



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

“ESTUDIO DE MÉTODOS DE FÍSICA COMPUTACIONAL Y SU APLICACIÓN
EN NANOTECNOLOGÍA”

TESIS DE GRADO

PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:

BIOFÍSICO

Presentado por:

CRISTIAN ISAAC VACACELA GÓMEZ

RIOBAMBA - ECUADOR

2012

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por haber puesto de su sabiduría e inteligencia en mí, a mi madre María Gómez por su amor y apoyo incondicional asumiendo el rol de padre y madre, a mis abuelitos María y Pedro quienes sembraron en mí los valores y la palabra de Dios para llegar a ser la persona que soy.

De igual manera a mi Director de tesis Dr. Robert Cazar, al Asesor Docente Dennis Cazar Ph.D. y así mismo, a mi Director y Asesor Externo Javier Torres Ph.D. por su confianza y aporte científico para el desarrollo y finalización de este trabajo de investigación.

También al Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas – GETNano–, a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo y a todos los docentes que participaron en mi formación como profesional.

DEDICATORIA

A Dios ser mi sustento diario de amor, bendición, misericordia, sabiduría e inteligencia incondicional.

A mi familia en especial a mi madre por su apoyo absoluto brindado en cada etapa de mi vida y de mis estudios.

NOMBRE

FIRMA

FECHA

Dr. Silvio Álvarez Luna.

.....

.....

**DECANO DE LA FACULTAD
DE CIENCIAS**

Dra. Jheny Orbe Ordoñez.

.....

.....

**DIRECTORA DE LA ESCUELA
DE FÍSICA Y MATEMÁTICA**

Robert Cazar Ramírez Ph.D.

.....

.....

DIRECTOR DE TESIS

Dennis Cazar Ramírez Ph.D.

.....

.....

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

Tecnólogo Carlos Rodríguez.

.....

.....

**DIR. DEPARTAMENTO DE
DOCUMENTACIÓN**

NOTA DE LA TESIS ESCRITA

.....

DERECHOS DE AUTORÍA

“Yo Cristian Isaac Vacacela Gómez declaro que soy el autor del presente trabajo de tesis el cual fue elaborado por mi persona bajo la dirección del Director Externo Javier Torres Ph.D., Director de Tesis Dr. Robert Cazar y Asesor Dennis Cazar Ph.D., haciéndome responsable de las ideas y metodologías expuestas en esta Tesis, y el patrimonio intelectual de la Tesis de Grado pertenecen a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo”

CRISTIAN ISAAC VACACELA GOMEZ

CI. 0604029678

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

Å	Amstrongs
Ar	Areno
B3LYP	Becke 3-parameter hybrid exchange functionals and Lee-Yang-Parr correlation functional
B97D	Pure-GGA Exchange-Correlation Functional
CO₂	Dióxido de Carbono
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad.
DM	Dinámica Molecular
EA	Energía de Amarre
EA^c	Energía de Amarre Corregida
Eh	Energía de Hartree-Fock
H₂	Hidrógeno Molecular
HF	Hartree-Fock
H-K	Hohenberg-Kohn
Kj/mol	Kilo Joules por mol
K-S	Kohn-Sham

Li	Litio
Mg	Magnesio
MM	Mecánica Molecular
MNT	Nanotecnología Molecular
Na	Sodio
PYG	Pirogalol

INDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
INTRODUCCIÓN	iii
ANTECEDENTES	vi
JUSTIFICACIÓN	xi
OBJETIVOS.....	xii
CAPITULO I	
ASPECTOS GENERALES.....	1
1.1 CIENCIA Y TECNOLOGÍA.....	1
1.2 NANOTECNOLOGÍA Y NANOCIENCIA	2
1.3 NANOTECNOLOGÍA MOLECULAR (MNT)	3
CAPITULO II	
MÉTODOS COMPUTACIONALES	5
2.1 MÉTODOS DE MECÁNICA MOLECULAR	6
2.1.1 CLASIFICACIÓN DEL CAMPO DE FUERZAS.....	7
2.1.2 FORMAS FUNCIONALES DE LA ENERGÍA.....	9

2.1.2.1 Tensión.....	10
2.1.2.2 Flexión	11
2.1.2.3 Flexión fuera del plano	12
2.1.2.4 Torsión.....	13
2.1.2.5 Términos cruzados	14
2.1.2.6 Interacciones de van der Waals	15
2.1.2.7 Interacciones electrostáticas	16
2.1.3 DESARROLLO DEL CAMPO DE FUERZAS.....	16
2.1.4 APLICACIONES	18
2.1.4.1 Ventajas y Limitaciones	19
2.1.5 DINÁMICA MOLECULAR (MD)	20
2.2 MÉTODOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	21
2.2.1 FORMALISMO DE LA MECÁNICA CUÁNTICA	22
2.2.2 APROXIMACIONES BORN-OPPENHEIMER	24
2.2.3 MÉTODOS AB INITIO	26
2.2.3.1 Teoría de Hartree-Fock (HF)	26
2.2.3.2 Métodos Post Hartree-Fock.....	28
2.2.4 MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS	32
2.2.5 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT).....	33

2.2.5.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn.....	34
2.2.5.2 Modelo de Kohn – Sham (K-S).....	36
2.2.5.3 Intercambio y Correlación.....	39
2.2.6 FUNCIONALES HÍBRIDOS	41
2.2.6.1 Funcional B3LYP	42
2.2.6.2 Funcional B97D	42
CAPITULO III	
MODELOS Y METODOLOGÍA	44
3.1 CALIXARENOS.....	44
3.1.1 SÍNTESIS	45
3.1.2 ESTRUCTURA	46
3.1.3 NOMENCLATURA.....	46
3.1.4 CONFORMACIONES	47
3.1.5 APLICACIONES	48
3.2 MODELOS	49
3.2.1 CONSTRUCCIÓN DE LOS MODELOS MOLECULARES.....	49
3.2.2 GÉNESIS DE LOS PYG[4]AR	50
3.2.2.1 Optimización Geométrica.	51
3.2.2.2 Energías de los isómeros conformacionales	53

3.2.3 ADSORCIÓN DEL H ₂ EN LOS PYG[4]AR FUNCIONALIZADOS.....	54
3.2.3.1 Construcción del modelo molecular del Metil-Pyg[4]Ar.....	55
3.2.3.2 Optimización Geométrica del Metil-Pyg[4]Ar	56
3.2.3.3 Energías de interacción	60
3.3 MÉTODOS.....	61
CAPITULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	63
4.1 ENSAMBLAJE DE LOS R-PYG[2]AR.....	63
4.1.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS MODELOS SIMPLIFICADOS	64
4.1.2 ENERGÍAS DE LOS DÍMEROS OPTIMIZADOS.....	65
4.1.3 ENLACE DE ROTACIÓN DEL METIL-PYG[2]ARENO.....	68
4.1.4 ENLACE DE ROTACIÓN DEL FENIL-PYG[2]ARENO	71
4.1.5 DIFERENCIAS DE ENERGÍAS DE ROTACIÓN DEL METIL-PYG[2]AR .	74
4.1.5.1 Diferencias de funcionales en el metil-pyg[2]ar	75
4.1.6 DIFERENCIAS DE ENERGÍAS DE ROTACIÓN DEL FENIL-PYG[2]AR..	76
4.1.6.1 Diferencias de funcionales en el fenil-pyg[2]ar	77
4.1.6.2 Efecto estérico en el fenil-pyg[2]ar.....	79
4.2 INTERACCIÓN DEL H ₂ CON EL METIL-PYG[4] FUCIONALIZADOS.....	80
4.2.1 AMBIENTE GEOMÉTRICO DE LOS CATIONES.....	81

4.2.2 ENERGÍA DE AMARRE (EA) DE LOS CATIONES	84
4.2.3 AMBIENTE GEOMÉTRICO DEL H ₂	86
4.2.4 ENERGÍA DE AMARRE (EA) DEL H ₂	89
4.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS CON LOS DATOS EXPERIMENTALES.	90

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	92
--------------------------------------	----

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

INDICE DE FIGURAS

Figura I: Profesor Norio Taniguchi..... 3

CAPITULO I

Figura 1. 1: Richard Feynman..... 1

Figura 1. 2: Eric Drexler 3

CAPITULO II

Figura 2. 1: Molécula de $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 13

Figura 2. 2: Molécula de H_2O 14

CAPITULO III

Figura 3. 1: Calixarenos 44

Figura 3. 2: Síntesis de los pirogalol[4]arenos. 45

Figura 3. 3: Estructura del calix[4]areno..... 46

Figura 3. 4: Conformaciones del t-butilcalix[4]areno 47

Figura 3. 5: Monómeros Metil-Pyg-areno..... 51

Figura 3. 6: Monómero Metil-Pyg-areno Optimizado..... 52

Figura 3. 7: Monómero Fenil-Pyg-areno Optimizado 52

Figura 3. 8: Enlace de rotación. 53

Figura 3. 9: Mapas de densidad del metil-Pyg[4]Ar. Evidencia teórica de la existencia de pozos electrónicos..... 55

Figura 3. 10: Optimización del Metil-Pyg[4]Ar 56

Figura 3. 11: Funcionalización del Metil-Pyg[4]Ar 57

Figura 3. 12: Complejo H_2/Li -Metil-Pyg[4]Ar..... 58

Figura 3. 13: Complejo H_2/Na -Metil-Pyg[4]Ar..... 59

Figura 3. 14: Complejo H_2/Mg -Metil-Pyg[4]Ar 59

CAPITULO IV

Figura 4. 1: Meti-Pyg[2]Ar, estructura de partida..... 63

Figura 4. 2: Fenil-Pyg[2]Ar, estructura de partida..... 64

Figura 4. 3: Dímero de Metil-Pyg[2]Ar optimizado..... 64

Figura 4. 4: Dímero de Fenil-Pyg[2]Ar optimizado 65

Figura 4. 5: Enlace de rotación de los modelos simplificados 68

Figura 4. 6: Fenil-Pyg[4]Areno con ángulo diedro 40° 78

Figura 4. 7: Efecto Estérico del Fenil-Pyg[2]Ar..... 79

Figura 4. 8: Ambiente geométrico del Litio 81

Figura 4. 9: Ambiente geométrico del Sodio 82

Figura 4. 10: Ambiente geométrico del Magnesio 82

Figura 4. 11: Ambiente geométrico H_2/Li -Metil-Pyg[4]Ar 86

Figura 4. 12: Ambiente geométrico H_2/Na -Metil-Pyg[4]Ar 87

Figura 4. 13: Ambiente geométrico H_2/Mg -Metil-Pyg[4]Ar..... 87

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Demanda energética mundial	vi
Tabla 2. 1: Programas de mecánica molecular.....	17
Tabla 4. 1: Metil-Pyg[2]Arenos optimizado.....	66
Tabla 4. 2: Fenil-Pyg[2]Arenos optimizado	66
Tabla 4. 3: Energías del enlace de rotación del Metil-Pyg[4]Ar.....	69
Tabla 4. 4: Energías del enlace de rotación del Fenil-Pyg[4]Ar.....	71
Tabla 4. 5: Metil-Pyg[4]Ar. Diferencia de las energías	74
Tabla 4. 6: Fenil-Pyg[4]Ar. Diferencia de las energías	76
Tabla 4. 7: Resumen del Ambiente Geométrico de los cationes Li^+ , Na^+ y Mg^{2+} .	83
Tabla 4. 8: Valores de energía necesarios para la EA	85
Tabla 4. 9: Energía de amarre (EA) de los cationes	85
Tabla 4. 10: Resumen del Ambiente Geométrico del H_2 en el complejo funcionalizado	88
Tabla 4. 11: Valores de energía necesarios para la EA del H_2	89
Tabla 4. 12: Energía de amarre (EA) del H_2	90

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfica 1: Gases de efecto Invernadero	vii
Gráfica 4. 1: Energías del enlace de rotación del Metil-Pyg[4]Ar (B3LYP).....	70
Gráfica 4. 2: Energías del enlace de rotación del Metil-Pyg[4]Ar (B97D).....	70
Gráfica 4. 3: Energías del enlace de rotación del Fenil-Pyg[4]Ar (B3LYP)	72
Gráfica 4. 4Energías del enlace de rotación del Fenil-Pyg[4]Ar (B97D).....	73

INDICE DE ANEXOS

ANEXO A: POSTER: Presentación del proyecto de investigación en la e-Escuela NanoAndes, Noviembre-2012.

ANEXO B: POSTER: Presentación del proyecto de investigación en el IV Seminario Internacional de Energías Alternativas, Julio-2012.

ANEXO C: ARTÍCULO CIENTÍFICO: Fundamento del presente proyecto de investigación.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia los métodos de física computacional y su aplicación en nanotecnología, específicamente se empleó estas herramientas para explorar la génesis de los Pirogalol[4]arenos y la interacción del hidrógeno molecular (H_2) con *rccc* Metil-Pyg[4]arenos funcionalizado con cationes Li^+ , Na^+ y Mg^{2+} , esta investigación se realizó mediante cálculos cuanto-mecánicos aplicando la DFT (*i.e.*, Density Functional Theory) a nivel de teoría B3LYP y B97D y dos conjuntos de funciones base 6-311G(d,p) y 6-311++G(d,p). En la primera fase de la investigación se evaluó los factores cinéticos del auto-ensamblaje del R-Pyg[4]Ar (R = metil y fenil) en modelos simplificados (*i.e.*, dímeros), estudiando el enlace de rotación mediante un giro de 360° y cada 20° se obtuvo las energías de cada isómero conformacional. En la segunda fase se analizó, la estabilidad de los cationes dentro de la cavidad del Metil-Pyg[4]Ar, y también la posición óptima del H_2 en el complejo funcionalizado. Obtenida la geometría de equilibrio, la energía de amarre (EA) fue calculada para cada complejo.

Los resultados muestran: en la primera fase la convergencia con los datos experimentales y en la segunda que el Mg-Metil-Pyg[4]Ar es una potencial nanoestructura para el almacenamiento del H_2 . También se observó que el funcional B97D es el mejor nivel de teoría para refinar los cálculos de la DFT convencional.

ABSTRACT

In this research it was studied the methods of Physics computational and its application in nanotechnology, the tools used were specifically to explore the genesis of Pirogalol[4]arenes and the interaction of the molecular hydrogen (H_2) with rccc Metil-Pyg[4]arenes functionalized with cations Li^+ , Na^+ and Mg^{2+} , this researched was realized by calculations quantum mechanicals using the DFT (Density Functional Theory) a theory level B3LYP and B97D and two sets of base functions 6-311G(d, p) and 6-311++G(d,p). In the first phase of research it was evaluated the kinetic factors of the auto-assembly of R-Pyg[4]Ar (R= metil and fenil) in simplified designs. (i.e., dimers), studying the rotation link through a 360° turn an each 20° obtained the energy of each conformational isomer. In the second one, it was realized the stability of the cations in the cavity of Metil-Pyg[4]Ar, and also in the ideal position of H_2 in the functionalized complex. Obtained the balance geometry, the binding energy (BE) was calculated for each complex.

The results were: in the first phase the convergence with the experimental information and in the second one that the Metil-Pyg[4]Ar is a potential nanostructure to storage the H_2 . It was also observed that the functional B97D in the best level of the theory to refine the calculation of the conventional DFT.

INTRODUCCIÓN

Figura I: Profesor Norio Taniguchi



Fuente: "On the basic concept of nanotechnology" 1974. [60]

El término "Nanotecnología" fue introducido por el Profesor Norio Taniguchi, según su definición "es la tecnología necesaria para fabricar objetos o dispositivos (circuitos integrados, memorias de ordenador, etc.) con una precisión del orden de 1 nm". [60]

Actualmente esta tecnología tiene un gran impacto en el desarrollo de la humanidad, que van desde el modelado y simulación computacional hasta el diseño y creación de nuevos materiales aplicables en diversos campos del conocimiento como en: electrónica, telecomunicaciones, computación, medicina, energía, medio ambiente, biotecnología, transporte, exploración espacial entre otros. [54]

La nanotecnología posee un carácter multidisciplinario donde convergen las ciencias básicas; físicas, química, biología, matemáticas y las ciencias aplicadas de la electrónica e informática, se dedica al control y manipulación de la materia a escala de nanómetros, es decir, a nivel de átomos y moléculas. [18]

Según Ramsden 2005, se debe considerar tres aspectos básicos de la nanotecnología para entender su importancia [53]:

- (i) La miniaturización progresiva de tecnologías existentes, con la cual se abren nuevas áreas de aplicación.
- (ii) Los nuevos nanomateriales y nanodispositivos que se pueden usar con diferentes propósitos o para mejorar el desempeño de procesos y materiales existentes.
- (iii) El aspecto conceptual, en el cual todos los procesos y materiales son considerados desde un punto de vista atómico/molecular.

