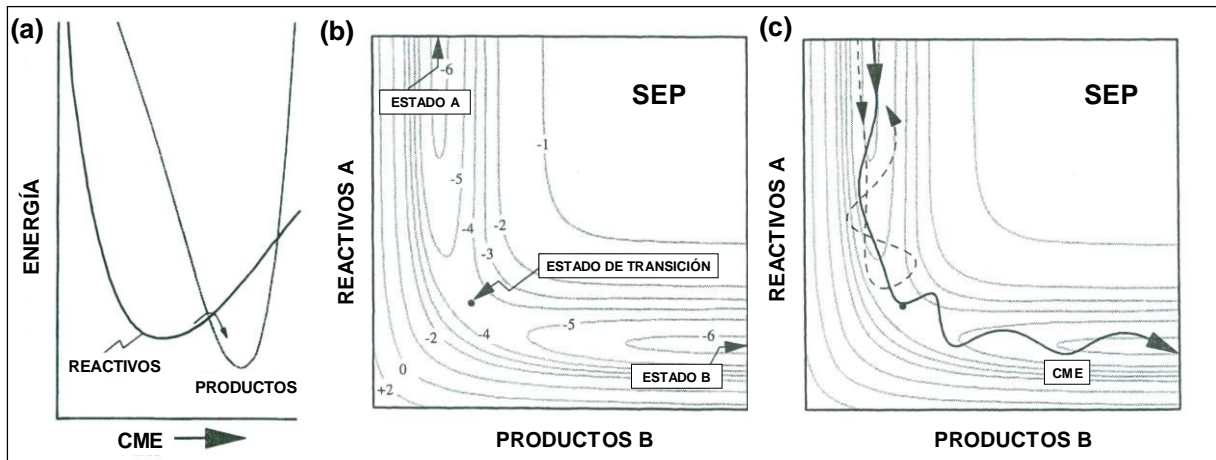
- tantos eigen-valores y eigen-vectores como sea el tamaño de la matriz del hamiltoneano.
6. A partir de los coeficientes de los eigen-vectores obtenidos en el paso 5 y para cada uno de los puntos  $k$  de la zona de Brillouin, se construyen los orbitales de Kohn-Sham, que al ser integrados sobre todo el espacio, darán como resultado la nueva densidad electrónica. Esta densidad electrónica diferirá de la densidad electrónica empleada como dato de entrada en el paso 1.
  7. Al término de cada iteración, de la densidad electrónica obtenida se selecciona entre un 10 y un 70% para ser combinada con la función de densidad inicial, y dar con ello origen a una función de densidad que se utilizará en la siguiente iteración<sup>xvi</sup>. Posteriormente, mediante un proceso iterativo se busca llegar a una solución del tipo auto-consistente. Este proceso terminará cuando el valor de la energía electrónica de la iteración  $n$  difiera del valor de la energía electrónica de la iteración  $n - 1$  por una cantidad menor a cierto valor pre-establecido. Por último, esta técnica de solución es precisamente auto-consistente debido a que la densidad electrónica final se obtiene a partir del potencial efectivo que ella misma genera.
  8. Finalmente, con la densidad electrónica próxima al estado base se determinan las fuerzas sobre los iones con el empleo del Teorema de Hellman-Feynman (Anexo J).
  9. Solo cuando las fuerzas sobre los iones sean menor a cierto valor pre-establecido, la estructura electrónica será lo más próxima posible a la del verdadero estado base.

### 2.2.3 Método para encontrar los perfiles de energía potencial

El camino de estados conformacionales de mínima energía o simplemente conocido como camino de mínima energía (CME) conecta el estado de los reactivos con el estado de los productos de una reacción como se ilustra en la Figura 2.20.

---

<sup>xvi</sup> El uso del 100% de la función de densidad obtenida al término de una iteración para comenzar la siguiente, generalmente no conduce a un ciclo de convergencia adecuado. Es por ello que resulta necesario combinar la función de densidad resultante en cada iteración con la función de densidad inicial.



**Figura 2.20.** Esquema del camino de mínima energía y superficie de energía potencial. (a) Diagrama de Polayni que muestra la barrera de energía a superar para que una reacción proceda. (b) Diagrama de líneas equipotenciales entre reactivos A y productos B mostrando el estado de transición. (c) Diagrama de líneas equipotenciales que muestra el camino de reacción entre el estado A y el estado B. Figura adaptada de Masel, 1996. 584, 585 y 633 p.

De la Figura 2.20 podemos decir que los estados metaestables A y B, conocidos en esta tesis como los estados intermedio y final, respectivamente, se localizan en mínimos locales de la superficie de energía potencial (SEP). Al determinar el CME es posible ubicar puntos críticos como son el estado de transición identificado por un máximo local en el CME que conecta a los estados metaestables A y B. El estado de transición se ubica en una región de la SEP denominada como silla de montar, debido a la disposición que adoptan las líneas equipotenciales alrededor de tal zona.

La diferencia energética entre el estado A y el estado de transición, define la barrera de energía a superar para que la reacción proceda como se ilustra en la Figura 2.21, en donde se puede observar dos perfiles de energía potencial para dos reacciones diferentes. Dependiendo del tamaño de la barrera de energía, la reacción número 2, aunque posea un punto final B2 menos estable en comparación con el alcanzado por la reacción número 1, es más probable de ocurrir debido a que posee una barrera de energía menor.

Con el objetivo de determinar los diferentes estados conformacionales característicos de los sistemas de adsorción molecular estudiados en esta tesis así como también las barreras de energía involucradas en los procesos, se ha hecho uso de la TFD para relajar la distribución electrónica y iónica de cada uno de los estados conformacionales involucrados. Tales estados son obtenidos a través de una

interpolación lineal de coordenadas entre el estado intermedio y final del proceso de abstracción del átomo de hidrógeno descrito en el capítulo 1.

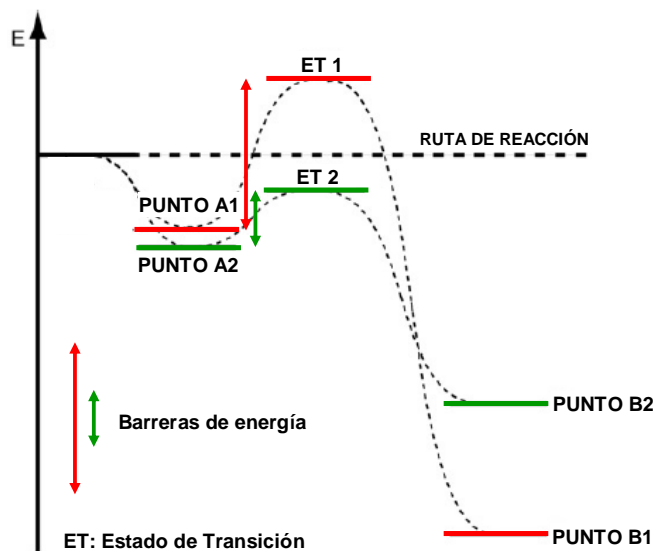


Figura 2.21. Perfiles de energía potencial con diferentes barreras de energía y grados de estabilidad para los estados metaestables A y B de dos reacciones. Figura adaptada de Leftwich & Teplyakov, 2007. 8 p.

De esta forma, la ruta trazada en un espacio de configuraciones atómicas se vuelve una cadena de  $n$  estados conformacionales como se muestra en la Figura 2.22. Para propósitos de esta tesis, se consideraron en promedio 15 estados conformacionales para lograr la definición del CME en la transferencia del átomo de H.

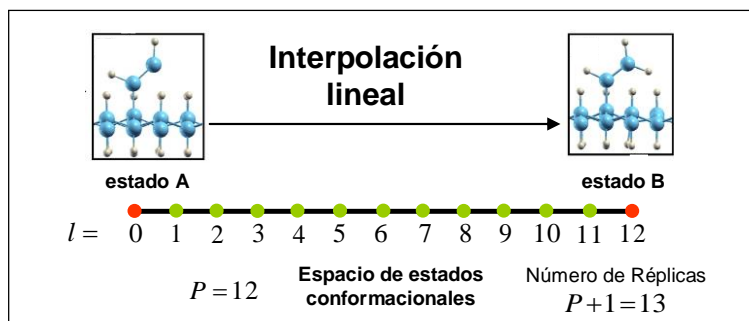


Figura 2.22. Interpolación entre dos estados conformacionales.



## Capítulo 3. Adsorción de la albumina sérica bovina sobre grafito: un estudio con dinámica molecular

---

Con el propósito de estudiar el efecto proveniente de la topografía de un sustrato de grafito sobre la adsorción y conformación de la molécula de la BSA, se modelaron sustratos planos y con escalones. El desempeño de un sustrato ordinario plano se comparó con el de dos sustratos con escalones de diferentes alturas. Todos los sustratos se modelaron por el apilamiento A-B-A-B-... de láminas de grafeno.

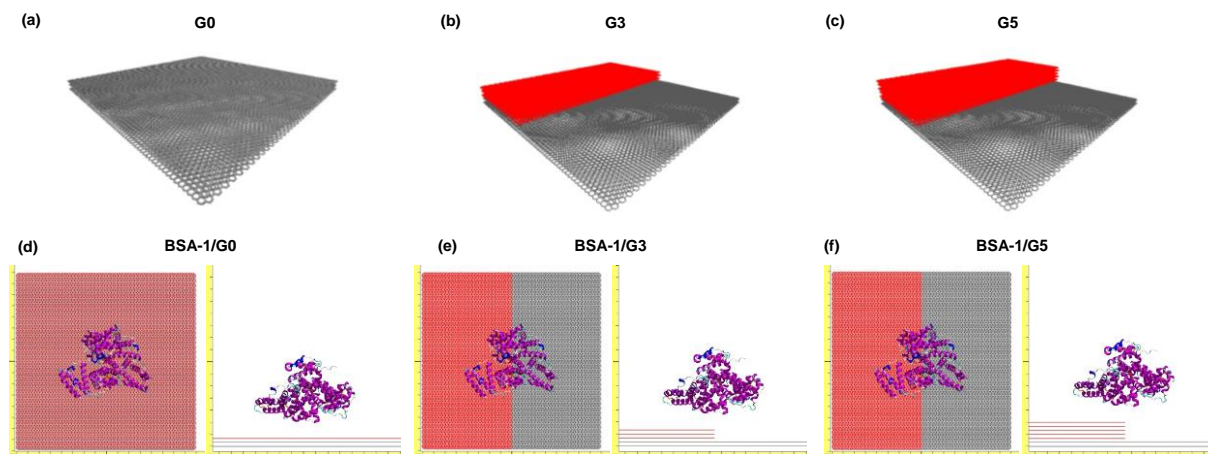
### 3.1 Protocolo de simulación

#### 3.1.1 Sustratos

El primer sustrato es el de una superficie plana, nombrado como "G0", compuesto de tres láminas de grafeno de un mismo tamaño ( $16 \times 16 \text{ nm}^2$ ) como se muestra en la Figura 3.1a. La adición de más de tres láminas de grafeno para la formación de un sustrato no ofrece un cambio significativo en los resultados. Un segundo sustrato, nombrado como "G3", se modela con el apilamiento de dos láminas de grafeno de  $16 \times 16 \text{ nm}^2$  más el apilamiento lateral de tres láminas de grafeno con un tamaño de  $8 \times 16 \text{ nm}^2$  (Figura 3.1b). Un tercer sustrato, nombrado como "G5", se modela con el apilamiento de dos láminas de grafeno de  $16 \times 16 \text{ nm}^2$  más el apilamiento lateral de cinco láminas de grafeno con un tamaño de  $8 \times 16 \text{ nm}^2$  (Figura 3.1c). Los escalones de los sustratos G3 y G5 tienen alturas de  $10.20 \text{ \AA}$  y  $17.00 \text{ \AA}$ , respectivamente. Es necesario tener en cuenta que la altura de estos escalones se encuentra cerca (G3) y por encima (G5) de  $10.00 \text{ \AA}$ , siendo este valor el radio de corte para el cómputo de las interacciones de van der Waals en simulaciones de dinámica molecular.

Con el propósito de modelar correctamente la rigidez del sustrato de grafito, se restringió el movimiento de los átomos que conforman la lámina más inferior para cada caso. Esta restricción es del tipo de posicionamiento, en donde con el uso de una configuración atómica de referencia, que es la obtenida después de la etapa de termalización y, mediante la aplicación de un potencial armónico, los átomos seleccionados se apegan a las posiciones señaladas en la estructura de referencia con

el uso de vectores fuerza de re-posicionamiento presentes de forma ininterrumpida durante todo el tiempo de simulación.



**Figura 3.1.** Fila superior. Vista esquemática de los sustratos de grafito: (a) G0: superficie plana construida por el apilamiento de tres láminas de grafito; (b) G3: superficie con un escalón de una altura de tres láminas de grafito; y (c) G5: superficie con un escalón de una altura de cinco láminas de grafito. Fila inferior. Vistas frontales y de lado de los sustratos de grafito con la molécula de la BSA en orientación 1: (d) G0; (e) G3 and (f) G5. En cada caso, el centro de masas de la BSA (coordenadas X y Y) se localiza exactamente por encima del centro geométrico de la lámina de grafito más inferior. La distancia inicial entre la lámina de grafito más superior y el átomo de la BSA más cercano a la superficie es de 10 Å.

La reproducción del carácter hidrofóbico del grafito fue incluida al establecer una carga parcial de cero sobre todos los átomos de carbono de las láminas de grafito. Las propiedades mecánicas y de hidratación de las láminas de grafito fueron modeladas con el campo de fuerzas general de AMBER, seleccionando como tipo de átomo al carbono aromático (Wang *et al.*, 2004a).

### 3.1.2 Molécula de la albúmina sérica bovina o BSA

La estructura atómica de la proteína con 583 residuos aminoacídicos fue obtenida del banco de datos de proteínas (Bernstein *et al.*, 1977) con el código PDB número 4f5s. Para protonar la estructura de la proteína de acuerdo con el cálculo de los estados de ionización de sus grupos titulables, se consideró un pH de 7.4 por ser este valor el pH de la sangre. Después de la protonación, la molécula de la BSA resulta con una carga neta de -12e (Anandakrishnan *et al.*, 2012).

Finalmente, con el propósito de modelar las propiedades estructurales de la proteína en un ambiente de dinámica molecular, se usó el campo de fuerzas ff99SB de AMBER (Maier *et al.*, 2015).

### 3.1.3 Sistemas BSA/sustrato

Luego de la preparación inicial de la estructura de la proteína y de los sustratos, la molécula se colocó encima de cada sustrato, en donde el centro de masas de la proteína se hizo coincidir con el centro geométrico de la lámina de grafeno más inferior. Además de lo anterior, debido a que una proteína puede aterrizar y hacer contacto con una superficie en más de una orientación posible, se consideraron dos orientaciones diferentes de la molécula de la BSA con respecto al plano del sustrato, las cuales son nombradas como: BSA-1 y BSA-2. La orientación BSA-2 se obtiene de una rotación de aproximadamente 170 grados de la orientación BSA-1 alrededor de un eje paralelo a la superficie y que pasa por el centro geométrico de la molécula.

Con la combinación de tres sustratos (G0, G3 y G5) y de la adsorción de dos orientaciones moleculares de la BSA, se originaron 6 sistemas diferentes. Tres de ellos se muestran en la fila inferior de la Figura 3.1 para la orientación molecular BSA-1. La distancia inicial de separación entre la lámina más superior del sustrato y el átomo de la molécula más próximo a la superficie fue de 10 Å. Esta distancia garantiza una interacción molécula-sustrato despreciable durante las primeras etapas de la dinámica molecular.

A pesar del elevado costo computacional, las interacciones molécula-sustrato son descritas de una mejor manera cuando se incluye de forma explícita las moléculas del solvente, en este caso, el agua. Debido a lo anterior, cada sistema molécula-sustrato se colocó dentro de una caja de simulación llena con moléculas de agua de acuerdo al modelo de agua TIP3P y a una presión de 1 atm. En un inicio, las moléculas de agua se colocaron desde una distancia de 2 Å de la superficie combinada molécula-sustrato hasta 10 Å en la dirección paralela al sustrato, y hasta 20 Å en la dirección perpendicular. Con el propósito de considerar las condiciones fisiológicas (Rabe *et al.*, 2011) en el experimento de simulación molecular, se incluyó una concentración de 140

mM de iones de  $\text{Na}^+$  y de  $\text{Cl}^-$ , además de los iones necesarios para neutralizar el sistema que, después del proceso de protonación, quedó con una carga de  $-12e$ .

### 3.1.4 Parámetros de simulación

El proceso de simulación se efectuó con el empleo del código AMBER (Case *et al.*, 2012). Con el propósito de prevenir repulsiones iniciales de tipo estérico, el primer paso de la simulación consistió en una minimización energética de los sistemas molécula-sustrato en un ensamble NVT mediante la combinación, en un primer paso del algoritmo “*steepest descent*” y después, en un segundo paso del de gradiente conjugado (Leach, 2001). Durante esta etapa, y con el propósito de asegurar el grado de estabilidad conformacional de la proteína, la cadena principal de ésta se mantuvo con restricciones de posicionamiento.

La energía potencial del sistema se calculó como función de las posiciones atómicas de acuerdo con la ecuación 5 descrita en el capítulo 2. Con el objetivo de acelerar el cómputo de las interacciones entre átomos, se empleó un radio de corte de  $10 \text{ \AA}$  para el cálculo de las interacciones no enlazantes de van der Waals. El valor elegido para el radio de corte es importante debido a que éste puede tener un impacto significativo sobre el comportamiento de la adsorción molecular entre los sustratos G3 y G5. Las ecuaciones de Newton involucradas en la dinámica molecular fueron integradas con un intervalo de tiempo de  $2 \text{ fs}^i$  y las coordenadas atómicas fueron almacenadas cada  $2 \text{ ps}$ .

Después de la minimización energética, cada sistema molécula-sustrato siguió un proceso de termalización de  $0 \text{ K}$  hasta  $300 \text{ K}$  durante un intervalo de tiempo de  $1000 \text{ ps}$  con un termostato de Langevin. Durante esta etapa, todas las restricciones de posicionamiento sobre la cadena principal de la proteína fueron removidas. Posteriormente, cada sistema molécula-sustrato siguió una dinámica molecular de  $10 \text{ ns}$  que permitió la adaptación de las cadenas laterales de la proteína al potencial proveniente del sustrato. En algunos casos se observó que la interacción molécula-sustrato no fue lo suficientemente fuerte como para inducir una adsorción espontánea

---

<sup>i</sup> Con el empleo del algoritmo “SHAKE”

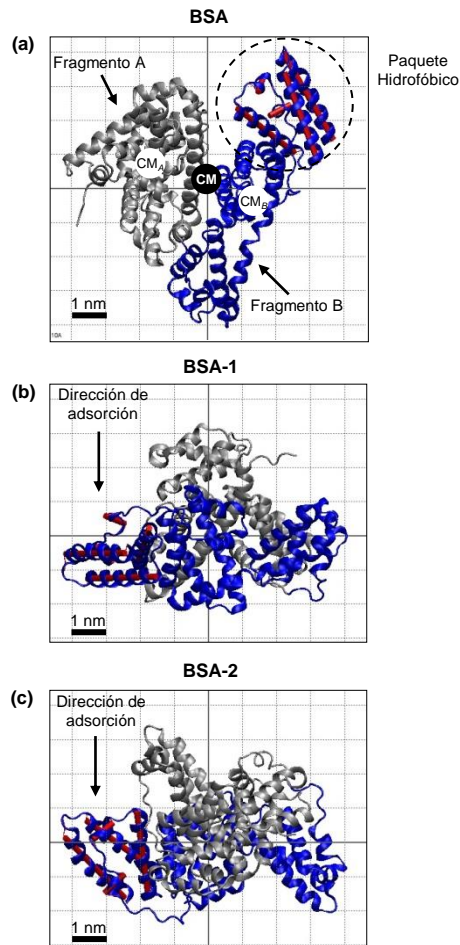
de la proteína sobre el grafito. En tales casos y con el propósito de favorecer las interacciones molécula-sustrato, se efectuó una dinámica molecular dirigida sobre los átomos de carbono alfa de los residuos aminoacídicos de la cisteína que se encuentran formando un puente disulfuro. La selección de estos átomos se hizo en base a la gran rigidez estructural que los caracteriza. La dinámica molecular dirigida se efectuó a una velocidad de 2.5 Å/ns y con un potencial armónico cuya constante de resorte fue de 50 kcal/mol. La dinámica molecular dirigida fue diseñada por Case y colaboradores (Case *et al.*, 2012) para acelerar procesos de adsorción de moléculas sobre superficies que de otra manera podrían requerir de un tiempo de simulación excesivamente largo. Durante toda la duración del proceso de dinámica molecular dirigida, se verificó que no se indujeran cambios estructurales sobre la proteína, debido a las fuerzas de fricción provenientes del agua circundante y del contacto excesivo con la superficie del sustrato.

Una vez que la molécula de la BSA hizo contacto con la superficie (ya sea de forma natural o con el uso de la dinámica molecular dirigida), se efectuó una segunda dinámica molecular hasta alcanzar los 120 ns de simulación para cada sistema molécula-sustrato en consideración. Algunos de los parámetros que fueron evaluados durante el proceso de simulación son: la raíz de la distancia cuadrada media (RMSD, por sus siglas en inglés, *root-mean-square-distance*), las componentes del tensor de radio de giro (RG), el área de contacto con la superficie (ACS) y la energía total con sus componentes. En algunos casos (sustrato G3) observamos que después de 120 ns el estado del sistema se encontró en un equilibrio metaestable o aparente. Para tales situaciones se requirió extender la dinámica molecular hasta los 200 ns de simulación, tiempo que permitió alcanzar un estado de equilibrio real.

### 3.2 Resultados

Debido a la conformación estructural de la molécula de la BSA, ésta se constituye de dos fragmentos: A y B, los cuales interactúan a través de interacciones hidrofóbicas y de enlaces disulfuro. La fila superior de la Figura 3.2 muestra los fragmentos A y B de la BSA en color gris y azul, respectivamente. En el fragmento B de la molécula está contenido un paquete hidrofóbico rodeado por hélices alfa denotadas por una representación de cilindro en color rojo. Este paquete hidrofóbico es uno de los

principales sitios activos de la BSA para la adsorción y transporte de otras moléculas más pequeñas que se encuentran en el torrente sanguíneo.



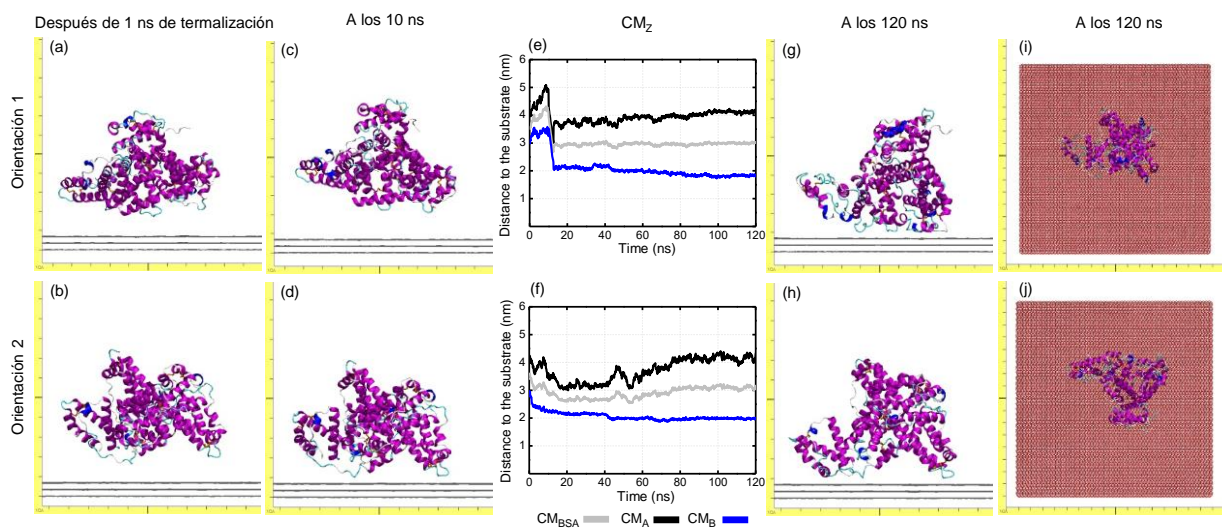
**Figura 3.2.** Representación esquemática de la molécula de la BSA. La imagen de la fila superior muestra los fragmentos A y B de la molécula de la BSA coloreados en gris y en azul, respectivamente; las posiciones de los centros de masas de los fragmentos A ( $CM_A$ ) y de B ( $CM_B$ ); el paquete hidrofóbico, localizado en el fragmento B de la BSA, se encuentra delimitado por hélices alfa identificadas mediante una representación de cilindro en color rojo. La imagen de la segunda fila muestra la molécula de la BSA en orientación 1 (BSA-1). La imagen de la fila inferior muestra la molécula de la BSA en orientación 2 (BSA-2). La orientación molecular BSA-2 se obtiene de la rotación de la BSA-1 alrededor de un eje paralelo a la superficie.

### 3.2.1 Adsorción de la BSA-1 y BSA-2 sobre el sustrato G0

Las configuraciones atómicas luego de 1000 ps de termalización para cada sistema: BSA-1/G0 y BSA-2/G0 se muestran en la Figura 3.3ab. Posteriormente, durante los primeros 10 ns de simulación se observó que la orientación molecular BSA-1 se apartó de la superficie del sustrato indicando una interacción molécula-sustrato débil (Figura 3.3c). Por otra parte, la orientación molecular BSA-2 siguió un proceso de

adsorción espontánea, del fragmento B que contiene al paquete hidrofóbico, hacia el sustrato (Figura 3.3d).

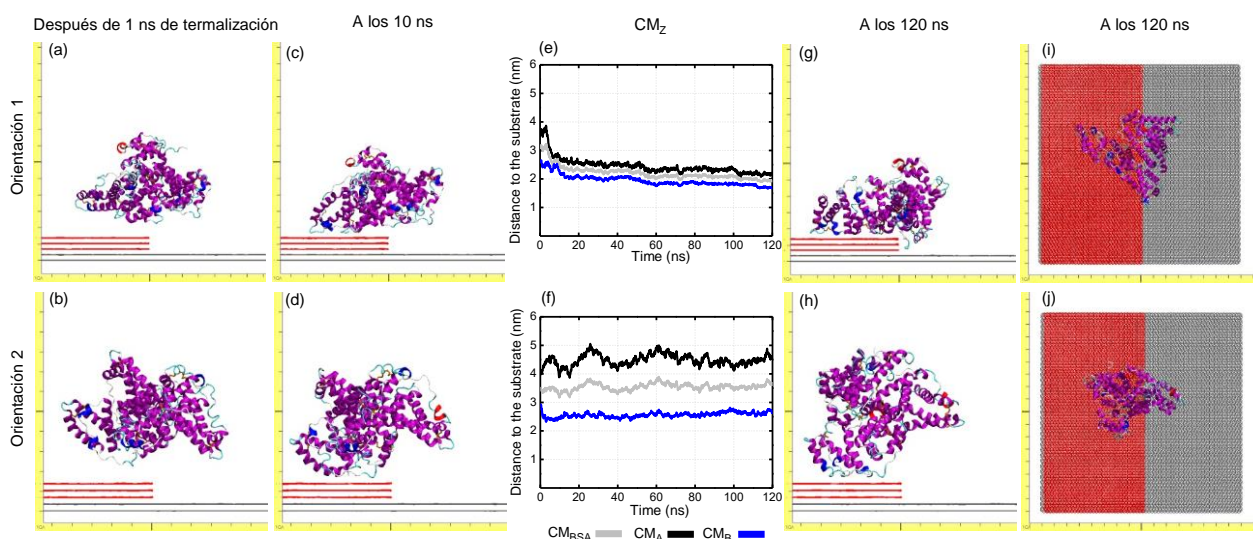
Con el propósito de incrementar la interacción molécula-sustrato en el sistema BSA-1/G0, se efectuó un proceso de dinámica molecular dirigida, previamente descrito en la sección 3.1.4. Para monitorear la aproximación de la molécula hacia el sustrato, se registró la evolución de la coordenada Z del centro de masas de la molécula y de sus dos fragmentos (A y B) medida a partir de la lámina de grafeno más superior del sustrato. Las Figuras 3.3ef muestran los datos de la coordenada Z del centro de masas de la molécula, su fragmento A y su fragmento B en color gris, negro y azul, respectivamente. Para el caso del sistema BSA-1/G0 cuya interacción molécula-sustrato resultó débil, se observa que durante los primeros nanosegundos de simulación, el centro de masas de la molécula y el de sus fragmentos se aleja de la superficie. Posteriormente, al aplicar la dinámica molecular dirigida después del nanosegundo número 10 de simulación, se observa que los centros de masa se acercan a la superficie. Luego de terminada la dinámica molecular dirigida, la orientación molecular BSA-1 queda adsorbida del fragmento B, cuyo centro de masas se localiza aproximadamente a 2 nm por encima de la superficie.



**Figura 3.3.** Fila superior. (a) Fotografía de la configuración de la orientación molecular BSA-1 sobre el sustrato G0 después de una minimización energética inicial y de un nanosegundo de termalización. (c) La misma orientación molecular BSA-1 después de 10 ns de dinámica molecular. (e) Evolución del cambio de la coordenada Z del centro de masas de la molécula (gris), el fragmento A (negro) y el fragmento B (azul). (g) e (i) muestran vistas de lado y frontales, respectivamente, de la orientación molecular BSA-1 después de 120 ns de dinámica molecular. La fila inferior muestra la misma información para la orientación molecular BSA-2 sobre el sustrato G0.

Para el sistema BSA-2/G0, el centro de masas de la molécula se aproximó y adsorbió de forma paulatina y espontánea sobre el sustrato plano durante los primeros 10 ns de simulación. La molécula permaneció adsorbida al sustrato del fragmento B cuyo centro de masas se localiza aproximadamente a 2 nm de la superficie. En ambos casos, BSA-1/G0 y BSA-2/G0, la adsorción ocurrió del fragmento B, el cual contiene al paquete hidrofóbico, y fue estable hasta el término de la simulación de 120 ns.

### 3.2.2 Adsorción de la BSA-1 y BSA-2 sobre el sustrato G3



**Figura 3.4.** Fila superior. (a) Fotografía de la configuración de la orientación molecular BSA-1 sobre el sustrato G3 después de una minimización energética inicial y de un nanosegundo de termalización. (c) La misma orientación molecular BSA-1 después de 10 ns de dinámica molecular. (e) Evolución del cambio de la coordenada Z del centro de masas de la molécula (gris), el fragmento A (negro) y el fragmento B (azul). (g) e (i) muestran vistas de lado y frontales, respectivamente, de la orientación molecular BSA-1 después de 120 ns de dinámica molecular. La fila inferior muestra la misma información para la orientación molecular BSA-2 sobre el sustrato G3.

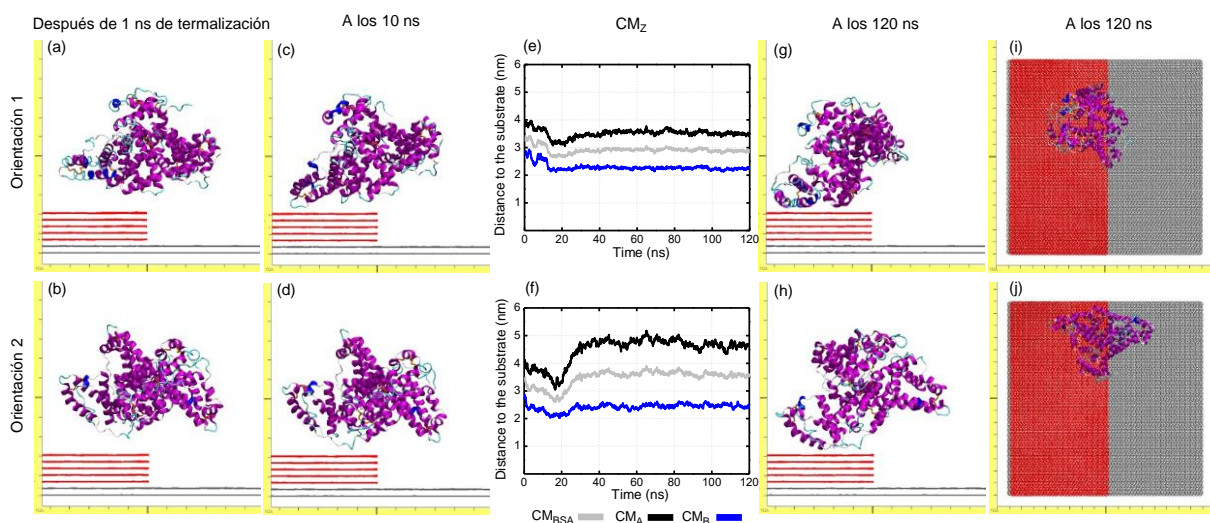
El sustrato G3 posee un escalón formado por el apilamiento de tres láminas de grafeno. La altura de este escalón se aproxima al radio de corte de 10 Å para el cómputo de las interacciones no enlazantes de van der Waals. Las estructuras atómicas de las orientaciones moleculares BSA-1 y BSA-2 después del proceso de termalización de 1000 ps de simulación se muestran en la Figura 3.4ab. A diferencia del sustrato de grafito plano, aquí ambas orientaciones moleculares, BSA-1 y BSA-2, se aproximaron y adsorbieron de forma espontánea al sustrato G3 durante los primeros 10 ns de simulación (Figura 3.4cd). Además, y como se puede verificar a partir de los gráficos de la evolución de los centros de masas, el sistema BSA-1/G3 presentó una fuerte



adsorción de ambos fragmentos, A y B, sobre la región superior del escalón. Esta fuerte adsorción se preservó hasta el término de la dinámica molecular. La coordenada Z de los centros de masas de la molécula y de cada uno de sus fragmentos se situó en promedio a 2 nm por encima de la lámina de grafeno más superior.

La adsorción del sistema BSA-2/G3 procedió de manera similar a la del sistema BSA-2/G0, en donde la adsorción de la molécula a la superficie se hizo del fragmento B que contiene al paquete hidrofóbico. Sin embargo, en este caso la adsorción molecular en el sistema BSA-2/G3 fue más débil debido a que la coordenada Z del centro de masas del fragmento B se situó a 2.7 nm, lo que es 0.7 nm más lejos de la superficie de la lámina de grafeno más superior en comparación con el sistema BSA-1/G0.