Los recientes avances de esta tecnología y la gran difusión de la misma a nivel mundial ha llamado la atención de gobiernos, centros de investigación e incluso de organismos militares de los principales países del mundo, quienes la han catalogado como un área prioritaria del presente siglo. [67]

Uno de los objetivos de la nanotecnología es la investigación y desarrollo de nuevos materiales modificados a escala de atómica, los cuales son mejor denominados como nanomateriales. Esencialmente cualquier material (componente o elemento químico) que en tamaño macro posee cierto color, consistencia o determinadas propiedades (térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, químicas, etc.), a escala de nanómetros puede ser y comportarse de modo muy diferente. [19]

La investigación y desarrollo de los denominados nanomateriales prometen potenciales aplicaciones en diferentes campos, por ejemplo en las denominadas energías alternativas [64], ya que el control de las propiedades de la materia a nanoescala permitiría mejorar la producción, almacenamiento, transporte y uso eficiente de la energía. De esta manera se podría disminuir o dar solución a las problemáticas ocasionadas por el consumo de combustibles fósiles. [35]

ANTECEDENTES

El daño ambiental, producto del consumo de combustibles fósiles como principal fuente para satisfacer la demanda energética mundial, ha ocasionado dos problemas graves a los que actualmente se enfrenta la humanidad, (i) el calentamiento global causado por el incremento del CO₂ atmosférico producto del uso del petróleo, gas natural, carbón [17], y (ii) la eminente escasez de estos recursos no renovables en un futuro cercano [48], lo que sin duda, demanda una pronta solución.

En la Tabla I, se presenta los porcentajes tomados de un reporte reciente. [17]

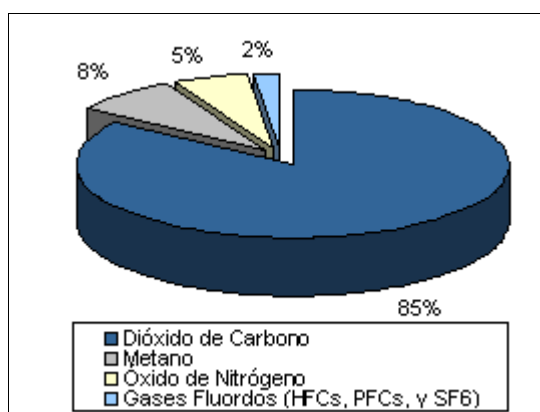
Tabla I: Demanda energética mundial

FUENTE DE ENERGÍA	PORCENTAJES %
PETRÓLEO	34%
GAS NATURAL	24%
CARBÓN	30%
ENERGÍA NUCLEAR	5%
HIDROELÉCTRICA	6%
ENERGÍAS RENOVABLES	1%

Fuente: BP statistical review of world energy full report 2011. [17]

Se observa entonces, el gran consumo y dependencia en los combustibles fósiles, acarreado con ello consecuencias graves sobre el ambiente a corto, mediano y largo plazo. Esto se ha convertido en un tema de mucha discusión en todo el mundo, sobre todo por la emisión antropogénica de CO₂ y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera. En la Figura 1. [23], se muestra el porcentaje de los gases de efecto invernadero, siendo el CO₂ el que se emite en mayor cantidad, alrededor del 85%.

Gráfica 1: Gases de efecto Invernadero



Fuente: United States Environmental Protection Agency, EPA. [23]

La acumulación de gases de efecto invernadero atrapa el calor que ingresa al planeta impidiendo su salida y lo transmiten por toda la atmósfera provocando un incremento gradual de la temperatura. Esto se denomina “Calentamiento Global” [23]. El incremento de estos gases en la atmósfera, se dio de manera acelerada a partir de la revolución industrial. Para Watson (2000) [63], esto traerá graves consecuencias sobre el planeta, principalmente: (i) aumento del nivel del mar, (ii)

aumento de fenómenos atmosféricos violentos y (iii) cambios climáticos en distintas regiones del planeta. A esto se suman proyecciones recientes que estiman que las reservas mundiales de combustibles fósiles están en fase de agotamiento, y se calcula que durarían aproximadamente 50 años [48]. De cualquier forma el futuro cercano es adverso si no se encuentran fuentes de energías alternativas, capaces de satisfacer eficientemente la demanda energética que es proporcional al aumento de la población mundial.

Hidrógeno (H₂), combustible del futuro.

Una de las opciones de obtención de energía alternativa, es el uso de hidrógeno molecular (H₂) [65] como vector energético. Esta opción involucra 3 aspectos importantes:

- Producción.
- Almacenamiento.
- Uso.

Hoy en día, con las nuevas tecnologías existentes se aseguran la producción y uso del hidrógeno molecular [65]. Sin embargo el almacenamiento sigue siendo una problemática, debido a las dificultades técnicas que se originan, por las

características tan particulares que posee el H₂ como su bajo peso molecular y poca compresibilidad. [20]

En los últimos años se ha propuesto como una buena forma de almacenamiento del H₂, la fisisorción o adsorción en materiales sólidos microporosos [68]. Es aquí donde la manipulación a escala nanométrica juega un rol importante en la investigación teórica y experimental de varios materiales que sean capaces de cumplir con las condiciones sugeridas por el Departamento de Energía, US (*i.e.* tiempos rápidos de carga y descarga, temperatura y presión cercanas a las condiciones estándares) para su eficiente uso en aplicaciones móviles y estacionarias, pero hasta el momento no se ha podido encontrar el material que cumpla con estas características. [11, 15]

Definición de la Investigación

Dada esta necesidad el presente trabajo tiene por objeto analizar teóricamente mediante cálculos cuanto-mecánicos a los R-Pyg[4]arenos, ya que se ha observado que estas nanoestructuras ofrecen un ambiente propicio para el almacenamiento de moléculas de pequeña y mediana dimensión [32], siendo entonces posible aplicarlas para el estudio con el H₂. Estas nanoestructuras se forman por reacción de condensación entre el pirogalol y un aldehído (*i.e.*, R-CHO). Experimentalmente se ha observado que los R-Pyg[4]arenos forman macrociclos y además adoptan dos conformaciones estables: rctt y rccc

denominadas “silla” y “copa” respectivamente, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes R que provienen del aldehído [52]. Los cálculos cuantomecánicos llevados a cabo sobre estas nanoestructuras sugieren que las conformaciones no son sólo el resultado de efectos termodinámicos sino que los efectos cinéticos también son determinantes. [56, 36]

Es por eso que se persigue entender la cinética de formación de los R-Pyg[4]arenos con sustituyente alquilo y sustituyente arilo, empleando métodos computacionales, específicamente la teoría del funcional de densidad (*i.e.*, Density Functional Theory, DFT), en su versión de Kohn-Sham [39].

JUSTIFICACIÓN

Las investigaciones teóricas que se realiza en nanotecnología, son posibles mediante el uso de métodos computacionales, los cuales permiten el modelado y simulación de sistemas moleculares a diferentes niveles de teoría [26]. A esto se le conoce como nanociencia y la ventaja de estas metodologías es que, en comparación con los estudios experimentales, son menos costosos al no requerir grandes inversiones en equipos o materiales de laboratorio. Además son más productivos a corto plazo en lo que respecta a publicaciones científicas.

Otra contribución principal es la obtención de información relevante en el menor tiempo posible o que no es asequible experimentalmente, facilitando la investigación de la nanotecnología, física y química computacional. Desde el punto de vista profesional, aunque la nanotecnología parece de un mundo futurista, se espera con su desarrollo proyectar a la humanidad a una nueva revolución industria. Es menester entonces realizar trabajos como el presente para fomentar la investigación de esta tecnología en Ecuador. Este tipo de trabajo está siendo realizado por el Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas, -GETNano-. La presente investigación encuadra en este proyecto, toda vez que la ESPOCH es parte del GETNano.

OBJETIVOS

❖ OBJETIVO GENERAL

- Realizar el Estudio de Métodos de Física Computacional y su Aplicación en Nanotecnología.

❖ OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) al sistema de R-Pyg[4]areno con diversos sustituyentes.
- Calcular las propiedades cinéticas de los R-Pyg[4]arenos funcionalizados con cationes en base a los resultados del DFT.
- Determinar en base a los objetivos anteriores la capacidad de los R-Pyg[4]arenos funcionalizados con cationes para almacenar moléculas de H₂.

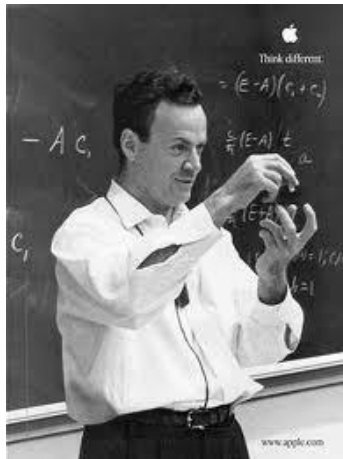
CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES

Este capítulo hace una breve descripción de la nanotecnología, nanociencia y nanotecnología molecular. Posteriormente en el capítulo II se dará a conocer el fundamento teórico de los métodos de la física y química computacional.

1.1 CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Figura 1. 1: Richard Feynman



Fuente: "There is plenty of room at the bottom" 1959. [5]

La ciencia y tecnología son dos conceptos distintos del conocimiento humano. La ciencia describe el conocimiento cierto de las cosas por sus principios o causas, mientras que la tecnología se refiere al conjunto de conocimientos, y procedimientos propios de un oficio mecánico o arte industrial. [65]

Si anteponemos el prefijo "nano" obtenemos los términos, nanociencia y nanotecnología, haciendo posible el estudio de la materia a escala atómica y molecular.

1.2 NANOTECNOLOGÍA Y NANOCIENCIA

Richard Feynman en 1959 (Figura 1.1), introduce la idea de la creación de aparatos o equipos a escala de nanómetros¹, es decir, la fabricación de nuevos productos a partir del reordenamiento de átomos y moléculas [5]. Por lo cual es considerado el precursor de la nanociencia y nanotecnología.

A menudo se engloba estos dos términos en uno solo, “*nanotecnología*”, siendo necesario conocer el objetivo de cada uno: [52]

- **Nanociencia**, es la ciencia que se enfoca en; la observación, estudio y vías de manipulación de los fenómenos, propiedades y características de la materia a escala de nanómetros.
- **Nanotecnología**, engloba aquellos campos de la ciencia y la tecnología en los que se estudian, se obtienen y/o manipulan de manera controlada la materia a escala de nanómetros.

0Se puede considerar entonces, el estudio teórico a escala de nanómetros como nanociencia y su aplicación como nanotecnología. [52]

En los años 80, dispuso otra definición para la nanotecnología conocida como top-down, la cual ha sido mantenido por el comunidad científica, y se refiere a la

¹ 1 nanómetro = 10⁻⁹ metros

tecnología que va desde lo macroscópico hasta lo nanoscópico, es decir, de lo grande a lo pequeño [25].

Figura 1. 2: Eric Drexler



Bottom-Up Nanotechnology. 1986. [5]

Eric Drexler 1986, propuso otro concepto, construir objetos más grandes a partir de sus componentes atómicos y moleculares. Esta aproximación se conoce como bottom-up y actualmente es mejor denominada como Nanotecnología Molecular (MNT). [5, 6]

1.3 NANOTECNOLOGÍA MOLECULAR (MNT)

Es el campo de mayor interés científico, que se basa en la capacidad de construir estructuras complejas, a través de mecano-síntesis² [6]. Se encuentra en etapa de investigación, pero su desarrollo podría permitir la fabricación de productos a nanoescala con un amplio control y precisión.

Se divide en 3 áreas de estudio: [6]

² Mecanosíntesis en química, es cualquier síntesis que tiene lugar solamente por fricción mecánica.

- **Nanotecnología Computacional**, permite modelar y simular estructuras complejas a escala nanométrica. La gran capacidad de cálculo que ofrecen los ordenadores actuales, hace de esta área una necesidad para la investigación teórica y experimental. [6, 55]
- **Nanotecnología Húmeda**, es aplicada en sistemas biológicos que existen en entornos acuosos incluyendo material genético, membranas, componentes celulares y enzimas. [6, 55]
- **Nanotecnología Seca**, es la encargada de desarrollar estructuras en carbón, silicio, materiales inorgánicos, metales y semiconductores. [6, 55]

La presente tesis de grado se enfoca en la nanotecnología computacional, la cual emplea métodos matemáticos lo suficientemente desarrollados para llevar a cabo la investigación sobre los Pyg[4]Ar.

CAPITULO II

En este capítulo se da los fundamentos teóricos de los métodos computacionales aplicados en nanotecnología, dividiéndolos en dos grandes conjuntos: (i) los métodos clásicos o mejor denominados métodos de mecánica molecular y (ii) los métodos de estructura electrónica o métodos cuánticos. Además, se detalla las principales teorías inmersas en estas metodologías.

MÉTODOS COMPUTACIONALES

Existen numerosos métodos experimentales que determinan la estructura molecular de un sistema, pero la rápida evolución de los ordenadores y el notable desarrollo de la física y química computacional han propiciado la incorporación de modelos teóricos para el tratamiento de todos aquellos problemas relacionado con la geometría y la energía molecular [28]. Los métodos computacionales son herramientas de cálculo teórico que con ayuda de ordenadores facilitan el cálculo analítico. Esto ha supuesto una notable contribución en el campo de la investigación experimental, tanto para la interpretación de resultados obtenidos y la planificación de futuros trabajos como para deducir información que no es asequible experimentalmente [50]. Hoy en día, estas herramientas juegan un rol importante en la investigación y estudio de nanoestructuras³, debido que, permiten modelar y simular su comportamiento a diferentes niveles de teoría. [37]

³ Nanoestructura.- Estructura molecular con dimensiones de nanómetros.

En un principio se pueden considerar dos grandes conjuntos de métodos de computacionales: [66]

- (i) Métodos de mecánica molecular o campo de fuerzas que emplean las leyes de la mecánica clásica, así como
- (ii) Métodos de estructura electrónica, tanto *ab initio* y semiempíricos, que se basan en la mecánica cuántica.

La elección de uno o de otro depende de una serie de factores tales como el tamaño del sistema, el tipo de información y el tiempo de cálculo requerido, en este último los cálculos de mecánica cuántica, requieren mayor tiempo que los de mecánica molecular.

2.1 MÉTODOS DE MECÁNICA MOLECULAR

La mecánica molecular (MM), se basa en un modelo simple de la estructura molecular, en este modelo, las moléculas son tratadas como un conjunto de átomos en el espacio, unidas por enlaces y gobernadas por funciones mecano-clásicas, donde la energía total de la molécula se describe por una ecuación sencilla y cada una de sus constantes provienen de los formalismos de la espectroscopia y de datos *ab initio*. Los términos que componen esta ecuación pueden ser agrupados en [2]:

- **Términos de valencia:** dependen directamente de los enlaces entre átomos, y se asocian a los movimientos de: tensión, flexión, torsión, y flexión fuera del plano. [1]
- **Términos de no valencia:** reflejan las interacciones de larga distancia entre átomos no enlazados. Abarca las interacciones de van der Waals y las interacciones electrostáticas. [1]
- **Términos cruzados:** consideran que los enlaces, ángulos de enlace y ángulos diedros de una molécula no están aislados sino que pueden estar influenciados por átomos o grupos de átomos. [1]

Estos términos se pueden representar por una serie de expresiones matemáticas y a este conjunto de ecuaciones derivadas de la mecánica clásica se los denomina Campo de Fuerzas. [1, 66]

2.1.1 CLASIFICACIÓN DEL CAMPO DE FUERZAS

Se pueden clasificar en función de dos criterios [1]:

- (i) En función de los términos que se utilizan en la expresión de la energía, según el cual se distinguen, tres clases de campos de fuerza:

- **CLASE I.** Se caracteriza por no incluir términos cruzados y además porque los términos de flexión y tensión son descritos mediante funciones armónicas.
 - **CLASE II.** Este tipo de campos de fuerza, consideran tanto términos cruzados como términos cúbicos y superiores, necesarios para describir las energías de tensión y flexión.
 - **CLASE III.** Considera los efectos químicos como la electronegatividad y la hiperconjugación, y además los términos señalados en el campo de fuerzas de clase II.
- (ii) En función del origen de los datos utilizados, se pueden distinguir dos tipos básicos de campos de fuerza:
- **Campos de fuerza experimentales.** Caracterizados porque la mayoría de los datos utilizados para determinar las diferentes constantes de fuerza, proviene de medidas experimentales.
 - **Campos de fuerza mecano-cuánticos.** Derivados a partir de parámetros fundamentales de cálculos *ab initio*.

2.1.2 FORMAS FUNCIONALES DE LA ENERGÍA

En base a lo anterior, la forma funcional de la energía de una molécula se expresa así: [2]

$$E_T = T + V \quad (2.1)$$

$$V = V_{ten} + V_{flex} + V_{ffp} + V_{tor} + V_{cruz} + V_{vdW} + V_{el} \quad (2.2)$$

La ecuación (2.1), es la energía total E_T , de un sistema y se expresa como la suma de la energía cinética, T y la energía potencial V . La ecuación (2.2), detalla la forma funcional de la energía potencial V .

Donde,

- a) V_{ten} . Representa la deformación de los enlaces.
- b) V_{flex} . Asocia las flexiones de los ángulos de enlace.
- c) V_{ffp} . Asocia las flexiones fuera del plano.
- d) V_{tor} . Describe la energía de torsión debida a la modificación de los ángulos diedros por rotación de los enlaces.
- e) V_{cruz} . Representa las interacciones que provocan términos cruzados.
- f) V_{vdW} . Considera las contribuciones de las interacciones de van der Waals, entre átomos no enlazados.
- g) V_{el} . Describe las interacciones electrostáticas entre átomos.

A continuación se describe cada uno de los términos:

2.1.2.1 Tensión

Se calcula como la suma de todas tensiones $V_{ten,ij}$ asociadas a cada par de átomos enlazados en el sistema molecular:

$$V_{ten} = \sum_{1,2} V_{ten,ij} \quad (2.3)$$

Se puede calcular por diferentes aproximaciones, pero las más utilizadas son,

- Oscilador Armónico: [1, 58]

$$V_{ten,ij} = \frac{1}{2} k_{ij} (l_{ij} - l_{ij}^0)^2 \quad (2.4)$$

- Potencial cúbico. [1, 58]

$$V_{ten,ij} = \frac{1}{2} k_{ij} (l_{ij} - l_{ij}^0)^2 [1 - 2 (l_{ij} - l_{ij}^0)] \quad (2.5)$$

- Potencial de Morse. [1, 58]

$$V_{ten,ij} = D_e [1 - e^{-\alpha(l_{ij} - l_{ij}^0)}]^2 \quad (2.6)$$

Donde k_{ij} es la constante de fuerza relacionada con la deformación de las longitudes de enlace, l_{ij} es el valor real de la distancia, l_{ij}^0 es la distancia de

equilibrio del enlace, D_e es la energía de disociación y α es una constante positiva que depende del sistema.

2.1.2.2 Flexión

Es la suma de las flexiones $V_{flex,ijl}$ asociada a los ángulos de enlace formando por cada trío de átomos.

$$V_{flex} = \sum V_{flex,ijk} \quad (2.7)$$

Se calcula por diferentes aproximaciones, las más comunes son,

- Potencial Armónico: [1, 58]

$$V_{flex,ijk} = \frac{1}{2}k_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (2.8)$$

- Potencial de 6^{to} orden. [1, 58]

$$V_{flex,ijk} = \frac{1}{2}k_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 [1 - 7 \times 10^{-8} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^4] \quad (2.9)$$

Donde k_{ijk} es la constante de fuerza, θ_{ijk} es el ángulo formado por los elementos i, j, k y θ_{ijk}^0 es el ángulo de equilibrio.

2.1.2.3 Flexión fuera del plano

Se define como la suma de la flexiones $V_{ffp,ijkl}$ fuera del plano, involucra las interacciones de cuatro átomos i,j,k,l :

$$V_{ffp} = \sum V_{ffp,ijkl} \quad (2.10)$$

Se calcula por las formas funcionales de Potencial armónico o Series de Fourier, de segundo orden:

- Potencial Armónico: [1, 58]

$$V_{ffp,ijkl} = \frac{1}{2}k_{ijkl}(\chi_{ijkl} - \chi_{ijkl}^0)^2 \quad (2.11)$$

- Series de Fourier, de segundo orden. [1, 58]

$$V_{ffp} = \sum_{n=1}^2 \frac{1}{2}V_n[1 + \cos(n\chi + \delta_n)] \quad (2.12)$$

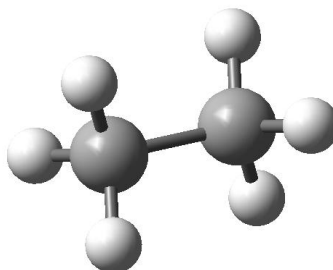
Siendo k_{ijkl} y V_n parámetros que dependen de los tipos de átomos, χ_{ijkl} es el ángulo formado por los cuatro átomos y χ_{ijkl}^0 , es el ángulo de equilibrio. En la ecuación (2.11) δ_n es un parámetro que se escoge de acuerdo a valores positivos de V_n . Donde n , es un número entero.

2.1.2.4 Torsión

Se calcula como la suma de las torsiones $V_{tor,ijkl}$ asociada a cada par de átomos.

$$V_{tor} = \sum V_{tor,ijkl} \quad (2.13)$$

Figura 2. 1: Molécula de H_3C-CH_3



Fuente: Tesista. Diseñada en el software GaussView 5.0.8

Ej.: en una molécula de H_3C-CH_3 (Figura 2.1), cada uno de los átomos de H enlazados al C de la izquierda tiene una relación 1,4 con cada H del a derecha, dando 9 términos de torsión. Habitualmente, cada término es calculado mediante funciones que involucran el coseno del ángulo de torsión con un factor que refleja la distorsión del ángulo de equilibrio.

Las formas funcionales utilizadas son: [1, 58]

$$V_{tor,ijkl} = \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0)] \quad (2.14)$$

$$V_{tor,ijkl} = \frac{1}{2} [V_1 - V_2 \cos(n\phi_{ijkl})] \quad (2.15)$$

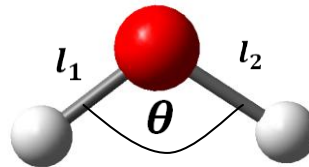
Siendo V_n, V_1, V_2 . Parámetros que dependen del tipo de átomos. ϕ_{ijkl} , el ángulo diedro formado por los cuatro átomos y ϕ_{ijkl}^0 , el ángulo de equilibrio.

2.1.2.5 Términos cruzados

Se representa por funciones que dependen de dos o más coordenadas de movimiento, es decir, incluyen las interacciones entre los movimientos de tensión, flexión y torsión.

Ej.: en una molécula de H₂O (Figura 2.2.), se observa la tensión y flexión.

Figura 2. 2: Molécula de H₂O



Fuente: Tesista. Diseñada en el software GaussView 5.0.8

Los términos cruzados se calculan mediante, la siguiente forma funcional [58];

$$V_{cruz} = \frac{1}{2} k_{12} (\Delta l_1 + \Delta l_2) \Delta \theta \quad (2.16)$$

Donde,

k_{12} , es la constante de la fuerza,

Δl_1 , es la variación de longitud del enlace 1.

Δl_2 , es la variación de longitud del enlace 2, y

$\Delta\theta$, variación del ángulo θ .

2.1.2.6 Interacciones de van der Waals

Se denominan, interacciones no enlazantes, y se toma como la suma de todas las interacciones, atractiva o repulsiva, $V_{vdW,ij}$ entre átomos o moléculas. [1, 2]

$$V_{vdW} = \sum_{1, \geq 4} V_{vdW,ij} \quad (2.17)$$

Cada término, de $V_{vdW,ij}$, incluye las atracciones debidas a las fuerzas dispersivas de London y las repulsiones de Pauli [1, 2, 58] principalmente, se calculan mediante la siguientes formulas funcionales.

$$V_{vdW,ij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.18)$$

$$V_{vdW,ij} = k_{ij} \left[2.9 \times 10^5 e^{-12.5 \frac{r_{ij}}{R}} - 2.25 \left(\frac{R}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.19)$$

Las interacciones de van der Waals son relativamente débiles comparadas con los enlaces químicos normales, pero juegan un rol importante en diversos campos como la química supramolecular, biología estructural, ciencias de polímeros, nanotecnología y física de la materia condensada. [12]

2.1.2.7 Interacciones electrostáticas

Son interacciones de largo alcance originadas entre dos cuerpos (i, j). Se define como la suma de las interacciones electrostáticas de todos los pares de átomos.

$$V_{el} = \sum_{1, \geq 4} V_{el,ij} \quad (2.20)$$

Se calcula mediante las leyes de Coulomb, asignando cargas parciales (Q) a los átomos y se expresa de la siguiente forma. [51]

$$V_{el,ij} = \frac{Q_i Q_j}{\epsilon_r R_{ij}} \quad (2.21)$$

Donde ϵ , es la constante dieléctrica, y R_{ij} , es la distancia entre los átomos.

2.1.3 DESARROLLO DEL CAMPO DE FUERZAS

Las ecuaciones matemáticas descritas en el punto anterior desde la (2.3) a la (2.21), son el principal conjunto de ecuaciones mejor denominadas campo de fuerzas de la mecánica molecular y la sumatoria de todas estas contribuciones se denomina *Energía Estérica* (V) [1]. Este campo de fuerzas está en constante desarrollo, con el fin de encontrar una buena concordancia entre los valores experimentales y calculados es decir, reproducir lo más fiable posible, las estructura y las propiedades de los diferentes tipos de moléculas.

En la tabla 2.1. Se cita algunos programas más importantes empleados para efectuar cálculos de mecánica molecular, así como su campo de aplicación. No existen reglas estrictas sobre el número y tipo de las funciones de energía potencial que se deben usar, los campos de fuerzas más sencillos poseen solo las cuatro primeras componentes de la ecuación (2.2)

Tabla 2. 1: Programas de mecánica molecular.

PROGRAMA	APLICACIÓN
AMBER (Assisted model building with energy refinement)-	Proteínas y ácidos nucleídos
CHARMM (Chemistry at Harvard macromolecular mechanics)	Proteínas y ácidos nucleídos, y actualmente en biomoléculas: solvatación, cristalografía y análisis vibracionales.
CFF (The consistent force field)	Conformaciones estructurales, espectros vibracionales, energía de tensión, y entalpia vibracional de proteínas.
CHEAT (Carbohydrate hydroxyls represented by external atoms)	Modelado de Carbohidratos.
EFF (Empirical force field)	Modelado de Hidrocarburos
GROMOS (Gronigen molecular simulation)	Modela el movimiento dinámico de moléculas y biomoléculas.
MM1, MM2, MM3, MM4 (Campos de fuerza orgánicos)	Moléculas orgánicas.
OPLS (Optimized potentials for liquid simulation)	Dinámica molecular de biomoléculas.
NAMD (James, C. et al. 2005) [R]	Observables de Biomoléculas

Fuente: Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to Real-World problems. [66]

Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado diferentes métodos mediante la adhesión de nuevas componentes, dando lugar a diferentes tipos de paquetes computacionales. Cada software presenta una filosofía común pero difieren en el número y tipo de funciones de energía potencial que componen el campo de fuerzas, debido a esto se pueden aplicar con diferentes propósitos. [66]

2.1.4 APLICACIONES

Las principales aplicaciones de la MM son: [42]

- **Determina la estructura de moléculas flexibles orgánicas e inorgánicas**, cuando no se puede obtener información por métodos experimentales como: difracción de rayos X, o métodos espectroscópicos tales como; resonancia magnética nuclear (RMN).
- **El análisis conformacional**, tanto en el aspecto estático o dinámico, que permiten obtener: las diferentes conformaciones posibles, las propiedades físicas, la reactividad química y la actividad biológica de las moléculas.
- **El análisis vibracional**, si se conoce la posición de equilibrio y la superficie de energía en la proximidad de cada átomo, también se puede calcular los niveles vibracionales correspondientes a mínimos de energía, y por ende las frecuencias características de los espectros vibracionales (infrarrojo y Raman), así como los estados fundamental y excitado.

Pueden existir otras posibles aplicaciones, pero como la MM es un método empírico, presenta sus respectivas ventajas y limitaciones que deben ser tomadas en cuenta antes de su elección.

2.1.4.1 Ventajas y Limitaciones

El grado de exactitud de los métodos de mecánica molecular está limitado por la precisión de los datos experimentales seleccionados para su parametrización⁴, de modo que si se extrapola en demasía, los resultados obtenidos pierden precisión y fiabilidad. Teniendo en cuenta esta limitación, la MM ofrece tres importantes ventajas que justifican su uso: [42]

- (i) **Conceptual.** es más asequible que la mecánica cuántica, ya que se basa en la mecánica clásica, y los programas diseñados son de fácil manejo y versatilidad.
- (ii) **Práctico.** Rapidez para obtener información deseada. La determinación experimental implica la síntesis, separación y purificación del compuesto, así como la selección del método adecuado y su aplicación.
- (iii) **Científico.** Los cálculos teóricos pueden ser una ayuda valiosa para la mejor comprensión de los hechos experimentales.

⁴ parametrizar: son los valores asignados a los parámetros que pueden modificar o influir en el comportamiento de cualquier sistema

En sí, la mecánica molecular, se ha diseñado para calcular moléculas estables y, aunque se puede aplicar a sistemas que varía en el tiempo, estas aplicaciones conllevan mayor dificultad y son mejor tratadas por métodos de dinámica molecular.

2.1.5 DINÁMICA MOLECULAR (DM)

Es un método basado en la mecánica molecular que permite, a los átomos y moléculas interactuar durante un periodo de tiempo, de esta manera se puede visualizar los movimientos vibracional o Browniano de los mismo [10]. La contribución más importante de la DM, es la relación entre estructura, movimiento y función, permitiendo entender a los materiales y las moléculas no como entidades rígidas, sino como cuerpos animados. [59]

La DM, resuelve la segunda ecuación Newton, que está dada por:

$$F_i = m_i a_i \quad (2.22)$$

Donde, F_i es la fuerza ejercida por sobre la partícula i , m_i y a_i son la masa y aceleración respectivamente, de la partícula i . Esta fuerza también puede ser expresada como el gradiente de la energía potencial, [58]

$$F_i = -\nabla_i V \quad (2.23)$$

De (22) y (23) obtenemos:

$$-\frac{dV}{dr_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.24)$$

Donde V es la energía potencial del sistema y relaciona la derivada de la energía potencial con el cambio de la posición con respecto al tiempo. Esto permite a la dinámica molecular diseñar diferentes campos de fuerza que describan, en función de las posiciones y velocidades de cada átomo, las fuerzas intermoleculares y vibracionales de la molécula, fuera del equilibrio. Es decir, la función de la energía potencial V , describe las interacciones de atracción y repulsión que sienten los átomos de las moléculas entre sí, debido a los enlaces químicos, fuerzas: electrostáticas y de van der Waals, etc.

Al igual que en la MM, sus parámetros y constantes provienen de cálculos *ab initio* y de la espectroscopia vibracional [2]. Aunque la mecánica y dinámica molecular, pueden calcular las propiedades de pequeñas y grandes moléculas, tanto estáticas o en estados de transición y otras especies inestables, son las metodologías de la mecánica cuántica las que ofrece mejores aproximaciones para el estudio de aquellas propiedades moleculares que dependen principalmente de los efectos electrónicos. [1]

2.2 MÉTODOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Se basan en las leyes de la mecánica cuántica, tanto los estados cuánticos, energía y otras propiedades relacionadas, se obtienen resolviendo la ecuación de

Schrödinger, pero sólo para muy pocos sistemas esta ecuación puede ser resuelta exactamente y en otros casos solo se pueden obtener buenas aproximaciones de dicha ecuación. [9, 24]

2.2.1 FORMALISMO DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

En la mecánica cuántica, los estados estacionarios de un sistema de muchos cuerpos, formado por N electrones que se mueven en el campo de energía potencial creado por un conjunto de M núcleos, es descrito por las soluciones de la ecuación de Schrödinger [57], y se define así:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.25)$$

Donde, E es la energía, Ψ es la función de onda del sistema y \hat{H} es el operador Hamiltoniano no relativista independiente del tiempo que se expresa como la suma de las componentes de energía cinética \hat{T} y energía potencial \hat{V} .

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_e \quad (2.26)$$

Cada uno de estos operadores se puede representar por las siguientes expresiones matemáticas: [70]

- El operador de energía cinética \hat{T}_n , se define como:

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \hat{V}_A^2 \quad (2.27)$$

Donde, m_A es la masa del núcleo en unidades atómicas, $\hat{\nabla}_A^2$ es el operador Laplaciano respecto a las coordenadas del núcleo A.

- El operador de energía cinética electrónica \hat{T}_e se define:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.28)$$

- La energía potencial nuclear \hat{V}_n , se define como:

$$\hat{V}_n = \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.29)$$

Esta expresión representa la interacción electrostática entre los núcleos, donde, Z_A y Z_B son las cargas de los núcleos A y B, respectivamente y R_{AB} es la distancia entre ellos.