### 3.2.3 Adsorción de la BSA-1 y BSA-2 sobre el sustrato G5



**Figura 3.5.** Fila superior. (a) Fotografía de la configuración de la orientación molecular BSA-1 sobre el sustrato G5 después de una minimización energética inicial y de un nanosegundo de termalización. (c) La misma orientación molecular BSA-1 después de 10 ns de dinámica molecular. (e) Evolución del cambio de la coordenada Z del centro de masas de la molécula (gris), el fragmento A (negro) y el fragmento B (azul). (g) e (i) muestran vistas de lado y frontales, respectivamente, de la orientación molecular BSA-1 después de 120 ns de dinámica molecular. La fila inferior muestra la misma información para la orientación molecular BSA-2 sobre el sustrato G5.

El sustrato G5 posee un escalón formado por el apilamiento de cinco láminas de grafeno. La altura de este escalón es superior al radio de corte de  $10 \text{ \AA}$  para el cómputo de la interacciones no enlazantes de van der Waals. Las estructuras atómicas resultantes después de la etapa de termalización de 1000 ps de simulación se muestran

en la Figura 3.5ab. Al igual que con el sustrato G3, durante los primeros 10 ns de la dinámica molecular, ambas orientaciones moleculares, BSA-1 y BSA-2, se adsorbieron de forma espontánea del fragmento B a la parte superior del escalón. La adsorción de la orientación molecular BSA-2 sobre el sustrato G5 ocurrió de forma similar que sobre el sustrato G3. Sin embargo, la adsorción de la orientación molecular BSA-1 sobre el sustrato G5 fue bastante más débil debido a que sólo quedó adsorbida del fragmento B, a diferencia de con el sustrato G3, en donde quedó adsorbida de ambos fragmentos. En ambas orientaciones la coordenada Z de la molécula se situó a más de 2 nm por encima de la lámina de grafeno más superior luego de 120 ns de simulación. Las configuraciones finales se muestran la Figura 3.5g-j. A partir de estas figuras es posible observar como en ambos sistemas, BSA-1/G5 y BSA-2/G5, pero sobre todo en el sistema BSA-2/G5, la molécula se desplazó durante el transcurso de la dinámica molecular en dirección paralela al borde del escalón.

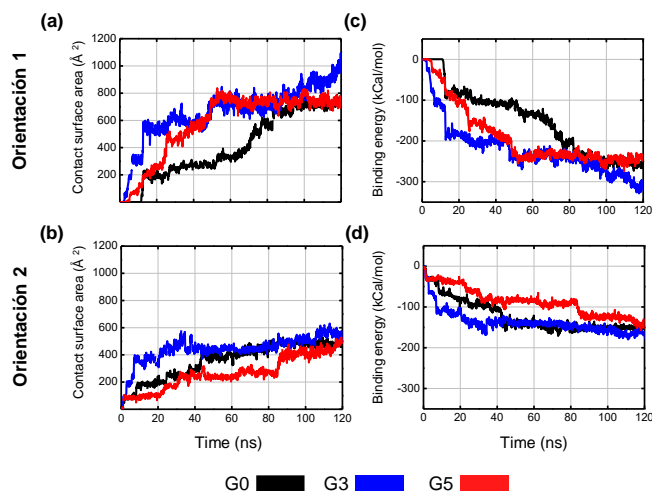
En cuanto a la supervisión de la adsorción molecular y de los cambios conformacionales en la molécula durante este proceso, se muestran a continuación los resultados de las mediciones de: el área de contacto de la molécula con la superficie, los estudios de movilidad y cambios de conformación de la molécula, y de la distribución de los residuos aminoacídicos en la zona de contacto entre la molécula y la superficie.

### 3.2.4 Área de contacto entre la molécula y la superficie

La Figura 3.6ab muestra el área de contacto (AC) entre la molécula y el sustrato de grafito para los 6 casos en consideración (BSA-*i*/G<sub>*k*</sub>; *i*=1, 2, *k*=0, 3, 5). Para el sistema BSA-1/G0 la molécula hace contacto con la superficie después de la aplicación de la dinámica molecular dirigida durante el intervalo de tiempo de 10 a 12.6 ns. Para el resto de los casos, la adsorción molecular sucedió de manera espontánea. En general y como se observa en las Figuras 3.6ab, los valores del AC fueron mayores para la orientación molecular BSA-1 que para la BSA-2. Para la orientación molecular BSA-1 los valores del AC se situaron en el intervalo de 600 a 800 Å<sup>2</sup>, mientras que para la orientación molecular BSA-2 éstos se situaron en el intervalo de 400 a 600 Å<sup>2</sup>.

Debido a que el AC del sistema BSA-1/G3 no se encuentra en un estado de equilibrio luego de 120 ns de dinámica molecular, se extendió el tiempo de simulación

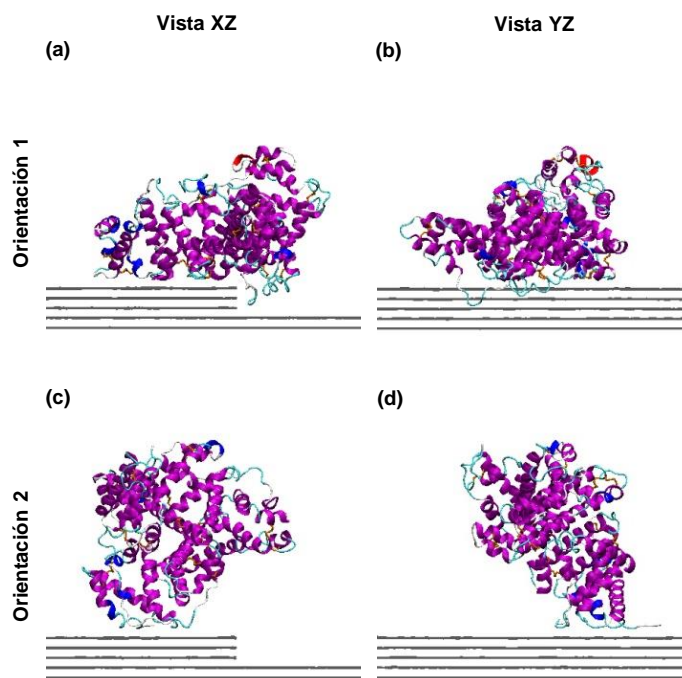
hasta 200 ns para la adsorción de la BSA en ambas orientaciones sobre el sustrato G3. En particular, se decidió verificar si las interacciones de van der Waals actuando sobre un periodo de tiempo más largo podrían inducir la adsorción del fragmento A en el sistema BSA-2/G3.



**Figura 3.6. Columna izquierda. Evolución del área de contacto de superficie (ACS) durante los 120 ns de la dinámica molecular. Columna derecha. Energías de enlace debido a interacciones de van der Waals para la molécula de la BSA en sus dos orientaciones. Fila superior, BSA-1; fila inferior, BSA-2. Los datos provenientes de los sustratos G0, G3 y G5 se encuentran en color negro, azul y rojo, respectivamente.**

La Figura 3.7 muestra las estructuras atómicas para las orientaciones moleculares BSA-1 y BSA-2 sobre el sustrato G3 después de 200 ns de simulación. En cuanto a la conformación de la molécula, no se detectaron cambios significativos en comparación con las estructuras obtenidas a los 120 ns. Además, tampoco se registraron cambios en el AC. El incremento previamente observado en el AC para el sistema BSA-1/G3 al final de los 120 ns de simulación se atribuye a la adsorción completa de ambos fragmentos de la molécula.

Con respecto a las energías de enlace, mostradas en la Figura 3.6cd, debidas a las interacciones de van der Waals, éstas son mayores para la orientación molecular BSA-1 que para la BSA-2. En el caso de la orientación molecular BSA-1 las energías de enlace se ubican en el intervalo de 200 a 300 kcal/mol mientras que para la BSA-2 éstas se encuentran en el intervalo de 100 a 200 kcal/mol. Sólo el sistema BSA-1/G3 presenta una energía de enlace mayor a 300 kcal/mol, debido a la adsorción conjunta de los fragmentos A y B de la molécula que también condujo a una mayor AC.



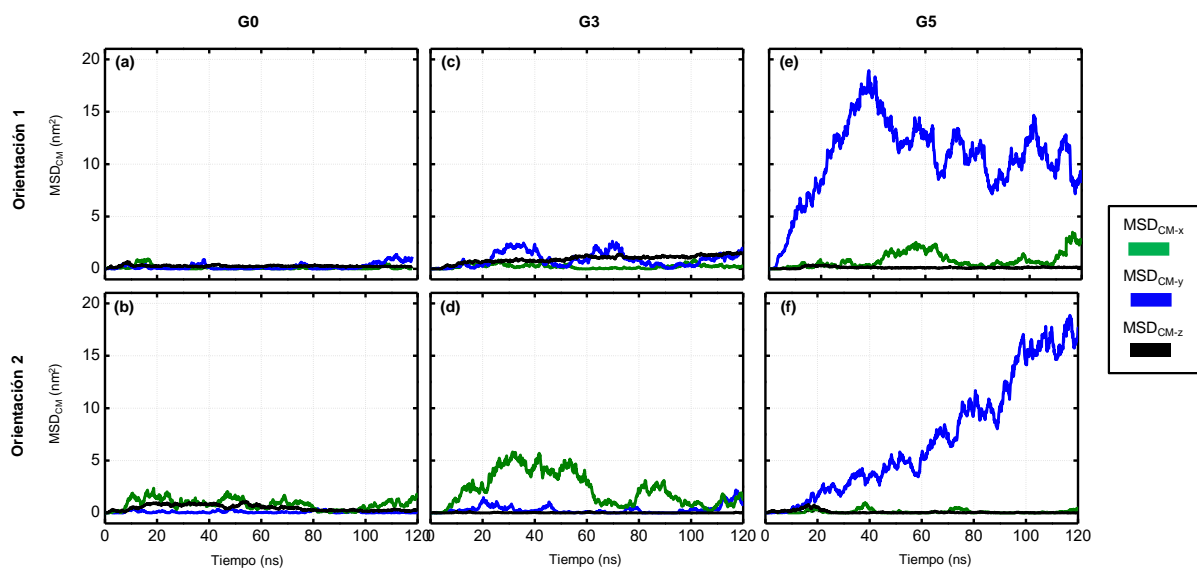
**Figura 3.7.** Vista de lado (a) y frontal (b) del sistema BSA-1/G3 después de 200 ns de dinámica molecular. (c) y (d) para el sistema BSA-2/G3.

### 3.2.5 Movilidad de la molécula

Una manera de caracterizar la movilidad de la molécula es mediante el desplazamiento cuadrado de su centro de masas, dado por:

$$\Delta \vec{R}_{cm}^2(t; t_0) = \left( \vec{R}_{cm}(t) - \vec{R}_{cm}(t_0) \right)^2 \quad (52)$$

en donde  $t_0$  es el tiempo inicial (o ns) de la dinámica molecular. Los resultados de  $\Delta \vec{R}_{cm}^2(t; t_0)$  se muestran en la Figura 3.8 para las direcciones paralelas a los ejes X, Y y Z. Como resultado de la dinámica molecular, la adsorción de la BSA, sin importar su orientación molecular sobre el sustrato G0, mostró valores de desplazamiento cuadrado no significativos para las tres direcciones X, Y y Z como se aprecia en la Figura 3.8ab y en la comparación entre las Figuras 3.1d y 3.3ij.



**Figura 3.8. Desplazamiento cuadrado (DC) en la dirección X, Y y Z del centro de masas (CM) para ambas orientaciones moleculares de la BSA: BSA-1 (fila superior) y BSA-2 (fila inferior), sobre los sustratos G0, G3 y G5.**

Para el sustrato G3 los valores de desplazamiento cuadrado se vieron incrementados solo ligeramente (Figuras 3.8cd, 3.1e y 3.4ij). Sin embargo, para el sustrato G5 la movilidad de la proteína fue significativamente mayor y sobretodo en la dirección paralela al borde del escalón (eje Y) como se aprecia en la Figura 3.8ef para ambas orientaciones moleculares y en la comparación entre las Figuras 3.1f y 3.5ij. En el sistema BSA-1/G5, luego de que la molécula hizo contacto con la superficie del escalón, esta se desplazó sobre ella por un tiempo aproximado de 40 ns cuando los valores del AC aún eran menores a  $600 \text{ \AA}^2$ . Para tiempos mayores a 40 ns de simulación, la molécula frenó su movimiento encontrándose a un desplazamiento cuadrado de entre 7 y  $15 \text{ nm}^2$  del punto de contacto inicial. En el sistema BSA-2/G5 la movilidad de la molécula fue más pronunciada debido a que después de que ésta hizo contacto inicial con la superficie, la molécula se desplazó sobre ella por un tiempo aproximado de 100 ns. Para tiempos mayores a 100 ns de simulación, la molécula frenó su movimiento encontrándose a un desplazamiento cuadrado por encima de  $15 \text{ nm}^2$  del punto de contacto inicial. Durante los primeros 100 ns de simulación, el AC permaneció por debajo de  $400 \text{ \AA}^2$ . En ambos casos, BSA-1/G5 y BSA-2/G5, la movilidad de la proteína ocurrió cuando el AC se encontró por debajo del intervalo de AC característico de cada orientación, de 600 a  $800 \text{ \AA}^2$  para la BSA-1 y de 400 a  $600 \text{ \AA}^2$  para la BSA-2.

### 3.2.6 Conformación de la molécula

La estructura secundaria de la molécula, previa a un proceso de adsorción, se compone de un 73.8% de hélices alfa, un 13.2% de lazos y vueltas y un restante 13.0% de estructura irregular. Luego de terminado el proceso de adsorción y con un tiempo de simulación de 120 ns, la estructura secundaria resultante de la molécula para cada caso se muestra en la tabla 3.1.

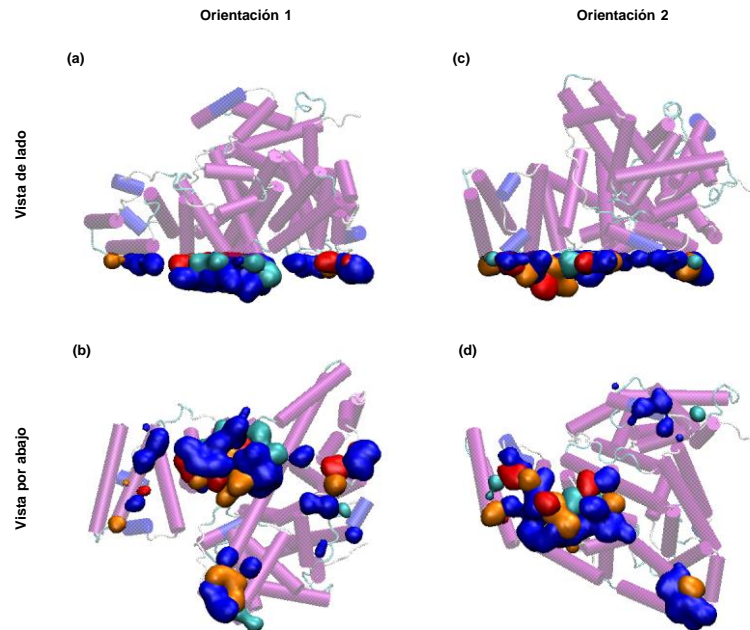
En general, luego del proceso de adsorción, la molécula pierde entre un 7 y 15% de hélices alfa. El sistema que presentó la mayor pérdida de estructura secundaria fue el BSA-1/G0. Este sistema presentó la particularidad de que fue el único caso en donde la molécula no se adsorbió de forma espontánea, en su lugar, la molécula se alejó de la superficie. La pérdida de hélices alfa se reflejó en la ganancia de otros tipos de estructura secundaria como: hélices de menor diámetro (hélices 3/10 y  $\pi$ ), lazos, vueltas y en menor medida el incremento de estructura amorfa.

**Tabla 3.1. Porcentaje del contenido de estructura secundaria después de 120 ns de dinámica molecular para la BSA en ambas orientaciones moleculares (BSA-1 y BSA-2) adsorbida sobre los sustratos: G0, G3 y G5.**

Sistema	Hélice alfa	Hélices 3/10 y $\pi$	Lazos + vueltas	Estructura amorfa
BSA después de la termalización	66.9	2.92	17.84	12.35
BSA-1/G0	57.0 (-15%)	5.7	23.2	14.2
BSA-2/G0	62.3 (-7%)	4.0	20.9	12.9
BSA-1/G3	60.9 (-9%)	3.4	23.2	12.5
BSA-2/G3	59.7 (-11%)	5.8	21.4	13.0
BSA-1/G5	58.8 (-12%)	5.5	22.0	13.7
BSA-2/G5	61.1 (-9%)	3.8	22.5	12.7

### 3.2.7 Distribución de los residuos aminoacídicos en la zona de contacto entre la molécula y la superficie

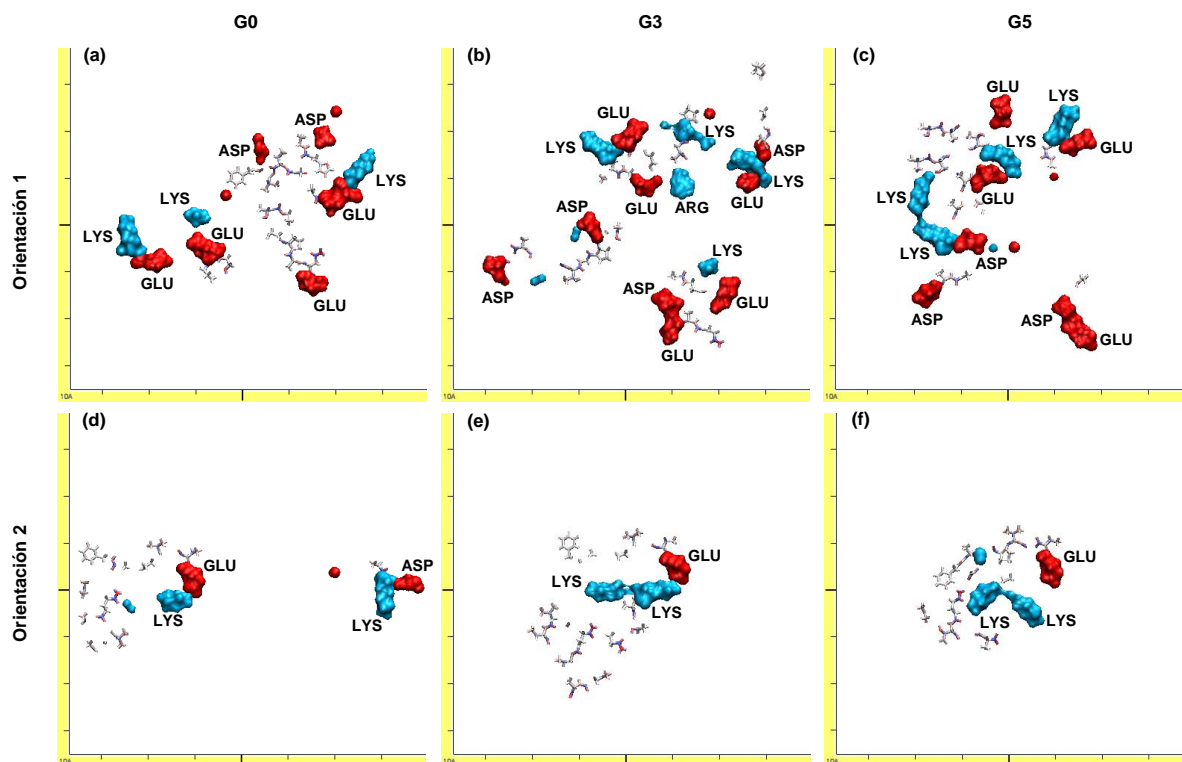
La presencia de fuerzas hidrofóbicas durante un proceso de adsorción pueden promover el desdoblamiento de la proteína. En este respecto, la distribución espacial de los residuos aminoacídicos de la molécula pertenecientes a la zona de contacto con la superficie no mostró cambios significativos.



**Figura 3.9.** Vista lateral (fila superior) y frontal (fila inferior) de la distribución de los residuos aminoacídicos de naturaleza hidrofóbica e hidrofílica en la zona de la molécula de la BSA próxima a la superficie para un estado inicial. BSA-1, primera columna y BSA-2, segunda-columna. Los residuos aminoacídicos se clasifican de acuerdo a su índice de hidrofobicidad (Monera *et al.*, 1995): residuos aminoacídicos muy hidrofóbicos, hidrofóbicos, neutros e hidrofílicos se encuentran coloreados en rojo, naranja, cian y azul, respectivamente.

En relación con las fuerzas no enlazantes de origen electrostático, la molécula de la BSA se encuentra con una carga parcial negativa a un pH de 7.4 mientras que la superficie de grafito es neutra. Es de interés analizar si como resultado del proceso de adsorción, hubo una presencia mayoritaria de residuos cargados positiva o negativamente en la zona de contacto con la superficie. Para lo anterior, se analizó la distribución de los residuos con carga parcial negativa de glutamato y aspartato y los de carga parcial positiva de histidina, arginina y lisina al término de la dinámica molecular.

En la Figura 3.10 se muestran las distribuciones de los residuos aminoacídicos mencionados anteriormente para la zona de contacto con la superficie, vista desde las láminas inferiores de grafeno y hasta 10 Å por encima de la lámina más superior. Como resultado, no se encontró ninguna preferencia por la distribución de residuos cargados positiva o negativamente hacia la zona de contacto.



**Figura 3.10.** Huellas de la molécula de la BSA para ambas orientaciones (BSA-1: fila superior; BSA-2: fila inferior) vistas desde la superficie hasta 10 Å por encima de la lámina de grafeno más superior. Residuos aminoacídicos que se encuentran con una carga parcial negativa y positiva se muestran en color rojo y azul, respectivamente. Las cargas parciales se han asignado de acuerdo con el cálculo de los estados de ionización de los grupos titulables. Se han considerado los sustratos G0 (columna izquierda), G3 (segunda columna) y G5 (columna derecha).

### 3.3 Discusiones y conclusiones

La adsorción de proteínas es de gran interés debido a que es crucial para un amplio rango de aplicaciones en la ingeniería biomédica y en el campo de la biotecnología. La adsorción de estas moléculas sobre superficies es mediada por las primeras capas atómicas del sustrato cuyos átomos ejercen fuerzas externas adicionales sobre la proteína. Dependiendo de la orientación de la proteína y de las características topográficas del sustrato, se puede obtener un sistema molécula-



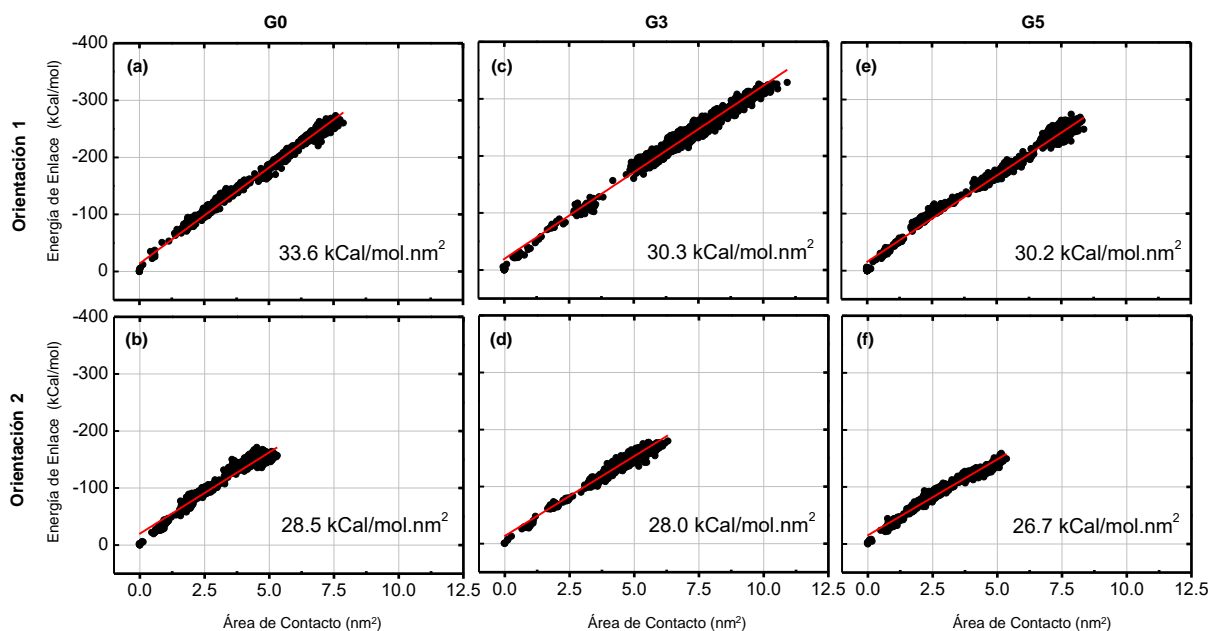
sustrato en el que la estructura de la molécula sea tan solo perturbada ligeramente o bien en donde ésta sufra un desdoblamiento sustancial.

En este trabajo de investigación se analizó el proceso de adsorción de la albúmina sérica de la especie bovina (BSA) en dos orientaciones sobre la superficie de grafito plano (G0) y con escalones (G3 y G5). En relación con la adsorción de la BSA sobre el sustrato G0 se encontró que ésta ocurrió de forma espontánea para la orientación 2 mientras que para la orientación 1 fue necesario inducir la adsorción mediante la aplicación de un proceso de dinámica molecular dirigida. En ambos casos, la adsorción ocurrió del fragmento B de la molécula que contiene al paquete hidrofóbico. Por otra parte, la adsorción de la molécula sobre el sustrato escalonado G3 ocurrió de forma espontánea para ambas orientaciones. En esta ocasión, la orientación molecular BSA-1 se adsorbió incluso de los dos fragmentos, A y B, mientras que la BSA-2 sólo del fragmento B. Por último, la adsorción de la molécula sobre el sustrato escalonado G5 ocurrió también de forma espontánea para ambas orientaciones del fragmento B. Sin embargo, el análisis de las energías de enlace reveló que la adsorción molecular sobre el sustrato G5 no fue tan intensa en comparación con los sustratos G0 y G3. Este último comportamiento puede ser atribuido a la ausencia del cómputo de las interacciones no enlazantes de van der Waals con la parte inferior del escalón que se localiza a una distancia superior a los 10 Å.

La evaluación del AC mostró que los sustratos escalonados de grafito promovieron el proceso de adsorción debido a que la proteína entró en contacto con la superficie escalonada antes de lo que lo hizo con la superficie plana. Otro dato de interés es que para una misma orientación e independientemente de la topografía del sustrato, las AC de la molécula fueron similares. Lo anterior indica que para una orientación en particular, la molécula alcanza un estado de adsorción estable cuando el AC con la superficie, no importando su topografía, supera cierto valor mínimo de AC: 400 Å<sup>2</sup> para la BSA-2 y 600 Å<sup>2</sup> para la BSA-1. Para el caso de los sustratos escalonados, la proteína logra lo anterior al exponer nuevas zonas en contacto con la superficie mediante una leve rotación de su centro de masas facilitada por el fragmento A que permanece en suspensión. Los valores de AC finales para la BSA-1 se ubican en

el intervalo de 600 a 800 Å<sup>2</sup> mientras que para la BSA-2 se ubican en el intervalo de 400 a 600 Å<sup>2</sup>.

Al analizar los datos de AC y energías de enlace, se encuentra una correlación lineal con pendientes en el intervalo de 26.7 a 33.6 kcal/mol.nm<sup>2</sup> y con una desviación estándar de 2.4 kcal/mol.nm<sup>2</sup>, como se muestra en la Figura 3.11. Estos resultados indican que la molécula de la BSA se adsorbe sobre el sustrato de grafito con la misma energía de enlace por unidad de área sin importar la topografía del sustrato. En otras palabras, se encontró que las energías de enlace molécula-sustrato son proporcionales al AC.



**Figura 3.11. Correspondencia lineal entre la energía de enlace y el área de contacto (AC) para cada caso. BSA-1: fila superior; BSA-2: fila inferior. G0: columna izquierda; G3: columna central; G5: columna derecha.**

Por otra parte, la movilidad de la proteína sobre la superficie se ve afectada de forma significativa por la topografía del sustrato. Los sustratos G0 y G3 rápidamente sujetaron la proteína hacia la superficie, por lo cual el desplazamiento cuadrado fue nulo o muy bajo. Por el contrario, el sustrato G5 promovió la movilidad de la proteína sobre la superficie en la dirección paralela al borde del escalón (eje Y), reportándose valores de desplazamiento cuadrado significativamente mayores. Particularmente, en el sistema BSA-1/G5 la molécula se desplazó sobre la superficie durante los primeros 40 ns de

simulación, mientras que en el sistema BSA-2/G5 lo hizo por un tiempo mucho más prolongado (100 ns). En resumen, podemos decir que la presencia de escalones sobre la superficie de un sustrato promueve una movilidad de la molécula en dirección paralela al borde del escalón durante las primeras etapas de la adsorción molecular.

En relación con la estructura secundaria y terciaria de la proteína, el contenido de hélice alfa disminuyó de un 7 a un 15% en comparación con la estructura secundaria de la proteína en suspensión. La pérdida de hélice alfa se ha observado también en pruebas de laboratorio desarrolladas por Tanaka y colaboradores (Tanaka *et al.*, 2000) quienes calcularon el contenido de hélice alfa de la albúmina en suspensión y adsorbida sobre tres diferentes superficies: PMEA, PHEMA y PEHA. Como resultado de tal adsorción, reportaron una pérdida del contenido de hélice alfa del 27.5%, 70.6% y 84.3%, respectivamente. El grado de reducción de hélice alfa sobre la superficie de grafito (del 7 al 15%) indica que esta superficie no produce cambios significativos sobre la conformación de la BSA luego de un proceso de adsorción. Además, para aquellos sistemas en donde el fragmento A no fue adsorbido, los dominios presentes en tal fragmento preservan su funcionalidad.

Los resultados aquí expuestos respaldan la capacidad de biofuncionalización de las láminas de grafito con la molécula de la albúmina, que en un estado en suspensión juega un papel importante en el transporte y depósito de una gran variedad de sustancias endógenas y exógenas de la sangre.

En relación con el posible papel que el efecto de fuerzas hidrofóbicas pudiera desempeñar en la adsorción de la molécula de la BSA, en ningún caso se encontró una presencia mayoritaria de residuos aminoacídicos hidrofóbicos en la zona de contacto con la superficie del sustrato de grafito. Lo anterior es sustentado por resultados de pruebas de laboratorio proveídos por Wang y colaboradores (Wang *et al.*, 2004b) mediante el uso de una técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés, *atomic force microscope*). En tal prueba de laboratorio, Wang y colaboradores emplean una punta de AFM funcionalizada con una molécula de proteína con la que evaluaron interacciones del tipo proteína-proteína y proteína-sustrato. Como resultado,

los autores declaran que las interacciones hidrofóbicas no juegan un papel significativo en la adsorción de la molécula de la BSA.

Por otro lado, la distribución equitativa de residuos aminoacídicos con carga parcial positiva y negativa en la zona de contacto molécula-sustrato, confirma que las interacciones de van der Waals son en realidad las fuerzas dominantes en un proceso de adsorción.

## Capítulo 4. Funcionalización orgánica de materiales bidimensionales: un estudio con la teoría del funcional de la densidad

---

A continuación se describe el proceso y los resultados obtenidos de la adsorción de hidrocarburos no saturados, como son el acetileno, etileno y estireno, sobre las superficies de siliceno, grafeno y germaneno previamente hidrogenadas, siguiendo un mecanismo de reacción en cadena.

Como la barrera energética para la adsorción inicial de las moléculas de acetileno, etileno y estireno sobre las superficies del grafeno, siliceno y germaneno hidrogenadas no es significativa, en este trabajo nos enfocamos en estudiar el proceso de abstracción del átomo de hidrógeno (H), que define el camino de mínima energía de la reacción. Como descrito en el capítulo 1, el proceso de abstracción del átomo de hidrógeno tiene lugar entre los estados intermedio y final de una reacción química de adsorción. La abstracción del átomo de hidrógeno es el factor determinante para el éxito de la continuidad de la reacción en cadena. La superficie de energía potencial y ciertas configuraciones seleccionadas a lo largo del camino de mínima energía (CME) que conectan a los estados intermedios con los finales de las reacciones sobre siliceno, por ejemplo, se muestran en la Figura 4.1.

En general, el mecanismo de adsorción es como sigue. El estado inicial representa el sistema desacoplado de la molécula y la superficie, la energía de este estado es usada como el cero de energía. En el estado intermedio (EI), la molécula insaturada se adhiere a la superficie con la consecuente formación de un enlace. Este hecho produce la formación de un radical altamente reactivo en la molécula. El estado de transición (ET) se localiza en el máximo de energía del camino de mínima energía y generalmente corresponde al momento de ruptura del enlace del átomo de H con un átomo de la superficie. El estado final (EF) se describe por la culminación del enlace entre este átomo de H con el radical de carbono (C) altamente reactivo de la molécula y con la consecuente formación de un electrón desapareado (enlace no saturado) en la superficie.

A través de las siguientes secciones se presentan los resultados de la adsorción molecular sobre la superficie de siliceno hidrogenado (siliceno-H), que a su vez serán comparados con los del silicio hidrogenado (Si[111]-H). Posteriormente, se presentan los resultados de la adsorción molecular sobre la superficie de grafeno hidrogenado y como éstos se comparan con los obtenidos sobre siliceno-H. Finalmente, se presentan los resultados de la adsorción molecular sobre la superficie de germaneno hidrogenado (germaneno-H) y como éstos se comparan con los obtenidos sobre siliceno-H y grafeno-H.

#### **4.1. Adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre siliceno hidrogenado (siliceno-H)**

Los resultados expuestos en esta sección son comparados con los resultados de las adsorciones de estas mismas moléculas sobre la superficie análoga de Si[111]-H presentados previamente por Takeuchi y colaboradores (Takeuchi, *et al.*, 2004).

##### **4.1.1. Descripción de los detalles de simulación**

Para realizar las simulaciones de las reacciones de adsorción sobre siliceno-H, se empleó la teoría del funcional de la densidad (TFD), descrita previamente en el capítulo 2. Los orbitales mono-electrónicos de Kohn-Sham y la función de densidad son expandidos mediante el uso de ondas planas, con energías de corte de 25 y 200 Ry, respectivamente. Las interacciones entre los electrones de valencia con los electrones internos y el núcleo fueron tratadas con la aproximación de pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt (Laasonen, *et al.*, 1993). La energía de correlación e intercambio fue modelada con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew, *et al.*, 1996).

Para la integración de los orbitales mono-electrónicos sobre la zona de Brillouin, se empleó el esquema de cuadrícula de puntos  $k$  propuesta por Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976) con un tamaño de  $2 \times 2 \times 1$ . Finalmente, para sistemas con número impar de electrones se empleó la TFD con polarización de espín.

El cálculo de energías totales fue realizado en el esquema del campo de la auto-consistencia (SCF) y de la dinámica de iones amortiguada (damped). La convergencia es alcanzada cuando la diferencia en energía electrónica es menor a  $1 \times 10^{-8}$  a.u., la diferencia en energía cinética es menor a  $1 \times 10^{-6}$  a.u., la diferencia en energía total es menor a  $1 \times 10^{-6}$  a.u., y las fuerzas sobre los núcleos son menores a  $1 \times 10^{-3}$  a.u.

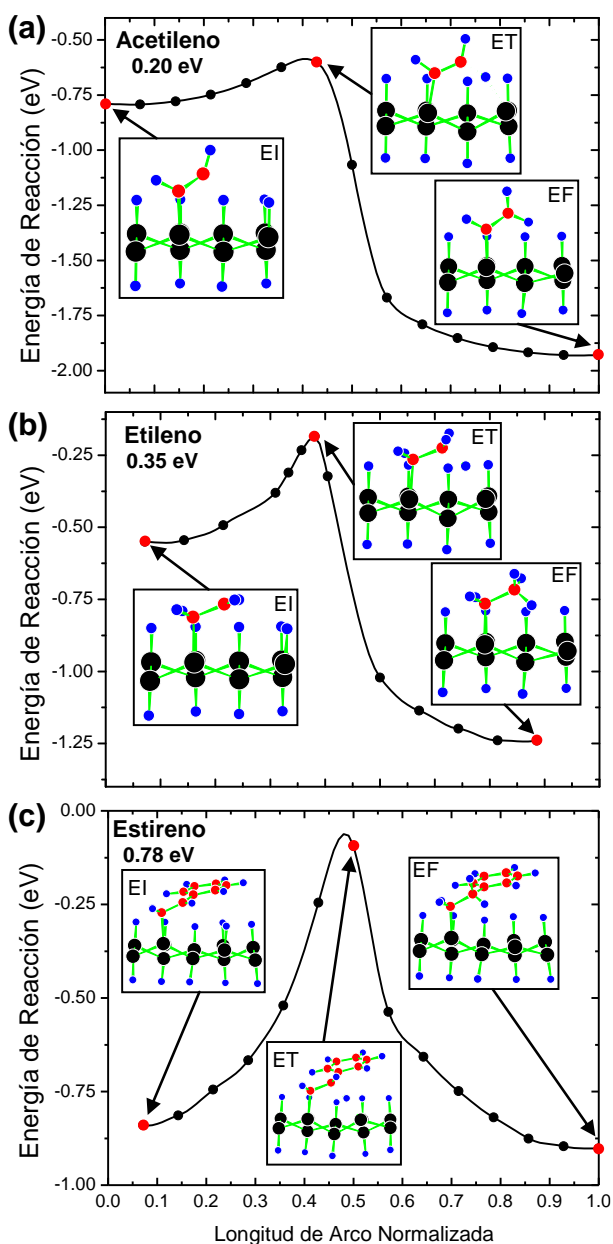
Para la optimización de la estructura del siliceno, siliceno hidrogenada y de las reacciones de adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre ésta última, se utilizó una supercelda de tamaño 4x4 con 32 átomos de silicio y con un espacio de vacío mayor a los 10 Å.

Todos los cálculos de simulación fueron efectuados con el uso del paquete computacional del Quantum Espresso, de licencia libre y gratuita (Giannozzi *et al.*, 2009).

#### 4.1.2. Adsorción de acetileno

En la Figura 4.1a y Tabla 4.1 se observa que para la molécula de acetileno el EI es energéticamente más favorable que el estado inicial por 0.79 eV. Subsecuentemente, el EF es energéticamente más favorable por 1.94 eV, esto da lugar a la formación de la especie neutral Si-CH=CH<sub>2</sub>. Para llegar al EF se debe superar una pequeña barrera de energía relacionada con la substracción del átomo de H. Esta barrera de energía tiene una magnitud de 0.20 eV que corresponde a la diferencia de energía existente entre el EI y el ET. Al comparar estos resultados con aquellos pertenecientes a la adsorción de acetileno sobre la superficie de Si[111]-H (Tabla 4.1), observamos que el EI es más estable para el caso del siliceno-H además de presentar una menor barrera energética para la abstracción del átomo de H. Lo anterior indica que la probabilidad para que la reacción continúe en el caso del siliceno-H es más grande que en el caso del Si[111]-H.

A pesar del hecho de que la estructura atómica es similar para ambos sistemas, con una hibridización del tipo  $sp^3$ , el comportamiento de la adsorción de la molécula insaturada difiere de lo esperado. La fuerte estabilización del EI es un indicativo del novedoso comportamiento del sistema acetileno/siliceno-H.



**Figura 4.1.** Superficie de energía potencial a lo largo del camino de mínima energía para las reacciones de: (a) acetileno, (b) etileno, y (c) estireno, sobre siliceno hidrogenado. Átomos de silicio, carbono e hidrógeno se representan como esferas de color negro, rojo y azul, respectivamente.

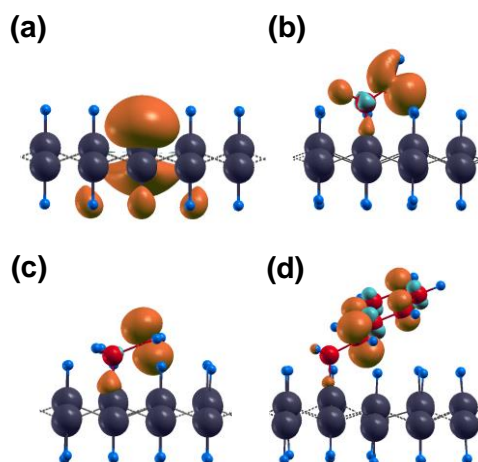
Contrario a lo que sucede con el Si[111]-H en donde se tienen enlaces Si-Si puramente covalentes debajo de su superficie, el novedoso sistema del siliceno-H tiene enlaces Si-H del tipo covalente polar ubicados debajo del plano estructural del siliceno-H. Debido a que el H presenta una mayor electronegatividad en comparación al Si, el H posee una carga parcial negativa, mientras que el Si resulta con una carga parcial positiva. La distribución de carga resultante estabiliza el radical presente en la molécula



de acetileno. Esto se observa en la Figura 4.2b, en donde se ha graficado la densidad de espín total  $\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ . Este comportamiento ha sido previamente observado en las reacciones de radicales de aldehídos sobre Si[111]-H (Kanai *et al.*, 2005).

**Tabla 4.1.** Comparación de las energías para los diferentes estados a lo largo del perfil de energía potencial y energías de abstracción del átomo de hidrógeno para las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre siliceno y silicio [111] hidrogenado.

Superficie	Molécula	Estado Inicial	Estado Intermedio	Estado de Transición	Barrera de Energía de abstracción de H	Estado Final
Siliceno	Acetileno	0.0	-0.79	-0.59	0.20	-1.94
H-Si [111]		0.0	-0.64	-0.10	0.54	-1.97
Siliceno	Etileno	0.0	-0.53	-0.18	0.35	-1.25
H-Si [111]		0.0	-0.38	0.33	0.71	-1.30
Siliceno	Estireno	0.0	-0.84	-0.06	0.78	-0.90
H-Si [111]		0.0	-0.72	-0.05	0.67	-0.94



**Figura 4.2.** Iso-superficies de la densidad de espín total  $\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ : El panel (a) corresponde al estado en el cual existe un enlace no saturado después de remover un átomo de hidrogeno. Paneles (b), (c) y (d) corresponden al estado intermedio en la adsorción de acetileno, etileno y estireno, respectivamente.

### 4.1.3. Adsorción de etileno

Para el caso de la adsorción de la molécula insaturada de etileno, los resultados encontrados son similares. Como se muestra en la Figura 4.1b, el EI es energéticamente más favorable en comparación con el estado inicial por 0.53 eV. A su vez, el EF es energéticamente más favorable por 1.25 eV, con la formación resultante de la especie neutral estable Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Para llegar al EF, fue necesario superar una pequeña barrera de energía para la abstracción del átomo de H de tan solo 0.35 eV. Como en el caso anterior, la probabilidad para que la reacción continúe en el caso del siliceno es mayor que para el caso del Si[111]-H. Para explicar esto, la Figura 4.2c muestra de nueva cuenta la densidad de espín para el EI en la adsorción de etileno sobre siliceno-H.

### 4.1.4. Adsorción de estireno

En el caso de la adsorción de la molécula de estireno, primeramente se reporta que esta molécula se adsorbe en dos tipos de configuración sobre la superficie de Si[111]-H (Kanai *et al.*, 2005). En el primer tipo de configuración, la molécula de estireno se encuentra en una posición vertical, mientras que en el segundo tipo de configuración, la molécula de estireno se encuentra ligeramente inclinada. A través de cálculos de primeros principios se ha determinado que la barrera de energía para la abstracción del átomo de H es considerablemente mayor cuando la molécula se encuentra en una posición vertical. Debido a lo anterior, se ha considerado el caso en el que la molécula de estireno muestra una configuración ligeramente inclinada como se indica en la Figura 4.1c. Como resultado de estudiar la adsorción de la molécula de estireno con una configuración ligeramente inclinada, se tiene que el EI es energéticamente más estable que el estado inicial por 0.84 eV y el EF por tan solo 0.90 eV. La barrera de energía para la abstracción del átomo de H es de 0.78 eV. Al comparar estos resultados con los obtenidos con el sistema de Si[111]-H vemos que resultan ser bastante similares (Tabla 4.1). Pruebas de laboratorio han mostrado la posibilidad de adsorber moléculas de estireno sobre Si[111]-H a través de una reacción de superficie en cadena iniciada en enlaces de Si no saturados (Cicero *et al.*, 2002). Puesto que los valores de energía para el EI, EF y la barrera resultan ser similares en ambos casos, existen razones para creer que la funcionalización del siliceno-H con moléculas de estireno es

también posible. En resumen, los cálculos computacionales sugieren que las reacciones de adición para acetileno y etileno también son posibles, sobretodo en el caso de utilizar acetileno debido a que el EI es mucho más estable que en el caso del etileno, y su barrera de energía es mucho más pequeña que en el caso del estireno. Sin embargo, existen reacciones de competencia como lo es la polimerización del acetileno y el etileno que no pueden ser descartadas.

**Tabla 4.2. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) de las estructuras representativas para cada uno de los estados en las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre siliceno hidrogenado.**

Molécula	Tipo de enlace y ángulo	Estado Inicial	Estado Intermedio	Estado de Transición	Estado Final
Acetileno	$\alpha\text{C}-\beta\text{C}$	1.21	1.31	1.35	1.34
	C-H	1.08	1.11	1.12	1.10
	$\alpha\text{C}-\text{Si}$	...	1.90	1.90	1.88
	$\perp$ Horizontal $\alpha\text{C}-\beta\text{C}$	...	34.4	26.1	35.5
Etileno	$\alpha\text{C}-\beta\text{C}$	1.33	1.47	1.53	1.54
	C-H	1.10	1.11	1.12	1.11
	$\alpha\text{C}-\text{Si}$	...	1.95	1.94	1.92
	$\perp$ Horizontal $\alpha\text{C}-\beta\text{C}$	...	19.2	23.1	26.7
Estireno	$\alpha\text{C}-\beta\text{C}$	1.35	1.48	1.52	1.54
	C-H	1.10	1.11	1.11	1.11
	$\alpha\text{C}-\text{Si}$	...	1.96	1.94	1.92
	$\perp$ Horizontal $\alpha\text{C}-\beta\text{C}$	...	25.4	20.4	29.0

Un compendio de las longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) obtenidos de los cálculos computacionales se muestran en la Tabla 4.2 para los

diferentes estados involucrados en las reacciones de superficie de acetileno, etileno y estireno sobre siliceno-H.

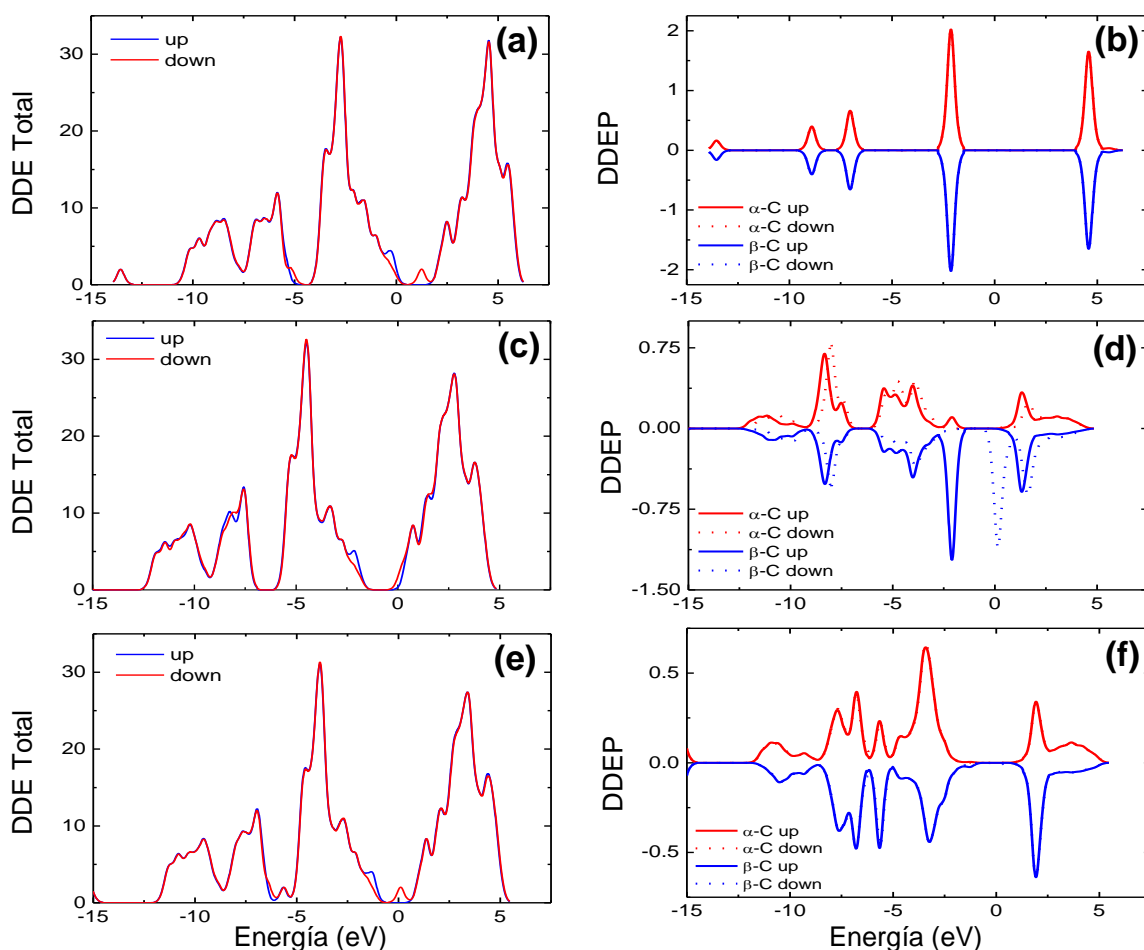
#### 4.1.5. Análisis de la densidad de estados durante los procesos de adsorción

Para un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción, se estudió la densidad de estados (DDE) para las principales configuraciones atómicas ubicadas en el camino de mínima energía. En el caso de la reacción con la molécula de acetileno, la DDE total para el estado inicial caracterizado por un enlace de Si no saturado se muestra la Figura 4.3. Las líneas azules y rojas corresponden a los estados de espín hacia arriba (*up*, en inglés) y hacia abajo (*down*, en inglés), respectivamente. La única diferencia apreciable entre los estados de espín *up* y *down* se localiza cerca del nivel de Fermi: el enlace de Si no saturado es ocupado por uno de los dos estados, el de espín *up*.

En la Figura 4.3b, se muestra la DDE proyectada (DDEP) sobre los orbitales  $2p$  de los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  de la molécula de acetileno. Como la molécula no se encuentra en interacción con la superficie, ambos átomos de carbono resultan ser equivalentes con una misma DDEP. Además, como el número total de electrones de la molécula de acetileno es par, esto ocasiona que no haya diferencia para la DDEP entre los estados de espín *up* y *down*. El orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, por sus siglas en inglés, *highest occupied molecular orbital*) corresponde al dos veces degenerado estado de enlace  $\pi$  de la molécula de acetileno, mientras que el orbital molecular ocupado de más baja energía (LUMO, por sus siglas en inglés, *lowest unoccupied molecular orbital*) corresponde al dos veces degenerado estado de anti-enlace  $\pi^*$ .

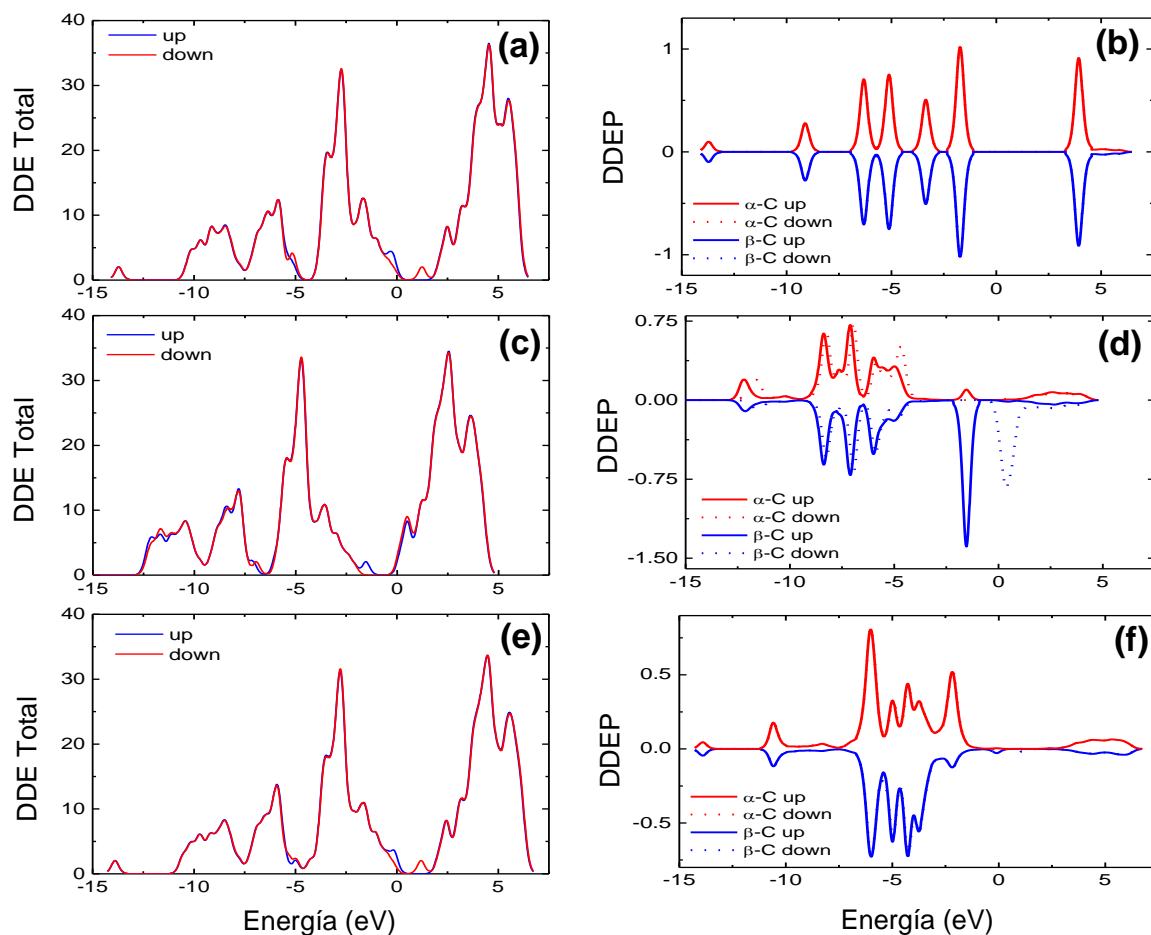
La DDE para el EI (Figura 4.3c) sufre de un corrimiento hacia valores de energía por debajo del nivel de Fermi debido a la interacción del átomo de C de la molécula, que posee una alta electronegatividad, con la superficie del siliceno-H. Se observa además una diferencia en la ocupación de estados con espín *up* y *down* similar a la observada en el EI. Sin embargo, en esta ocasión esta diferencia es debida ahora al electrón desapareado distribuido principalmente en el radical de C de la especie Si-CH=CH\*. Por

otra parte, los gráficos de la DDEP para los átomos de C en el EI (Figura 4.3d) lucen bastante diferentes de aquellos correspondientes al estado inicial (Figura 4.3b). Los picos agudos localizados en el estado inicial se han ensanchado y desplazado en el EI. Esto último muestra la interacción de la molécula de acetileno con el sustrato. La DDEP para los átomos de carbono de la molécula no son equivalentes. Para el átomo de C unido a la superficie ( $\alpha$ C), los estados de enlace  $\pi$  y de anti-enlace  $\pi^*$  han casi desaparecido debido a que este átomo necesita todos sus electrones de valencia para enlazarse con otros tres átomos. Por el contrario, para el radical de carbono altamente reactivo ( $\beta$ C), estos estados permanecen debido a la presencia de un electrón desapareado.



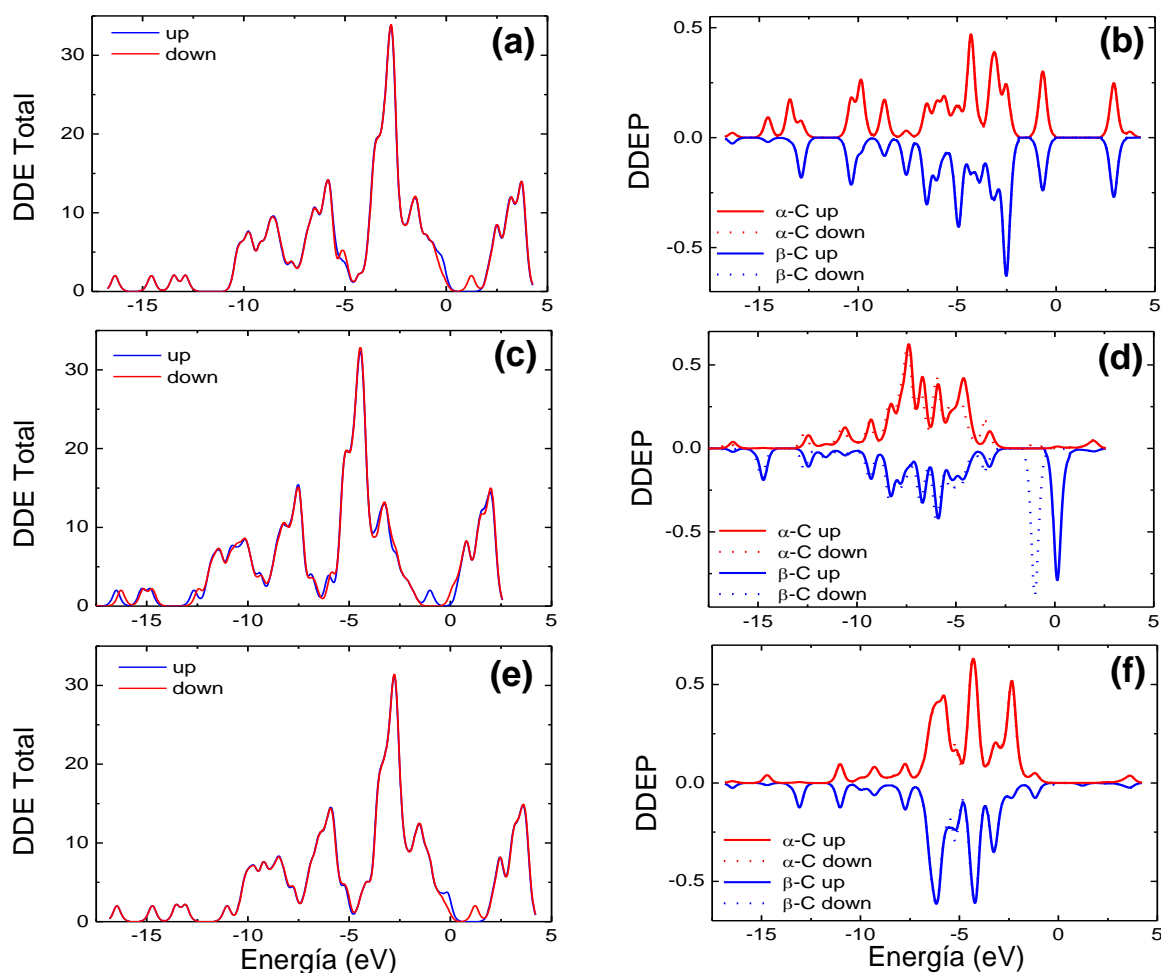
**Figura 4.3.** Densidad de estados (DDE) para las diferentes configuraciones atómicas a lo largo del camino de mínima energía para la adsorción de acetileno sobre la superficie del siliceno hidrogenado. El panel (a) corresponde a la DDE del sistema desacoplado formado por una molécula de acetileno y la superficie del siliceno hidrogenado, paneles (c) y (e) corresponden a los estados intermedio y final, respectivamente. Paneles (b), (d) y (f) corresponden a la DDE proyectada (DDEP) para los orbitales 2p de los átomos de C de la molécula de acetileno para los estados desacoplado, inicial y final, respectivamente.

Para el EF (Figuras 4.3e y 4.3f), se observa una diferencia entre los estados de espín *up* y *down* cerca del nivel de Fermi. Esto último se explica con la creación de un nuevo enlace de Si no saturado en la superficie debido a la formación de la especie neutral adsorbida Si-CH=CH<sub>2</sub>. Esta característica presente en la Figura 4.3e para el EF, se presenta de igual forma en la Figura 4.3a para el estado inicial. Por otra parte, la DDEP para ambos átomos de carbono, descrita en la Figura 4.3f, no muestra diferencia alguna entre los estados de espín *up* y *down*; los estados de enlace  $\pi$  y los de anti-enlace  $\pi^*$  reaparecen aunque en una posición distinta. Lo anterior indica que la estructura electrónica de la otrora molécula de acetileno es ahora más semejante a la de la molécula de etileno.



**Figura 4.4.** Densidad de estados (DDE) para las diferentes configuraciones atómicas a lo largo del camino de mínima energía para la adsorción de etileno sobre la superficie del siliceno hidrogenado. El panel (a) corresponde a la DDE del sistema desacoplado formado por una molécula de etileno y la superficie del siliceno hidrogenado, paneles (c) y (e) corresponden a los estados intermedio y final, respectivamente. Paneles (b), (d) y (f) corresponden a la DDE proyectada (DDEP) para los orbitales 2p de los átomos de C de la molécula de etileno para los estados desacoplado, inicial y final, respectivamente.

Para el caso del proceso de adsorción de la molécula de etileno, la evolución de la densidad electrónica de estados a lo largo del camino de mínima energía es bastante similar a la descrita para el proceso de adsorción de acetileno, como se muestra en la Figura 4.4.



**Figura 4.5.** Densidad de estados (DDE) para las diferentes configuraciones atómicas a lo largo del camino de mínima energía para la adsorción de estireno sobre la superficie del siliceno hidrogenado. El panel (a) corresponde a la DDE del sistema desacoplado formado por una molécula de estireno y la superficie del siliceno hidrogenado, paneles (c) y (e) corresponden a los estados intermedio y final, respectivamente. Paneles (b), (d) y (f) corresponden a la DDE proyectada (DDEP) para los orbitales 2p de los átomos de C de la molécula de estireno para los estados desacoplado, inicial y final, respectivamente.

Una diferencia significativa que puede apreciarse en los gráficos de la DDEP, mostrados en la Figura 4.4f, es la no presencia del estado de enlace  $\pi$  y de anti-enlace  $\pi^*$ . Esto puede explicarse de la siguiente manera: en el EF, la unión existente entre los átomos de carbono  $\alpha$  y  $\beta$  de la otrora molécula de etileno es a través de un enlace

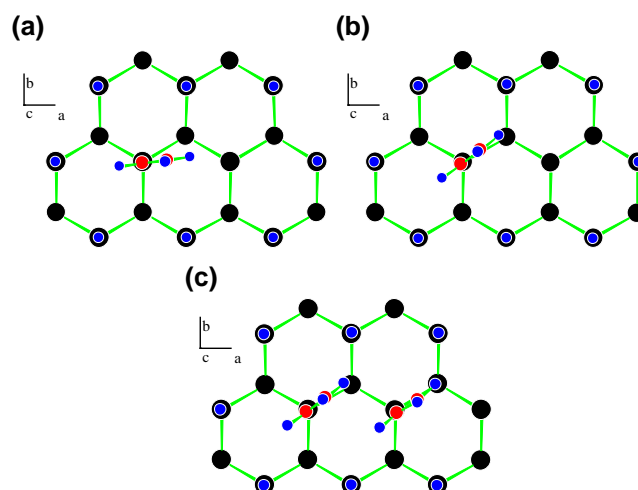
sencillo, es decir, sin la presencia de estados de enlace  $\pi$ . Para el caso del proceso de adsorción de estireno, la evolución de la estructura electrónica presenta una situación muy similar a la del proceso de adsorción de etileno; tal evolución se describe en la Figura 4.5.

#### 4.1.6. Adsorción de una segunda molécula

Finalmente, con el propósito de demostrar que el proceso de formación de una mono-capa orgánica es realizado a través de un proceso auto-promovido, se estudia el proceso de adsorción de una segunda molécula. Después de la abstracción de un átomo de H, la primera molécula adsorbida debe rotar para permitir el acomodo de una segunda molécula en el recién creado enlace de Si no saturado. Este último proceso se muestra en la Figura 4.6 para el caso de la molécula de acetileno. Para el caso del etileno, este proceso resulta ser bastante similar. En el caso del estireno, la rotación de la molécula consistiría de partir de una posición inclinada para llegar a una posición vertical. Cálculos anteriores en superficies de Si[111] y Si[100] han demostrado que las barreras energéticas para tales rotaciones son muy pequeñas, ubicándose en el orden de 0.1 eV (Takeuchi *et al.*, 2004; Takeuchi & Selloni, 2005; Takeuchi *et al.*, 2010). Debido a esto último y para el estudio del proceso de adsorción de una segunda molécula, para cada caso se consideró solamente el estado final con la adsorción de dos moléculas.

En el caso de acetileno, el estado final con la adsorción de una segunda molécula tiene una energía total de -1.93 eV, para el etileno tiene una energía total de -1.26 eV y para el estireno una energía total de -0.97 eV. En el peor caso, el del acetileno, la pérdida en energía fue de tan solo 0.01 eV, mientras que para el caso del estireno existe una ganancia de energía de 0.07 eV. Para el caso del acetileno, la energía por molécula es de -1.90 eV/molécula, para el de etileno es de -1.25 eV/molécula, y para el de estireno es de -0.89 eV/molécula. Con estos últimos resultados puede apreciarse que la pérdida en energía debido a efectos estéricos es despreciable, lo cual sugiere que las reacciones de adición pueden continuar de una forma auto-promovida.





**Figura 4.6.** Representaciones esquemáticas de la molécula de acetileno adsorbida sobre una superficie del siliceno hidrogenado. El panel (a) corresponde a la adsorción completa de la molécula después de la abstracción del átomo de H de un sitio de la vecindad. El panel (b) describe la rotación de la molécula adsorbida de acetileno. El panel (c) corresponde a la adsorción de una segunda molécula de acetileno.

#### 4.1.7. Conclusiones

En resumen, se ha utilizado la TFD para el estudio de reacciones químicas entre hidrocarburos no saturados y el sistema del siliceno-H. Los resultados obtenidos se han comparado con aquellos obtenidos en trabajos anteriores para el sistema Si[111]-H debido a su semejanza estructural de superficie.

Se ha encontrado que los resultados de la reacción de adsorción de estireno sobre siliceno-H son extremadamente similares a los obtenidos sobre Si[111]-H, y debido a que la adsorción de moléculas de estireno sobre Si[111]-H ha sido demostrado a través de pruebas de laboratorio, existen razones para creer que este proceso efectuado sobre siliceno-H proceda de igual manera.

Por otra parte, los resultados de las reacciones de adsorción de acetileno y etileno sobre siliceno-H fueron sorprendentemente diferentes en comparación con aquellos obtenidos sobre Si[111]-H. En el caso de trabajar con siliceno-H, el EI fue bastante más estable y la barrera energética de abstracción del átomo de H fue considerablemente menor. Estas diferencias se explican debido al potencial electrostático característico de la estructura del siliceno-H. A diferencia de la estructura de Si[111]-H, la presencia de los átomos de H en la parte inferior del siliceno-H permiten

la descentralización de la densidad de espín durante el EI de la reacción. Por lo tanto, los resultados hacen creer la posibilidad de que las reacciones de acetileno y etileno si procedan sobre siliceno-H. Sin embargo, no es posible descartar reacciones de competencia como las de polimerización.

## **4.2. Adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno hidrogenado (grafeno-H)**

A continuación se presentan los resultados de las reacciones de adsorción de las moléculas de acetileno, etileno y estireno sobre la superficie del grafeno hidrogenado (grafeno-H) y finalmente se compara la funcionalidad ofrecida por esta superficie con la del siliceno hidrogenado.

### **4.2.1. Descripción de los detalles de simulación**

Para realizar las simulaciones de las reacciones de adsorción sobre grafeno-H, se empleó igualmente la teoría del funcional de la densidad (TFD), descrita previamente en el capítulo 2. Los orbitales mono-electrónicos de Kohn-Sham y la función de densidad son expandidos mediante el uso de ondas planas, con energías de corte de 25 y 200 Ry, respectivamente. Las interacciones entre los electrones de valencia con los electrones internos y el núcleo fueron tratadas con la aproximación de pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt (Laasonen, *et al.*, 1993). La energía de correlación e intercambio fue modelada con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew, *et al.*, 1996), que en este caso contempla la inclusión de las interacciones de van der Waals con el uso de parámetros empíricos propuestos por Grimme (Grimme, 2006).