- El operador de energía potencial electrónica \hat{V}_e , describe la interacción electrostática entre electrones y núcleos:

$$\hat{V}_e = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.30)$$

El primer término representa la interacción atractiva entre el núcleo A y el electrón i , situados a una distancia r_{Ai} , y el segundo término representa la repulsión entre dos electrones i y j , separados a una distancia r_{ij} .

En general, los métodos cuánticos recurren a diferentes aproximaciones para mejorar dos aspectos importantes, (i) la concordancia entre los datos experimentales y los calculados, y (ii) el tiempo de cálculo requerido. [1, 9]

2.2.2 APROXIMACIONES BORN-OPPENHEIMER

El primer paso para resolver la ecuación de Schrödinger consiste en separar el movimiento nuclear del electrónico, de acuerdo con la aproximación Born-Oppenheimer [33]. Debido que, la masa del electrón es mucho menor que la masa del núcleo, el movimiento de los núcleos será mucho más lento y se puede suponer que los electrones se mueven en un campo creado por núcleos fijos. Así, el problema molecular se reduce a la resolución de la ecuación electrónica para cada configuración de los núcleos:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r; R) = E_e(R) \Psi_e(r; R) \quad (2.31)$$

Donde Ψ_e es la función de onda electrónica que depende explícitamente de las coordenadas de los electrones (r) y de las coordenadas paramétricas de los núcleos (R), E_e representa la energía del sistema electrónico para una determinada distribución de los núcleos y \hat{H}_e es el Hamiltoniano electrónico que incluye la energía cinética de los electrones y la energía electrostática de atracción (núcleo-electrón) y repulsión (electrón-electrón), y viene dado por la expresión:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.32)$$

La energía total del sistema para cada configuración fija de los núcleos es:

$$E_T(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + E_{AB}(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.33)$$

Donde el término, $E_{AB}(\mathbf{R})$ es independiente de las coordenadas electrónicas.

Para resolver el movimiento nuclear se puede suponer que los núcleos se mueven en un campo medio creado por los electrones, de manera que el hamiltoniano nuclear \tilde{H}_n , tiene la forma:

$$E_T(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 + E_e(\mathbf{R}) + E_{AB}(\mathbf{R}) = T_n(\mathbf{R}) + E_T(\mathbf{R}) \quad (2.34)$$

La energía $E_T(\mathbf{R})$ es la energía potencial del movimiento nuclear, la cual permite obtener una descripción cuantitativa de la estructura y reactividad del sistema. La geometría que se obtiene es la geometría que tendría el sistema si los núcleos fuesen estacionarios [33]. En la práctica existe un movimiento de vibración de los núcleos y por lo tanto, la geometría es una aproximación a la estructura promedio del sistema a baja temperatura, es decir, en el estado fundamental⁵. Es por esto que los métodos cuánticos son más complicados y requieren mayor tiempo de cálculo, y de acuerdo al tipo de evaluación que se requiera hacer sobre el sistema se puede hablar de métodos *ab initio*⁶ y métodos semiempíricos⁷. [9]

⁵ Estado fundamental: Es el punto de más baja de energía que tiene un sistema.

⁶ Ab initio: Desde el principio.

⁷ Semiempírico: Es el método que usa datos *ab initio* y empíricos.

2.2.3 MÉTODOS AB INITIO

Son los métodos que se derivan directamente de principios teóricos y no incluyen ningún parámetro experimental en sus ecuaciones. Esto no implica que la solución sea exacta sino aproximada, el tipo más simple de cálculo de estructura electrónica *ab initio* es el método Hartree-Fock (HF), que es una extensión de la teoría de orbitales moleculares⁸, en el cual la repulsión electrón-electrón no es tomada en cuenta; sino solo su efecto promedio se incluye en los cálculos. [9]

2.2.3.1 Teoría de Hartree-Fock (HF)

Esta aproximación considera que, el movimiento de un electrón en una molécula depende únicamente del potencial promedio creado por los demás electrones y, por tanto, corresponde a un potencial de partículas independientes. De acuerdo con esta aproximación, la función de onda antisimétrica más sencilla que se puede utilizar para describir el estado fundamental de un sistema de N-electrones es un determinante de Slater. [27, 29]

$$\Psi = |\chi_a(x_1)\chi(x_2) \dots \chi_k(x_N)\rangle \quad (2.35)$$

Donde $\chi_a\chi_b \dots \chi_k$ son espínorbitales, funciones de onda monoelectrónicas obtenidas al multiplicar un orbital espacial $\varphi(r)$ por una función de espín, $w(\sigma)$, y x_1, x_2, \dots, x_N representa las coordenadas espaciales y de espín de los

⁸ Teoría de orbitales moleculares: Es un método para determinar el enlace químico donde el movimiento de los electrones está bajo la influencia de los núcleos de la molécula.

electrones. Aplicando el principio variacional para obtener la mejor función de onda, que minimice la energía del sistema, conduce a la ecuación de Hartree-Fock que es la que permite obtener los espínorbitales óptimos. [7]

Es decir, aquellas funciones $\chi_j(x_i)$ que cumpla la ecuación:

$$\hat{F}_i \chi_j(x_i) = \varepsilon_j \chi_j(x_i) \quad (2.36)$$

Donde \hat{F}_i se denomina operador de Fock y tiene la siguiente forma:

$$\hat{F}_i = \hat{h}(i) + \sum_a [\hat{J}_a(i) - \hat{K}_a(i)] \quad (2.37)$$

El operador monoeléctrico $\hat{h}(i)$ incluye la energía cinética electrónica y la interacción electrostática electrón-núcleo. El segundo término de la ecuación anterior representa la energía de repulsión media experimentada por el electrón i -ésimo debida a la presencia de los otros electrones, $J_a(i)$ y $K_a(i)$ son los operadores de Coulomb y de intercambio respectivamente, definidos mediante su efecto cuando actúan sobre un espínorbital $\chi_j(x_i)$:

$$\hat{J}_a(1)\chi_b(1) = \left(\int \chi_a^*(2)\chi_a(2)dx_2 \right) \chi_b(1) \quad (2.38)$$

$$\hat{K}_a(1)\chi_b(1) = \left(\int \chi_a^*(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(2)dx_2 \right) \chi_a(1) \quad (2.39)$$

Debido a que los operadores \hat{J} y \hat{K} depende de los espínorbitales, y no sólo de los electrones, las ecuaciones de Fock son en realidad un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales acopladas que se han de resolver mediante un proceso autoconsistente o SCF (Self Consistent Field). [38]

2.2.3.2 Métodos Post Hartree-Fock

La principal diferencia con la aproximación de Hartree-Fock es que considera los electrones como partículas independientes sometidos al potencial creado por los núcleos y un potencial promedio creado por el resto de electrones, sin tener en cuenta las interacciones instantáneas entre los electrones que hacen que en realidad su movimiento esté correlacionado. La energía de correlación E_c se define como la diferencia de energía exacta no relativista del sistema E , y la energía de Hartree-Fock E_{HF} . [2]

$$E_c = E - E_{HF} \quad (2.40)$$

Existen dos metodologías distintas para obtener la función de onda exacta del sistema: (i) métodos variacionales y (ii) métodos perturbativos. [1]

(i) Métodos Variacionales

En general, la solución exacta de la ecuación de Schrödinger no se puede expresar como una única configuración electrónica. La función de onda se escribe como una combinación lineal de funciones monodeterminantes:

$$\Psi = a_0\Psi_0 + a_1\Psi_1 + a_0\Psi_0 + \dots = a_0\Psi + \sum_{s>0} a_s\Psi_s \quad (2.41)$$

Donde Ψ_0 es la función de onda de Hartree-Fock y $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_s$ son las funciones de onda de otras configuraciones del sistema y a_1, a_2, \dots, a_s son los coeficientes de la expansión.

Cuando las funciones de onda Ψ_s son construidas mediante la sustitución de un número creciente de espínorbitales ocupados por espínorbitales desocupados o virtuales en la función de onda de Hartree-Fock Ψ_0 se obtienen los métodos denominados interacciones de configuraciones. Los determinantes Ψ_s , se clasifican en función mono-, di-, tri-,... substituidas según el número de espínorbitales ocupados que son reemplazados por virtuales. Los coeficientes de expansión son determinantes de forma variacional. Según el número de configuraciones que se utilicen para describir la función de onda del sistema se tiene los distintos métodos empleados: [1]

- FCI (Full Configuration Interaction) Supone utilizar el conjunto completo de configuraciones que se puede construir con un grupo de espínorbitales dado.
- CIS (Configuration Interaction, Singles) Sólo se utilizan en el desarrollo de la función de onda las configuraciones procedentes de monoexcitaciones.
- CID (Configuration Interaction, Doubles) Construcción de la función de onda con funciones de diexcitaciones.

- CIDS (Configuration Interacción, Singles-Doubles) Se expande usando mono y diexcitaciones.

(ii) Métodos Perturbativos

La correlación electrónica puede ser introducida como una perturbación del sistema de electrones independientes, y mediante el uso de la teoría de perturbaciones independientes del tiempo se obtiene la energía de correlación. La función de Hartree-Fock Φ_0 , es tomada como una función de referencia en la expansión que permite construir la función exacta Φ , del sistema mediante el operador de onda, $\tilde{\Omega}$:

$$\Psi = \tilde{\Omega}\Psi_0 \quad (2.42)$$

Esta definición permite dar distintas forma a la expansión de la función de onda, según la forma del operador de expansión. Así tenemos:

- Expansión lineal. El operador de onda tiene la forma:

$$\tilde{\Omega} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad (2.43)$$

Donde $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$ son los operadores de monoexcitación y diexcitación respectivamente definidos:

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r \hat{a}_r^+ a_a, \quad (2.44)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{a,r} t_{ab}^{rs} \hat{a}_r^+ \hat{a}_s^+ a_a a_b, \dots \quad (2.45)$$

Siendo t_a^r , t_{ab}^{rs} , los coeficientes de expansión.

Los métodos más representativos de esta variante son los denominados MP2, MP3, (Møller-Plesset) [49] donde el número indica el grado en el cual la corrección es truncada.

➤ Expansión Exponencial. El operador de onda tiene la forma:

$$\tilde{\Omega} = e^{\hat{T}} \quad (2.46)$$

Siendo,

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad (2.47)$$

Los métodos más representativos son los denominados CC (Coupled Cluster). Las distintas aproximaciones se distinguen según el tipo de excitaciones que son tenidas en cuenta durante la expansión: [41]

- CCSD (Coupled Cluster Simple and Double). Aproximación CC teniendo en cuenta simples y dobles excitaciones.
- CCSDT (Coupled Cluster Simple, Double and Triple). Considera hasta triples excitaciones.

En sí, cuando se tratan moléculas poliatómicas⁹, la presencia de varios núcleos hace más pesado los cálculos mecano-cuánticos, por lo que es necesario recurrir a métodos semiempíricos, estos son los más apropiados para el estudio de sistemas grandes.

2.2.4 MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS

Se basan en el formalismo de HF, pero hacen muchas aproximaciones y obtienen algunos parámetros de datos empíricos, pueden ser empleados para tratar sistemas de muchos cuerpos donde el método completo de Hartree-Fock es muy costoso. Los métodos semiempíricos más antiguos, son el de Hückel propuesto por Erich Hückel y Hückel Extendido propuesto por Roald Hoffmann, y actualmente los más difundidos son los conocidos con las siglas MNDO¹⁰, MINDO¹¹, AM1¹², PM3¹³, etc. [66]

Aunque su computacional es menor, sus resultados pueden ser erróneos si no se parametriza¹⁴ correctamente el sistema, esta limitación hacen que sean considerados como punto de partida de posteriores cálculos HF. A pesar de sus limitaciones han tenido gran éxito en la descripción de la química orgánica, sin

⁹ Molécula poliatómicas: Son conjuntos de átomos de los mismos o diferentes elementos.

¹⁰ MNDO: The Modified Neglect of Diatomic Overlap.

¹¹ MINDO: There are three Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

¹² AM1: Austin Model One

¹³ PM3: Parameterization Method Three

¹⁴ Parametrizar: Ajusta los parámetros de un sistema para influir en su resultado

embargo, pueden ser aplicados también a sólidos y nanoestructuras, ya que en algunos casos pueden ser los métodos más prácticos y únicos para tratar sistemas grandes. [66]

Actualmente se ha optado por la Teoría del Funcional de la Densidad (i, e., Density Functional Theory, DFT) en este método, la energía total es expresada en términos de la densidad total en lugar de la función de onda, convirtiéndose en un proceso alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, actualmente es una herramienta útil en nanotecnología, física y química para el estudio de nanoestructuras en el estado fundamental [24]. Esta teoría puede ser considerada como un método *ab initio*, por ser en principio una teoría exacta, pero también como método semiempírico ya que se la aplica de forma aproximada [9]. Debido a esta particularidad, es mejor tratarla por separado de ambos métodos.

2.2.5 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

Como se sabe, la función de onda electrónica de una molécula de N-electrones depende de $3N$ variables (N = número de partículas) en este sentido, se ha incitado la búsqueda de funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que puedan calcular la energía y otras propiedades. Es aquí la importancia del uso de la DFT debido que, solo depende de 3 variables, aunque la DFT, tiene raíces conceptuales en el modelo de Thomas-Fermi, su base teórica

fue dada por Hohenberg y Kohn (H-K) en 1964, quienes mostraron en base a dos teoremas lo siguiente: [4, 8]

- (i) El primer teorema de H-K, demuestra que las propiedades del estado fundamental de un sistema de muchos cuerpos son determinados por la densidad electrónica que depende únicamente de tres coordenadas espaciales. Este teorema es la base para reducir el problema de muchos cuerpos de N -electrones con $3N$ coordenadas espaciales a 3 coordenadas espaciales. [34]
- (ii) El segundo teorema de H-K, define un funcional de energía para el sistema y expresa la correcta densidad electrónica que minimiza esta energía funcional. [34, 43]

Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado por Kohn y Sham en 1965, quienes demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad. [8]

2.2.5.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular, la función de onda y todos los demás observables, están determinados unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del

estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, es decir, que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es una función de ρ_0 y se escribe $E_0 = E_0[\rho_0]$, de esta manera la DFT permite calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de su densidad electrónica. [40]

En particular, el primer teorema de H-K expresa la energía como función de la densidad, mediante la siguiente relación:

$$E_0 = E[\rho_0] = F[\rho_0] + \int dr \rho_0(r) v(r) \quad (2.48)$$

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{en}[\rho_0] \quad (2.49)$$

Donde, $E = E[\rho_0]$ es la energía total del sistema en el estado fundamental, $F[\rho_0]$ representa al funcional universal que contiene a la energía cinética $T[\rho_0]$ y la interacción de repulsión electrón-electrón $V_{ee}[\rho_0]$, $V_{en}[\rho_0] = \int dr \rho_0(r) v(r)$ es la interacción de atracción electrón-núcleo, siendo $v(r)$ el potencial externo, es decir, la función de energía potencial de atracción nuclear para un electrón localizado en el punto r . Así, $V_{en}[\rho]$ se conoce, pero se desconoce la forma exacta del funcional $F[\rho]$. Por ende, la ecuación (2.48), no proporciona una vía práctica para calcular E_0 a partir de ρ_0 , ya que se debe hacer aproximaciones de $F[\rho]$. [4]

Para convertir la ecuación (2.48), de una relación formal en una herramienta práctica, es necesario recurrir a un segundo teorema, este procedimiento se conoce como teorema variacional de Hohenberg-Kohn [43]. Donde, para toda

densidad de prueba $\rho_{pr}(r)$, la ecuación (2.48) debe cumplir dos condiciones: (i) $\int \rho_{pr}(r) = n$, (normalización de la función de onda Ψ), y (ii) $\rho_{pr}(r) \geq 0$ para todo r , obteniendo $E_v[\rho_{pr}] \geq E_0 = E_v[\rho_0]$, donde el subíndice v enfatiza la dependencia de E_0 del potencial externo $v(r)$, que difiere para distintas moléculas. Así, obtenemos la siguiente expresión:

$$T[\rho_{pr}] + V_{ee}[\rho_{pr}] + \int dr \rho_{pr}(r)v(r) \geq E_v[\rho_0] \quad (2.50)$$

Como se observa, la única diferencia entre (2.48) y (2.50), es ρ_{pr} por ρ_0 . Lo que manifiesta que no cualquier densidad electrónica de prueba puede dar una energía del estado fundamental menor que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental. Así, se demuestra que densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía $E_0[\rho]$. [8]

2.2.5.2 Modelo de Kohn – Sham (K-S)

Si conocemos la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(r)$, por el segundo teorema de Hohenberg-Kohn es posible en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 . Pero estos teoremas no nos dicen como calcular E_0 a partir de ρ_0 ya que $F[\rho_0]$ es desconocido, ni tampoco como obtener ρ_0 sin obtener antes la función de onda, un paso para alcanzar estos objetivos es el método de Kohn-Sham. [9]

La formulación de Kohn-Sham [40] proporcionó una forma de aproximar el funcional universal $F[\rho]$. Para lograr este propósito Kohn y Sham recurrieron a un sistema ficticio el cual está constituido por un sistema de N-electrones no interactuantes que se mueven en un potencial efectivo, esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante Slater [8]. El potencial efectivo está compuesto del potencial externo, las interacciones de Coulomb (atracción y repulsión), y además incorpora las interacciones de intercambio y correlación. [4]

Desde este punto de vista, la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales:

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int dr \varphi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(r) \quad (2.51)$$

Y la densidad electrónica como la suma de densidades electrónicas:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \quad (2.52)$$

Donde, φ_i son orbitales de referencia correspondientes al sistema de electrones sin interacción. Dichos orbitales pueden obtenerse resolviendo el siguiente conjunto de ecuaciones acopladas, conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\rho(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i + V_{KS} \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (2.53)$$

Donde el potencial de Kohn-Sham, $V_{KS}[\rho]$, incorpora una aproximación a la interacción electrón-electrón y un nuevo término, V_{XC} este último llamado potencial de intercambio y correlación:

$$J[\rho_r] = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} \quad (2.54)$$

Obteniendo,

$$V_{KS} = V_{en} + V_{ee} + V_{XC} \quad (2.55)$$

Donde,

$$V_{ee}(r_1) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 \quad (2.56)$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.57)$$

Y así obtenemos para el funcional universal $F[\rho_0]$ definido como:

$$F[\rho_0] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.58)$$

Donde, $J[\rho]$ abarcas las interacciones de Coulomb (atracción y repulsión).