Para la integración de los orbitales mono-electrónicos sobre la zona de Brillouin se utilizó el punto Gamma. Sin embargo, se hicieron pruebas con el esquema de cuadrícula de puntos  $k$  propuesta por Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976) con tamaños de 2x2x1, 3x3x1 y 4x4x1 obteniendo resultados muy similares. Finalmente, para sistemas con número impar de electrones se empleó la TFD con polarización de espín. Para el estudio de la adsorción de moléculas de hidrocarburos no saturados sobre grafeno hidrogenado, abordamos primero las estructuras características de los EI

mostradas en la Figura 4.7. Estas estructuras contienen un radical de carbono altamente reactivo presente en el carbono  $\beta$ , como resultado de la ruptura del enlace  $\pi$  existente entre los átomos de carbono  $\alpha$  y  $\beta$  de la molécula adsorbida.

El cálculo de energías totales fue realizado en el esquema del campo de la auto-consistencia (SCF) y de la dinámica de iones amortiguada (damped). La convergencia es alcanzada cuando la diferencia en energía electrónica es menor a  $1 \times 10^{-8}$  a.u., la diferencia en energía cinética es menor a  $1 \times 10^{-6}$  a.u., la diferencia en energía total es menor a  $1 \times 10^{-6}$  a.u., y las fuerzas sobre los núcleos son menores a  $1 \times 10^{-3}$  a.u.

Para la optimización de la estructura del grafeno, grafeno hidrogenada y las reacciones de adsorción de acetileno y etileno se utilizó una supercelda de tamaño  $4 \times 4$  con 32 átomos de carbono y para la reacción con estireno se utilizó una supercelda de tamaño  $6 \times 6$  con 72 átomos de carbono. En todos los casos, el espacio de vacío fue mayor a los  $10 \text{ \AA}$ .

Todos los cálculos de simulación fueron efectuados con el uso del paquete computacional del Quantum Espresso, de licencia libre y gratuita (Giannozzi *et al.*, 2009).

#### 4.2.2. Estudio de las estructuras características de los estados intermedios (EI)

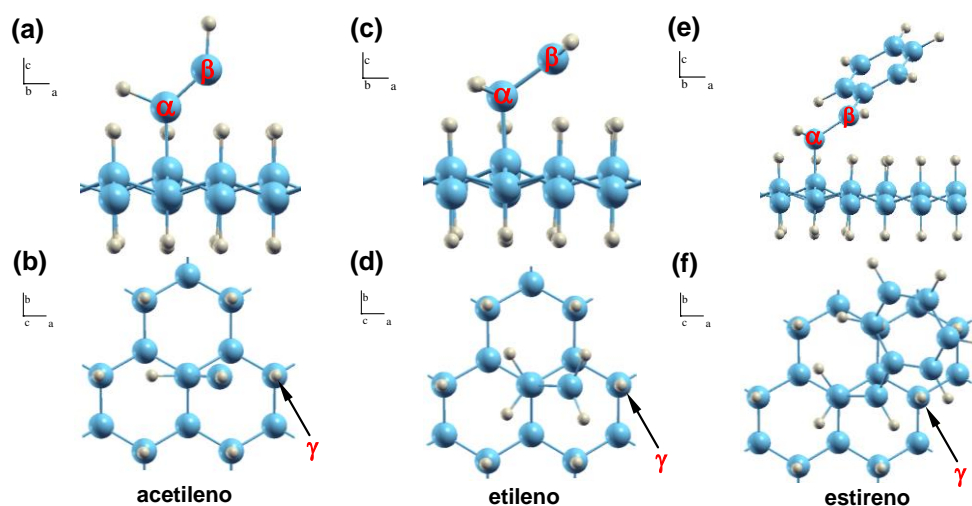


Figura 4.7. Configuraciones atómicas para el estado intermedio en las reacciones de (a,b) acetileno, (c,d) etileno y (e,f) estireno sobre grafeno hidrogenado. Los átomos de carbono e hidrogeno están representados por esferas de color azul y gris, respectivamente.

Para el EI y como se observa en la Tabla 4.3, los parámetros estructurales del sistema acetileno/grafeno-H presentan una longitud de enlace  $\alpha\text{C}-\beta\text{C}$  de 1.32 Å (un valor muy cercano al presentado por un enlace C=C) y con un ángulo de inclinación de 43° con respecto al plano de la superficie del grafeno; la longitud de enlace  $\alpha\text{C}-\text{C}$  es de 1.53 Å. Para el sistema etileno/grafeno-H la longitud de enlace  $\alpha\text{C}-\beta\text{C}$  es de 1.49 Å (un valor ubicado entre la distancia característica de un enlace doble y sencillo) y con un ángulo de inclinación de 36° con respecto al plano de la superficie del grafeno; la longitud de enlace  $\alpha\text{C}-\text{C}$  es de 1.60 Å.

**Tabla 4.3. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) de las estructuras representativas para cada uno de los estados en las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno hidrogenado.**

Molécula	Tipo de enlace y ángulo	Estado Inicial	Estado Intermedio	Estado de Transición	Estado Final
Acetileno	$\alpha\text{C}-\beta\text{C}$	1.21	1.32	1.33	1.34
	$\beta\text{C}-\gamma\text{H}$	>10	2.19	1.43	1.10
	$\alpha\text{C}-\text{C}$	...	1.53	1.53	1.52
	$\angle\alpha\text{C}-\beta\text{C}$ plano/horizontal	0.0	42.5	28.2	37.8
Etileno	$\alpha\text{C}-\beta\text{C}$	1.33	1.49	1.52	1.54
	$\beta\text{C}-\gamma\text{H}$	>10	2.15	1.41	1.11
	$\alpha\text{C}-\text{C}$	...	1.60	1.58	1.57
	$\angle\alpha\text{C}-\beta\text{C}$ plano/horizontal	0.0	36.4	23.7	31.6
Estireno	$\alpha\text{C}-\beta\text{C}$	1.35	1.50	...	1.54
	$\beta\text{C}-\gamma\text{H}$	>10	2.14	...	1.12
	$\alpha\text{C}-\text{C}$	...	1.60	...	1.57
	$\angle\alpha\text{C}-\beta\text{C}$ plano/horizontal	0.0	33.9	...	28.8

Finalmente, el sistema estireno/grafeno-H presenta parámetros muy similares a los del sistema etileno/grafeno-H donde la longitud de enlace  $\alpha\text{C}-\beta\text{C}$  es de 1.50 Å (otra vez, un valor ubicado entre la distancia característica de un enlace doble y sencillo) y con un ángulo de inclinación de 34° con respecto al plano de la superficie del grafeno; la longitud de enlace  $\alpha\text{C}-\text{C}$  es de 1.60 Å. Los parámetros obtenidos para el sistema de estireno/grafeno-H fueron realizados con la molécula de estireno posicionada en una geometría ligeramente inclinada, como en el caso del sistema estireno/siliceno-H. Otros parámetros estructurales para los sistemas del grafeno-H se presentan en la Tabla 4.3.

Con respecto a las energías totales de los EI, para el caso de la adsorción de acetileno esta es 0.72 eV más estable en comparación con el estado inicial en donde tanto la molécula como el grafeno-H se encuentran completamente desacoplados. Para el caso de etileno y estireno, los EI son 0.18 y 0.45 eV más estables, respectivamente.

En el caso de contemplar interacciones de van der Waals de largo alcance, con el empleo del funcional empírico DFT-D2 (Grimme, 2006) en lugar del funcional PBE, resultan EI energéticamente más estables como se puede observar en la Tabla 4.4. En general, este efecto de estabilización ocurre en todas las etapas de la reacción, ya que las interacciones de van der Waals contemplan un balance adicional debido a la formación de dipolos de diferente naturaleza entre los átomos.

**Tabla 4.4. Comparación de las energías en eV para los estados inicial, intermedio y final y del calor de adsorción ( $\Delta H_A$ ) al considerar correcciones de dispersión de largo alcance (Funcional DFT-D2) para las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno hidrogenado.**

Funcional	Molécula	Estado Inicial	Estado Intermedio	Estado Final	$\Delta H_A$	Diferencia Absoluta
PBE	acetileno	0.0	-0.72	-1.35	-0.63	0.05
DFT-D2		0.0	-1.16	-1.74	-0.58	
PBE	etileno	0.0	-0.18	-0.38	-0.20	0.06
DFT-D2		0.0	-0.76	-0.90	-0.14	
PBE	estireno	0.0	-0.45	0.0	+0.45	0.04
DFT-D2		0.0	-1.28	-0.79	+0.49	

Mediante el uso del mismo funcional de densidad podemos ver en la Tabla 4.5 una comparación de las energías totales para los EI de las reacciones de adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre las superficies del siliceno-H, grafeno-H y Si[111]-H. De los tres sustratos mostrados, se puede observar como los sistemas del grafeno-H presentan EI que son energéticamente menos estables en comparación con los del siliceno-H y Si[111]-H.

**Tabla 4.5. Comparación de las energías en eV para los estados inicial, intermedio y final y del calor de adsorción ( $\Delta H_A$ ) para las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno hidrogenado, siliceno hidrogenado y Si[111] hidrogenado.**

Superficie	Molécula	Estado Inicial	Estado Intermedio	Estado Final	$\Delta H_A$
Grafeno-H	acetileno	0.0	-0.72	-1.35	-0.63
Siliceno-H		0.0	-0.79	-1.94	-1.15
Si[111]-H <sup>a</sup>		0.0	-0.64	-1.97	-1.33
Grafeno-H	etileno	0.0	-0.18	-0.38	-0.20
Siliceno-H		0.0	-0.53	-1.25	-0.72
Si[111]-H <sup>a</sup>		0.0	-0.38	-1.30	-0.92
Grafeno-H	estireno	0.0	-0.45	0.0	+0.45
Siliceno-H		0.0	-0.84	-0.90	-0.06
Si[111]-H <sup>a</sup>		0.0	-0.72	-0.94	-0.22

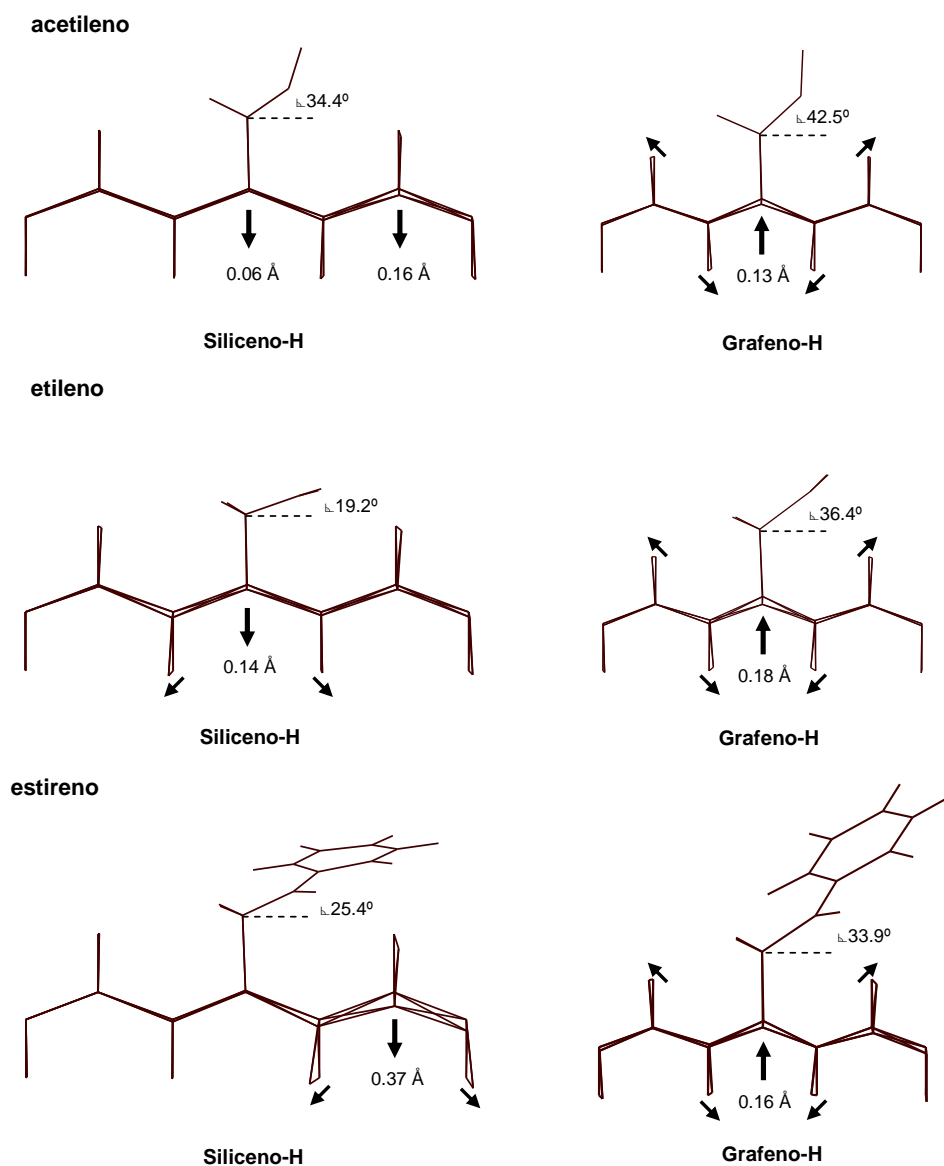
Lo anterior puede ser explicado de la siguiente manera: debido a las diferencias de electronegatividad entre los átomos de carbono, silicio e hidrógeno, en donde el átomo de carbono es el más electronegativo y el silicio el menos electronegativo de ellos, se generan diferencias importantes en la distribución de carga de estos tres sistemas bajo estudio que se encuentran constituidos por estos tres elementos. En el caso de los sistemas basados en átomos de carbono e hidrógeno, como lo son el grafeno-H y las moléculas orgánicas, la mayor electronegatividad del átomo de carbono en comparación con la del átomo de hidrógeno, ocasiona que los átomos de carbono posean una carga parcial negativa mientras que los átomos de hidrógeno posean una

carga parcial positiva (Şahin *et al.*, 2009). Como consecuencia de esto, existe una repulsión natural de tipo electrostática al tratar de acercar entre sí dos sistemas planos de tal naturaleza con el propósito de crear una reacción de adición. Esta repulsión es debida a la contribución de dos factores: primer factor, la repulsión existente entre los dos átomos de carbono con cargas parciales negativas involucrados en la formación del enlace  $\alpha$ C-C; segundo factor, los átomos de hidrógeno de ambas partes generan de forma independiente una nube electrónica cargada positivamente, que durante el proceso de acercamiento entre la molécula y la superficie, se produce una repulsión mutua debido a que cada parte siente la presencia de la nube electrónica cargada positivamente de la otra parte. Como consecuencia de esto, en la Figura 4.8 puede observarse que la adsorción de las moléculas para un EI con el grafeno-H presentan ángulos de contacto con respecto al plano de la superficie más elevados en comparación con los que se presentan en el siliceno-H. Además, se observa también un grado de perturbación mayor en los átomos de carbono que sirven como sitios de anclaje para cada una de las moléculas.

Por el contrario, en el caso del siliceno-H la mayor electronegatividad de los átomos de H en el sistema, produce que estos posean una carga parcial negativa mientras que los átomos de silicio posean una carga parcial positiva. Esto produce una distribución de carga completamente distinta a la exhibida por el sistema del grafeno-H. La nube electrónica del siliceno-H producida por los átomos de hidrógeno presenta ahora una carga parcial negativa que atraerá favorablemente a la nube electrónica con carga parcial positiva perteneciente a las moléculas orgánicas bajo estudio. Esto último promoverá el proceso para una reacción de adición debido a las fuerzas electrostáticas favorables presentes entre ambas partes. Lo anterior puede ser corroborado al observar que los ángulos de contacto de las moléculas y el grado de perturbación de los átomos de Si, que sirven como sitios de anclaje para cada una de las moléculas, son menores (Figura 4.8).

Estas marcadas diferencias en la distribución de cargas parciales entre los dos sistemas planos, siliceno-H y grafeno-H, podría explicar la menor afinidad observada del grafeno-H para reaccionar con moléculas orgánicas, un fenómeno que se evidencia en EI energéticamente menos estables para el caso de la adsorción de acetileno y

etileno. Para este último, la energía total del EI se ve reducida dramáticamente debido a que el número de átomos de hidrógeno se ve duplicado en comparación con la molécula de acetileno, resultando en una intensa repulsión electrostática. Por último, para el caso del estireno, a pesar del hecho de que estamos tratando con una molécula más grande y con más átomos de hidrógeno, el EI no es menos estable que el obtenido para el etileno, sin embargo, esto último puede ser explicado debido a la gran estabilización producida en el radical de la otrora molécula de estireno gracias al efecto de resonancia producido en el grupo fenil como se muestra en la Figura 4.9d.



**Figura 4.8.** Comparación de configuraciones atómicas entre los estados inicial e intermedio para las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno y siliceno hidrogenado.



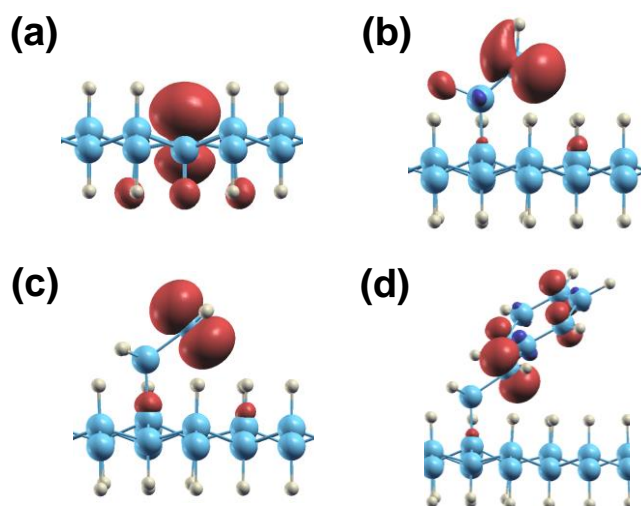
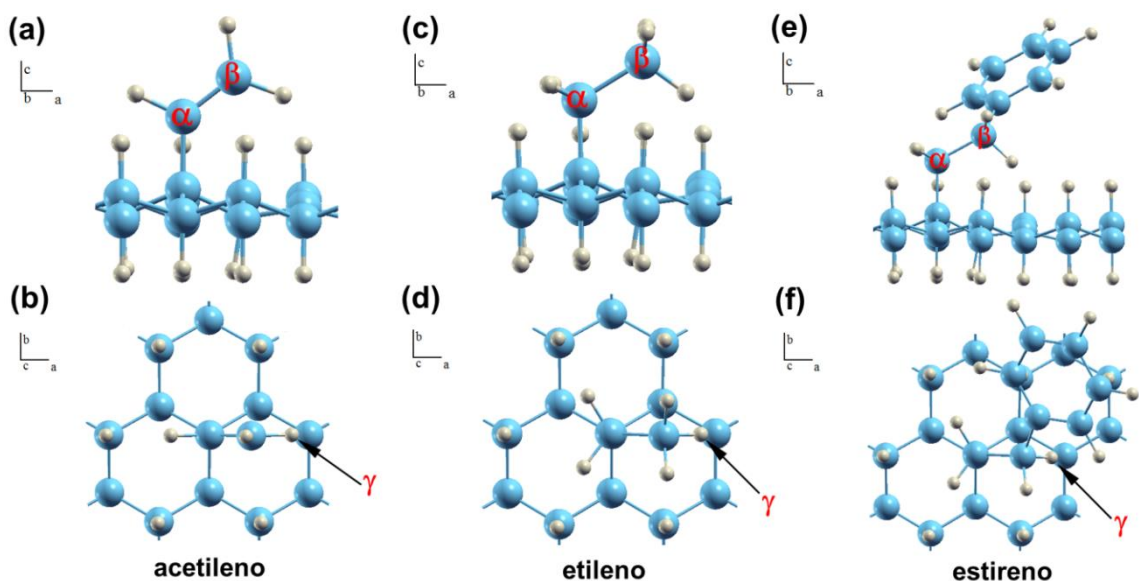


Figura 4.9. Iso-superficies de la densidad de estados total  $\sigma(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) - \rho_1(\vec{r})$ : El panel (a) corresponde al estado cuando después de abstraer un átomo de H se crea un enlace no saturado. Los paneles b, c, y d corresponden al estado intermedio de las reacciones de acetileno, etileno y estireno, respectivamente.

#### 4.2.3. Estudio de las estructuras características de los estados finales (EF)

Después de la abstracción del átomo de hidrógeno, tenemos como resultado los EF para la adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre grafeno-H. La Figura 4.10 muestra las vistas de lado y superiores para cada una de estas estructuras. Para el caso del acetileno, el EF resulta en la formación de la especie neutra  $C-\alpha CH=\beta CH_2$  con una longitud de enlace  $\alpha C-\beta C$  de 1.34 Å, característica de un enlace doble  $C=C$ , y con un ángulo de inclinación con respecto al plano de la superficie de 37°; el enlace  $\alpha C-C$  tiene una longitud de 1.52 Å (ver Tabla 4.3). Para el caso del etileno, el EF resulta en la formación de la especie neutra  $C-\alpha CH_2-\beta CH_3$  con una longitud de enlace  $\alpha C-\beta C$  de 1.54 Å, característica de un enlace sencillo  $C-C$ , y con un ángulo de inclinación con respecto al plano de la superficie de 31°; el enlace  $\alpha C-C$  tiene una longitud de 1.57 Å (ver Tabla 4.3). Finalmente, el caso del estireno resulta ser bastante similar al del etileno, el EF presenta la formación de la especie neutra  $C-\alpha CH_2-\beta CH_2-C_6H_6$  con una longitud de enlace  $\alpha C-\beta C$  de 1.54 Å y con un ángulo de inclinación con respecto al plano de la superficie de 29°; el enlace  $\alpha C-C$  tiene una longitud de enlace de 1.57 Å (ver Tabla 4.3).



**Figura 4.10.** Configuraciones atómicas para el estado final de las reacciones de (a, b) acetileno, (c, d) etileno, y (e, f) estireno sobre grafeno hidrogenado. Los átomos de carbono e hidrógeno están representados por esferas de color azul y gris, respectivamente.

Con respecto a las energías totales de los EF, en el caso del acetileno y etileno estos estados son 0.63 y 0.20 eV energéticamente más estables en comparación con los EI, respectivamente (ver Tabla 4.4). Sin embargo, para el caso del estireno, el EF se vuelve energéticamente menos estable por 0.45 eV (ver Tabla 4.4). Por otra parte, al realizar esta misma evaluación de la energía total de los EF pero ahora considerando las interacciones de van der Waals, se obtienen valores similares para el calor de adsorción ( $\Delta H_A$ ). Bajo esta nueva consideración, los EF para la adsorción de acetileno y etileno son 0.58 y 0.14 eV energéticamente más estables en comparación con los EI, respectivamente. Mientras que para la adsorción de estireno, el sistema pierde 0.49 eV (ver Tabla 4.4). La similitud en los resultados obtenidos al emplear un funcional u otro se encuentra dentro de lo esperado, ya que el mecanismo de reacción se encuentra dominado por la ruptura y formación de enlaces covalentes y es por esto que las interacciones de van der Waals deberán ser pequeñas en comparación. Sin embargo, estas interacciones pueden producir un efecto estabilizante en los EI para el caso de las tres adsorciones en estudio que podría favorecer el curso de las reacciones.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en la sección 4.1 para el sistema del siliceno-H, vemos en la Tabla 4.5 una tendencia similar en la adsorción de acetileno y etileno sobre grafeno-H y siliceno-H, en donde el EF es energéticamente más estable

que el EI después de la abstracción del átomo de hidrógeno. Debido a esto, podemos decir que las reacciones de adición de acetileno y etileno sobre grafeno-H son termodinámicamente posibles. Para el caso del estireno, esto resulta no ser cierto ya que el EF del sistema estireno/grafeno-H es menos estable. Debido a lo anterior, podemos decir que el proceso de abstracción de un átomo de hidrógeno no es probable y que la especie  $C-\alpha CH_2-\beta CH^+-C_6H_6$  formada temporalmente durante los primeros momentos de la reacción muy probablemente se des-adsorberá.

Para entender la diferencia entre la adsorción de acetileno y etileno con aquella de estireno, es necesario recordar que el grupo fenil unido al radical de carbono actúa como un grupo aceptador de electrones, con la transferencia de densidad electrónica hacia los átomos de carbono altamente electronegativos del grupo fenil. Este movimiento de la densidad electrónica se le conoce como un efecto de resonancia que tiene como consecuencia la estabilización del EI.

#### 4.2.4. Estudio de los caminos de reacción

Después de analizar el calor de adsorción para las reacciones de acetileno, etileno y estireno, vemos que solamente las reacciones de adición de acetileno y etileno sobre grafeno-H son termodinámicamente posibles. A continuación, estudiaremos los caminos de reacción de mínima energía para la adición de acetileno y etileno, incluyendo también en el cálculo y para ser usado de forma comparativa, las interacciones de van der Waals que, como hemos visto, producen EI energéticamente más estables.

La energía potencial a lo largo del camino de mínima energía que conecta los EI y EF en la reacción de acetileno con grafeno-H se muestra en la Figura 4.11a. En este caso y al utilizar el funcional PBE, la barrera de energía para la abstracción del átomo de H es de tan solo 0.18 eV y la energía correspondiente al ET se encuentra por debajo del cero de energía. Lo anterior indica que el proceso de abstracción del átomo de H es bastante más probable que la des-adsorción de la especie  $C-\alpha CH=\beta CH^+$ , por consiguiente el proceso debería resultar en la formación de la especie neutra  $C-\alpha CH=\beta CH_2$  con una estabilización energética de alrededor de 1.35 eV con respecto al

estado inicial. Como resultado, el enlace original de C no saturado en la superficie se encontrará ahora saturado con la adsorción de una molécula de acetileno y con la consecuente formación de un nuevo enlace de C no saturado en la vecindad. Al comparar estos resultados con aquellos obtenidos para el sistema del siliceno-H (ver Tabla 4.5), vemos que para el grafeno-H el EI es 0.07 eV energéticamente menos estable, y la barrera de energía de 0.18 eV es tan solo 0.02 eV más pequeña, aunque, el EF resulta ser significativamente menos estable. Con esto y a pesar de que los resultados con grafeno-H muestran una posible reacción auto-promovida a través de la creación de radicales moleculares altamente reactivos, no podemos dejar de considerar reacciones de competencia como es el caso de la polimerización. Al incluir en el cálculo las interacciones de van der Waals, las energías totales para los EI, ET y EF resultan ser más negativas, sin embargo la barrera de energía no presenta un cambio significativo; en resumen, la tendencia de la reacción de acetileno sobre grafeno-H no cambia al incluir las interacciones de van der Waals.

Por el contrario, en el caso de la adsorción de etileno los resultados que se obtienen al considerar las interacciones de van der Waals difieren significativamente con aquellos en donde simplemente ignoramos estas fuerzas al sólo emplear el funcional PBE. A continuación, y al igual que con el caso anterior del acetileno, describiremos primeramente los resultados obtenidos al emplear el funcional PBE. En la Figura 4.11b el EI es 0.18 eV más estable que el estado inicial. Para alcanzar el EF, se debe superar una barrera de energía de 0.28 eV pasando por un ET que queda por encima del cero de energía. Lo anterior indica que la des-adsorción de la especie  $C-\alpha CH_2-\beta CH_2^+$  es más probable que el proceso de abstracción del átomo de H. Y aún y cuando este último proceso pueda completarse, el EF es tan solo 0.38 eV más estable que el estado inicial, con una probabilidad de que la reacción se revierta mucho más grande que con el caso del acetileno. Al considerar las interacciones de van der Waals observamos un comportamiento similar que con el caso del acetileno, en donde todos los estados de la reacción se vuelven energéticamente más estables. Sin embargo, un aspecto importante es que la energía total del ET se encuentra por debajo del cero de energía. Lo anterior indica que para el caso de la adsorción de etileno, el proceso de la abstracción del átomo de H sería más probable de ocurrir al considerar las interacciones de van der Waals.

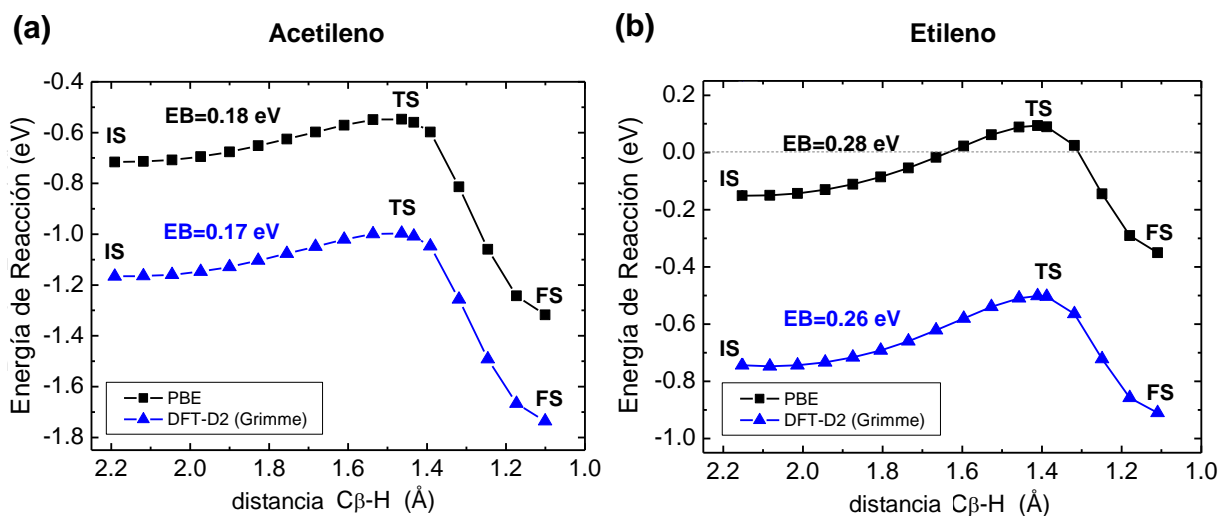


Figura 4.11. Superficie de energía potencial a lo largo del camino de mínima energía para las reacciones de (a) acetileno y (b) etileno sobre grafeno hidrogenado.

#### 4.2.5. Adsorción de una segunda molécula

Finalmente y al igual que con los sistemas formados con el siliceno-H, estudiamos ahora la viabilidad en la formación de una mono-capa orgánica sobre la superficie del grafeno-H a través de las reacciones de adición de acetileno y etileno con una segunda molécula. Para el caso de la adsorción de acetileno, la energía total de dos moléculas adsorbidas es de -1.07 eV/molécula con una pérdida de energía de aproximadamente 0.28 eV/molécula, esto último es una indicación de efectos estéricos pronunciados. Por último, para el caso del etileno, al ser está una molécula de mayor tamaño que la de acetileno, los efectos estéricos no permiten la adsorción de una segunda molécula de etileno en el nuevo enlace de C no saturado.

#### 4.2.6. Conclusiones

Al igual que en el caso del siliceno-H, hemos aplicado el uso de la TFD para el estudio de la funcionalización del grafeno-H a través de las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno. Como resultado, se ha encontrado que para las reacciones con acetileno y etileno, la adsorción de una molécula en un EI es energéticamente favorable con una ganancia de energía adicional al efectuarse el proceso de abstracción del átomo de H para completar la adsorción de la primera molécula.

Con acetileno, la barrera de energía para este último proceso es mucho más pequeña que la barrera de energía para la des-adsorción, por lo cual concluimos que la reacción de adición es posible; reacciones de competencia como las de polimerización no pueden ser descartadas.

Con etileno, por el contrario, la barrera de energía para la des-adsorción es más pequeña que la necesaria para abstraer el átomo de H, ya que el ET se ubica por encima del cero de energía. Sin embargo, cuando se toman en consideración las interacciones de van der Waals, estas conducen a un EI que es energéticamente más estable en conjunto con un ET que se ubica ahora por debajo del cero de energía. Con lo anterior, se vuelve menos probable que la molécula se des-adsorba de la superficie del grafeno-H.

Por último, con estireno, el EF resulta ser menos estable en comparación con el EI, por lo cual, una reacción de adición con estireno no es factible.

Finalmente, al evaluar la viabilidad para la formación de una monocapa a través de una reacción de adición auto-promovida, se encuentra que en todos los casos existen efectos estéricos de consideración en la adsorción de más de una molécula debido a la pequeña constante de red del grafeno-H.

### **4.3. Adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre germaneno hidrogenado (germaneno-H)**

A continuación se presentan los resultados de las reacciones de adsorción de las moléculas de acetileno, etileno y estireno sobre la superficie del germaneno hidrogenado (germaneno-H) y finalmente se compara la funcionalidad ofrecida por esta superficie con la del grafeno y siliceno hidrogenado.

#### **4.3.1. Descripción de los detalles de simulación**

Para realizar las simulaciones de las reacciones de adsorción sobre germaneno-H, se empleó también la teoría del funcional de la densidad (TFD), descrita previamente en el capítulo 2. Los orbitales mono-electrónicos de Kohn-Sham y la función de

densidad son expandidos mediante el uso de ondas planas, con energías de corte de 30 y 240 Ry, respectivamente. Las interacciones entre los electrones de valencia con los electrones internos y el núcleo fueron tratadas con la aproximación de pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt (Laasonen, *et al.*, 1993). La energía de correlación e intercambio fue modelada con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew, *et al.*, 1996), que en este caso contempla la inclusión de las interacciones de van der Waals con el uso de parámetros empíricos propuestos por Grimme (Grimme, 2006).

Para la integración de los orbitales mono-electrónicos sobre la zona de Brillouin, se empleó el esquema de cuadrícula de puntos  $k$  propuesta por Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976) con un tamaño de  $2 \times 2 \times 1$ . La elección de este tamaño de cuadrícula para el cálculo de la energía total mostró diferencias menores a 0.05 eV con respecto al uso de otros tamaños de cuadrícula más finos como, la de  $4 \times 4 \times 1$  y la de  $6 \times 6 \times 1$ . Finalmente, para sistemas con número impar de electrones se empleó la TFD con polarización de espín.

El cálculo de energías totales fue realizado en el esquema del campo de la auto-consistencia (SCF) y de la dinámica de iones amortiguada (damped). La convergencia es alcanzada cuando la diferencia en energía electrónica es menor a  $1 \times 10^{-8}$  a.u., la diferencia en energía cinética es menor a  $1 \times 10^{-6}$  a.u., la diferencia en energía total es menor a  $1 \times 10^{-6}$  a.u., y las fuerzas sobre los núcleos son menores a  $1 \times 10^{-3}$  a.u.

Para la optimización de la estructura del germaneno, del germaneno hidrogenado y de la adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre ésta última, se utilizó una supercelda de tamaño  $5 \times 4$  con 40 átomos de germanio y con un espacio de vacío de 20 Å.

Todos los cálculos de simulación fueron efectuados con el uso del paquete computacional del Quantum Espresso, de licencia libre y gratuita (Giannozzi *et al.*, 2009).