En general, la ecuación de Kohn-Sham (2.53), es similar a la ecuación de Schrödinger, sus soluciones proporcionan la densidad electrónica y, por la tanto, toda la información necesaria para la determinación completa de todas las propiedades del sistema si se conoce la forma exacta del funcional E_{XC} . [8]

2.2.5.3 Intercambio y Correlación

Aunque, la formulación de K-S puede ser exacto, el funcional de intercambio y correlación E_{XC} , no es conocida y en la práctica es necesario aproximar los términos de correlación E_C , e intercambio E_X , mediante diversos modelos. La clasificación de estas aproximaciones se puede encontrar en la escalera de Jacob definida por John P. Perdew. [8]

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (2.59)$$

Según la forma propuesta para el funcional de intercambio y correlación, en términos de densidad, la primera aproximación se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA): [8]

- LDA (Local Density Approximation). Consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. Esta aproximación se basa en el modelo de gas de electrones uniforme y expresa el funcional de correlación-intercambio en términos de la densidad: [4]

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (2.60)$$

Si bien es una aproximación bastante fuerte, los resultados obtenidos son sorprendentes y precisos para algunas propiedades, y es en parte a esto que se debe el éxito de esta teoría. [9]

Otra aproximación más sofisticada es la Aproximación de gradiente generalizado:

- GGA (Generalized Gradient Approximation). Es una aproximación semilocal, es decir, la densidad electrónica en un sistema molecular no es homogénea y, por lo tanto, la forma más simple de mejorar los resultados de LDA es introducir el gradiente de la densidad en el funcional de intercambio y correlación: [8]

$$E_{XC,GGA}[\rho] = f(\rho, |\nabla\rho|) \quad (2.61)$$

En general, GGA consiste en añadir términos de correlación dependientes del gradiente de la densidad a la aproximación LDA.

$$\begin{aligned} E_{XC,GGA}[\rho] &= E_{X,GGA}[\rho] + E_{C,GGA}[\rho] \\ &= E_{X,LDA}[\rho] + f(\rho, |\nabla\rho|) + E_{C,LDA}[\rho] + g(\rho, |\nabla\rho|) \end{aligned} \quad (2.62)$$

Para algunas propiedades estas aproximaciones dan mejores resultados que la LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial. [8]

Algunos de los funcionales de correlación de gradientes que más se utilizan son el de Perdew (P86), el de Perdew y Wang (PW91) y el de Lee, Yang y Par (LYP). Aún con estas aproximaciones, no se conoce la forma exacta del funcional para las energías de intercambio y correlación, y al igual que el campo de fuerzas de la mecánica molecular está en constante desarrollo [66]

Una solución a este problema es el desarrollo de funcionales híbridos [30] como el B3LYP [14], B97D [31] y otros como: (M06, M06-2x, M06-HF)¹⁵ [13]. En el siguiente subcapítulo únicamente se hablarán de los funcionales B3LYP y B97D, los cuales fueron empleados para el estudio de los R-pirogalol[4]arenos.

2.2.6 FUNCIONALES HÍBRIDOS

Los métodos híbridos son una combinación lineal de los términos de intercambio de HF, LDA y GGA para construir aproximaciones de la DFT, fue introducido por Axel Becke en 1993 [13], quien manifestó que para obtener energías moleculares comparables con las proporcionadas por métodos *ab initio* correlacionados es necesario introducir una parte de la energía de intercambio exacta E_X , de la teoría de HF en el funcional de intercambio y correlación. [14]

$$E_{XC} = E_X + E_{X,LDA} \quad (2.63)$$

Así, el funcional de energía de intercambio exacta E_X , se expresa en términos de los orbitales Kohn-Sham en lugar de la densidad, por lo que se denomina un funcional implícito de la densidad. La hibridación con el funcional de energía de intercambio de Hartree-Fock proporciona un esquema simple para mejorar muchas propiedades moleculares, tales como las energías de atomización, longitudes de enlace y frecuencias de vibración, los cuales son descritas pobremente por simples funcionales *ab initio*. [9]

¹⁵ M06, M06-2x, M06-HF: Functionals Full Hartree-Fock

2.2.6.1 Funcional B3LYP

Becke 3-parameter hybrid exchange functionals and Lee-Yang-Parr correlation functional [14]. Es considerado el más popular de los funcionales híbridos semiempíricos, sin embargo, la incapacidad de alcanzar el límite exacto del gas de electrones homogéneo, resulta ser uno de sus inconvenientes principales, a pesar de este limitante ha demostrado predecir con éxito una amplia gama de propiedades moleculares sobre todo en sistemas periódicos. [14]

Su forma funcional es: [14]

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + \alpha_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + \alpha_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + \alpha_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (2.64)$$

Donde $\alpha_0 = 0.20$, $\alpha_x = 0.72$, $\alpha_c = 0.81$, son los tres parámetros, E_x^{GGA} y E_c^{GGA} son las Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA), E_x^{LDA} y E_c^{LDA} son las Aproximaciones de Densidad Local (LDA), E_x^{HF} es la forma funcional exacta del intercambio de Hartree-Fock, y E_{xc}^{LDA} es la forma funcional del intercambio y correlación de la LDA. Los tres parámetros de B3LYP se toman sin modificación del funcional original de Becke. [70]

2.2.6.2 Funcional B97D

Pure-GGA Exchange-Correlation Functional [30, 31]. Es un funcional doble híbrido y es el más precisos de la GGA, hace una corrección semiempírica al tradicional

K-S DFT, puede ser aplicado a sistemas grandes donde las fuerzas de dispersión o mejor conocidas como interacciones de van der Waals entre átomos o moléculas juegan un rol importante en muchos sistemas químicos.

Su forma funcional es E_{DFT-D} :

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (2.65)$$

Donde E_{KS-DFT} es la DFT usual de Kohn-Sham, E_{disp} es la corrección de dispersión empírica dada por:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{c_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.66)$$

Aquí, N_{at} es el número de átomos en el sistema, c_6^{ij} denota el coeficiente de dispersión el par de átomos ij , s_6 es un factor de escala global que depende únicamente del tipo de funcional de densidad usado, R_{ij}^6 es una distancia interatómica y f_{dmp} es una función de amortiguación, definida como:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_r} - 1\right)}} \quad (2.67)$$

Donde R_r es la suma de los radios atómicos de van der Waals. Desde el punto de vista práctico este funcional, es muy robusto, eficiente y permite refinar los cálculos obtenidos por otros funcionales híbridos. [31]

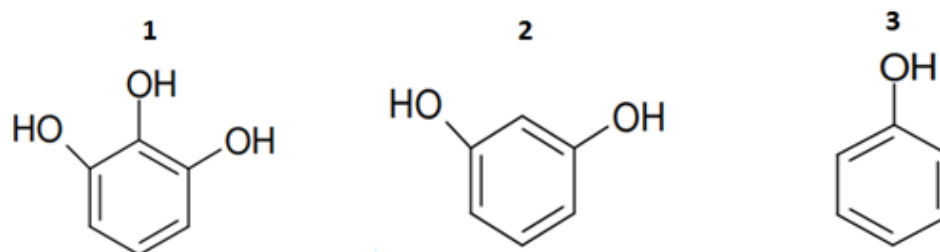
CAPITULO III

MODELOS Y METODOLOGÍA

En este capítulo se habla de los calixarenos, ya que los pirogalol son una clase de estos macrociclos. Posteriormente se detallará los modelos y metodologías empleados en las dos fases de la investigación, (i) el estudio del auto-ensamblaje de los Pyg[4]Ar y (ii) la interacción del H₂ con el Metil-Pyg[4]Ar.

3.1 CALIXARENOS

Son macrociclos u oligómeros cíclicos obtenidos por una reacción de condensación entre un aldehído y una molécula de fenol, resorcinol o pirogalol, cuyas estructuras se muestran en la figura 3.1. [3]



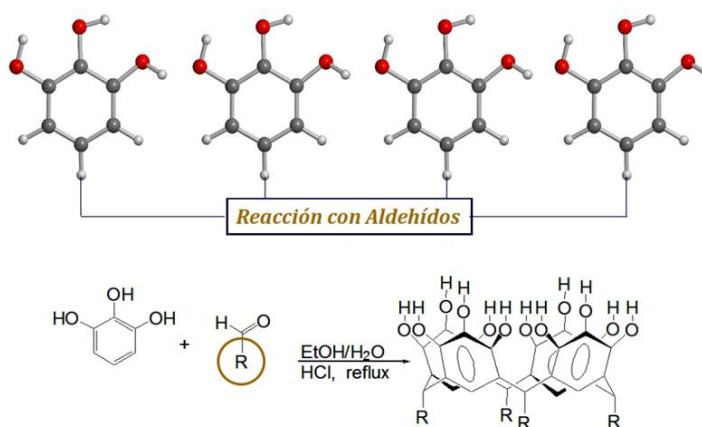
Fuente: *Macrocycles*. 1) Pirogalol, 2) Resorcinol, 3) Fenol. [3]

David Gutsche en 1989 es quien introduce el término calixareno, para referirse a este tipo de oligómeros obtenidos por reacciones de condensación de tipo fenol-formaldehído. [69]

3.1.1 SÍNTESIS

En el caso del fenol, el aldehído más utilizado para su síntesis es el formaldehído (CH_2O), y para el resorcinol o pirogalol aunque su síntesis también se le puede llevar a cabo con el formaldehído, se emplea con más frecuencia aldehídos grandes como los acetaldehídos (CH_3CHO). En general, la reacción de obtención es catalizadas por ácido, y se realiza calentando los constituyentes, tanto el aldehído como el resorcinol, pirogalol o fenol, en reflujo por varias horas, junto a una mezcla de etanol y HCL [69]. En la figura 3.2. Se ilustra la síntesis de los pirogalol[4]arenos, basándonos en datos experimentales: [52]

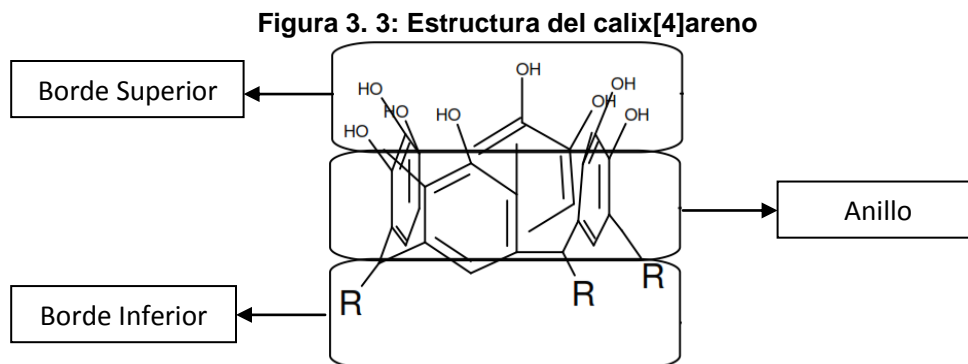
Figura 3. 2: Síntesis de los pirogalol[4]arenos.



Fuente: Synthesis of rctt, rccc, and rcct diastomers of calix[4]methylresorcinarenes based on *p*-tolualdehyde. [52]

3.1.2 ESTRUCTURA

Los calixarenos se dividen en 3 secciones: [3]



Fuente: Macrocycles. [3]

- (i) Borde superior, donde se encuentran los grupos OH, lo que la hace una sección polar e hidrofílica, además tiene la capacidad de formar varios puentes de hidrogeno intermoleculares,
- (ii) Anillo, donde se encuentran los anillos aromáticos con la posibilidad de estabilizar moléculas huésped mediante interacciones π .
- (iii) Borde inferior que pueden tener una variedad de sustituyentes alifáticos o aromáticos.

3.1.3 NOMENCLATURA

Se expresa primero el tipo de sustituyente¹⁶ que se encuentra en el borde inferior del calixareno, seguido por el nombre de la molécula empleada en la síntesis:

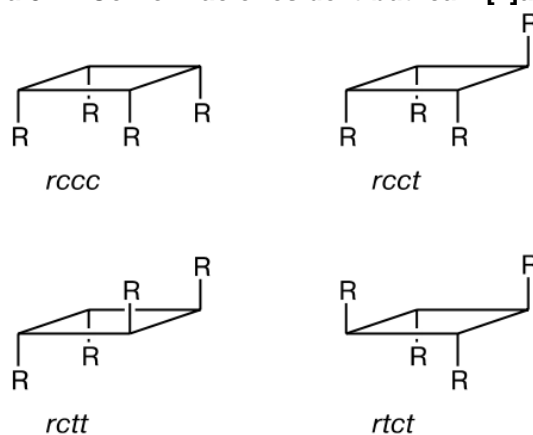
¹⁶ Sustituyente: Es un átomo o grupo de átomos que ocupan el lugar de un átomo o átomos de hidrogeno de la cadena principal de un hidrocarburo o en grupo funcional.

fenol, pirogalol, resorcinol; con el número de unidades aromáticas entre corchetes que se repiten para formar el anillo. [69]

3.1.4 CONFORMACIONES

Existe una variedad de conformaciones de los calixarenos, que dependen en cierto modo del número de anillos que se auto-ensamblan, en nuestro caso los Pirogalol[4]arenos al igual que el Calix[4]resorciarenos pueden adoptar cuatro tipos de conformaciones principales como se ilustran el figura 3.4. [52]

Figura 3. 4: Conformaciones del t-butilcalix[4]areno



Fuente: Synthesis of rctt, rccc, and rcct diastomers of calix[4]methylresorcinarenes based on *p*-tolualdehyde. [52]

Estas conformaciones son conocidas como: cono (rccc), cono parcial (rcct), 1,3-alternante (rctc), y 1,2-alternante (rctt). Donde *r* es punto de referencia para la orientación, *c* es la orientación cis y *t* es la orientación trans. Existen también

calixarenos más grandes y complejos como los calix[6]arenos con 8 posibles conformaciones y los calix[8]arenos hasta con 16 conformaciones. [3]

3.1.5 APLICACIONES

Las configuraciones rígidas que pueden adoptar los calixarenos, permiten a estos actuar como moléculas anfitrionas, gracias a sus cavidades preformadas. La funcionalización de los bordes superior o inferior permiten conseguir diferentes selectividades y pueden incluir varios huéspedes orgánicos en su interior. Aprovechando esta propiedad y otras como su alta estabilidad térmica, buena estabilidad química, no tóxica y bajo costo producción la presente investigación tiene como objetivo emplear al metil-pirogalol[4]areno como una posible macromolécula para el almacenamiento del H₂ por adsorción, pero también es posibles otras aplicaciones químicas, tales como almacenamiento y liberación lenta de drogas, purificación, cromatografía, catálisis, etc. [47]

A nivel industrial las aplicaciones se extienden por ejemplo: en la recuperación de cesio en altas concentraciones, provenientes de desechos nucleares, también se pueden emplear como: sensores electroquímicos, sensores ópticos, dispositivos de reconocimiento quiral, detectores moleculares, filtros a escala nanométrica, y últimamente como membranas de bicapa con aplicaciones biológicas. En el presente proyecto se emplea a los pirogalol[4]arenos, ya que varios estudios experimentales han determinado que el tipo de aldehído, específicamente el grupo

R (*i,e* R-CHO), que se emplea durante la síntesis controla la conformación de estos compuestos, en términos generales, se ha observado que grupos R= alifáticos dan conformaciones en copa (*rccc*) y grupos R= aromáticos dan conformaciones en silla (*rctt*), es decir que la estructura de estos complejos es ajustable de acuerdo al aldehído que utilicemos. [3, 47]

3.2 MODELOS

El control estructural que se obtiene durante la síntesis, hace de los calixarenos específicamente el pirogalol[4]areno sistemas muy interesante para diferentes aplicaciones como es el caso del presente trabajo en la adsorción del H₂. El presente proyecto se divide en dos fases: (i) La Génesis de los Pyg[4]Ar, y (ii) la interacción del H₂ con el Metil-Pyg[4]Ar funcionalizado. De esta manera se pretende contribuir con la escasa investigación sobre estos sistemas, especialmente desde el punto de vista electrónico¹⁷.

3.2.1 CONSTRUCCIÓN DE LOS MODELOS MOLECULARES

Para la construcción de los modelos moleculares en (i) se utilizó el software GaussView5.0 y en (ii) se empleó como punto de partida los datos de difracción de rayos X reportados para el decil-Pyg[4]Ar el cual cristaliza en conformación de copa *rccc* como ha sido reportado por Dueno et al., [21]. En la macromolécula

¹⁷ Estructura electrónica: Distribución de los electrones en la molécula.

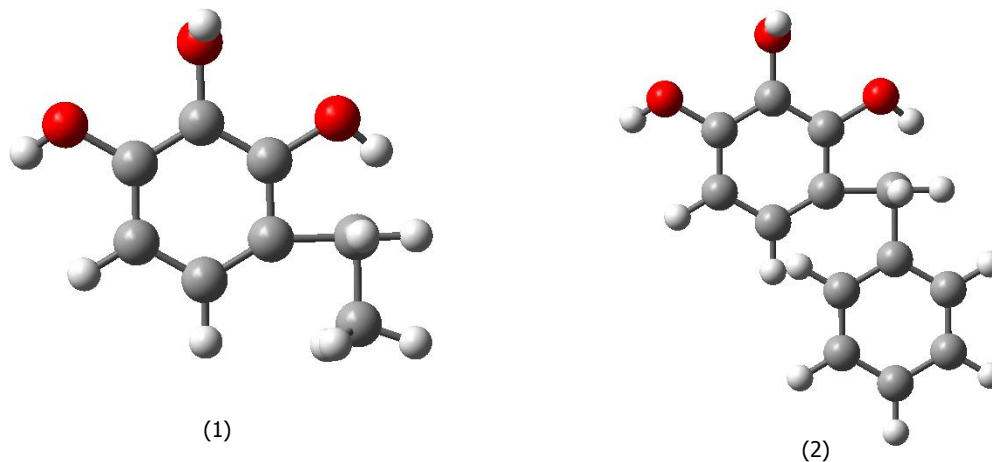
obtenida a partir de la celda unitaria del cristal, se reemplazaron los sustituyentes decil por los grupos metil. Una vez obtenida el macrociclo preliminar, se consideró como un modelo molecular simétrico, es decir, todas las conformaciones *rccc* pertenecen al grupo de simetría C₄. La razón por la cual se utilizan modelos simétricos es para disminuir el costo computacional al tratarse de sistemas grandes.

3.2.2 GÉNESIS DE LOS PYG[4]AR

Esta fase de la investigación se evalúa el efecto de los factores cinéticos que influyen en el control conformacional de los R-Pyg[4]Ar (R = metil, fenil) en dos modelos simplificados (i. e., dímero), es decir, Metil-Pyg[2]Ar y Fenil-Pyg[2]Ar. Debido que se cree que el grupo R del aldehído influye en la conformación de los Pyg[4]Ar, para corroborar esta idea se empleó el grupo alifático metil y grupo aromático fenil, cada una de los modelos moleculares fue construidos totalmente planos en el software GaussView5.0, es decir el monómero Metil-pirogalolareno y Fenil-pirogalolareno.

En las figura 3.5. Se observa cada unos de los modelos construidos, con R=metil y R=fenil. Donde se ha modificado los monómeros de pirogalol pero se mantuvieron los grupo OH sin alterarlos.

Figura 3. 5: Monómeros Metil-Pyg-areno



Fuente: Tesista. (1). Metil-Pirogalol-areno. (2) Fenil-Pirogalol-areno.

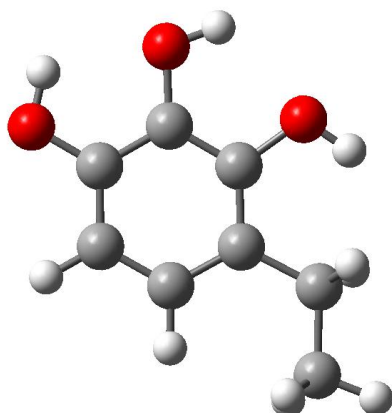
3.2.2.1 Optimización Geométrica.

Definido los modelos preliminares de los monómeros de pirogalol, se pasó a la etapa de la optimización geométrica de los mismos con lo cual se puede obtener la mejor disposición de los grupos hidroxilo. La optimización geométrica¹⁸ se realizó a nivel de teoría B3LYP, B97D y la función base 6-311G(d,p). En la Figura 3.6 se muestra los monómeros optimizados para el Metil-pirogalolareno,

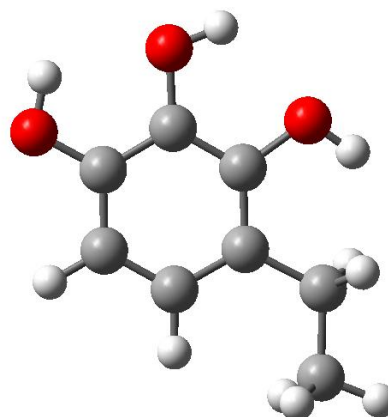
¹⁸ Optimización geométrica: Busca la estructura de equilibrio de cada átomo.

Figura 3. 6: Monómero Metil-Pyg-areno Optimizado

a)



b)

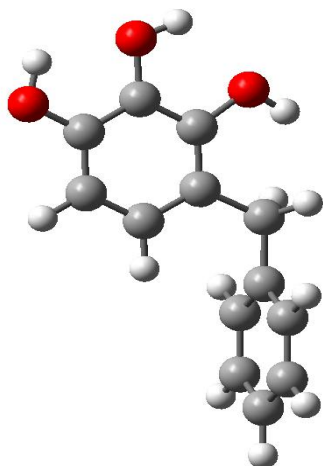


Fuente: Tesista. a) A nivel B3LYP/6-311G(d,p), b) A nivel B97D/6-311G(d,p)

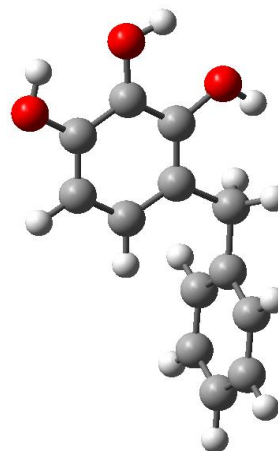
En la Figura 3.7 se muestra los monómeros optimizados para el Fenil-pirogalol-areno.

Figura 3. 7: Monómero Fenil-Pyg-areno Optimizado

a)



b)



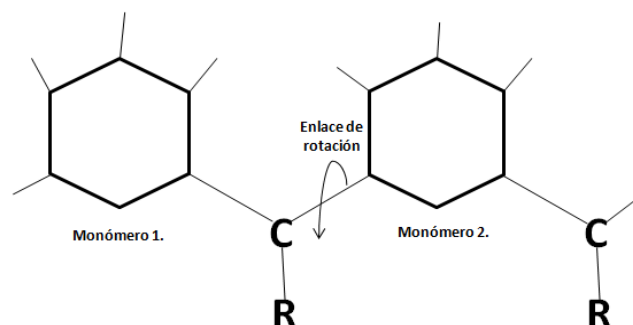
Fuente: Tesista. a) A nivel B3LYP/6-311G(d,p), b) A nivel B97D/6-311G(d,p).

Optimizado los monómeros de cada complejo, se procedió a ensamblarlo para obtener los dímeros correspondientes, los resultados serán analizados en el próximo capítulo.

3.2.2.2 Energías de los isómeros conformacionales

El siguiente paso para describir la Génesis de los pirogalol[4]arenos, es obtener las energías de todas las posibles formas isoméricas, rotando 360° el segundo monómero y manteniendo fijo el primero para cada complejo y en cada 20° del ángulo diedro se obtuvo las energías correspondientes de cada punto, al mismo nivel de teoría que en la optimización geométrica. De esta manera se valora el enlace de rotación, y se trata de corroborar los datos experimentales que muestran que los pirogalol[4] arenos con grupos R, aromáticos y alifáticos tienden a conformaciones *rctt* (silla) y *rccc* (copa) respectivamente, en la Figura 3.8 se ilustra el enlace de rotación para cada complejo.

Figura 3. 8: Enlace de rotación.



Fuente: Tesista. Diseñado en el programa GaussView5.0

Concluido con la génesis de los pirogalol[4]arenos, la segunda fase de este proyecto de investigación consiste en el estudio de la interacción del H₂ en los Metil-Pyg[4]Ar funcionalizados con diferentes cationes¹⁹.

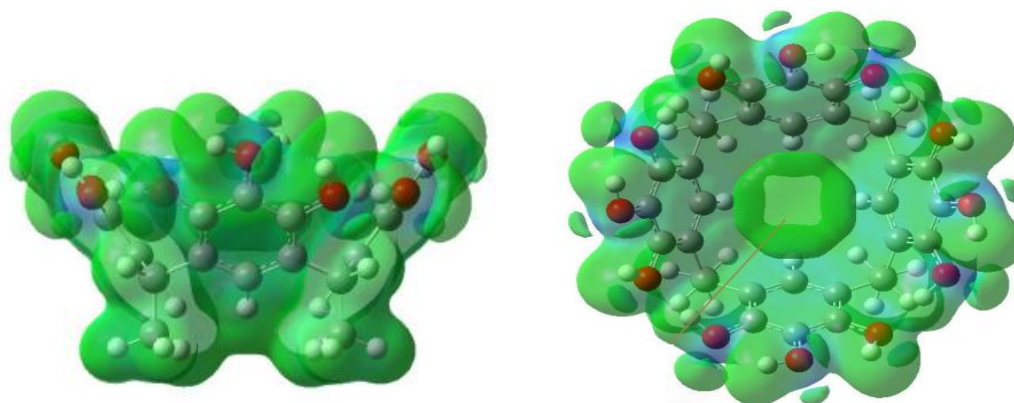
3.2.3 ADSORCIÓN DEL H₂ EN LOS PYG[4]AR FUNCIONALIZADOS

Pese a que se ha hablado de cuatro tipos de conformaciones de los pirogalol[4]arenos *rccc*, *rctt*, *rcct* y *rctc*. En esta fase solo se ha tomado en cuenta la conformación *rccc* (copa) con grupo R (R = metil), debido que su estructura ofrece un ambiente adecuado para la adsorción de moléculas sencillas [32], además se ha observado que el carácter electrodonador del los grupos metil, producen pozos electrónicos en el interior de estas macromoléculas [45], pudiendo entonces no solo controlar la conformación de los Pyg[4]Ar, al variar los grupos R, sino también las propiedades electrónicas. Esta importante propiedad, abre el horizonte de aplicaciones de los pirogalol[4]arenos, y el presente trabajo pretende ser, la continuación de un proyecto en curso llevado a cabo por el QCT²⁰ de la Universidad San Francisco de Quito. Quienes bajo la dirección de F. Javier Torres, Ph.D., han realizado un reporte reciente sobre la posibilidad de emplear a los Metil-Pyg[4]Ar, para la adsorción del H₂. [62] Anexo C.

¹⁹ Cación: Es un ion con carga eléctrica positiva.

²⁰ QCT: Laboratorio de Química Computacional y Teórica, USFQ.

Figura 3. 9: Mapas de densidad del metil-Pyg[4]Ar. Evidencia teórica de la existencia de pozos electrónicos.



Fuente: presentación de F. Javier Torres, Ph.D., en el XXXVII Congreso de Químicos teóricos de Expresión Latina. Riviera Maya – México. Diciembre 2011.

En la Figura 3.9. Se muestra los mapas de densidad del metil-Pyg[4]areno, que corroboran la existencia de pozos electrónicos, gracias a este reporte la presente investigación teórica se enfoca en la funcionalización del Metil-Pyg[4]Ar, con cationes Li^+ , Na^+ y Mg^{2+} con el objetivo de encontrar una posible estructura para la adsorción del H_2 .

3.2.3.1 Construcción del modelo molecular del Metil-Pyg[4]Ar

Como se mencionó, para la construcción de los modelos moleculares del metil-Pyg[4]Ar, se utilizó como punto de partida los datos de difracción de rayos X²¹ reportados para el decil-Pyg[4]Ar el cual cristaliza en conformación de copa. A

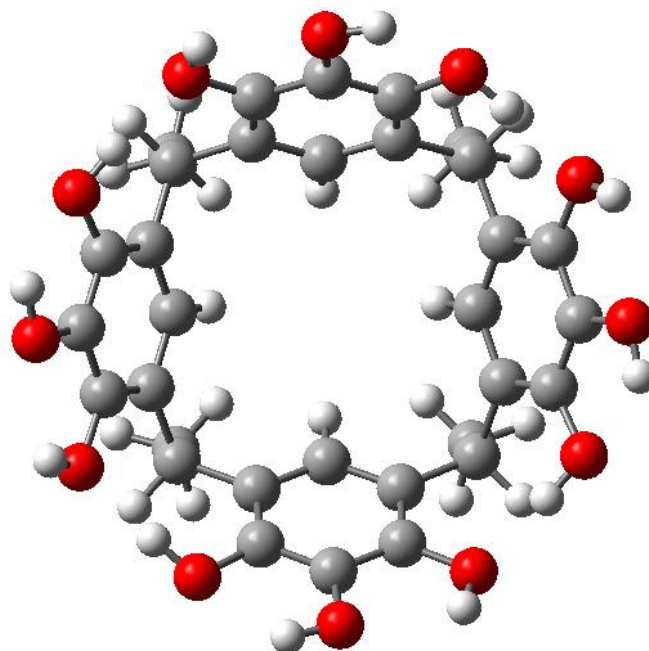
²¹ Difracción de rayos X: También llamada cristalografía de rayos X, es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de rayos X por sólidos en estado cristalino.

partir de una celda unitaria del cristal se obtuvo la molécula, en la cual se reemplazó los sustituyentes decil por el grupo metil, para obtener el metil-Pyg[4]Ar.

3.2.3.2 Optimización Geométrica del Metil-Pyg[4]Ar

Obtenido la estructura preliminar se procedió, a su optimización geométrica considerando que dicha estructura pertenece al punto de simetría C₄. En la Figura 3.10. Se muestra la optimización del Metil-Pyg[4]areno, calculado a nivel de teoría B3LYP/6-311G (d,p) obtenida del reporte de la referencia. [62]

Figura 3. 10: Optimización del Metil-Pyg[4]Ar

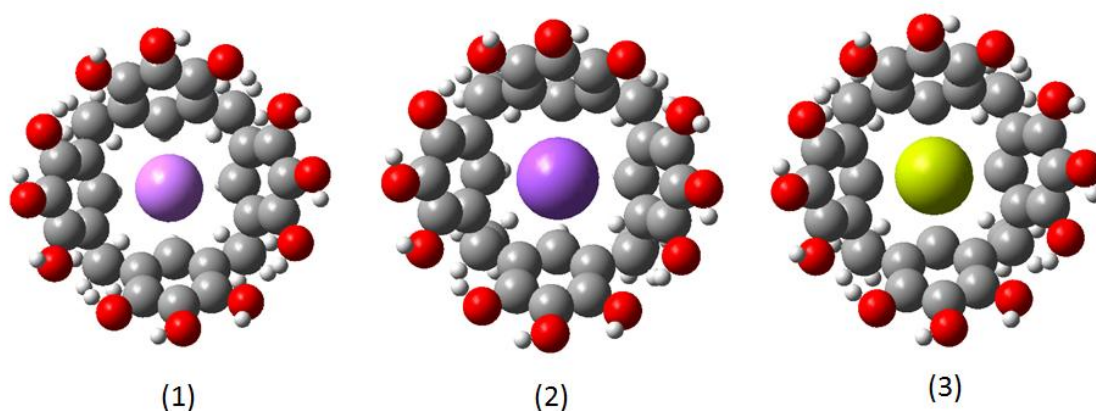


Fuente: Calculado a nivel de teoría B3LYP/6-311G (d,p) [62]

Consecutivamente en dicha estructura se realizó una nueva optimización geométrica a nivel de teoría B97D/6-311++G(d,p) con el fin de refinar los cálculos y tomar en cuenta la dispersión de Grimme. Luego se procedió a su funcionalización con diferentes cationes Li^+ , Na^+ y Mg^{2+} , dentro de la cavidad en el centro del plano correspondiente a la base de la estructura de copa, y posteriormente se determinó la posición óptima de los cationes mediante una optimización geométrica parcial, es decir, se optimizó el catión manteniendo fija la estructura del Metil-Pyg[4]Ar.