### 4.3.2. Reacción de adsorción con acetileno

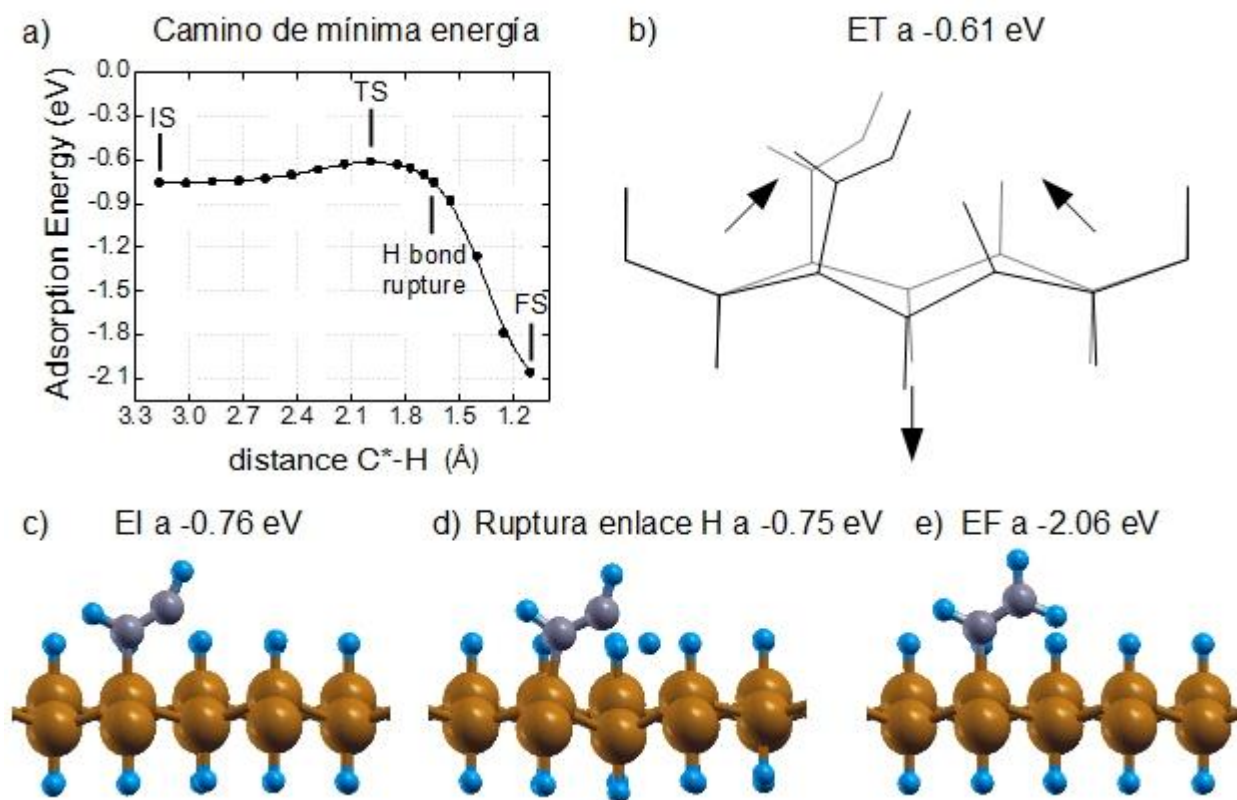


Figura 4.12. Para la reacción de acetileno sobre germaneno-H se muestra: (a) el perfil de mínima energía; (b) comparación de la deformación de la superficie del germaneno-H entre el estado de transición (negro) y el estado intermedio (gris); de (c) a (e) configuraciones atómicas para los estados intermedio, del rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie y el final. Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente.

El CME derivado de la reacción con acetileno se muestra en la Figura 4.12a. Se observa que la reacción con acetileno ocurre de manera directa, con un EI localizado a  $-0.76$  eV (Figura 4.12c), un EF a  $-2.06$  eV (Figura 4.12e) y un ET a  $-0.61$  eV (Figura 4.12d). La barrera de energía resultante es de  $0.15$  eV liberando en el proceso  $1.30$  eV como calor de adsorción ( $\Delta H_A$ ) (Tabla 4.6). A diferencia de las reacciones de acetileno sobre las superficies del siliceno-H y grafeno-H, en donde el ET se caracterizó por el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie, aquí el ET se caracteriza por el máximo doblez que presenta la lámina del germaneno-H. A diferencia de los sistemas del siliceno-H y grafeno-H, el germaneno-H presenta distanciamientos atómicos mayores debido a que el radio del átomo de Ge de  $125$  pm, es mayor en comparación con los radios atómicos de Si ( $110$  pm) y de C ( $70$  pm). Lo anterior hace que la distancia

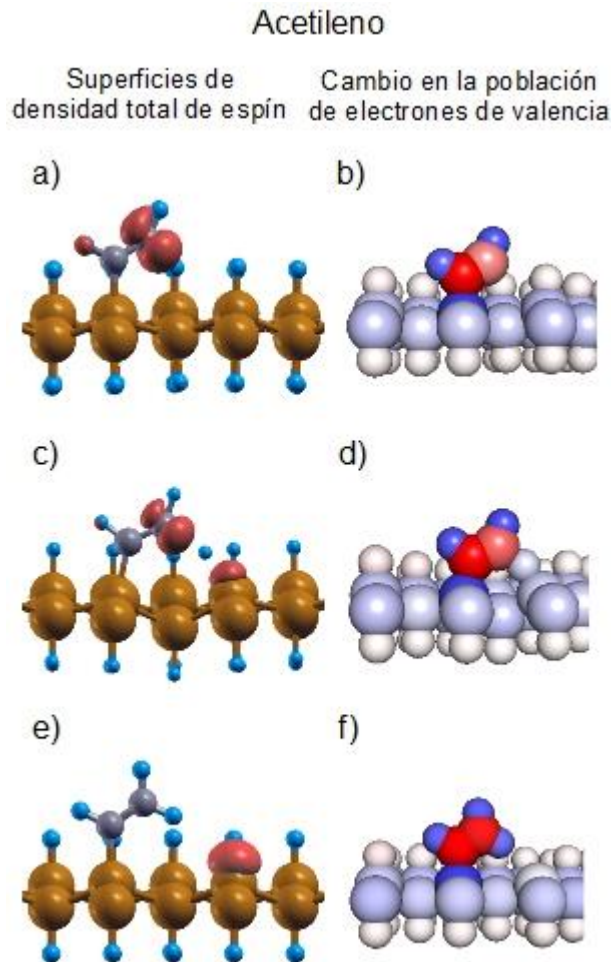


entre el radical de carbono y el átomo de hidrógeno a ser abstraído se incrementa. Como consecuencia y para que la reacción de adsorción de acetileno proceda, el sistema del germaneno-H se dobla sobre sí mismo para así reducir la distancia entre los átomos involucrados (Figure 4.12b). Este doblado conlleva el mayor gasto energético de toda la reacción y que por lo tanto caracteriza al ET. La abstracción del átomo de H toma lugar después del ET como se observa en la Figura 4.12a.

**Tabla 4.6.** Para las reacciones de acetileno, etileno y estireno sobre germaneno-H se muestra una comparación de las energías en eV para los estados inicial, intermedio, de transición y final, así como también para las barreras de energía y el calor de adsorción ( $\Delta H_A$ ).

Molécula	Estado inicial	Estado intermedio	Estado de transición	Barrera energética	Estado final	$\Delta H_A$
Acetileno	0.0	-0.76	-0.61	0.15	-2.06	-1.30
Etileno	0.0	-0.65	-0.32	0.33	-1.51	-0.86
Estireno	0.0	-1.07	-0.55	0.52	-1.65	-0.58

En la Figura 4.13 se muestra la densidad de espín para el EI (Figura 4.13a), la ruptura del enlace del átomo de hidrógeno con la superficie (Figura 4.13c) y el EF con la creación de una nueva vacancia de hidrógeno (Figura 4.13e). Por otra parte y mediante un análisis de población de electrones, siguiendo el método de Löwdin (Jensen, 1999), se estudió el cambio en la población de electrones de valencia para cada uno de los átomos en el sistema como resultado de la adsorción de la molécula de acetileno. Los cambios aquí estudiados se efectúan entre los átomos pertenecientes a los sistemas expuestos en la Figura 4.13 y los átomos neutros individuales. Los resultados de estos análisis se muestran a continuación de forma gráfica en las Figuras 4.13b,d y f para los estados intermedio, del rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie y el final, respectivamente. Para la representación de estos resultados, se empleó una escala de gradiente de color azul-blanco-rojo en donde aquellos átomos cuya población de electrones de valencia incrementó/disminuyó se muestran en color rojo/azul y para aquellos átomos cuya población de electrones permaneció sin cambio se muestran en color blanco.



**Figura 4.13.** Para la reacción de acetileno sobre germaneno-H se muestran superficies constantes de densidad de espín  $\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$  y cambios en la población de electrones de valencia para: (a) y (b) el estado intermedio, (c) y (d) el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie, (e) y (f) el estado final. Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente. El cambio en la población de electrones de valencia se muestra pictóricamente con una escala normalizada de gradiente azul-blanco-rojo; aquellos átomos cuya población de electrones se vio más incrementada/decrecida se muestran en color rojo/azul; para aquellos átomos cuya población de electrones permaneció igual se muestran en color blanco. La intensidad máxima de color se encuentra de acuerdo con la normalización de datos considerando la máxima ganancia o pérdida en la población de electrones de valencia para cada configuración atómica.

Analizando la Figura 4.13b, los átomos de H, que son más electronegativos que los átomos de Ge, aparecen de color blanquecino mientras que los de Ge aparecen de color azulado. En otras palabras, existe una transferencia en la población de electrones de valencia de los átomos menos electronegativos de Ge hacia los átomos más electronegativos de H. Sin embargo, a diferencia del sistema del germaneno-H, los átomos de H en la molécula de acetileno aparecen con un color azulado mientras que los átomos de C aparecen con un color rojizo a rojo brillante. Lo anterior indica que en

este caso, la transferencia en población de electrones de valencia ocurre de los átomos de H hacia los átomos de C, que son mucho más electronegativos que los de H. Esta diferencia en electronegatividades crea una distribución de cargas parciales que favorece la adsorción de acetileno sobre germaneno-H. Además, es de observar que en la Figura 4.13b el átomo de C unido a la superficie del germaneno-H muestra un incremento mayor en su población de electrones de valencia en comparación con el radical de C de la molécula. Este incremento proviene de la superficie del germaneno-H, más precisamente del átomo de Ge con el cual se forma el enlace covalente.

La Figura 4.13d muestra la configuración atómica para la ruptura del enlace del átomo de hidrogeno con la superficie. Como consecuencia, la población de electrones de valencia del átomo de H comienza a disminuir y la del radical de C comienza a incrementar.

Finalmente, la Figura 4.13f muestra el EF en el cual ambos átomos de C de la molécula, ahora neutralizada, exhiben una población de electrones de valencia muy similar. Por otra parte, la población de electrones de valencia del átomo de Ge con la vacancia de H es mayor en comparación con los átomos de Ge vecinos que transfieren parte de su población de electrones de valencia a los átomos de H.

Para cuantificar el efecto del dobléz de la superficie del germaneno-H, se define el “ángulo de superficie” como el ángulo formado entre tres átomos ubicados en línea, estos son: el átomo que más baja con otros dos cuya posición no se modifica por la adsorción de la molécula. De esta manera, el ángulo de superficie de la estructura ideal del germaneno-H es de  $180^\circ$  como se muestra en la Tabla 4.7, en donde además se muestran otros parámetros estructurales.

De la tabla 4.7 se observa que el enlace triple C-C con una longitud inicial de  $1.21 \text{ \AA}$  para la molécula de acetileno, gradualmente se extiende durante el transcurso de la reacción hasta alcanzar la longitud de  $1.34 \text{ \AA}$ , característica del enlace doble C-C. En el EI la distancia de separación entre el radical de C y el átomo de H a ser abstraído es de  $3.17 \text{ \AA}$  y en el EF esta distancia se reduce a  $1.11 \text{ \AA}$ , que es la distancia característica de un enlace C-H. Por otra parte, la longitud del enlace C-Ge permanece

prácticamente constante a lo largo de la reacción, alargándose un poco durante el ET y la ruptura del enlace de H con la superficie, en donde el ángulo de la superficie del germaneno-H se reduce a 170.9°.

**Tabla 4.7. Longitudes de enlace calculadas en Å y ángulos en grados para los diferentes estados configuracionales involucrados en las reacciones de adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre germaneno-H.**

	Tipo de enlace y ángulo	Estado inicial	Estado intermedio	Estado de transición	Ruptura del enlace de H	Estado final
<b>Acetileno</b>	C-C	1.21	1.31	1.31	1.32	1.34
	C*-H	>10	3.17	1.84	1.64	1.11
	C-Ge	-	1.98	2.00	2.00	1.96
	Ángulo CC-horizantal	0	30.2	23.8	24.4	34.4
	Ángulo de la superficie	180	177.9	<b>170.9</b>	172.2	178.7
<b>Etileno</b>	C-C	1.33	1.46	1.49	1.50	1.53
	C*-H	>10	3.05	1.75	1.56	1.11
	C-Ge	-	2.05	2.03	2.01	1.99
	Ángulo CC-horizantal	0	20.6	20.2	20.3	26.4
	Ángulo de la superficie	180	177.0	<b>171.1</b>	172.1	179.1
<b>Estireno</b>	C-C	1.35	1.45	1.48	1.50	1.53
	C*-H	>10	3.34	1.69	1.59	1.11
	C-Ge	-	2.06	2.05	2.04	2.00
	Ángulo CC-horizantal	0	26.9	21.6	24.9	28.8
	Ángulo fenil-horizantal	0	31.5	33.3	40.0	3.5
	Ángulo de la superficie	180	175.6	<b>168.9</b>	172.4	178.8

Después de que el proceso de abstracción del átomo de H ha tomado lugar, la superficie del germaneno-H regresa a su estado original con un ángulo muy próximo a  $180^\circ$ . Durante el proceso de reacción, la molécula de acetileno se aproxima hacia la superficie en donde el enlace C-C forma un ángulo mínimo de  $23.8^\circ$  con la horizontal; después de la abstracción del átomo de H, la molécula se aleja de la superficie formando un ángulo de  $34.3^\circ$  que es mayor a los  $30.2^\circ$  que tenía al inicio de la reacción.

Debido a que la estructura atómica del germaneno-H exhibe espaciamientos interatómicos mayores que las estructuras del siliceno-H, los efectos de repulsión entre moléculas adyacentes serán despreciables, lo que favorecerá una reacción en cadena teniendo como estado inicial la configuración atómica mostrada en la Figura 4.13e, con una molécula adherida y una vacancia de H. Cálculos posteriores corroboran esta hipótesis en donde la energía de adsorción de dos moléculas de acetileno resulta ser de  $-2.07$  eV por molécula que es  $0.01$  eV más negativa que la energía de adsorción de una molécula.

#### **4.3.3. Reacción de adsorción con etileno**

El camino de mínima energía para la reacción de adsorción con etileno se muestra en la Figura 4.14a. A diferencia de con acetileno, la adsorción de etileno, a pesar de ser energéticamente favorable, exhibe una barrera de energía mayor, con un valor de  $0.33$  eV, y un calor de adsorción menor, con un valor de  $-0.86$  eV (Tabla 4.6). El EI tiene un valor de energía de  $-0.65$  eV (Figura 4.14c), que es  $0.11$  eV mayor al EI para la reacción con acetileno; la energía del EF es de  $-1.51$  eV (Figura 4.14e), que es  $0.55$  eV mayor al EF para la reacción con acetileno. El ET se localiza a  $-0.32$  eV (Figura 4.14d) y, similar a la reacción con acetileno, éste corresponde al máximo doblez de la superficie del germaneno-H (Figura 4.14b). Con esta deformación, la distancia entre el radical de C y el átomo de H a ser abstraído se redujo por  $1.30$  Å. También, y al igual que con la reacción de acetileno, la ruptura del enlace Ge-H sucede después de alcanzar el ET. Las diferencias energéticas observadas entre las reacciones de acetileno y etileno pueden ser atribuidas al tamaño mayor de la molécula de etileno con respecto a la de acetileno. Sin embargo, la reacción con etileno, al igual que la de acetileno, es energéticamente favorable. La energía de adsorción de dos moléculas es

de -1.48 eV por molécula, que es 0.03 eV más positiva que la energía de adsorción de una molécula. Lo anterior indica que la pérdida de energía por efectos de repulsión entre moléculas es de hecho bastante pequeña.

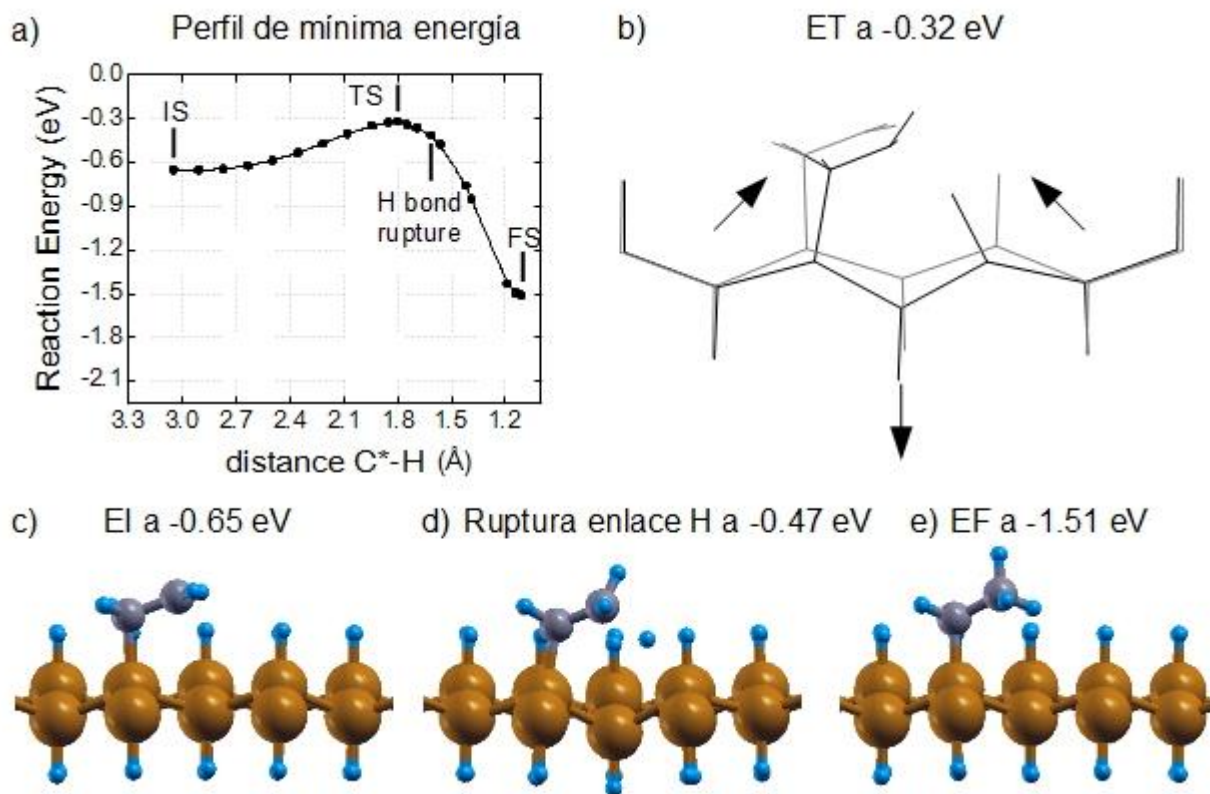
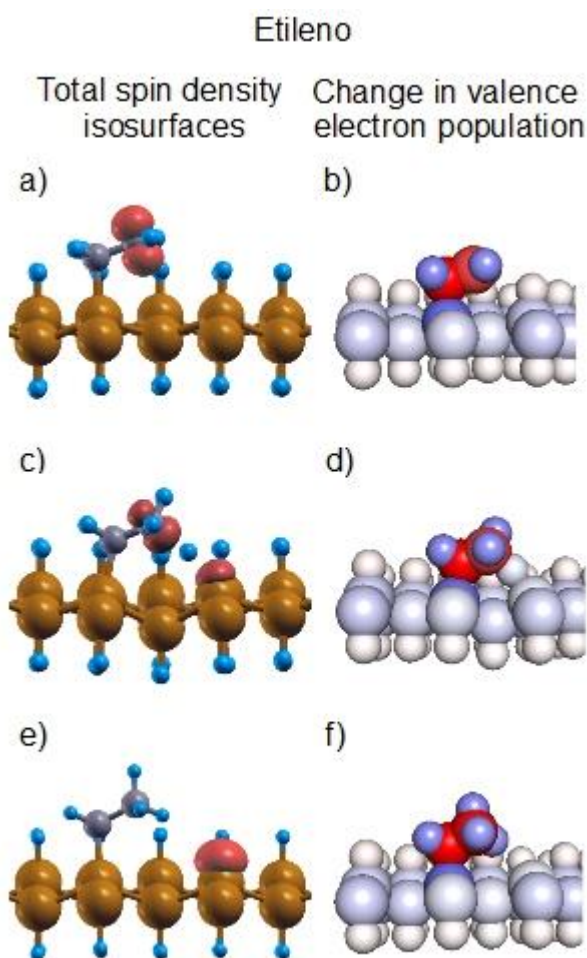


Figura 4.14. Para la reacción de etileno sobre germaneno-H se muestra: (a) el perfil de mínima energía; (b) comparación de la deformación de la superficie del germaneno-H entre el estado de transición (negro) y el estado intermedio (gris); de (c) a (e) configuraciones atómicas para los estados intermedio, del rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie y el final. Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente.

En la Figura 4.15a,c y e se muestran las densidades de espín para el EI, la ruptura del enlace de H con la superficie y el EF, respectivamente. La densidad de espín debido al electrón desapareado y los cambios presentados en la población de electrones de valencia son, como se espera, similares en comparación con la molécula de acetileno.

Finalmente, el análisis de la evolución de los parámetros estructurales mostrados en la Tabla 4.7 indican que la longitud del enlace doble C-C de 1.33 Å pasa a ser de 1.53 Å en el EF, tal longitud es característica del enlace sencillo C-C. Por otra parte, la

distancia de separación entre el radical de C y el átomo de H a ser abstraído pasó de 3.05 Å en el EI a 1.11 Å en el EF, en donde este último valor es característico del enlace C-H. La longitud de enlace C-Ge, que es en general mayor al del caso del acetileno, decrece sostenidamente durante la abstracción del átomo de H, de 2.05 Å a 1.99 Å. Para completar el proceso de la abstracción del átomo de H, la superficie del germaneno-H se dobla con un ángulo de 171.1°, que es ligeramente menor en comparación con la molécula de acetileno.



**Figura 4.15.** Para la reacción de etileno sobre germaneno-H se muestran superficies constantes de densidad de espín  $\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$  y cambios en la población de electrones de valencia para: (a) y (b) el estado intermedio, (c) y (d) el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie, (e) y (f) el estado final. Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente. El cambio en la población de electrones de valencia se muestra pictóricamente con una escala normalizada de gradiente azul-blanco-rojo; aquellos átomos cuya población de electrones se vio más incrementada/decrecida se muestran en color rojo/azul; para aquellos átomos cuya población de electrones permaneció igual se muestran en color blanco. La intensidad máxima de color se encuentra de acuerdo con la normalización de datos considerando la máxima ganancia o pérdida en la población de electrones de valencia para cada configuración atómica.

Como observaciones particulares a este caso, podemos decir que durante la abstracción del átomo de H, el radical de C y sus dos H rotan hacia un lado para permitir la entrada del átomo de H que se está abstrayendo (Figura 4.14d,e) y por consiguiente el cambio en la hibridación del átomo de C. Además, el ángulo de  $26.4^\circ$  del enlace C-C con la superficie, es menor en comparación con la molécula de acetileno ( $34.4^\circ$ ). Lo anterior puede ser atribuido a una atracción favorable entre la molécula de etileno y la superficie, debido a distribuciones opuestas de cargas parciales y a la mayor área superficial que ofrece la molécula de etileno por encima de la de acetileno.

#### 4.3.4. Reacción de adsorción con estireno

El cálculo de los diferentes estados configuracionales para la formación del perfil de energía de la reacción de adsorción con estireno, fue particularmente más complicado debido a la existencia de un mayor número de grados de libertad. Estos se originan de las múltiples posibles configuraciones que la molécula de estireno puede adoptar durante el transcurso de la reacción. Como resultado de lo anterior, la Figura 4.16a muestra el camino de mínima energía de esta reacción hasta un pseudo estado final localizado a  $-1.25$  eV, en donde el grupo fenil de la molécula de estireno forma cierto ángulo de inclinación con la superficie del germaneno-H (Figura 4.16d y 4.17d) y existe la presencia de una vacancia de hidrógeno con la característica distribución de densidad electrónica (Figura 4.19e). A diferencia de las reacciones con acetileno y etileno, el EI es mucho más estable localizándose a  $-1.07$  eV (Figuras 4.16b y 4.17b). Esta estabilidad, al igual que en los casos de siliceno-H y grafeno-H, es atribuida al efecto de resonancia en donde la densidad electrónica perteneciente al electrón desapareado se distribuye en los átomos de carbono del anillo del grupo fenil, el cual es conocido como un grupo aceptor de electrones (Figura 4.19a).

En cuanto al ET, éste corresponde nuevamente a la máxima deformación de la superficie del germaneno-H como se muestra en la Figura 4.17a, con un valor de energía de  $-0.55$  eV. El ET da lugar a una barrera de energía de  $0.52$  eV, mayor en comparación con los casos anteriores, pero no lo suficiente para prevenir la abstracción del átomo de H.



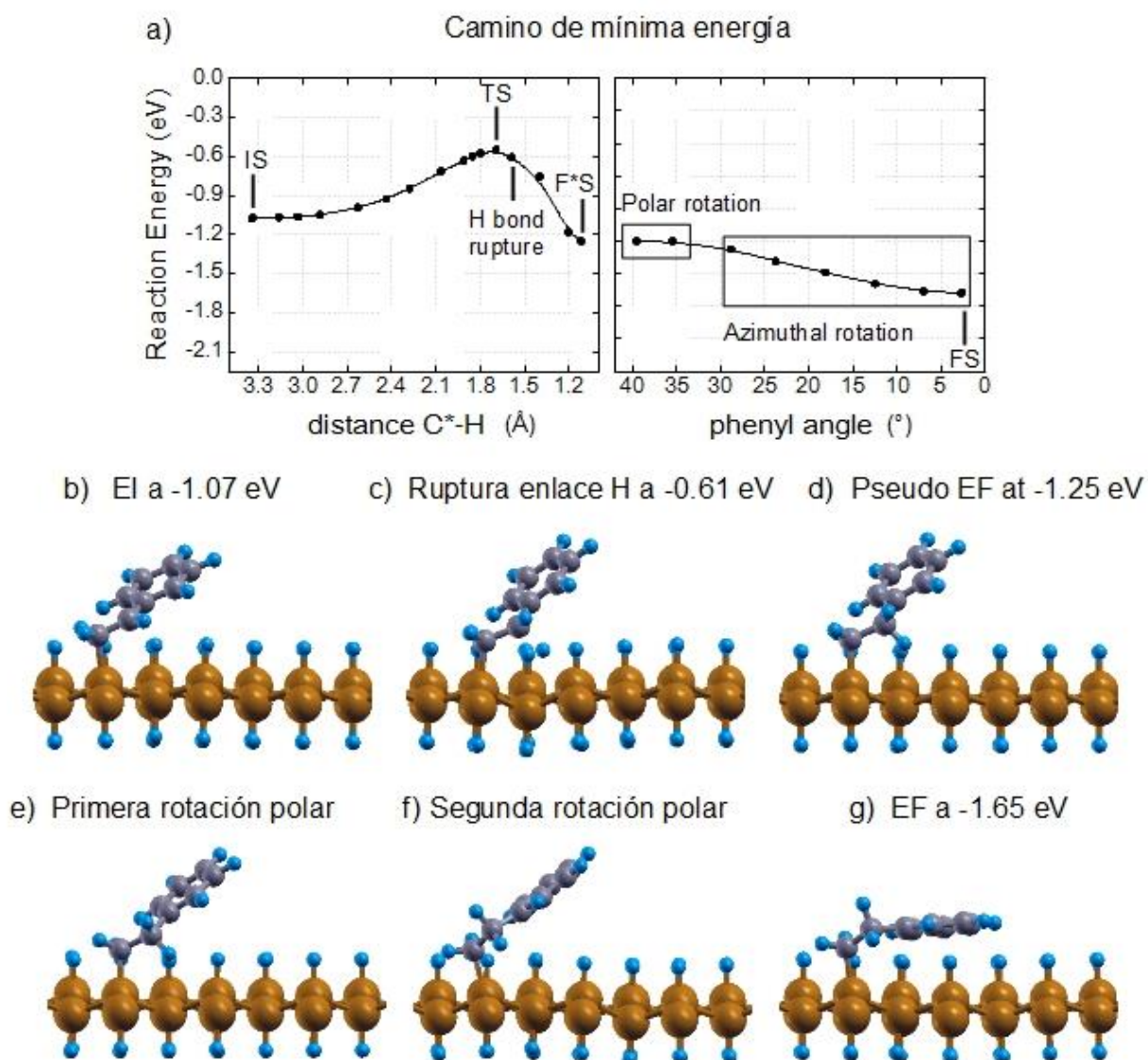
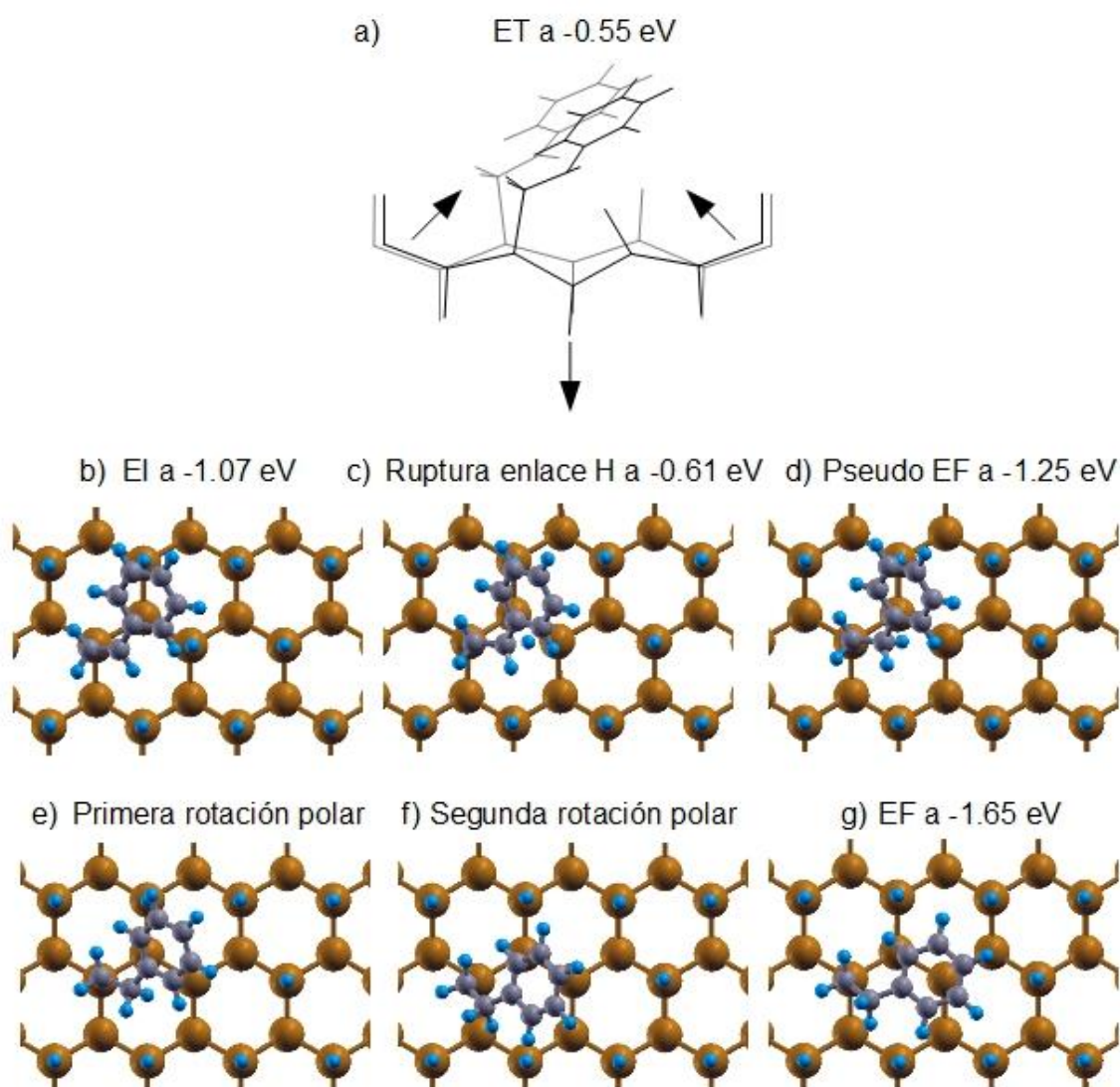


Figura 4.16. Para la reacción de estireno sobre germaneno-H se muestra: (a) el perfil de mínima energía; (b) a (g) vistas laterales de las configuraciones atómicas para: el estado intermedio (b), el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie (c), el pseudo estado final (d), la primera (e), y segunda (f) rotación polar del grupo fenil, y el estado final con la rotación del grupo fenil en la dirección azimuthal (g). Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente.

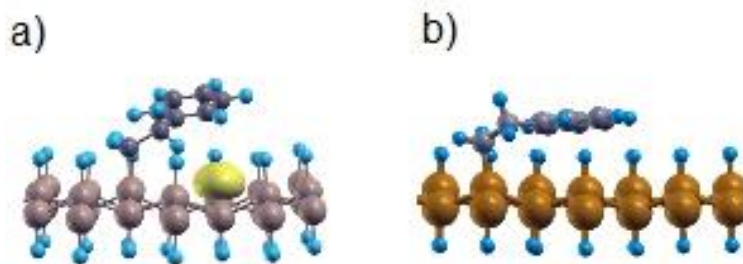
Cuando el proceso de abstracción del átomo de H termina y el sistema alcanza el pseudo estado final, existe un movimiento subsecuente del anillo fenil que conduce al sistema a un estado final más estable y notoriamente diferente (Figura 4.16g y Figura 4.17g) de los obtenidos de la adsorción de esta molécula sobre las superficies del grafeno-H (Figura 4.10e y f) y siliceno-H (Figura 4.1c). A partir del camino de mínima energía mostrado en la Figura 4.16a, y después de llegar a un pseudo estado final, el anillo fenil realiza dos rotaciones principales que lo colocan “cara a cara” con la

superficie del germaneno-H en el sitio de la vacancia de H: la primera, es una rotación que ocurre en el plano paralelo a la superficie sin costo de energía; la segunda, es una rotación que ocurre en el plano perpendicular a la superficie. Estas rotaciones subsecuentes colocan al sistema en un EF definitivo localizado a  $-1.65$  eV. Desde el EI hasta el EF, la adsorción de estireno libera  $0.58$  eV de energía, que es el calor de adsorción más pequeño registrado en comparación con los casos anteriores. La posición del anillo fenil “cara a cara” con la superficie del germaneno-H en el sitio de la vacancia de H impide cualquier posibilidad para que una reacción en cadena proceda.



**Figura 4.17.** Para la reacción de estireno sobre germaneno-H se muestra: (a) comparación de la deformación de la superficie del germaneno-H entre el estado de transición (negro) y el estado intermedio (gris); de (b) a (g) vistas frontales de las configuraciones atómicas para los estados intermedio (b), el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie (c), el pseudo estado final (d), la primera (e), y segunda (f) rotación polar del grupo fenil, y el estado final con la rotación del grupo fenil en la dirección azimutal (g). Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente.

Este acoplamiento del anillo fenil no ocurrió con la superficie del siliceno-H a pesar de que ambos sistemas, molécula y superficie, cuentan con distribuciones de cargas parciales opuestas y, por lo tanto, atractivas. Lo anterior puede explicarse debido a que el espaciamiento interatómico de la estructura del siliceno-H es menor, lo que impide el acercamiento del anillo fenil por un efecto de repulsión estérica entre éste y los átomos de H que rodean a la nueva vacancia de H (Figura 4.18). Para corroborar tal hipótesis, se tiene que la distancia mínima entre los átomos de H de la superficie del siliceno-H con la molécula es de 2.73 Å mientras que con la superficie del germaneno-H es de 3.22 Å. Por último, el caso de la adsorción de estireno sobre la superficie del grafeno-H no fue favorable debido a dos factores principales: el primero, una distribución de cargas parciales iguales y, por lo tanto, repulsivas entre ambos sistemas, molécula y superficie; el segundo, una distancia interatómica todavía más pequeña en comparación con la estructura del siliceno-H.



**Figura 4.18. Configuraciones atómicas con superficies de densidad total de espín para los estados finales de las reacciones de estireno sobre las superficies del siliceno-H (a) y germaneno-H (b).**

A partir del análisis de la Figura 4.19 se observa que existe transferencia electrónica del sitio de la vacancia de H hacia el grupo fenil receptor de electrones, teniendo como resultado una densidad de espín nula (Figura 4.19g). La electrofilicidad del grupo receptor de electrones hace decrecer la población de electrones de valencia del átomo de Ge por 0.05 electrones. Con respecto al cambio en la población de electrones de valencia, la columna izquierda de la Figura 4.19 claramente muestra los cambios en la distribución de cargas parciales entre la molécula orgánica y la superficie del germaneno-H, lo que a su vez incentiva el acoplamiento favorable entre ambos.

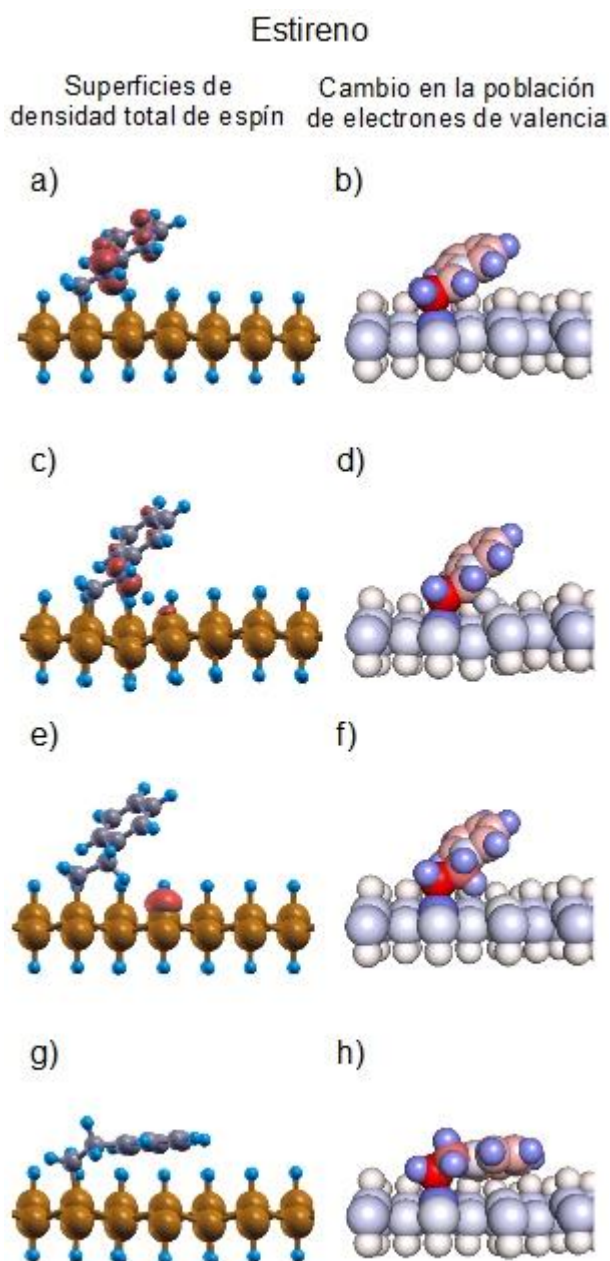


Figura 4.19. Para la reacción de estireno sobre germaneno-H se muestran superficies constantes de densidad de espín  $\sigma(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$  y cambios en la población de electrones de valencia para: (a) y (b) el estado intermedio, (c) y (d) el rompimiento del enlace de hidrógeno con la superficie, (e) y (f) el estado pseudo-final, y (g) y (h) el estado final. Los átomos de Ge, C e H se han representado con esferas de color amarillo, gris y azul, respectivamente. El cambio en la población de electrones de valencia se muestra pictóricamente con una escala normalizada de gradiente azul-blanco-rojo; aquellos átomos cuya población de electrones se vio más incrementada/decrecida se muestran en color rojo/azul; para aquellos átomos cuya población de electrones permaneció igual se muestran en color blanco. La intensidad máxima de color se encuentra de acuerdo con la normalización de datos considerando la máxima ganancia o pérdida en la población de electrones de valencia para cada configuración atómica.

Finalmente, en cuanto a los parámetros estructurales mostrados en la Tabla 4.7 podemos decir que el doble enlace C-C con una longitud inicial de 1.35 Å se incrementa

a 1.53 Å, valor característico de un enlace sencillo C-C, como producto de la abstracción del átomo de H. La distancia de separación entre el radical de C y el átomo de H a ser abstraído pasó de 3.34 Å en el EI a 1.11 Å en el EF, valor característico de un enlace C-H. Como en casos anteriores con el sistema del germaneno-H, el ET queda definido por la máxima deformación de la superficie, que en este caso se deformó hasta alcanzar un ángulo de 168.9°, reduciendo la distancia entre el radical de C y el átomo de H a ser abstraído por 1.65 Å. De los tres casos analizados, la reacción con estireno muestra la mayor deformación de superficie y la mayor distancia de separación C\*-H\*.

Como en el caso de la adsorción con etileno, la longitud del enlace C-Ge se reduce de forma sostenida de un valor inicial de 2.06 Å hasta 2.00 Å. El ángulo del enlace C-C de la molécula con la horizontal en el EI es de 26.9 ° y en el EF es de 28.8°. Sin embargo, el cambio más notorio en la reacción con estireno es la variación del ángulo que hace el anillo fenil con la superficie denotado como “Ángulo fenil horizontal”. Este ángulo comienza con un valor de 31.5° en el EI y que durante el ET incrementa a 40.0° con el propósito de disminuir el impedimento estérico del grupo fenil durante la abstracción del átomo de H. Finalmente y luego de dos rotaciones principales del grupo fenil con respecto al plano de la superficie, éste se localiza a 3.5° con la horizontal.

#### **4.3.5. Comparación de resultados con el sistema del grafeno hidrogenado (grafeno-H)**

En la tabla 4.8 se muestran los principales valores energéticos de las reacciones de adsorción de las moléculas de acetileno, etileno y estireno sobre las superficies del germaneno-H y grafeno-H. En cuanto a las reacciones de adsorción de acetileno y etileno, tenemos que al comparar estos resultados los EI sobre grafeno-H resultan ser energéticamente más estables. Por el contrario, los EF son energéticamente más estables sobre germaneno-H: 0.32 eV más negativo para acetileno y 0.60 eV más negativo para etileno. En cuanto a las barreras de energía, estas son de una magnitud similar para ambos casos.

**Tabla 4.8. Comparación de las energías en eV para los estados intermedio y finales en las reacciones de adición de acetileno, etileno y estireno sobre germaneno-H y grafeno-H.**

sistema	molécula	Estado intermedio	Estado de transición	Barrera energética	Estado final	$\Delta H_A$
germaneno-H grafeno-H	acetileno	-0.76	-0.61	0.15	-2.06	-1.30
		-1.17	-1.00	0.17	-1.74	-0.57
germaneno-H grafeno-H	etileno	-0.65	-0.32	0.33	-1.51	-0.86
		-0.75	-0.50	0.26	-0.91	-0.16
germaneno-H grafeno-H	estireno	-1.07	-0.55	0.52	-1.65	-0.58
		-0.45	-	-	0.0	+0.45

En cuanto a la reacción de adsorción de estireno, la cual es favorable sobre la superficie del germaneno-H, tenemos que sobre la superficie del grafeno-H esta reacción no es probable de ocurrir debido a que el EF resultó ser menos estable que el EI (Tabla 4.4). Estas diferencias en la reactividad de superficie son debidas al reducido espaciado interatómico de la red del grafeno-H y a la alta electronegatividad del átomo de C con respecto de la del H. Como consecuencia de lo anterior, existe una repulsión entre las moléculas orgánicas y el grafeno-H, ya que ambos muestran una distribución de carga parcial positiva en la periferia.

En resumen, los resultados de las reacciones de adsorción entre ambas superficies son marcadamente diferentes y revelan que la funcionalización orgánica del germaneno-H es más viable que la del grafeno-H.

## Capítulo 5. Conclusiones generales

---

Para la elaboración de esta tesis doctoral se han considerado dos casos principales de estudio acerca de la adsorción de moléculas orgánicas y biológicas sobre superficies de constitución laminar. El primer caso comprende el estudio de la adsorción de la albúmina sérica de la especie bovina, en dos orientaciones moleculares diferentes, sobre tres clases de sustratos de grafito nanoestructurados. El segundo caso comprende el estudio de la adsorción de los hidrocarburos no saturados de acetileno, etileno y estireno sobre las superficies del grafeno, siliceno y germaneno previamente hidrogenadas.

En cuanto a los mecanismos de adsorción que se abordaron y las teorías de simulación molecular empleadas para describirlos, tenemos: para el primer caso, una adsorción molécula-sustrato gobernada principalmente por interacciones de van der Waals y descrita por simulaciones basadas en la mecánica clásica mediante el empleo de dinámicas moleculares; para el segundo caso, reacciones de adición en cadena motivadas por la presencia de radicales de carbono y vacancias de hidrógeno cuyo proceso fue descrito por simulaciones basadas en la mecánica cuántica mediante el empleo de la teoría del funcional de la densidad.

Para el segundo caso, los resultados obtenidos fueron comparados con aquellos derivados de trabajos efectuados previamente por Takeuchi y colaboradores (Takeuchi, *et al.*, 2004; Takeuchi & Selloni, 2005; Takeuchi *et al.*, 2010) empleando el sistema de Si[111]-H debido a su semejanza estructural de superficie con la del siliceno hidrogenado.

### 5.1. Adsorción de la BSA sobre un sustrato de grafito nanoestructurado: un estudio con dinámica molecular

En cuanto a los resultados de la dinámica molecular de la adsorción de la albúmina sérica sobre grafito con y sin modificaciones topográficas, se tiene que la presencia de escalones produjo que la molécula se adsorbiera de forma espontánea y se acelerara el proceso inicial de adsorción molecular. En la mayoría de los casos, el

proceso de adsorción comenzó del fragmento B de la BSA que contiene al paquete hidrofóbico. Lo anterior indica un rol distintivo de las fuerzas hidrofóbicas en un proceso de adsorción molecular, aunque no al grado de ocasionar un desdoblamiento en la proteína, ya que no se detectó preferencia en la presencia de residuos aminoacídicos hidrofóbicos en la zona de contacto molécula-sustrato ni cambios significativos en su estructura secundaria. Por otra parte, la presencia de escalones produjo una pronunciada movilidad molecular en la dirección paralela al borde de los escalones, la cual permaneció hasta que la adsorción molecular se completara, es decir, hasta que se alcanzara un mínimo de área de contacto entre la molécula y el sustrato, tal valor de área de contacto es característico de la orientación molecular. Además de lo anterior, se tiene que la adsorción de la BSA sobre grafito no produjo un cambio significativo en su estructura secundaria y terciaria. Lo anterior indica un favorable grado de biocompatibilidad del grafito hacia la adsorción de moléculas biológicas como la albúmina con la preservación de su funcionalidad.

Debido a la similaridad estructural y funcional que existe entre las moléculas de la BSA y la HSA, los resultados anteriores pueden ser extrapolados al caso de la molécula de la HSA. Por último, las características encontradas aquí para la adsorción de la molécula de la BSA sobre sustratos de grafito nanoestructurados, pueden ser de utilidad en el diseño de sensores biomoleculares.

## **5.2. Reacciones de adsorción de hidrocarburos no saturados sobre las superficies del grafeno, siliceno y germaneno: un estudio con la teoría del funcional de la densidad.**

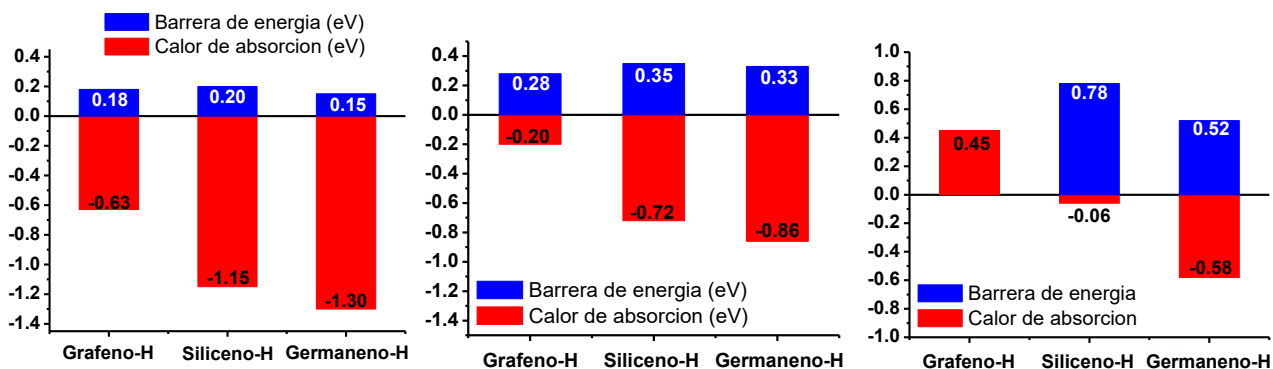
Tenemos que los resultados de las reacciones de adsorción de acetileno y etileno sobre siliceno-H fueron sorprendentemente diferentes en comparación con aquellos obtenidos sobre Si[111]-H. Con siliceno-H, los estados intermedios de la reacción se muestran energéticamente más estables y con barreras energéticas para la abstracción del átomo de H considerablemente menores. Por otra parte, los resultados de la reacción de estireno con siliceno-H son extremadamente similares a los resultados favorables (de laboratorio y teóricos) obtenidos con Si[111]-H. En resumen, los resultados de la adsorción de moléculas de acetileno, etileno y estireno muestran que las reacciones de adición son posibles sobre siliceno hidrogenado mientras que sobre



grafeno hidrogenado no ocurre así debido principalmente a efectos estéricos y de distribución de carga de las nubes electrónicas, debido a la diferencia de electronegatividades que existe entre los átomos de hidrogeno y carbono, y por ende la similitud en la distribución electrónica entre los sistemas planos del grafeno hidrogenado y las moléculas orgánicas bajo estudio. La contemplación de las interacciones de van der Waals juega un papel importante en la estabilidad de los estados intermedios de la reacción. Sin embargo, para el grafeno-H la culminación de una reacción en cadena no es probable debido a los efectos previamente mencionados.

En cuanto a la reactividad de superficie del sistema del germaneno-H y a diferencia de los sistemas del grafeno-H y siliceno-H, el estado de transición se definió por la máxima deformación de la superficie con el objetivo de reducir la distancia existente entre el radical de carbono y el átomo de H a ser abstraído. Las reacciones de adsorción de acetileno, etileno y estireno sobre esta superficie resultaron ser energéticamente favorables, con bajas barreras de adsorción, principalmente para los casos de acetileno y etileno. Sin embargo, para el caso de estireno, debido a un mayor espaciado interatómico en la red del germaneno-H y a una distribución favorable en electronegatividades entre los átomos de C y Ge, el estado final de la reacción quedó caracterizado por el posicionamiento del grupo fenil de la molécula de estireno “cara a cara” con la superficie del germaneno-H en el sitio de la vacancia de H, impidiendo con lo anterior cualquier posibilidad para que una reacción en cadena proceda. Por otra parte, existen todas las condiciones necesarias para que con los casos de acetileno y etileno proceda una reacción en cadena. Sin embargo, al igual que con los sistemas del siliceno-H y grafeno-H, reacciones de competencia como una reacción de polimerización no pueden ser descartadas.

A continuación se muestran tres gráficos que resumen las barreras de energía (eV) y el calor de adsorción (eV) encontrados para cada uno de los casos.



**Figura 5.1. Gráfico comparativo de las barreras energéticas y calores de adsorción en eV para las reacciones de adsorción de acetileno (izquierda), etileno (centro) y estireno (derecha) sobre las superficies del grafeno-H, siliceno-H y germaneno-H.**

En general, podemos decir que las superficies del siliceno-H y germaneno-H ofrecen buenas posibilidades para que una reacción en cadena de moléculas de acetileno y etileno proceda. La adsorción de una segunda molécula de acetileno y etileno sobre grafeno-H no resulta viable debido a efectos estéricos y de distribución de carga desfavorables que conducen a una desestabilización del sistema. Por último, para la adsorción de moléculas de estireno, sólo la superficie del siliceno-H ofrece la posibilidad para que una reacción en cadena proceda.

**Tabla 5.1. Tabla comparativa para la funcionalización orgánica de las superficies del grafeno-H, siliceno-H y germaneno-H con los hidrocarburos no saturados: acetileno, etileno y estireno.**

	Acetileno	Etileno	Estireno
Grafeno-H	✗	✗	✗
Siliceno-H	✓✓	✓✓	✓
Germaneno-H	✓✓✓	✓✓	✗

En cuanto a las ventajas que ofrece la adsorción de una molécula sobre otra, se tiene que la adsorción de una capa de moléculas de acetileno y estireno, en comparación con la de etileno, tiene la ventaja de que las moléculas adsorbidas

conservan todavía un enlace no saturado que puede servir a su vez para la adsorción de capas orgánicas subsecuentes. La adsorción de moléculas de estireno, además de servir para la adsorción de capas subsecuentes, puede ser de utilidad para el diseño de conectores electrónicos, empleando como canal de conducción la alineación en fila de múltiples anillos del grupo fenil.

En suma y como producto de este trabajo de tesis doctoral, se espera que la funcionalización orgánica de superficies, como las aquí probadas, conduzca a una ruta favorable para disponer de las herramientas necesarias en el diseño de novedosos dispositivos a nivel molecular, cuyo impacto será significativo en tecnologías emergentes del campo de la microelectrónica, de la detección de especies químicas y de la fotónica.

### **5.3. Necesidades futuras**

Algunas de las necesidades futuras y no abordadas en esta tesis son las siguientes:

1. Incremento del grado de control sobre la selectividad, es decir, la habilidad de producir un producto por encima de otros.
2. Incremento del grado de ordenamiento de la capa orgánica sobre la superficie.
3. Mayor entendimiento de las fuerzas que conducen y controlan las reacciones de adsorción.
4. Estudio de reacciones de adsorción mediante el empleo de moléculas que contengan otros grupos funcionales.
5. Incremento del dominio de la técnica para dirigir la reacción de una molécula que contenga múltiples grupos funcionales de una manera sistemática.

## Lista de referencias bibliográficas

---

- Anandakrishnan, R., Aguilar, B., & Onufriev, A. V. (2012). H++ 3.0: automating pK prediction and the preparation of biomolecular structures for atomistic molecular modeling and simulations. *Nucleic acids research*, 40(W1), W537-W541. Recuperado de: <http://biophysics.cs.vt.edu/>
- Aoki, R., Arakawa, T., Misawa, N., Tero, R., Urisu, T., Takeuchi, A., & Ogino, T. (2007). Immobilization of protein molecules on step-controlled sapphire surfaces. *Surface Science*, 601(21), 4915-4921.
- Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics* (pp. 826). New York. Holt, Rinehart and Winston.
- Allinger, N. L. (1977). Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms. *Journal of the American Chemical Society*, 99(25), 8127-8134.
- Bent, S. F. (2002). Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces: principles, examples, applications, and prospects. *Surface Science*, 500(1), 879-903.
- Bernstein, F. C., Koetzle, T. F., Williams, G. J., Meyer, E. F., Brice, M. D., Rodgers, J. R., Kennard, O., Shimanouchi, T. & Tasumi, M. (1977). The protein data bank. *European Journal of Biochemistry*, 80(2), 319-324.
- Brown, J. R., Shockley, P., Jost, P. C., & Griffith, O. H. (1982). Lipid-protein interactions. *Lipid-Protein Interactions*, 1.
- Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., & Ciraci, S. (2009). Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical Review Letters*, 102(23), 236804.
- Carter, D. C., & Ho, J. X. (1994). *Advances in protein chemistry*. Academic, New York.

- Case, D. A., Darden, T. A., Cheatham, T. E. III, Simmerling, C. L., Wang, J., Duke, R. E., Luo, R., Walker, R. C., Zhang, W., Merz, K. M., Roberts, B., Hayik, S., Roitberg, A., Seabra, G., Swails, J., Goetz, A. W., Kolossvary, I., Wong, K. F., Paesani, F., Vanicek, J., Wolf, R. M., Liu, J., Wu X., Brozell, S. R., Steinbrecher, T., Gohlke, H., Cai, Q., Ye, X., Wang, J., Hsieh, M.-J., Cui, G., Roe, D.R., Mathews, D.H., Seetin, M. G., Salomon-Ferrer, R., Sagui, C., Babin, V., Luchko, T., Gusarov, S., Kovalenko, A., & Kollman, P.A. (2012). AMBER 12, University of California, San Francisco. Recuperado de: <http://ambermd.org/>
- Chen, G. Y., Pang, D. P., Hwang, S. M., Tuan, H. Y., & Hu, Y. C. (2012). A graphene-based platform for induced pluripotent stem cells culture and differentiation. *Biomaterials*, 33(2), 418-427.
- Chen, H. Y., Han, D., Tian, Y., Shao, R., & Wei, S. (2014). Mask-free and programmable patterning of graphene by ultrafast laser direct writing. *Chemical Physics*, 430, 13-17.
- Cicero, R. L., Chidsey, C. E., Lopinski, G. P., Wayner, D. D., & Wolkow, R. A. (2002). Olefin additions on H-Si (111): Evidence for a surface chain reaction initiated at isolated dangling bonds. *Langmuir*, 18(2), 305-307.
- Cornell, W. D., Cieplak, P., Bayly, C. I., Gould, I. R., Merz, K. M., Ferguson, D. M., Spellmeyer, D.C., Fox, T., Caldwell, J.W., & Kollman, P. A. (1995). A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 117(19), 5179-5197.
- Feng, L., Chen, Y., Ren, J., & Qu, X. (2011). A graphene functionalized electrochemical aptasensor for selective label-free detection of cancer cells. *Biomaterials*, 32(11), 2930-2937.
- Feynman, R. P. (1939). Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4), 340.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., *et al.* (2009) QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. Recuperado de: <http://www.quantum-espresso.org/>
- Gould, P. (2005). Moletronics closes in on silicon. *Materials Today*, 8(7), 56-60.

- Garcia, J. C., de Lima, D. B., Assali, L. V., & Justo, J. F. (2011). Group IV graphene-and graphane-like nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(27), 13242-13246.
- Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15), 1787-1799.
- Hellmann, H. (1937). *Einführung in die quantenchemie: Texte imprimé*. F. Deuticke.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Hofmann, M., Hsieh, Y. P., Hsu, A. L., & Kong, J. (2014). Scalable, flexible and high resolution patterning of CVD graphene. *Nanoscale*, 6(1), 289-292.
- Ihm, J. (1988). Total energy calculations in solid state physics. *Reports on Progress in Physics*, 51(1), 105.
- Janak, J. F. (1978). Proof that  $\partial E / \partial n_i = \varepsilon_i$  in density-functional theory. *Physical Review B*. 18(12). 7165.
- Jiang, S., Arguilla, M. Q., Cultrara, N. D., & Goldberger, J. E. (2014). Covalently-controlled properties by design in group iv graphane analogues. *Accounts of Chemical Research*, 48(1), 144-151.
- Jensen, F. (1999). *Introduction to computational chemistry* (pp. 429). Segunda edición. Wiley. Inglaterra.
- Kanai, Y., Takeuchi, N., Car, R., & Selloni, A. (2005). Role of molecular conjugation in the surface radical reaction of aldehydes with H-Si (111): First principles study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(40), 18889-18894.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133.

- Laasonen, K., Pasquarello, A., Car, R., Lee, C., & Vanderbilt, D. (1993). Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, 47(16), 10142.
- LaFemina, J. P. (1992). Total-energy calculations of semiconductor surface reconstructions. *Surface Science Reports*, 16(4-5), 137-260.
- Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: principles and applications* (pp. 744). Second edition. Prentice Hall. England.
- Lew Yan Voon, L. C., Sandberg, E., Aga, R. S., & Farajian, A. A. (2010). Hydrogen compounds of group-IV nanosheets. *Applied Physical Letters*. 97. 163114.
- Lin, C.-L., Arafune, R., Kawahara, K., Tsukahara, N., Minamitani, E., Kim, Y., Takagi, N., & Kawai, M. (2012). Structure of silicene grown on Ag (111). *Applied Physics Express*, 5(4), 045802.
- Maier, J. A., Martinez, C., Kasavajhala, K., Wickstrom, L., Hauser, K. E., & Simmerling, C. (2015). ff14SB: improving the accuracy of protein side chain and backbone parameters from ff99SB. *Journal of chemical theory and computation*, 11(8), 3696-3713.
- Masel, R. I. (1996). *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces* (pp. 804). John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Monera, O. D., Sereda, T. J., Zhou, N. E., Kay, C. M., & Hodges, R. S. (1995). Relationship of sidechain hydrophobicity and  $\alpha$ -helical propensity on the stability of the single-stranded amphipathic  $\alpha$ -helix. *Journal of Peptide Science*, 1(5), 319-329.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
- Murray Tortarolo, G. & Murray Prisant, G. (2012). Grafeno ¿La siguiente revolución tecnológica?. ¿cómo ves? Revista de divulgación de la ciencia de la Universidad Nacional Autónoma de México. 164. 22-25.

- Nakano, H., Mitsuoka, T., Harada, M., Horibuchi, K., Nozaki, H., Takahashi, N., Nonaka, T., Seno, Y., & Nakamura, H. (2006). Soft synthesis of single-crystal silicon monolayer sheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(38), 6303-6306.
- Okamoto, H., Kumai, Y., Sugiyama, Y., Mitsuoka, T., Nakanishi, K., Ohta, T., Nozaki, H., Yamaguchi, S., Shirai, S., & Nakano, H. (2010). Silicon nanosheets and their self-assembled regular stacking structure. *Journal of the American Chemical Society*, 132(8), 2710-2718.
- Osborn, T. H., Farajian, A. A., Pupysheva, O. V., Aga, R. S., & Voon, L. L. Y. (2011). Ab initio simulations of silicene hydrogenation. *Chemical Physics Letters*, 511(1), 101-105.
- Parr, R. G., & Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.
- Rabe, M., Verdes, D., & Seeger, S. (2011). Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1), 87-106.
- Reuters, T. (2011). ISI web of science. *New York: Thomson Reuters*. Recuperado de: <http://apps.webofknowledge.com>
- Şahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R. T., & Ciraci, S. (2009). Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations. *Physical Review B*, 80(15), 155453.
- Şahin, H., Ataca, C., & Ciraci, S. (2009). Magnetization of graphane by dehydrogenation. *Applied Physics Letters*, 95(22), 222510.



- Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1989). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (pp. 459). Courier Corporation.
- Takeda, K., & Shiraishi, K. (1994). Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite. *Physical Review B*, *50*(20), 14916.
- Takeuchi, N., Kanai, Y., & Selloni, A. (2004). Surface reaction of alkynes and alkenes with H-Si (111): A density functional theory study. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(48), 15890-15896.
- Takeuchi, N., & Selloni, A. (2005). Density functional theory study of one-dimensional growth of styrene on the hydrogen-terminated Si (001)-(3× 1) surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, *109*(24), 11967-11972.
- Takeuchi, N., Kanai, Y., & Selloni, A. (2010). Surface Radical Chain Reaction Revisited: Comparative Investigation of Styrene and 2, 4-Dimethyl-Styrene on Hydrogenated Si (001) Surface from Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(9), 3981-3986.
- Tanaka, M., Motomura, T., Kawada, M., Anzai, T., Kasori, Y., Shiroya, T., Shimura, K., Onishi, M., & Mochizuki, A. (2000). Blood compatible aspects of poly (2-methoxyethylacrylate)(PMEA)—relationship between protein adsorption and platelet adhesion on PMEA surface. *Biomaterials*, *21*(14), 1471-1481.
- Verlet, L. (1967). Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, *159*(1), 98.
- Wang, J., Wolf, R. M., Caldwell, J. W., Kollman, P. A., & Case, D. A. (2004a). Development and testing of a general amber force field. *Journal of computational chemistry*, *25*(9), 1157-1174.
- Wang, M. S., Palmer, L. B., Schwartz, J. D., & Razatos, A. (2004b). Evaluating protein attraction and adhesion to biomaterials with the atomic force microscope. *Langmuir*, *20*(18), 7753-7759.
- Weiner, S. J., Kollman, P. A., Case, D. A., Singh, U. C., Guio, C., Alagona, G., Profeta, S., & Weiner, P. (1984). A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. *Journal of the American Chemical Society*, *106*(3), 765-784.

- West, R., Fink, M. J., & Michl, J. (1981). Tetramesityldisilene, a stable compound containing a silicon-silicon double bond. *Science*, 214(4527), 1343-1344.
- Wolkow, R. A. (1999). Controlled molecular adsorption on silicon: laying a foundation for molecular devices. *Annual Review of Physical Chemistry*, 50(1), 413-441.
- Zhang, P., Li, X. D., Hu, C. H., Wu, S. Q., & Zhu, Z. Z. (2012). First-principles studies of the hydrogenation effects in silicene sheets. *Physics Letters A*, 376(14), 1230-1233.

---

## **Anexos**

---

## Anexo A: Unidades atómicas

---

Las unidades que se emplean en los procedimientos de derivación de ecuaciones de la teoría del funcional de la densidad son unidades atómicas. En este anexo se describe la forma de obtención de tales unidades.

Consideremos en primer lugar la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno en las unidades del sistema internacional.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = \epsilon \phi \quad (A1)$$

en donde  $\hbar$  es la constante de Planck dividida entre  $2\pi$ ,  $m_e$  es la masa del electrón y  $-e$  es la carga de electrón. Para re-escribir esta ecuación en una forma adimensional tenemos que  $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$  para obtener:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \phi' = \epsilon \phi' \quad (A2)$$

Las constantes que se ubican a un lado de los operadores de energía cinética y potencial pueden ser factorizados, siempre y cuando  $\lambda$  cumpla con la siguiente relación

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \epsilon_a \quad (A3)$$

en donde  $\epsilon_a$  es la unidad atómica para la energía, denominada como Hartree (Ha). Al resolver la ecuación A3 para  $\lambda$  obtenemos:

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (A4)$$

Por lo tanto,  $\lambda$  resulta ser equivalente al radio de Bohr,  $a_0$ , que es la unidad atómica para la longitud denominada *Bohr*. Finalmente, retomando la ecuación A2 e incorporando  $\epsilon_a$  obtenemos:

$$\varepsilon_a \left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = \varepsilon \phi' \quad (A5)$$

ahora si definimos a  $\varepsilon'$  como  $\varepsilon' = \varepsilon/\varepsilon_a$ , obtenemos la ecuación A6 adimensional, que es la ecuación de Schrödinger expresada en unidades atómicas.

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = \varepsilon' \phi' \quad (A6)$$

La solución a esta ecuación para el átomo de hidrógeno en su estado base da una energía igual a -0.5 unidades atómicas, o bien -0.5 Hartrees. Esto quiere decir que la unidad de energía de 1 *Hartree*, corresponde al doble de la energía de ionización del átomo de hidrógeno que es de 1 *Rydberg* (Ry) (13.6 eV). De aquí en adelante se retiran las primas y se sobre entiende que todas las cantidades que se expresan estarán en unidades atómicas. En la siguiente tabla se dan los factores de conversión entre las unidades atómicas y las unidades del sistema internacional.