En la Figura 3.13. Se muestra la funcionalización del Metil-Pyg[4]Ar con los cationes Li^+ , Na^+ y Mg^{2+} previo a su respectiva optimización geométrica a nivel de teoría B97D/6-311++G (d,p).

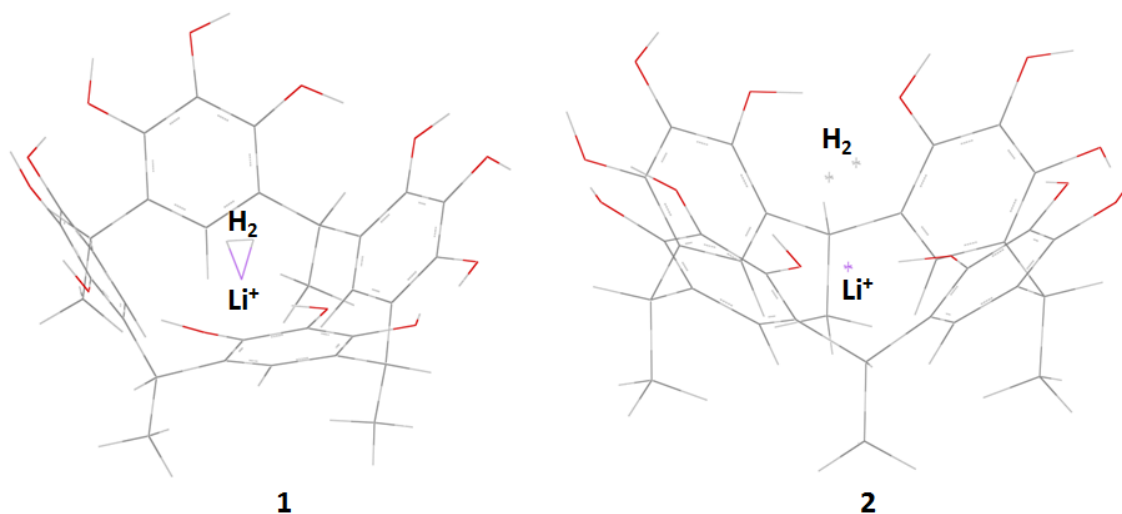
Figura 3. 11: Funcionalización del Metil-Pyg[4]Ar



Fuente: Tesista. (1) Li-Metil-Pyg[4]Ar, (2) Na-Metil-Pyg[4]Ar, (3) Mg-Me-Pyg[4]Ar.

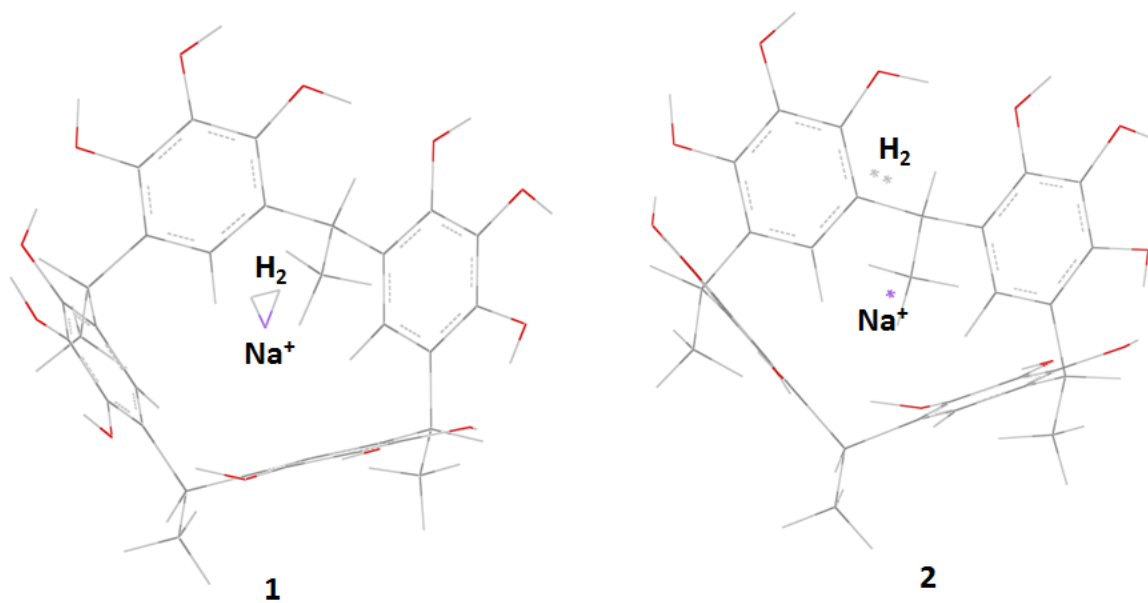
Una vez funcionalizado el Metil-Pyg[4]Ar, se procedió al análisis de su interacción con el H_2 . Aquí, el H_2 se colocó perpendicular al catión a una distancia de 1 \AA , y de igual manera se realizó una optimización geométrica parcial, es decir, manteniendo fijo el Me-Pyg[4]Ar, se optimizó el complejo “Cation+ H_2 ”, a nivel de teoría B97D/6-311++G(d,p), consiguiendo la disposición optima del H_2 dentro de la cavidad. Como se muestra en las Figuras 3.14, 3.15, y 3.16.

Figura 3. 12: Complejo H_2 /Li-Metil-Pyg[4]Ar



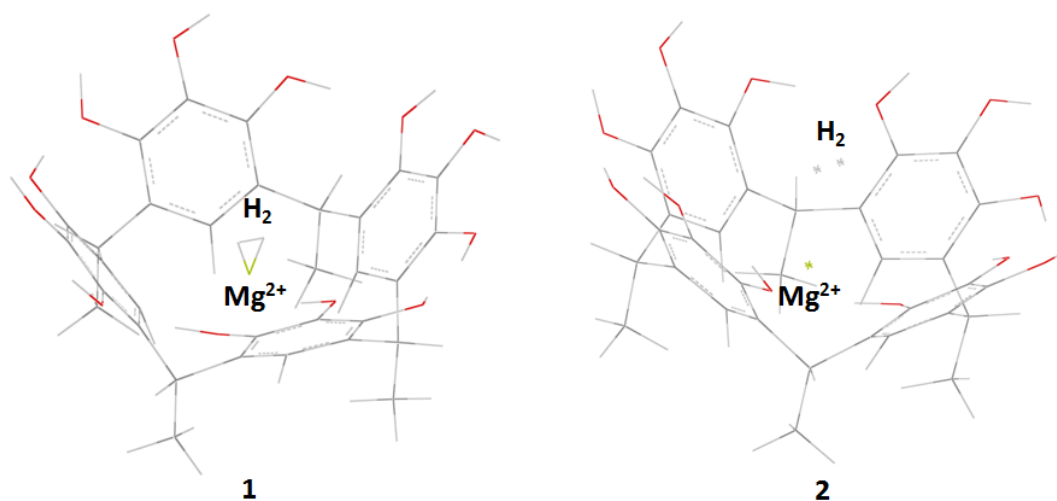
Fuente: Tesista. 1) Estructura base 2) Modelo optimizado del H_2 /Li-Me-Pyg[4]Ar.

Figura 3. 13: Complejo H_2/Na -Metil-Pyg[4]Ar



Fuente: Tesista. 1) Estructura base 2) Modelo optimizado del H_2/Na -Me-Pyg[4]Ar.

Figura 3. 14: Complejo H_2/Mg -Metil-Pyg[4]Ar



Fuente: Tesista. 1) Estructura base 2) Modelo optimizado del H_2/Mg -Me-Pyg[4]Ar.

Por último es necesario optimizar cada uno de los cationes y el H₂, esto permitirá evaluar la interacción del H₂ con el complejo funcionalizado mediante la energía de amarre (EA). Cuyos resultados se reportadas en el capítulo IV.

3.2.3.3 Energías de interacción

De las geometrías resultantes se calculó la energía de amarre empleando la siguiente expresión: [22]

$$EA_{[A-A+B]} = E_{[A]} + E_{[B]} - E_{[A+B]} \quad (3.1)$$

Donde $E_{[A]}$ es la energía del H₂, $E_{[B]}$ es la energía del Me-Pyg[4]Ar funcionalizado, y $E_{[A+B]}$ es la energía de los diferentes compuestos: H₂/Li-Me-Pyg[4]Ar, H₂/Na-Me-Pyg[4]Ar, H₂/Mg-Me-Pyg[4]Ar.

Las energías de amarre calculadas con la ecuación (3.1), posteriormente fueron corregidas restándoles el error originado por la superposición de bases, (*Basis Set Superposition Error, BSSE*), mediante el método de Counterpoise, introducido por Boys-Bernardi [16], el cual, para un complejo AB compuesto de dos fragmentos A y B que interactúan, los valores de energía corregidos EA^C se expresa como: [71]

$$EA^C(AB) = [E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)] + [E_{AB}^A(A) + E_{AB}^B(B) - E_A^A(A) - E_B^B(B)]$$

$$EA^C(AB) = [E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B)] + [E_{AB}^A(A) + E_{AB}^B(B) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)] \quad (3.2)$$

$$EA^C(AB) = \Delta E(AB) + \delta_{AB}^{BSSE}$$

Donde δ_{AB}^{BSSE} es el término de corrección de counterpoise que depende de los parámetros estructurales del complejo AB, el programa Gaussian09 calcula directamente el BSSE y también la energía corregida.

3.3 MÉTODOS

Como se dijo, el presente proyecto tiene por objetivo estudiar teórica y computacionalmente a los Pyg[4]Ar, mediante cálculos cuanto-mecánicos, empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), en particular con ayuda de métodos híbridos antes descritos. Debido a esto los cálculos de optimización geométrica (OPT) y energía simple (SP), fueron realizados en el paquete computacional Gaussian09, a nivel de teoría B3LYP y B97D, tanto para la Génesis de los Pirogalol[4]arenos, como para la adsorción del H₂ en estos macrociclos, de la misma manera se empleó dos conjuntos de funciones base /6-311G (d,p), y /6-311++G (d,p). [46]

Cada uno de los modelos moleculares se diseñaron en el software GaussView5.0, los mapas de densidad electrónica fueron generados mediante sus funciones de onda por medio de la aplicación cubegen asociada a Gaussian09 y posteriormente se visualizaron en GaussView5.0. Debido que eran varios los cálculos a realizar, se empleo pequeños script²² desarrollados por el grupo del

²² Script: Programas compuestos de un conjunto de instrucciones, que permiten la automatización de tareas creando pequeñas utilidades

QCT. De la misma manera ante la falla de algunos cálculos y para facilitar el trabajo se empleó los mismos funcionales pero con diferentes funciones base, como el más sencillo STO-3G, que no es muy bueno para adquirir información pero ayuda a corregir los archivos input, antes de realizar cálculos innecesarios. En el siguiente capítulo se registran todos los resultados obtenidos de la investigación llevada a cabo.

CAPITULO IV

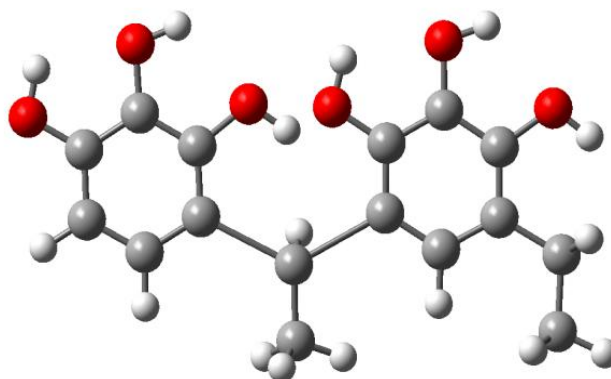
RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se reportan los resultados de los cálculos cuanto-mecánicos llevados a cabo en el Metil-Pyg[2]Ar y Fenil-Pyg[2]Ar, a nivel de teoría B3LYP/ y B97D/6-311G (d, p), y también se reporta los resultados de la interacción del H₂ con el Metil-Pyg[4]Ar funcionalizado a nivel de teoría B97D/6-311++G(d,p).

4.1 ENSAMBLAJE DE LOS R-PYG[2]AR

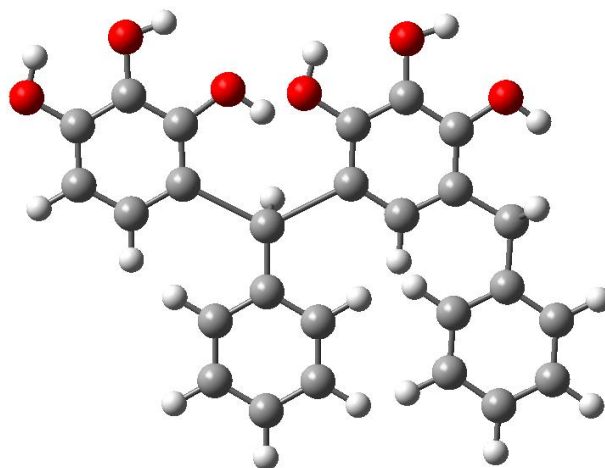
En las Figuras 4.1 y 4.2, se observa las estructuras de partida del Metil-Pyg[2]Ar y Fenil-Pyg[2]Ar una vez ensamblado sus monómeros optimizados.

Figura 4. 1: Meti-Pyg[2]Ar, estructura de partida.



Fuente: Tesista. Ensamblaje de los monómeros optimizados.

Figura 4. 2: Fenil-Pyg[2]Ar, estructura de partida.

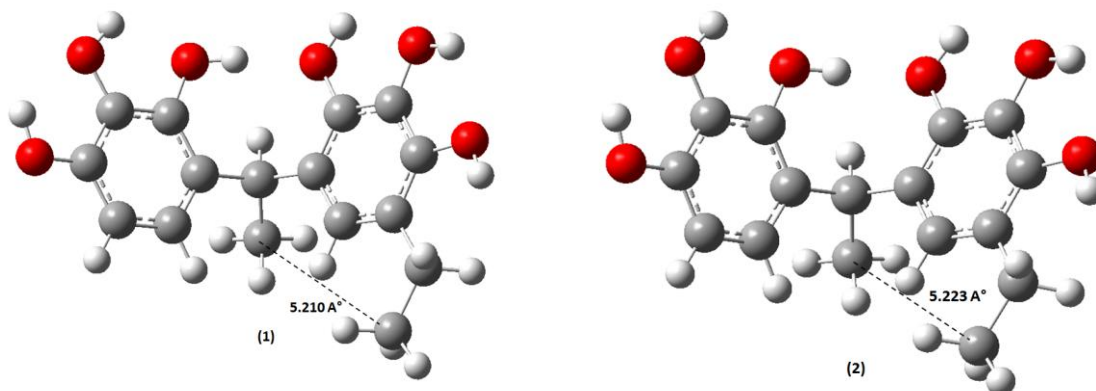


Fuente: Tesista. Ensamblaje de los monómeros optimizados.