**Tabla A1. Factores de conversión de unidades atómicas a unidades del sistema internacional.**

Cantidad física	Unidad atómica	Factor de conversión
Longitud	$a_0$	$5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$
Masa del electrón en reposo	$m_e$	$9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga	$e$	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Energía	$\varepsilon_a$	$4.3598 \times 10^{-18} \text{ J}$
Momento angular	$\hbar$	$1.0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Momento de dipolo eléctrico	$\varepsilon a_0$	$8.4784 \times 10^{-30} \text{ C m}$
Polarizabilidad eléctrica	$e^2 a_0^2 \varepsilon_a^{-1}$	$1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$
Campo eléctrico	$\varepsilon_a e^{-1} a_0^{-1}$	$5.1423 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$
Función de onda	$a_0^{-3/2}$	$2.5978 \times 10^{15} \text{ m}^{-3/2}$

Para otras unidades aparte de las del sistema internacional que también se incluyen en la literatura científica, se tienen las siguientes:

$$a_0 = 0.52918 \text{ angstroms } (\text{\AA})$$

$$\varepsilon a_0 \text{ (dos unidades de carga separadas por } a_0) = 2.5418 \text{ Debyes (D)}$$

$$\varepsilon_a = 27.211 \text{ eV} = 627.51 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 2 \text{ Ry}$$

## Anexo B: Principio de anti-simetría de la función de onda electrónica

---

La función de onda electrónica  $\Psi$ , tal y como es, no es una función matemática que pueda ser observada a través de pruebas de laboratorio. La única interpretación física que puede asociarse es al cuadrado de la función de onda:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (B1)$$

en donde la ecuación B1 representa la probabilidad de que los electrones 1, 2, ...,  $N$  se encuentren de forma "simultanea" en los correspondientes elementos de volumen  $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$ . Como los electrones son partículas indistinguibles, la probabilidad de encontrarlos debe permanecer constante si intercambiamos las coordenadas de cualesquiera dos electrones, por ejemplo:  $i$  y  $j$ , de tal manera que:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2 \quad (B2)$$

Esto sugiere que las dos funciones de onda ( $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)$  y  $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)$ ) pueden diferir cuando mucho una de otra por un número complejo  $e^{i\phi}$ . Sin embargo, y aunque no se demuestra aquí, las únicas posibilidades que se encuentran en la naturaleza cuando se intercambian las posiciones entre dos partículas, es que ambas funciones de onda resulten idénticas (función de onda simétrica) o que el intercambio de coordenadas conduzca a un cambio de signo en la función de onda (función de onda anti-simétrica).

Mediante los conocimientos de la mecánica cuántica relativista iniciados por Paul Dirac y que no se pretenden cubrir en esta tesis, se ha encontrado que las funciones de onda simétricas describen a partículas llamadas bosones (fotón, gluón,...) que poseen un espín entero, incluyendo al cero, y que las funciones de onda anti-simétricas describen a partículas llamadas fermiones (electrón, quarks, muón,...) que poseen un espín semi-entero. Como los electrones son fermiones con espín igual a  $\frac{1}{2}$ , la correspondiente función de onda electrónica deberá cumplir con el principio de anti-simetría al intercambiar las coordenadas de un par de electrones cualquiera:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (B3)$$

El principio de anti-simetría tiene enormes consecuencias que representan la generalización del principio de exclusión de Pauli: dos electrones no pueden ocupar el mismo estado energético, o bien no pueden tener los 4 números cuánticos iguales.



## Anexo C: Método de variaciones

---

En este anexo se presenta un método muy importante para encontrar soluciones aproximadas a problemas de eigen-valores:

$$\vartheta\varphi(x) = \omega\varphi(x) \quad (C1)$$

Tanto la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, la teoría de Hartree-Fock y el Funcional de la densidad constituyen ecuaciones de eigen-valores<sup>i</sup>:

$$\hat{H}|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle \quad (C2)$$

en donde  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano que posee las propiedades de un operador Hermitiano,  $|\Phi\rangle$  es una función, y  $\varepsilon$  es la energía correspondiente. El método de variaciones es especialmente utilizado para encontrar soluciones aproximadas de ecuaciones de eigen-valores, y la razón por la cual nos interesamos en encontrar este tipo de soluciones es debido a que tanto la ecuación de Schrödinger, la teoría de Hartree-Fock y el Funcional de la densidad no pueden ser resueltos de forma exacta (a excepción de los sistemas más sencillos como el átomo de hidrógeno, en donde la ecuación de Schrödinger puede ser resuelta de forma exacta). Como veremos más adelante, la base del método de variaciones es el principio de variaciones.

El siguiente desarrollo es aplicable a cualquier problema de eigen-valores. Sin embargo, se empleará la notación y terminología de problemas asociados con la determinación de la estructura electrónica.

Dado el operador hamiltoniano,  $\hat{H}$ , para un sistema poli-electrónico, existirá un conjunto infinito de soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger o al Funcional de la densidad. Dentro de tal conjunto, cada solución es etiquetada con el subíndice  $\alpha$ .

$$\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\Phi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots \quad (C3)$$

---

<sup>i</sup> Estrictamente hablando, la teoría de HF y la TFD constituyen pseudo ecuaciones de eigen-valores, debido a que estas ecuaciones son realmente ecuaciones de recurrencia.

en donde

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_\alpha \leq \dots \quad (C4)$$

Para facilitar el desarrollo, se ha asumido que el conjunto de eigen-valores  $\{\varepsilon_\alpha\}$  es discreto. Por otra parte, debido a que  $\hat{H}$  es un operador Hermitiano, el conjunto de eigen-valores  $\{\varepsilon_\alpha\}$  es real y las eigen-funciones correspondientes  $\{\Phi_\alpha\}$  son ortonormales, es decir:

$$\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (C5)$$

Esto implica que al multiplicar por la izquierda la ecuación  $\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\Phi_\alpha\rangle$  por  $\langle \Phi_\beta|$ , obtendremos:

$$\langle \Phi_\beta | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle = \langle \Phi_\beta | \varepsilon_\alpha | \Phi_\alpha \rangle \quad (C6)$$

$$\langle \Phi_\beta | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle = \varepsilon_\alpha \langle \Phi_\beta | \Phi_\alpha \rangle \quad (C7)$$

$$\langle \Phi_\beta | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle = \varepsilon_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (C8)$$

Además de lo anterior, se asume que las eigen-funciones obtenidas al aplicar el operador hamiltoniano,  $\hat{H}$ , forman una base. "Cualquier" función que satisfaga las condiciones de frontera del conjunto de funciones de la base  $\{|\Phi_\alpha\rangle\}$  puede ser escrita como una combinación lineal de las funciones que forman parte de tal conjunto. Si tenemos, por ejemplo, la función de prueba  $|\Phi_{test}\rangle$  su expansión en  $\{|\Phi_\alpha\rangle\}$  quedará de la siguiente manera:

$$|\Phi_{test}\rangle = \sum_\alpha |\Phi_\alpha\rangle c_\alpha \quad (C9)$$

$$\text{y como } \sum_\alpha c_\alpha = \sum_\alpha \langle \Phi_\alpha | \Phi_{test} \rangle$$

$$\text{debido a que } \sum_\alpha \{ \langle \Phi_\alpha | [\sum_\beta |\Phi_\beta\rangle c_\beta] \} = \sum_\alpha \sum_\beta \langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle c_\beta = \sum_\alpha \sum_\beta \delta_{\alpha\beta} c_\beta = \sum_\alpha c_\alpha$$

entonces  $|\Phi_{test}\rangle$  toma la siguiente forma sin la expresión explícita de los coeficientes:

$$|\Phi_{test}\rangle = \sum_{\alpha} |\Phi_{\alpha}\rangle \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{test}\rangle \quad (C10)$$

Consecuentemente, el complejo conjugado de  $|\Phi_{test}\rangle$  queda como:

$$\langle \Phi_{test} | = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^* \langle \Phi_{\alpha} | = \sum_{\alpha} \langle \Phi_{test} | \Phi_{\alpha}\rangle \langle \Phi_{\alpha} | \quad (C11)$$

Una vez obtenidas las ecuaciones C10 y C11, nos encontramos en la posición de establecer y probar el **teorema del principio de variaciones**, el cual dice lo siguiente: “dada una función  $|\Phi_{test}\rangle$  que se encuentre normalizada y que satisfaga las condiciones de frontera apropiadas (usualmente de que la función tienda a cero en el infinito), el valor esperado del operador hamiltoniano será siempre superior al valor exacto de la energía del estado base”

En otras palabras:

si  $|\Phi_{test}\rangle$  está normalizada:

$$\langle \Phi_{test} | \Phi_{test}\rangle = 1 \quad (C12)$$

tenemos que:

$$\langle \Phi_{test} | \hat{H} | \Phi_{test}\rangle \geq \epsilon_0 \quad (C13)$$

La igualdad en esta expresión se sostiene sólo cuando  $|\Phi_{test}\rangle = |\Phi_0\rangle$

Para probar lo anterior, primero consideremos de nueva cuenta la función de prueba  $|\Phi_{test}\rangle$ . En primer lugar, para demostrar que  $|\Phi_{test}\rangle$  efectivamente es una función normalizada, tenemos lo siguiente<sup>ii</sup>:

---

<sup>ii</sup> Los índices  $\alpha$  y  $\beta$  corren de forma independiente.

$$\langle \Phi_{test} | \Phi_{test} \rangle = 1$$

$$\sum_{\alpha} \langle \Phi_{test} | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \sum_{\beta} | \Phi_{\beta} \rangle \langle \Phi_{\beta} | \Phi_{test} \rangle = 1 \quad (C14)$$

$$\sum_{\alpha\beta} \langle \Phi_{test} | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{\beta} \rangle \langle \Phi_{\beta} | \Phi_{test} \rangle = 1 \quad (C15)$$

$$\sum_{\alpha\beta} \langle \Phi_{test} | \Phi_{\alpha} \rangle \delta_{\alpha\beta} \langle \Phi_{\beta} | \Phi_{test} \rangle = 1 \quad (C16)$$

$$\sum_{\alpha} \langle \Phi_{test} | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{test} \rangle = 1 \quad (C17)$$

si consideramos  $\langle \Phi_{test} |$  igual a  $|\Phi_{test}\rangle$  y  $\langle \Phi_{\alpha} |$  igual a  $|\Phi_{\alpha}\rangle$ , entonces tenemos:

$$\sum_{\alpha} |\langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{test} \rangle|^2 = 1 \quad (C18)$$

$$\sum_{\alpha} |\langle \Phi_{\alpha} | [\sum_{\beta} | \Phi_{\beta} \rangle c_{\beta}]|^2 = 1 \quad (C19)$$

$$\sum_{\alpha} |\sum_{\beta} \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{\beta} \rangle c_{\beta}|^2 = 1 \quad (C20)$$

$$\sum_{\alpha} |\sum_{\beta} \delta_{\alpha\beta} c_{\beta}|^2 = 1 \quad (C21)$$

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha}^2 = 1 \quad (C22)$$

Para que  $\langle \Phi_{test} | \Phi_{test} \rangle = 1$  requerimos que  $\sum_{\alpha} c_{\alpha}^2 = 1$ . La última igualdad se satisface cuando el cuadrado de los coeficientes formen una suma de números reales positivos. De esta forma queda demostrado que  $|\Phi_{test}\rangle$  es una función normalizada.

Por otra parte, necesitamos encontrar el resultado de la expresión  $\langle \Phi_{test} | \hat{H} | \Phi_{test} \rangle$ , para esto tenemos que:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{test} | \hat{H} | \Phi_{test} \rangle &= \\ \sum_{\alpha} \langle \Phi_{test} | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \hat{H} \left[ \sum_{\beta} | \Phi_{\beta} \rangle \langle \Phi_{\beta} | \Phi_{test} \rangle \right] &= \\ \sum_{\alpha} \langle \Phi_{test} | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \left[ \sum_{\beta} \hat{H} | \Phi_{\beta} \rangle \langle \Phi_{\beta} | \Phi_{test} \rangle \right] &= \\ \sum_{\alpha} \langle \Phi_{test} | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \left[ \sum_{\beta} \varepsilon_{\beta} | \Phi_{\beta} \rangle \langle \Phi_{\beta} | \Phi_{test} \rangle \right] &= \\ \sum_{\alpha\beta} \langle \Phi_{test} | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \varepsilon_{\beta} | \Phi_{\beta} \rangle \langle \Phi_{\beta} | \Phi_{test} \rangle &= \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_\beta \langle \Phi_{test} | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle \langle \Phi_\beta | \Phi_{test} \rangle = \\
& \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_\beta \langle \Phi_{test} | \Phi_\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} \langle \Phi_\beta | \Phi_{test} \rangle = \\
& \sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha \langle \Phi_{test} | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\alpha | \Phi_{test} \rangle = \sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha |\langle \Phi_\alpha | \Phi_{test} \rangle|^2 = \sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha c_\alpha^2 \\
& \langle \Phi_{test} | \hat{H} | \Phi_{test} \rangle = \sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha c_\alpha^2
\end{aligned} \tag{C23}$$

Finalmente, debido a que  $\{\varepsilon_\alpha\} \geq \varepsilon_0$ :

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{test} | \hat{H} | \Phi_{test} \rangle & \geq \sum_{\alpha} \varepsilon_0 c_\alpha^2 = \varepsilon_0 \sum_{\alpha} c_\alpha^2 = \varepsilon_0 \\
\langle \Phi_{test} | \hat{H} | \Phi_{test} \rangle & \geq \varepsilon_0
\end{aligned} \tag{C24}$$

En suma, el principio de variaciones para el estado base de un sistema nos dice que la energía proveniente de una función aproximada será siempre mayor a la energía del estado base a menos de que la función de prueba sea igual a la función del estado base, en tal caso la energía estimada será exactamente igual a la energía del estado base. Por la tanto, la energía de una función se convierte en una medida de la calidad de la aproximación. Lo anterior implica que entre más baja sea la energía, mejor será la aproximación propuesta.

Ahora, ¿cómo automatizar el proceso de mejoramiento de una función de prueba? Para responder a esta pregunta, asumamos que la función de prueba  $|\Phi_{test}\rangle$  depende de un conjunto de parámetros o funciones ajustables  $\{t\}$ , en tal caso la energía correspondiente será una función (funcional) de este conjunto de parámetros (funciones), es decir:  $E_{test}(\{t\})$ . Para encontrar el mínimo de  $E_{test}(\{t\})$  empleamos cálculo de tal forma que:

$$\frac{\partial E_{test}(\{t\})}{\partial \{t\}} = 0 \tag{C25}$$

Así determinaremos el valor de  $\{t\}$  que minimice  $E_{test}(\{t\})$ . Finalmente, el valor mínimo de  $\langle \Phi_{test} | \hat{H} | \Phi_{test} \rangle$  será el valor estimado de la energía del estado base.

Por último, es necesario resaltar dos aspectos importantes:

1. La exactitud del método de variaciones se verá incrementada cuando la función de prueba se encuentre más cercana a la función correspondiente del estado base y por otra parte,
2. La eficiencia del método de variaciones se verá incrementada cuando de la función de prueba se obtengan expresiones sencillas para la evaluación de la energía.

## Anexo D: Teoría de Hartree-Fock

---

La teoría de Hartree-Fock (HF) no es sólo la piedra angular de la mayoría de las teorías acerca de la estructura electrónica, que se basan en la función de onda para encontrar la energía asociada a un sistema, sino que también posee una considerable importancia conceptual. El entendimiento de la física que esta teoría comprende es de gran ayuda para la comprensión de muchos de los conceptos envueltos en la teoría del funcional de la densidad (TFD). Debido a lo anterior, en esta sección se ha elaborado un anexo especialmente dedicado a describir de forma muy general la teoría de HF. Sin embargo, una excelente fuente para la descripción detallada de muchos de los aspectos de esta teoría se puede encontrar en el libro de Szabo & Ostlund (Szabo & Ostlund, 1982).

Al igual que cualquier otra teoría del conjunto de teorías acerca de la estructura electrónica, la teoría de HF consiste de una serie de aproximaciones para encontrar una función de onda  $\Phi$  que se aproxime a la verdadera función de onda  $\Psi_0$ <sup>iii</sup> y que dé como resultado la energía más baja posible para un sistema en particular. La primera aproximación que emplea la teoría de HF es la aproximación de Born-Oppenheimer, discutida previamente en el cuerpo de esta tesis. La segunda aproximación consiste en escribir la función de onda de muchos electrones como si ésta fuera un producto de funciones mono-electrónicas  $\chi_i(\vec{x}_i)$  que conserve las propiedades de anti-simetría que caracterizan a los electrones y que tienen como consecuencia al principio de exclusión de Pauli (ver Anexo B). El producto de funciones mono-electrónicas que reúne tales requisitos se le conoce como el determinante de Slater<sup>iv</sup> (DS).

$$\Psi_0 \approx \Phi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (D1)$$

<sup>iii</sup>  $\Psi_0$  es la función de onda que verdaderamente entrega la energía más baja posible,  $E_0$ . Tal energía será entonces la energía característica del estado base del sistema.

<sup>iv</sup> John C. Slater fue un físico y químico teórico estadounidense conocido por aplicar el uso de determinantes como una manera de asegurar que la función de onda electrónica sea antisimétrica respecto del intercambio de dos electrones

Las funciones mono-electrónicas  $\chi_i(\vec{x}_i)$  son llamadas orbitales de espín y están compuestas de una parte espacial  $\phi_i(\vec{r})$  y de una de dos funciones de espín,  $\alpha(s)$  ó  $\beta(s)$ , es decir:

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\sigma(s), \text{ en donde } \sigma = \alpha, \beta \quad (D2)$$

Las funciones de espín tienen la importante característica de ser ortonormales<sup>v</sup>. Por razones de eficiencia computacional, “usualmente” se escoge que los orbitales de espín también sean ortonormales, esto es:

$$\int \chi_i^*(\vec{x}) \chi_j(\vec{x}) d\vec{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (D3)$$

en donde se ha empleado la función delta de Kronecker  $\delta_{ij}$ <sup>vi</sup>. La interpretación física de los orbitales de espín,  $\chi_i(\vec{x})$ , es que cuando tenemos al término  $|\chi_i(\vec{x})|^2 d\vec{x}$ , éste representa la probabilidad de encontrar a un electrón con un valor de espín dado por la función de espín  $\sigma$  en el orbital  $\chi_i$  y dentro del volumen definido por  $d\vec{x}$ . El factor  $(N!)^{-1/2}$  de la ecuación D1 asegura que la función  $\Phi_{DS}$  satisfaga la condición de normalización. El determinante de Slater de la ecuación D1 se caracteriza por poseer la propiedad de ser antisimétrico, ya que un determinante cambia de signo al intercambiar cualesquiera dos columnas o dos filas. Sin embargo, es necesario decir que el sustituir la función de onda,  $\Psi_0$ , por un solo determinante de Slater,  $\Phi_{DS}$ , no deja de ser sólo una primera aproximación. En realidad, para aproximarnos cada vez más a  $\Psi_0$  es imprescindible utilizar una combinación lineal de determinantes de Slater.

Una vez que se ha definido una primera aproximación para  $\Psi_0$  a través de  $\Phi_{DS}$ , es necesario emplear el principio de variaciones (ver Anexo C) con el objetivo de encontrar el mejor determinante de Slater, es decir una  $\Phi_{DS}$  que entregue la energía más baja posible.

El valor esperado del operador hamiltoniano al actuar sobre un determinante de Slater puede ser obtenido al desarrollar el determinante y construir los términos

<sup>v</sup>  $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$  y  $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$ .

<sup>vi</sup> La función delta de Kronecker  $\delta_{ij}$  arroja un valor de, uno, cuando  $i = j$ , y, cero, cuando  $i \neq j$ .



individuales con respecto a cada una de las partes del hamiltoniano. La mayoría de los términos resultarán ser igual a cero o uno, debido a la ortogonalidad de los orbitales de espín. A continuación se muestra el resultado final de esta derivación en la ecuación D4:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{DS} | \hat{H} | \Phi_{DS} \rangle = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [ii|jj] - [ij|ji]^{vii} \quad (D4)$$

en donde  $\hat{h}$  es un operador hamiltoniano que actúa sobre sólo un electrón y contempla los términos de la contribución de la energía cinética y de la atracción electrón-núcleo como se muestra en la ecuación D5:

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \chi_i^*(\vec{x}_i) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_i) d\vec{x}_i \quad (D5)$$

Los términos  $[ii|jj]$  y  $[ij|ji]$  de la ecuación D4, expresan cada uno lo siguiente:

$$[ii|jj] = \iint |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (D6)$$

$$[ij|ji] = \iint \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (D7)$$

las ecuaciones D6 y D7 reciben el nombre de integrales de Coulomb y de intercambio, respectivamente, lo cual constituye la interacción entre dos electrones.

De acuerdo a la ecuación D4, como  $E_{HF}$  está en función de las funciones mono-electrónicas u orbitales de espín, es decir:  $E_{HF} = E[\{\chi_i\}]$ , entonces  $E_{HF}$  es realmente un funcional. Con el propósito de encontrar el mejor determinante de Slater o  $\Phi_{DS}$  se emplea el principio de variaciones. Como puede observarse, las únicas variables en un determinante de Slater resultan ser los orbitales de espín. Bajo este esquema, para encontrar la  $\Phi_{DS}$  óptima que nos brinde la mínima energía, la única libertad al emplear el principio de variaciones reside entonces en la elección del conjunto de los orbitales

---

<sup>vii</sup> La notación  $\langle \quad | \quad \rangle$  sirve para representar de una forma abreviada las integrales presentes en procedimientos de mecánica cuántica, esta notación es conocida como la notación de Dirac y es a su vez la notación de preferencia de muchos físicos. La notación  $[ \quad | \quad ]$ , que en principio es una notación análoga a la notación de Dirac, es la preferida por muchos químicos. La diferencia de éste último con la notación  $\langle \quad | \quad \rangle$  radica en que, en el lado izquierdo de la notación  $[ \quad | \quad ]$  se escribe exclusivamente la información del electrón 1 mientras que en el lado derecho la del electrón 2.

de espín  $\{\chi_i\}$ . Este conjunto  $\{\chi_i\}$  debe ser alterado bajo la restricción de que todos los orbitales de espín contenidos en él sigan siendo ortonormales durante todo el proceso de minimización. Con motivo de lo anterior se introducen entonces los multiplicadores de Lagrange  $\varepsilon_{ij}$  (ver Anexo K) en la ecuación D8:

$$\mathfrak{S}[\{\chi_i\}] = E_{HF}[\{\chi_i\}] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} (\langle i|j \rangle - \delta_{ij}) \quad (D8)$$

Luego de un procedimiento extenso y riguroso, no tratado en este anexo, se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock, expresión D9, que determinan el conjunto más favorable de orbitales de espín, es decir aquel  $\{\chi_i\}$  para el cual la  $E_{HF}$  es la más baja posible.

$$\hat{f}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (D9)$$

$\hat{f}$  es conocido como el operador de Fock. Las  $N$  ecuaciones, en donde  $N$  es el número total de electrones en el sistema, contenidas en la expresión D9 tienen la apariencia de representar un problema de eigen-valores, en donde los multiplicadores de Lagrange,  $\{\varepsilon_i\}$ , resultan ser los eigen-valores generados por el operador  $\hat{f}$  luego de actuar sobre las  $\{\chi_i\}$ . Cada  $\varepsilon_i$  tienen la interpretación física de representar la energía que un electrón posee al estar en cierto orbital en un átomo, es decir, que de forma aproximada representaría la cantidad de energía que se requeriría para remover a un electrón de un orbital determinado. Esta interpretación es más acertada cuando se trata del orbital molecular ocupado de más alta energía (en inglés, el orbital HOMO).

$$-\varepsilon_{HOMO} \approx \text{Potencial de ionización (Teorema de Koopman)}^{\text{viii}} \quad (D10)$$

Sin embargo, esta interpretación física es menos precisa cuando se trata de orbitales con niveles de energía más bajos que el HOMO, por ejemplo HOMO<sub>n-1</sub>, HOMO<sub>n-2</sub>, HOMO<sub>n-3</sub>. Esta aproximación se vuelve cada vez menos precisa para orbitales con niveles de energía todavía más por debajo del HOMO, por ejemplo HOMO<sub>n-15</sub>.

---

<sup>viii</sup> Tjalling Koopmans, matemático y economista de origen holandés-americano, es a partir de quien se nombra éste teorema cuando publicó sus resultados en 1934

Analizando la ecuación D9, el operador Fock,  $\hat{f}$ , es un operador efectivo que actúa sólo sobre un electrón y se encuentra definido como:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (D11)$$

Los primeros dos términos corresponden a la energía cinética y a la energía potencial debido a la atracción electrón-núcleo. El término  $V_{HF}(i)$  es conocido como el potencial de Hartree-Fock. Este potencial es el promedio de la carga electrostática repulsiva que experimenta un electrón  $i$  debido al remanente  $N - 1$  electrones. Por lo tanto, el operador de repulsión electrostática,  $1/r_{ij}$ , entre dos electrones presente en el hamiltoniano de la ecuación D4 y D6, es remplazado por el operador más sencillo,  $V_{HF}(i)$ , que actúa sobre sólo un electrón y que contempla la repulsión electrón-electrón de forma “promedio”.  $V_{HF}(i)$  se encuentra compuesto de los siguientes términos:

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N (\hat{f}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1)) \quad (D12)$$

en donde el operador  $\hat{f}$  es realmente el operador de Coulomb definido como:

$$\hat{f}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (D13)$$

y representa el potencial que un electrón, con el conjunto de coordenadas espaciales y de espín  $\vec{x}_1$ , experimenta debido al “promedio” de la distribución de la carga electrostática de un segundo electrón en el orbital de espín  $\chi_j$ . Es importante recordar que  $|\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_2$  representa la probabilidad de que éste segundo electrón se encuentre dentro del volumen definido por  $d\vec{x}_2$ . Por lo tanto, la repulsión de Coulomb que corresponde a una distancia en particular entre un electrón de referencia en  $\vec{x}_1$  y un segundo electrón en  $\vec{x}_2$ , se pondera por la probabilidad de que éste segundo electrón se encuentre precisamente en  $\vec{x}_2$ . Finalmente, esta interacción se suma o integra sobre todo el conjunto de coordenadas espaciales y de espín. Como el resultado de la aplicación de  $\hat{f}_j(\vec{x}_1)$  sobre un orbital de espín  $\chi_i(\vec{x}_1)$  depende solamente del valor de

$\chi_i(\vec{x}_1)$  para el conjunto de coordenadas  $\vec{x}_1$ , este operador y el potencial que se deriva de esta operación se conocen como locales.

El segundo término de la ecuación D12 es la contribución al potencial de Hartree-Fock debida al intercambio entre dos electrones. Lamentablemente, el operador de intercambio  $\hat{K}$  no posee una interpretación clásica como el término anterior. Este operador se define de la siguiente manera:

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \left[ \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right] \chi_j(\vec{x}_1) \quad (D14)$$

A partir de la ecuación D14 podemos ver que el operador  $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$  conduce a un intercambio de variables entre los dos orbitales de espín  $\chi_i(\vec{x}_1) \rightarrow \chi_i(\vec{x}_2)$  y  $\chi_j(\vec{x}_1) \rightarrow \chi_j(\vec{x}_2)$ . Además, el resultado de operar con  $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$  sobre  $\chi_i(\vec{x}_1)$  depende del valor de  $\chi_i$  en cada punto del espacio, ya que con la operación de  $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$ ,  $\chi_i$  queda ahora relacionado con el conjunto de coordenadas espaciales y de espín  $\vec{x}_2$ , que a su vez representa la variable de integración. Es por esta razón que tanto el operador como el potencial de intercambio que se deriva se conocen como no-locales. Es crucial comprender que la presencia del término de intercambio se debe enteramente a las propiedades de anti-simetría impuestas al emplear el determinante de Slater y que en principio son aplicables sobre todas aquellas partículas denominadas fermiones, ya sea que posean o no carga electrostática (ver Anexo B)<sup>ix</sup>.

Ahora, analizando en mayor detalle la expresión D14, el operador  $1/r_{12}$  es independiente del valor de la función de espín  $\sigma(s)$ . Dicho lo anterior, la integración sobre las coordenadas de espín en la expresión D14 puede separarse de la parte espacial de los orbitales de espín, de tal forma que queda el producto de dos integrales. En una primera integral se tiene el producto de los  $\chi_i$  y  $\chi_j$  que quedan en función únicamente de las coordenadas espaciales, y en una segunda integral se tiene el producto de  $\chi_i$  y  $\chi_j$  que quedan en función únicamente del valor adoptado por la función de espín  $\sigma$ . Debido a que las funciones de espín  $\sigma$  son ortonormales, la contribución a

---

<sup>ix</sup> La presencia de las etiquetas 1 y 2 es sólo por conveniencia en la notación, ya que no existe manera de distinguir al electrón 1 del 2.

la energía de HF debido al intercambio entre dos electrones *sólo puede provenir de electrones que posean el mismo valor de la función de espín, es decir, de electrones cuyos espines sean paralelos*, ya que si se tiene la presencia de los términos  $\langle \alpha(s_2) | \beta(s_2) \rangle$  ó  $\langle \beta(s_2) | \alpha(s_2) \rangle$  esto hará que la integral se haga cero.

Regresando a la expresión D4, es necesario mencionar un último aspecto. En la doble suma se permite el término  $i = j$ . Esto tiene como consecuencia que si  $i = j$  la integral en la expresión D6 describiría entonces la interacción de Coulomb de un electrón consigo mismo. Como consecuencia, incluso si hacemos el cómputo de la energía de un sistema que consistiera de sólo un electrón (como es el caso del átomo de hidrógeno), en donde definitivamente no existe una repulsión electrón-electrón, la expresión D6 arrojaría un resultado diferente de cero. Ahora bien, una interacción de un electrón consigo mismo evidentemente no tiene sentido físico. Sin embargo, gracias a la presencia del término de intercambio (expresión D7), para  $i = j$ , las integrales de Coulomb y de intercambio son idénticas, adoptando ambas la forma  $\iint |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_i(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$ . Ahora, como ambas expresiones se encuentran presentes con signos opuestos en la ecuación D4, la interacción del electrón consigo mismo queda perfectamente cancelada.

Finalmente, para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales-integrales contenidas en la expresión D9 (recordemos que el término diferencial aparece debido a la contribución de la energía cinética que exige una doble derivación sobre las coordenadas de cada uno de los electrones presentes en el sistema) requerimos conocer el conjunto de orbitales  $\{\chi_i\}$  para construir el operador Fock  $\hat{f}$ . Sin embargo, al mismo tiempo necesitamos encontrar el conjunto de orbitales  $\{\chi_i\}$  al resolver la ecuación D9 con la aplicación del operador  $\hat{f}$ . Esto convierte a la ecuación D9 en realmente un pseudo problema de eigen-valores que debe ser abordado de forma iterativa. En una primera iteración se deberá “proponer” un conjunto de orbitales  $\{\chi_i\}$  iniciales como dato de entrada, para con ello construir el operador  $\hat{f}$  y resolver las ecuaciones de Hartree-Fock. Como resultado de esta primera iteración, se obtendrá como dato de salida un nuevo conjunto de orbitales  $\{\chi_i\}$  que será utilizado como dato de entrada para una segunda iteración, en donde nuevamente se construya al operador

$\hat{f}$  y se resuelvan las ecuaciones de Hartree-Fock. El proceso iterativo llegará a su fin cuando el dato de entrada difiera del dato de salida por una cantidad menor a cierto valor pre-establecido para esta diferencia en particular.

Esta técnica de solución se conoce como el procedimiento del campo de auto-consistencia, ya que como puede apreciarse, el conjunto final de  $\{\chi_i\}$  resulta de la derivación de su propio potencial efectivo.

Sin embargo, como las ecuaciones diferenciales-integrales contenidas en la expresión D9 no permiten que puedan ser resueltas analíticamente debido a su gran complejidad, resulta necesario emplear una aproximación más, que consiste en construir cada orbital de espín  $\chi_i$  a partir de la combinación lineal de un conjunto finito de funciones que formen parte de una base.

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \tilde{\chi}_{\mu} \quad (D15)$$

Las ecuaciones que se derivan al aplicar el procedimiento anterior se conocen como las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothan, que constituyen un sistema de ecuaciones de álgebra lineal que puede ser resuelto relativamente fácil con el empleo de algoritmos computacionales.

## Anexo E: Demostración del primer teorema de Hohenberg y Kohn

---

La prueba a este teorema es como sigue y se basa en un método lógico de demostración conocido como reducción al absurdo (*reductio ad absurdum*). Empezamos por considerar dos potenciales externos  $V_{ext}$  y  $V'_{ext}$  que difieren por algo más que una constante, ya que si difirieran por sólo una constante, la energía resultante de operar la función de onda con el hamiltoniano se vería desplazada por la suma de esta constante, mientras que la función de onda y por lo tanto la densidad electrónica permanecerían inalteradas. “Supongamos” que estos dos potenciales  $V_{ext}$  y  $V'_{ext}$  dan origen a la misma densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  asociada al estado base no degenerado de  $N$  partículas. Cada potencial externo  $V_{ext}$  y  $V'_{ext}$  forma parte de un hamiltoniano cuyo operador de energía cinética  $\hat{T}$  y de interacción electrón-electrón  $\hat{V}_{ee}$  son idénticos, es decir:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad \text{y} \quad \hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} \quad (E1-E2)$$

Es evidente que los dos hamiltonianos  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$  pertenecen a las funciones de onda  $\Psi$  y  $\Psi'$  de dos sistemas distintos en su estado base y correspondientemente a las energías  $E_0$  y  $E'_0$ , en donde  $E_0 \neq E'_0$ . Sin embargo, recordemos que se “asume” que ambas funciones de onda,  $\Psi$  y  $\Psi'$ , dan lugar a la misma densidad electrónica (esto es plausible debido a que la densidad electrónica proviene del cuadrado de la función de onda  $\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 ds_2 \dots ds_N$ , por lo cual la densidad electrónica puede considerarse como una función sobrejectiva). Expresando esto esquemáticamente, tenemos lo siguiente:

$$V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow \rho(\vec{r}) \Leftarrow \Psi' \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow V'_{ext} \quad (E3)$$

Por lo tanto, tenemos que  $\Psi$  y  $\Psi'$  son diferentes y con esto podemos usar  $\Psi'$  como una función de onda de prueba para  $\hat{H}$  y  $\Psi$  para  $\hat{H}'$  mediante el uso del principio de variaciones:

con  $\Psi'$  para  $\widehat{H}$ :

$$\begin{aligned}
 E_0 &< \langle \Psi' | \widehat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \widehat{H}' + (\widehat{H} - \widehat{H}') | \Psi' \rangle \\
 E_0 &< \langle \Psi' | \widehat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \Psi' \rangle \\
 E_0 &< E'_0 + \langle \Psi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \Psi' \rangle \\
 E_0 &< E'_0 + \langle \Psi' | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} - \widehat{T} - \widehat{V}_{ee} - \widehat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \\
 E_0 &< E'_0 + \int \rho(\vec{r}) (\widehat{V}_{ext} - \widehat{V}'_{ext}) d\vec{r} \quad (E4)
 \end{aligned}$$

con  $\Psi$  para  $\widehat{H}'$ :

$$\begin{aligned}
 E'_0 &< \langle \Psi | \widehat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \widehat{H} + (\widehat{H}' - \widehat{H}) | \Psi \rangle \\
 E'_0 &< \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \widehat{H}' - \widehat{H} | \Psi \rangle \\
 E'_0 &< E_0 + \langle \Psi | \widehat{H} - \widehat{H}' | \Psi \rangle \\
 E'_0 &< E_0 + \langle \Psi | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}'_{ext} - \widehat{T} - \widehat{V}_{ee} - \widehat{V}'_{ext} | \Psi \rangle \\
 E'_0 &< E_0 - \int \rho(\vec{r}) (\widehat{V}_{ext} - \widehat{V}'_{ext}) d\vec{r} \quad (E5)
 \end{aligned}$$

Sumando ambas expresiones (E4 y E5):

$$\begin{aligned}
 E_0 &< E'_0 + \int \rho(\vec{r}) (\widehat{V}_{ext} - \widehat{V}'_{ext}) d\vec{r} + E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) (\widehat{V}_{ext} - \widehat{V}'_{ext}) d\vec{r} = \\
 &= E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (E6)
 \end{aligned}$$

La ecuación E6 conduce a una clara contradicción. Con esto podemos concluir que no puede haber dos diferentes  $V_{ext}$  que difieran por algo más que una constante y que conduzcan a la misma densidad electrónica del estado base  $\rho_0(\vec{r})$ . En otras palabras, la densidad del estado base  $\rho_0(\vec{r})$  especifica unívocamente al potencial externo  $V_{ext}$ .



## Anexo F: Demostración del segundo teorema de Hohenberg y Kohn

---

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn expone que la expresión  $\int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho]$ , entregará como resultado la energía del estado base del sistema, sí y solo sí, la función de densidad corresponde a la verdadera función de densidad del estado base,  $\rho_0(\vec{r})$ , es decir:

$$E_0[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] = E_{Ne}[\tilde{\rho}] + F_{HK}[\tilde{\rho}] \quad (F1)$$

La prueba de esta última ecuación no es complicada ya que emplea el principio de variaciones (ver Anexo C). Recordemos que cada función de prueba  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  para la densidad electrónica define un único hamiltoniano  $\hat{H}$  y por lo tanto una única función de onda  $\tilde{\Psi}$ . Esta función de onda puede ser empleada como función de prueba para el hamiltoniano  $\hat{H}$  generado por el potencial externo verdadero  $V_{ext}$ . Por lo tanto, tenemos lo siguiente:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}(\vec{r})] = E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (F2)$$

que es el resultado esperado

$$E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E_0[\rho_0] \text{ ó } E_0[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (F3)$$

## Anexo G: Condición de frontera de Born-von Karman

Al imponer condiciones de frontera sobre las funciones de onda electrónicas, con el propósito de considerar el confinamiento de los electrones en un sólido, se puede demostrar que el vector de onda  $k$ , aparte de ser real, sólo tendrá permitido un cierto conjunto de valores.

La forma analítica de la condición de frontera de Born-von Karman<sup>i</sup> para el volumen ofrecido por un paralelepípedo cuya geometría es conmensurable con la de la celda primitiva de la red de Bravais en estudio, es la siguiente:

$$\psi(\vec{r} + (N_\alpha, N_\beta, N_\gamma) \cdot (a, b, c)) = \psi(r) \quad (G1)$$

donde  $a, b, c$  son los tres vectores que definen la celda unitaria en el espacio real,  $N_\alpha, N_\beta, N_\gamma$  son puntos de la red de Bravais que sólo pueden tomar valores enteros y  $N_\alpha, N_\beta, N_\gamma = N$  es el número de celdas unitarias del cristal como se representa esquemáticamente en la Figura G1.

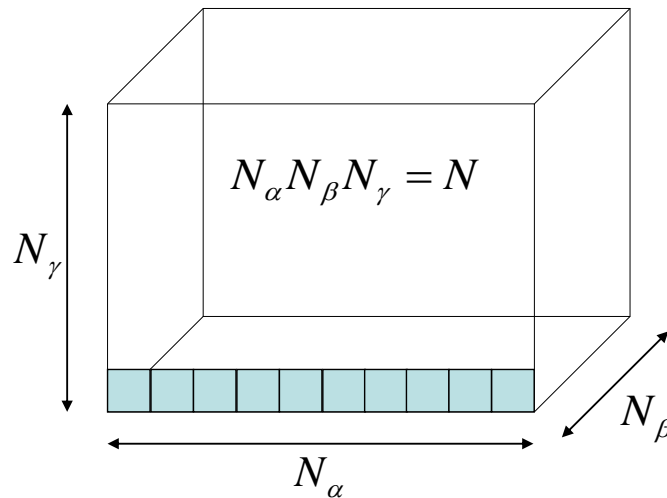


Figura G1. Representación esquemática de las celdas unitarias contenidas en un sólido.

<sup>i</sup> Nombrada a partir de Max Born y Theodore von Kármán

Para que la ecuación G1 sea válida, tenemos que:

$$\begin{aligned}
 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+(N_\alpha, N_\beta, N_\gamma)\cdot(a, b, c))} &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\
 e^{i\vec{k}\cdot((N_\alpha, N_\beta, N_\gamma)\cdot(a, b, c))} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\
 e^{i\vec{k}\cdot((N_\alpha, N_\beta, N_\gamma)\cdot(a, b, c))} &= 1 \\
 \therefore \vec{k}\cdot((N_\alpha, N_\beta, N_\gamma)\cdot(a, b, c)) &= 2\pi(m_\alpha, m_\beta, m_\gamma) \quad (G2)
 \end{aligned}$$

En donde  $m_\alpha$ ,  $m_\beta$ , y  $m_\gamma$  deben ser números enteros.

Ahora, si sabemos que  $\vec{k} = x_\alpha a^* + x_\beta b^* + x_\gamma c^*$  con  $a^*$ ,  $b^*$  y  $c^*$  siendo los vectores que definen la celda unitaria de la red recíproca<sup>ii</sup>, la igualdad anterior puede ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
 (k_\alpha, k_\beta, k_\gamma)\cdot(N_\alpha, N_\beta, N_\gamma)\cdot(a, b, c) &= 2\pi(m_\alpha, m_\beta, m_\gamma) \\
 (x_\alpha, x_\beta, x_\gamma)\cdot(a^*, b^*, c^*)\cdot(N_\alpha, N_\beta, N_\gamma)\cdot(a, b, c) &= 2\pi(m_\alpha, m_\beta, m_\gamma) \\
 (a^*, b^*, c^*)\cdot(a, b, c)\cdot(x_\alpha, x_\beta, x_\gamma)\cdot(N_\alpha, N_\beta, N_\gamma) &= 2\pi(m_\alpha, m_\beta, m_\gamma) \\
 2\pi(x_\alpha, x_\beta, x_\gamma)\cdot(N_\alpha, N_\beta, N_\gamma) &= 2\pi(m_\alpha, m_\beta, m_\gamma) \\
 (x_\alpha, x_\beta, x_\gamma)\cdot(N_\alpha, N_\beta, N_\gamma) &= (m_\alpha, m_\beta, m_\gamma) \\
 \therefore x_\alpha = \frac{m_\alpha}{N_\alpha}; x_\beta = \frac{m_\beta}{N_\beta}; x_\gamma = \frac{m_\gamma}{N_\gamma} & \quad (G3)
 \end{aligned}$$

Debido a lo anterior, el vector de onda  $\vec{k} = x_\alpha a^* + x_\beta b^* + x_\gamma c^*$  con componentes  $\vec{k}_\alpha$ ,  $\vec{k}_\beta$  y  $\vec{k}_\gamma$ , puede ser expresado de la siguiente forma:

$$\vec{k} = (\vec{k}_\alpha, \vec{k}_\beta, \vec{k}_\gamma) = \left( \frac{m_\alpha}{N_\alpha} a^*, \frac{m_\beta}{N_\beta} b^*, \frac{m_\gamma}{N_\gamma} c^* \right)$$

De la expresión G4 podemos decir que el vector de onda  $\vec{k}$ , aparte de contener exclusivamente componentes reales, sólo tendrá permitido un cierto conjunto de

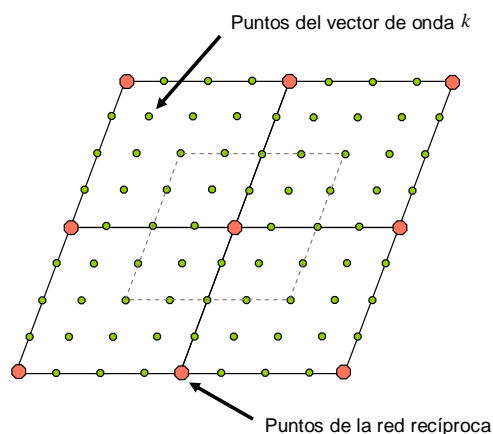
---

<sup>ii</sup> Para el caso de  $a^*$ , tenemos que:  $a^* = 2\pi \frac{b \times c}{a \cdot b \times c}$  en donde  $a \cdot b \times c$  es equivalente al volumen de la celda unitaria en el espacio real.

valores, ya que  $m_\alpha$ ,  $m_\beta$ , y  $m_\gamma$  sólo pueden ser números enteros para que la expresión G2 se cumpla.

Analizando el conjunto de valores que los términos  $m_\alpha$ ,  $m_\beta$ ,  $m_\gamma$ ,  $N_\alpha$ ,  $N_\beta$  y  $N_\gamma$  pueden tomar, la cantidad máxima de vectores de onda  $\vec{k}$  que existan en cada celda unitaria de la red recíproca, será equivalente al número de celdas unitarias que haya en el sólido  $N_\alpha N_\beta N_\gamma = N$ . Debido a lo anterior y conociendo que para un sistema macroscópico donde  $N$  es un número muy grande (del orden del número de Avogadro  $6.022 \times 10^{23}$ ) se puede considerar que los puntos del vector de onda  $\vec{k}$  o “los puntos  $k$ ”, dentro de cada celda unitaria de la red recíproca, varían de forma “continua” (Figura G2).

Finalmente, es necesario decir que en lugar de considerar la celda unitaria de la red recíproca, consideraremos por conveniencia la zona de Brillouin<sup>iii</sup> de la red recíproca, ya que en ésta, debido a su simetría y menor tamaño, es posible caracterizar por completo el comportamiento dado por las soluciones de las funciones de onda.



**Figura G2. Representación esquemática de los puntos de la red recíproca (color melón) y los puntos del vector de onda  $\vec{k}$  (color verde) para un sistema bidimensional (por razones de claridad sólo se han representado una cantidad mínima de “puntos  $k$ ”).**

<sup>iii</sup> El análogo a la celda de Wigner-Seitz para el espacio real.

## Anexo H: Función de onda electrónica en la presencia de un potencial periódico

---

Para un sistema de muchos cuerpos, en principio se debe calcular una función de onda mono-electrónica para cada electrón que forme parte del conjunto infinito de electrones del sistema. Ahora, como cada función de onda mono-electrónica se extiende sobre todo el sólido, para su expansión se requiere de una base formada por un conjunto continuo e infinito de funciones. Estas dos dificultades pueden ser tratadas al considerar un sistema periódico en el cual apliquemos el teorema de Bloch.

La periodicidad de la red implica que los valores para una función de onda mono-electrónica sean idénticos en puntos equivalentes de la red. De esta forma, existe una relación para una misma función de onda mono-electrónica evaluada en puntos equivalentes de la red. El teorema de Bloch permite considerar la periodicidad del sistema, al hacer que una función de onda mono-electrónica satisfaga la siguiente relación:

$$\psi^{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \psi^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (H1)$$

En la ecuación anterior, el vector  $\vec{T}$  es un vector de traslación, que genera a partir de una posición dada, una posición equivalente en una celda unitaria vecina; el vector  $\vec{r}$  es un vector general de posicionamiento; y el vector  $\vec{k}$  es el vector de onda que caracteriza a la función de onda mono-electrónica y que cumple con las condiciones de frontera de Born-von Karman descritas en el anexo G.

Una prueba del teorema de Bloch empieza con la observación de que una función de onda mono-electrónica (o de hecho para cualquier partícula de masa  $m$ ), que viva dentro de una red cristalina periódica, puede ser expandida en una serie compleja de Fourier, como:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (H2)$$

En donde  $\vec{K}$  es un vector “cualquiera” en la red recíproca. La expansión en la ecuación H2 obedece la siguiente condición de periodicidad:

$$\psi(\vec{r} + N_{\alpha,\beta,\gamma}(a^\$, b^\$, c^\$)) = \psi(\vec{r}) \quad (H3)$$

En cuanto al potencial externo originado por la presencia de los núcleos atómicos que definen la red cristalina periódica, éste puede también ser expandido en una serie compleja de Fourier. A diferencia de la expansión de la función de onda mono-electrónica, la expansión del potencial externo es “infinita pero discreta”, ya que sólo contendrá vectores de onda  $\vec{G}$  que terminen “exclusivamente” en puntos de la red recíproca.

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (H4)$$

Al incorporar las expansiones de la función de onda y del potencial externo en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (H5):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \quad (H5)$$

obtenemos la siguiente expresión:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} \left( \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \right) + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = \varepsilon \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (H6)$$

después de diferenciar y juntar términos, tenemos:

$$\sum_{\vec{K}} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{K}^2 c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G},\vec{K}} V_{\vec{G}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \varepsilon \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (H7)$$

como la doble sumatoria corre sobre todos los valores posibles de  $\vec{G}$  y  $\vec{K}$ , el vector  $\vec{K} - \vec{G}$  obedecerá también las condiciones de frontera de Born-von Karmann. Debido a lo anterior, la ecuación H7 puede ser reescrita sustituyendo convenientemente los vectores  $\vec{K}$  por los vectores  $\vec{K}' - \vec{G}$ :

$$\sum_{\vec{K}} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{K}^2 c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}, \vec{K}'} V_{\vec{G}} c_{\vec{K}' - \vec{G}} e^{i\vec{K}'\cdot\vec{r}} = \varepsilon \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (H8)$$

Después, convenientemente renombramos los índices del término de la energía potencial, de  $\vec{G}$  y  $\vec{K}'$  por  $\vec{G}'$  y  $\vec{K}$ , respectivamente, obteniendo:

$$\sum_{\vec{K}} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{K}^2 c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}', \vec{K}} V_{\vec{G}'} c_{\vec{K} - \vec{G}'} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = \varepsilon \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (H9)$$

De esta manera podremos factorizar el término  $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ :

$$\sum_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \left( \left( \frac{\hbar^2}{2m} \vec{K}^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{K}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'} c_{\vec{K} - \vec{G}'} \right) = 0 \quad (H10)$$

Dado que  $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$  se sostiene para cualquier vector general  $\vec{r}$  de posicionamiento, la única posibilidad para cumplir la igualdad, es que el término entre paréntesis es el que deba ser igual a cero.

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \vec{K}^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{K}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'} c_{\vec{K} - \vec{G}'} = 0 \quad (H11)$$

Debido a que la primera zona de Brillouin contiene toda la información necesaria acerca del espacio recíproco, resulta conveniente entonces tratar sólo con las soluciones de la ecuación H11 que se localicen dentro de esta zona. Para lo anterior, escribimos el vector de onda  $\vec{K}$  como la suma de un vector de onda  $\vec{k}$  confinado a la primera zona de Brillouin y de un vector  $\vec{G}'$  de la red recíproca:  $\vec{K} = \vec{k} + \vec{G}'$ . De esta manera, la ecuación H11 toma la siguiente forma:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}')^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{k} + \vec{G}'} + \sum_{\vec{G}''} V_{\vec{G}''} c_{\vec{k} + \vec{G}' - \vec{G}''} = 0 \quad (H12)$$

La suma de vectores  $\vec{k} + \vec{G}' - \vec{G}''$  resultará en la suma equivalente del vector  $\vec{k}$  dentro de la primera zona de Brillouin y un vector  $\vec{G}''$  de la red recíproca, es decir,  $\vec{k} + \vec{G}' - \vec{G}'' = \vec{k} + \vec{G}''$ . La sumatoria correrá entonces sobre los vectores  $\vec{G}''$ .

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2 - \varepsilon\right) c_{\vec{k}+\vec{G}} + \sum_{\vec{G}''} V_{\vec{G}''} c_{\vec{k}+\vec{G}''} = 0 \quad (H13)$$

Por razones de conveniencia en la notación, renombramos el índice  $\vec{G}''$  por  $\vec{G}'$ , obteniendo finalmente:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2 - \varepsilon\right) c_{\vec{k}+\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'} c_{\vec{k}+\vec{G}'} = 0 \quad (H14)$$

De esta última expresión, se tiene que para un valor fijo de  $\vec{k}$  se genera un conjunto de ecuaciones conteniendo todos los posibles valores de  $\vec{G}$ , es decir:  $0, \vec{G}, \vec{G}', \vec{G}'', \dots$ . En otras palabras, para un valor dado de  $\vec{k}$  habrá tantas ecuaciones como vectores  $\vec{G}$  de la red recíproca existan en el sistema. La solución a cada una de las ecuaciones de este conjunto, formadas por un vector de onda  $\vec{G}$  único, recibe un índice de banda  $n$ . Por lo tanto, existirán tantos valores de  $n$  como vectores  $\vec{G}$  haya en el sistema para un determinado valor de  $\vec{k}$ . La variación tanto de  $\vec{k}$  como de  $\vec{G}$  resulta en la deducción de la estructura de bandas del sistema. El número de niveles de energía en cada banda será igual al número de celdas unitarias  $N$  del sólido (el número de puntos  $\vec{k}$ ).

En cuanto a las soluciones de este conjunto de ecuaciones para un solo valor de  $\vec{k}$ , éstas serán los coeficientes de un conjunto de ondas planas<sup>iv</sup> cuyo argumento contiene al vector de onda  $\vec{k}$  y vectores de onda que difieren de éste último por un vector de la red recíproca  $\vec{G}$ .

Al considerar esta nueva información y trasladarla a la función de onda mono-electrónica inicial:  $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ , vemos que si entonces un vector de onda  $\vec{K}$  asume sólo los valores  $\vec{k}, \vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}'', \dots$ , entonces la función de onda puede ser expresada en la forma:

---

<sup>iv</sup> La intensidad de la onda plana  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  es homogénea en el plano perpendicular al vector de onda  $\vec{k}$  mientras que es periódica en la dirección paralela al vector de onda con un número de oscilaciones igual a  $2\pi/|\vec{k}|$ .



$$\psi^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (H15)$$

La sumatoria involucrada en la ecuación anterior se efectúa sobre un conjunto infinito pero discreto de vectores  $\vec{G}$  de la red recíproca. La ecuación para la función de onda puede ser reescrita también como:

$$\psi^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r}) \quad (H16)$$

Lo que nos remite al teorema de Bloch, en donde una función de onda mono-electrónica que vive en un potencial periódico puede ser escrita como el producto de una onda plana con una función que es periódica con la red de Bravais.

## Anexo I: Método general para la diagonalización de una matriz

---

Algunos problemas matemáticos que se presentan en las diversas teorías de la estructura electrónica, como la teoría de Hartree-Fock y la del funcional de la densidad, adoptan la forma característica de un problema de eigen-valores, en donde se cuenta con la siguiente expresión característica:

$$A \cdot v = \lambda \cdot v \quad (I1)$$

$A$  es una matriz cuadrada  $n \times n$ ,  $v$  es un vector columna  $n \times 1$  diferente del vector cero y  $\lambda$  es un escalar (que puede ser real o complejo). Cualquier valor de  $\lambda$  que sea solución de la ecuación I1 se le conoce como un valor característico o eigen-valor del vector columna  $v$  y generado por la operación de la matriz  $A$ . El vector  $v$  que corresponda a tal valor de  $\lambda$  se le conoce como eigen-vector. El problema de eigen-valores puede ser re-escrito de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} A \cdot v - \lambda \cdot v &= 0 \\ A \cdot v - \lambda \cdot I \cdot v &= 0 \\ (A - \lambda \cdot I) \cdot v &= 0 \end{aligned} \quad (I2)$$

Si  $v$  es diferente del vector cero, la única solución a esta ecuación podrá ser:

$$|A - \lambda \cdot I| = 0 \quad (I3)$$

A esta última ecuación se le conoce como la ecuación característica de la matriz  $A$  y consiste de un polinomio de grado  $n$  en  $\lambda$  con  $n$  raíces. Estas raíces son los eigen-valores de la matriz  $A$  y puede darse el caso que estas sean todas diferentes o bien que alguna(s) se repitan. Para cada eigen-valor existirá un eigen-vector para el cual la ecuación de eigen-valores I1 se cumpla.

El mecanismo general para encontrar los eigen-valores y los eigen-vectores de una matriz se muestra a continuación:

Sea:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -2 & -3 \end{bmatrix}$$

$$|A - \lambda \cdot I| = \left| \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -2 & -3 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix} \right| = 0$$

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ -2 & -3 - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 + 3\lambda + 2 = 0 \quad (I4)$$

los eigen-valores resultantes son:

$$\lambda_1 = -1, \quad \lambda_2 = -2 \quad (I5)$$

Luego de haber encontrado los eigen-valores lo que resta es encontrar los eigen-vectores asociados. Para el vector  $v_1$  asociado al eigen-valor  $\lambda_1 = -1$ , tenemos:

$$A \cdot v_1 = \lambda_1 \cdot v_1$$

$$(A - \lambda_1) \cdot v_1 = 0$$

$$\begin{bmatrix} -\lambda_1 & 1 \\ -2 & -3 - \lambda_1 \end{bmatrix} \cdot v_1 = 0$$

$$\begin{bmatrix} -\lambda_1 & 1 \\ -2 & -3 - \lambda_1 \end{bmatrix} \cdot v_1 = 0$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -2 & -2 \end{bmatrix} \cdot v_1 = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -2 & -2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_{1,1} \\ v_{2,1} \end{bmatrix} = 0$$

$$v_{1,1} + v_{2,1} = 0$$

$$-2v_{1,1} - 2v_{2,1} = 0 \quad (I6)$$

El eigen-vector  $v_1$  resulta ser cualquier vector columna cuyos elementos sean de la misma magnitud pero de signo contrario:

$$v_1 = t \begin{bmatrix} +1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad (I7)$$

Siguiendo el procedimiento anterior para el eigen-vector  $v_2$  asociado al eigen-valor  $\lambda_2 = -2$ , encontramos que:

$$v_2 = s \begin{bmatrix} +1 \\ -2 \end{bmatrix} \quad (I8)$$

El conjunto de eigen-valores forman la matriz diagonal  $D$  de  $A$ , es decir:

$$D = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -2 \end{bmatrix} \quad (I9)$$

La matriz diagonal  $D$  posee las mismas propiedades que la matriz original  $A$ . El conjunto de eigen-vectores forman una matriz cuadrada  $O$ :

$$O = [v_1 \quad v_2] = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & -2 \end{bmatrix} \text{ con } s = t = 1 \quad (I10)$$

Los vectores columna de la matriz  $O$  constituyen un nuevo sistema de ejes coordenados. Cuando la matriz  $A$  se trata de una matriz simétrica, los eigen-vectores resultantes formaran un sistema ortogonal. Las matrices  $A$ ,  $D$  y  $O$  cumplen las siguientes relaciones:

$$A^n = O \cdot D^n \cdot O^{-1} \quad (I11)$$

$$D^n = O^{-1} \cdot A^n \cdot O \quad (I12)$$

Sí  $A$  es simétrica:

$$A^n = O \cdot D^n \cdot O^T \quad (I13)$$

$$D^n = O^T \cdot A^n \cdot O \quad (I14)$$

debido a que  $O^{-1} = O^T$  (I15)

## Anexo J: Teorema de Hellman-Feynman

---

Para el cálculo de las fuerzas sobre los iones una forma inmediata de hacerlo, aunque computacionalmente demasiado costosa, es la diferenciación numérica de la energía total con respecto a la posición de cada uno de los iones. Otra manera de efectuar el cálculo de las fuerzas, y que resulta mucho más eficiente, es mediante el uso del teorema de Hellman-Feynman.

La fuerza sobre un ion  $I$  para una configuración iónica dada será  $f_I$ , que es exactamente igual al negativo de la derivada de la energía total del sistema con respecto a la posición de ese ion ( $R_I$ ):

$$f_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} \quad (J1)$$

Lo anterior es también igual a:

$$f_I = -\frac{\partial}{\partial R_I} \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_i \rangle \quad (J2)$$

Al expandir la derivada total, obtenemos:

$$f_I = -\left\langle \frac{\partial \varphi_i}{\partial R_I} | \hat{H} | \varphi_i \right\rangle - \left\langle \varphi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} | \varphi_i \right\rangle - \left\langle \varphi_i | \hat{H} | \frac{\partial \varphi_i}{\partial R_I} \right\rangle \quad (J3)$$

Cuando  $\varphi_i$  es un verdadero eigen-estado, es decir:  $\hat{H}|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle$ , tenemos entonces:

$$f_I = -\left\langle \frac{\partial \varphi_i}{\partial R_I} | E | \varphi_i \right\rangle - \left\langle \varphi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} | \varphi_i \right\rangle - \left\langle \varphi_i | E | \frac{\partial \varphi_i}{\partial R_I} \right\rangle \quad (J4)$$

$$f_I = -E \left\langle \frac{\partial \varphi_i}{\partial R_I} | \varphi_i \right\rangle - \left\langle \varphi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} | \varphi_i \right\rangle - E \left\langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_i}{\partial R_I} \right\rangle \quad (J5)$$

$$f_I = -\left\langle \varphi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} | \varphi_i \right\rangle - E \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \quad (J6)$$

Como el término  $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle$  es en realidad una constante debido a que  $\varphi_i$  es una función normalizada<sup>v</sup>, su derivada resultará en cero, por lo cual, la fuerza  $f_I$  sobre un ion  $I$ , quedará finalmente como:

$$f_I = - \left\langle \varphi_i \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_I} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (J7)$$

Lo anterior significa que cuando los orbitales mono-electrónicos de Kohn-Sham  $\{\varphi_i\}$  sean realmente eigen-estados provenientes de un ciclo autoconsistente con una buena convergencia, el valor esperado de la derivada parcial del hamiltoneano con respecto a la posición de un ion  $I$  dará como resultado la fuerza física verdadera sobre el ion  $I$ . Este resultado es referido como el teorema de Hellman-Feynman.

Desarrollando la ecuación anterior, tenemos que los únicos términos del hamiltoneano que son de consideración al tomar su derivada parcial con respecto a la posición de un ion  $I$  son: el potencial producto de la interacción entre los iones y los electrones  $V_{Ne}(R, r)$ , y la energía producto de la interacción entre los iones  $E_{NN}(R)$ .

$$f_I = - \left\langle \varphi_i \left| \frac{\partial (-V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + E_{NN}(\vec{R}))}{\partial \vec{R}_I} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (J8)$$

$$f_I = \int \rho_i(\vec{r}) \frac{\partial V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} - \int \rho_i(\vec{r}) \frac{\partial E_{NN}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} \quad (J9)$$

$$f_I = \int \rho_i(\vec{r}) \frac{\partial V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} - \frac{\partial E_{NN}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \int \rho_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{en donde } \int \rho_i(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad (J10)$$

$$f_I = \int \rho_i(\vec{r}) \frac{\partial V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r})}{\partial \vec{R}_I} dr - \frac{\partial E_{NN}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \quad (J11)$$

La ecuación J11 nos dice que la fuerza sobre un ion  $I$  será la suma del valor esperado de la derivada del potencial  $V_{Ne}(R, r)$  con respecto a la posición del ion  $I$  y la derivada de la energía  $E_{NN}(R)$  proveniente de la interacción entre los núcleos con respecto a la posición del ion  $I$ .

Por último, es necesario mencionar que debido a la naturaleza del teorema de Hellman-Feynman, las fuerzas calculadas a través de este método son susceptibles a

<sup>v</sup> Una función de onda que satisfaga la siguiente ecuación  $\int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1$  se dice que está normalizada.

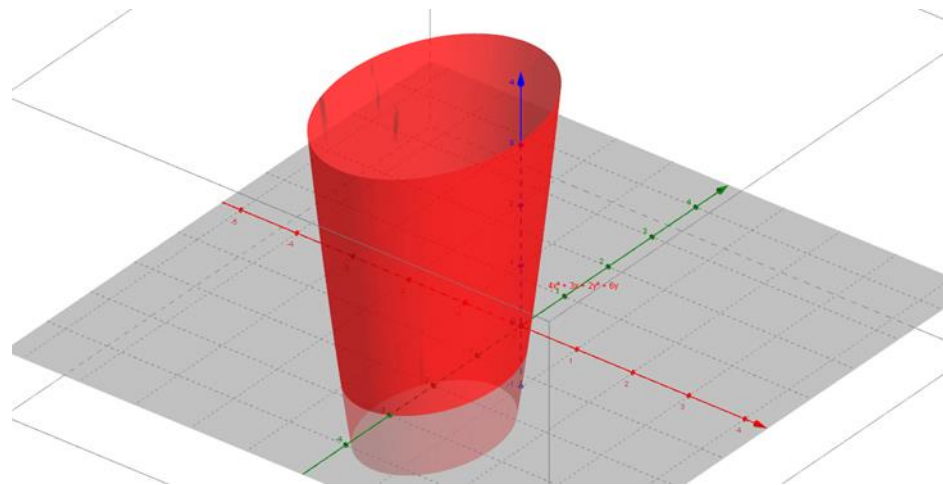
errores si los orbitales  $\varphi_i$  de Kohn-Sham no son verdaderos eigen-estados (ciclo autoconsistente con una mala convergencia). Por lo tanto, las fuerzas sobre los iones sólo pueden ser calculadas cuando los orbitales  $\varphi_i$  se encuentran lo más cerca posible de ser los eigen-estados exactos. Una vez que las fuerzas sobre los iones hayan sido calculadas, las posiciones de los iones pueden ser modificadas de acuerdo al vector fuerza incidente sobre cada ion. Cada vez que las posiciones de los iones cambien, la configuración electrónica debe ser traída nuevamente lo más cerca posible al estado base con el propósito de calcular nuevamente, y con la mayor precisión posible, las fuerzas sobre los iones.

Toda vez que la magnitud de las fuerzas sobre los iones sea mayor que el error proveniente del ciclo de autoconsistencia, el desplazamiento de los iones en la dirección indicada por el vector fuerza conllevará a una reducción paulatina y sostenida de la energía del sistema hacia el mínimo local más próximo sobre la superficie de energía potencial.

## Anexo K: Multiplicadores de Lagrange

Los multiplicadores de Lagrange son empleados para encontrar puntos estacionarios de una función matemática sujeta a un conjunto de restricciones. Para ejemplificar esto, supongamos que la función  $f(x,y) = 4x^2 + 3x + 2y^2 + 6y$  se encuentra sujeta a la restricción  $y = 4x + 2$ .

En la Figura K1 se muestra el gráfico para la función  $f(x,y) = 4x^2 + 3x + 2y^2 + 6y$ .



**Figura K1. Representación gráfica de la ecuación  $f(x,y) = 4x^2 + 3x + 2y^2 + 6y$**

En la metodología de Lagrange la restricción se escribe en la forma  $g(x,y) = 0$ , de acuerdo a esto tenemos:

$$g(x,y) = y - 4x - 2 = 0 \quad (K1)$$

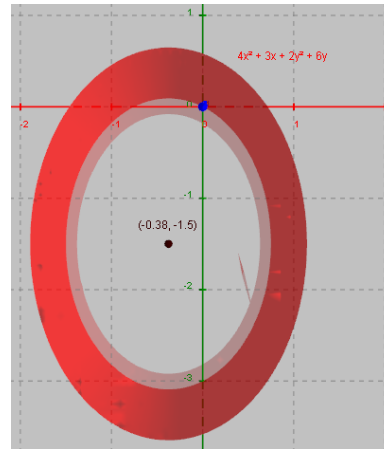
Para encontrar los puntos estacionarios de  $f(x,y)$  sujeta a  $g(x,y) = 0$  determinamos primero la derivada total de  $f(x,y)$  y la igualamos a cero:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = (8x + 3)dx + (4y + 6)dy = 0 \quad (K2)$$

Si no existiera la restricción, los puntos estacionarios de  $f(x,y)$  se obtendrían al igualar ambas derivadas  $\partial f/\partial x$  y  $\partial f/\partial y$  a cero, ya que tanto  $x$  como  $y$  son



independientes. El punto estacionario resultante para tal situación se muestra en la Figura K2:



**Figura K2. Representación gráfica del punto estacionario (-0.38, -1.5)**

Sin embargo, con la restricción,  $x$  y  $y$  ya no son independientes, sino que están relacionadas con la derivada total de la función de restricción  $g(x, y) = 0$ .

$$dg = \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy = -4 dx + dy = 0 \quad (K3)$$

La derivada de la función de restricción,  $dg$ , se multiplica por un parámetro  $\lambda$  conocido como multiplicador de Lagrange. Este producto se añade entonces a la derivada total  $df$  de la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y}\right) dy = 0 \quad (K4)$$

El valor del multiplicador de Lagrange se obtiene al igualar cada término de la ecuación anterior a cero. Por ejemplo, tenemos:

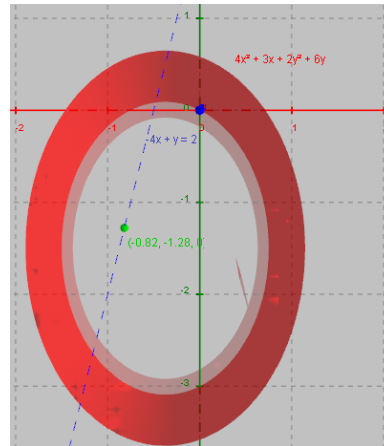
$$8x + 3 - 4\lambda = 0 \quad (K5)$$

$$4y + 6 + \lambda = 0 \quad (K6)$$

A partir de estas dos ecuaciones obtenemos una nueva expresión que relaciona a  $x$  y  $y$ :

$$\lambda = 2x + 3/4 = -6 - 4y \quad \therefore \quad x = -27/8 - 2y \quad (K7)$$

Al combinar esta última expresión con la función de restricción  $y = 4x + 2$ , identificamos el punto estacionario  $(-59/72, -23/18)$  en la Figura K3.



**Figura K3. Representación gráfica del punto estacionario  $(-59/72, -23/18)$  de acuerdo a la función de restricción  $y = 4x + 2$ .**

Este simple ejemplo pudo haberse resuelto al sustituir la función de restricción en la función original para dar lugar a una expresión de una sola variable que al ser derivada e igualada a cero, entregaría el punto estacionario determinado anteriormente. Sin embargo, en muchos casos esto no es posible. El método de los multiplicadores de Lagrange, en donde se utilicen tantos multiplicadores como restricciones haya, es una manera bastante poderosa de abordar diversos problemas sujetos a restricciones en general.