4.1.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS MODELOS SIMPLIFICADOS

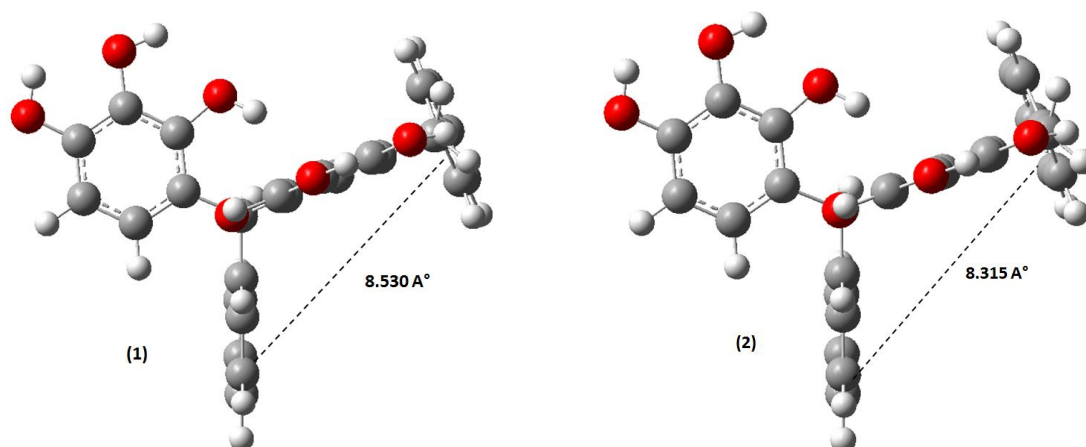
En las Figuras 4.3 y 4.4, se observa las estructuras geométricas optimizadas de los modelos simplificados (i, e., dímero), las distancias entre los grupos R (metil, fenil) se reporta en Å (amstrongs)

Figura 4. 3: Dímero de Metil-Pyg[2]Ar optimizado



Fuente: Tesista: 1) Estructura optimizada a nivel B3LYP/6-311G (d,p) y (2) estructura optimizada a nivel B97D/6-311G (d,p).

Figura 4. 4: Dímero de Fenil-Pyg[2]Ar optimizado



Fuente: Tesista: 1) Estructura optimizada a nivel B3LYP/6-311G (d,p) y (2) estructura optimizada a nivel B97D/6-311G (d,p).

En general, la optimización geométrica solo permite obtener la distribución aproximada en el espacio de cada uno de los átomos con respecto a los otros, por lo que es necesario calcular las energías simples (SP) de los dos dímeros optimizados para evaluar los factores cinéticos de cada uno.

4.1.2 ENERGÍAS DE LOS DÍMEROS OPTIMIZADOS

En la Tabla 4.1 y 4.2 se reportan las energías calculadas en kJ/mol, las distancias entre los grupos R (metil, fenil) de cada dímero se mide en Å²³ y el ángulo diedro (α) de los dímeros optimizados se miden en grados, de esta manera se pretende

²³ Å; 1 Amstrongs = 10⁻¹⁰ metros

avaliar el efectos de los factores cinéticos que controlan el auto-ensamblaje de los Pyg[4]Arenos.

Tabla 4. 1: Metil-Pyg[2]Arenos optimizado

Metil-Pyg[2]Ar			
Nivel de Teoría	α	d_{R-R} A°	Energía de OPT (kJ/mol)
B3LYP/6-311G(d,p)	203.6°	5.210	-2815010.4
B97D/6-311G(d,p)	197.3°	5.223	-2813129.5

Fuente: Metil-Pyg[2]Ar. (α) Ángulo diedro de la geometría optimizada, d_{R-R} A° distancia en amstrongs (Å) entre los grupos R y la energía en KJ/mol calculada a nivel de teoría B3LYP/6-311G (d,p) y B97D/6-311G (d,p).

Tabla 4. 2: Fenil-Pyg[2]Arenos optimizado

Fenil-Pyg[2]Ar			
NIVE DE TEORIA	α	d_{R-R} A°	Energía de OPT (kJ/mol)
B3LYP/6-311G(d,p)	228.6	8.530	-3822020.8
B97D/6-311G(d,p)	225.2	8.315	-3819374.5

Fuente: Fenil-Pyg[2]Ar. (α) Ángulo diedro de la geometría optimizada, d_{R-R} A° distancia en amstrongs (Å) entre los grupos R y la energía en KJ/mol calculada a nivel de teoría B3LYP/6-311G (d,p) y B97D/6-311G (d,p).

Para el Metil-Pyg[2]Ar a nivel de teoría B3LYP/6-311G (d,p) se puede observar una distancia aproximada de 5.21 Å entre los grupo R (metil) y una energía de $\sim 2.815 \times 10^6$ kJ/mol, a nivel de teoría B97D/6-311G (d,p) se observa una distancia ~ 5.22 Å entre los grupos R (metil) y una energía de $\sim 2.813 \times 10^6$ kJ/mol. Para el caso del Fenil-Pyg[4]Ar a nivel de teoría B3LYP/6-311G (d, p) se puede nota una distancia entre los grupos fenil de ~ 8.53 Å y una energía de $\sim 3.822 \times 10^6$ kJ/mol, a nivel de teoría B97D/6-311G (d,p) se observa una distancia ~ 8.31 Å entre los grupos fenil y una energía de 3.819×10^6 kJ/mol.

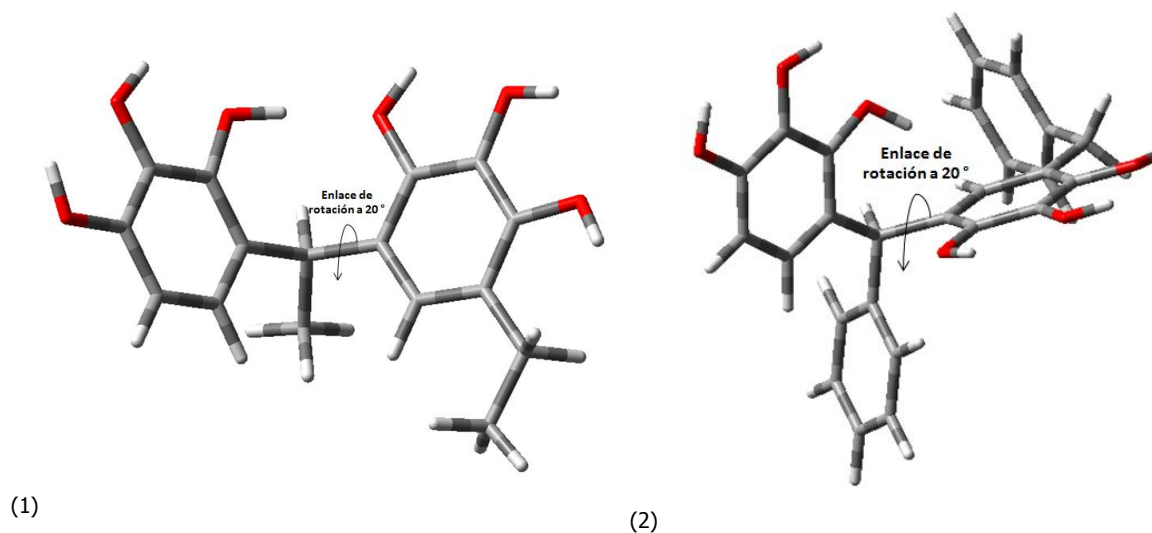
La diferencia de distancias de los grupo R, entre el Metil-Pyg[2]Ar y Fenil-Pyg[2]Ar es de ~ 3.32 Å en B3LYP/6-311G (d,p) y ~ 3.09 Å en B97D/6-311G (d,p), observando en las geometrías optimizadas (Figuras 4.3 y 4.4) independiente de los nivel de teoría empelado, vemos que en el caso del Metil-Pyg[2]Ar tiende a una conformación *rccc* copa y para el caso del Fenil-Pyg[2]Ar tiene a la conformación *rctt* silla, lo que concuerda con los datos experimentales [3, 44, 52], de las mismas geometrías optimizadas se observa que los grupos fenil por efectos del impedimento estérico²⁴ tiende a estar lo más alejados posibles, esto se confirma con las diferencias de distancias mencionadas, donde estos grupos aromáticos grandes (fenil) se alejan casi 1/3 con respecto a la distancia de los grupos alifáticos pequeños (metil).

El efecto cinético presente en el caso de los grupos metil es pequeño o despreciable pero en el caso de los grupos fenil es muy importante ya que se observa un giro del segundo pirogalol hasta que el grupo fenil del mismo alcanza la orientación *trans*²⁵ y este lo más alejado posible del grupo fenil del primer pirogalol, por lo que es conveniente en cada dímero, el estudio del enlace de rotación como se ilustra en la Figura 4.5, de esta manera no solo se podrá entender el auto-ensamblaje de los Pyg[4]arenos si no también el control de su conformación.

²⁴ Impedimento estérico: O efecto de la orientación, se relaciona con la posibilidad o dificultad de una molécula para reaccionar, por su tamaño o ángulos de enlace de sus radicales.

²⁵ Trans: Disposición opuesta a la orientación cis.

Figura 4. 5: Enlace de rotación de los modelos simplificados



Fuente: Tesista. (1) Metil-Pyg[2]Ar y (2) Fenil-Pyg[4]Ar,

4.1.3 ENLACE DE ROTACIÓN DEL METIL-PYG[2]ARENO

Entendiendo la necesidad del estudio del enlace de rotación²⁶ en cada dímero, en la Tabla 4.3 se reporta las energías del Metil-Pyg[2]Ar calculadas a nivel de teoría B3LYP/ y B97D/6-311G (d, p), girando el ángulo diedro²⁷ 360° la segunda unidad de pirogalol y manteniendo fija la primera, desde la posición inicial 0° que ofrece el programa GaussView5.0 hasta alcanzar los 360° es decir, y cada 20° se obtuvo las energías correspondientes de cada punto.

²⁶ Enlace de rotación: Es el tipo mas fuerte de enlace químico covalente.

²⁷ Angulo diedro: Es aquella figura geométrica formada por dos semiplanos que tienen una recta en común. A dicha recta se le denomina arista y los semiplanos se les denomina caras.

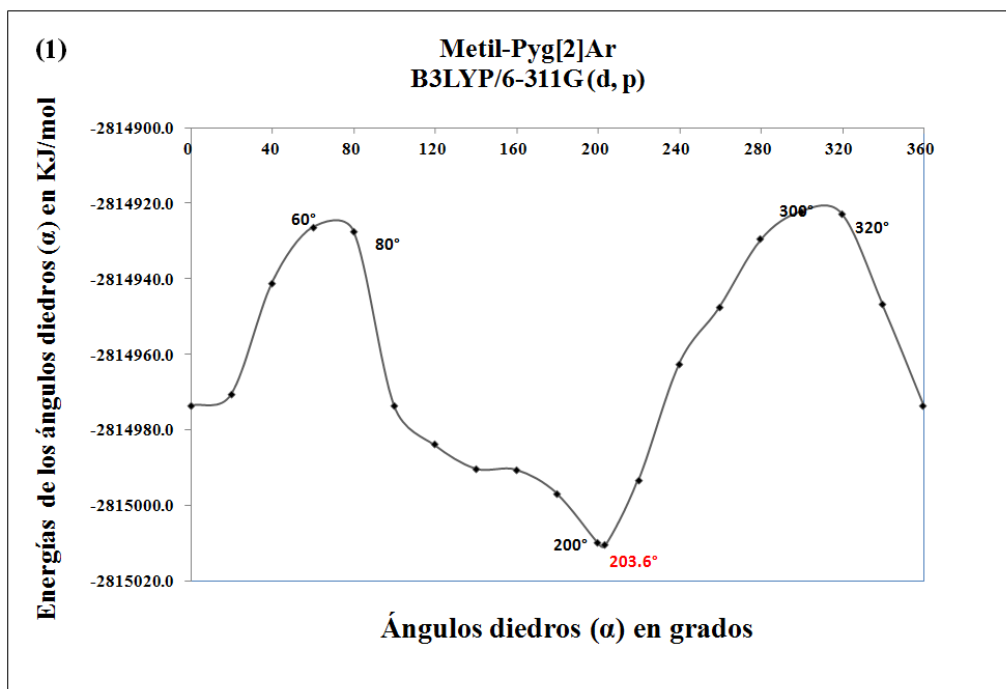
Tabla 4. 3: Energías del enlace de rotación del Metil-Pyg[4]Ar

Metil-Pyg[2]Ar		Metil-Pyg[2]Ar	
B3LYP/6-311G(d,p)		B97D/6-311G(d,p)	
α Diedro	ENERGÍA (kJ/mol)	α Diedro	ENERGÍA (kJ/mol)
0°	-2814973.6	0°	-2813099.0
20°	-2814970.5	20°	-2813089.8
40°	-2814941.2	40°	-2813050.6
60°	-2814926.4	60°	-2813035.0
80°	-2814927.4	80°	-2813049.3
100°	-2814973.6	100°	-2813078.0
120°	-2814983.8	120°	-2813105.4
140°	-2814990.3	140°	-2813113.8
160°	-2814990.6	160°	-2813115.3
180°	-2814996.8	180°	-2813122.0
200°	-2815009.7	200°	-2813129.1
220°	-2814993.2	220°	-2813066.6
240°	-2814962.5	240°	-2812980.2
260°	-2814947.5	260°	-2813006.7
280°	-2814929.5	280°	-2813024.9
300°	-2814922.2	300°	-2813037.3
320°	-2814922.9	320°	-2813048.2
340°	-2814946.7	340°	-2813073.4
360°	-2814973.6	360°	-2813099.0

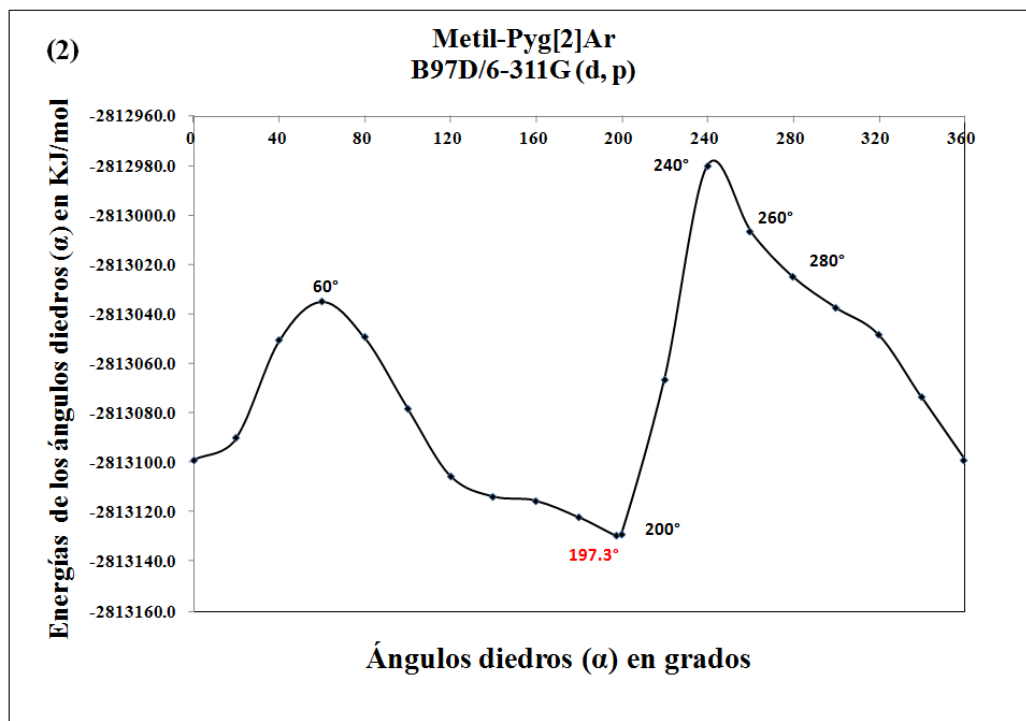
Fuente: Tesista. Energías en kJ/mol obtenidas en intervalos de 20°

Se observa entonces que el ángulo diedro 200° en ambas tablas, corresponde al punto de mínima energía del Metil-Pyg[2]Ar cuyos valores son $\sim 2.815 \times 10^6$ kJ/mol y $\sim 2.813 \times 10^6$ kJ/mol, estos resultados se aproximan a los de la geometría optimizada tanto a B3LYP con un ángulo diedro de 203.6° y energía de $\sim 2.815 \times 10^6$ KJ/mol, como en B97D con ángulo diedro 197.3° y energía de $\sim 2.813 \times 10^6$ KJ/mol, estos valores se notan en rojo en las siguientes gráficas.

Gráfica 4. 1: Energías del enlace de rotación del Metil-Pyg[4]Ar (B3LYP)



Gráfica 4. 2: Energías del enlace de rotación del Metil-Pyg[4]Ar (B97D)



Fuente: Tesista. Resultados a diferentes niveles de teoría.

Como podemos ver en las Graficas 4.1 y 4.2, las energías máximas corresponden a los ángulos diedros 300°, 320°, 60° y 80° y en el caso de la figura 2, las energías máximas corresponden a los ángulos diedros 240°, 260°, 280° y 60°. Esta variación se puede atribuir a que el funcional B97D toma en cuenta los efectos dispersión mencionado en el capítulo II. Más adelante se evaluarán estos ángulos diedros con sus respectivas energías.

4.1.4 ENLACE DE ROTACIÓN DEL FENIL-PYG[2]ARENO

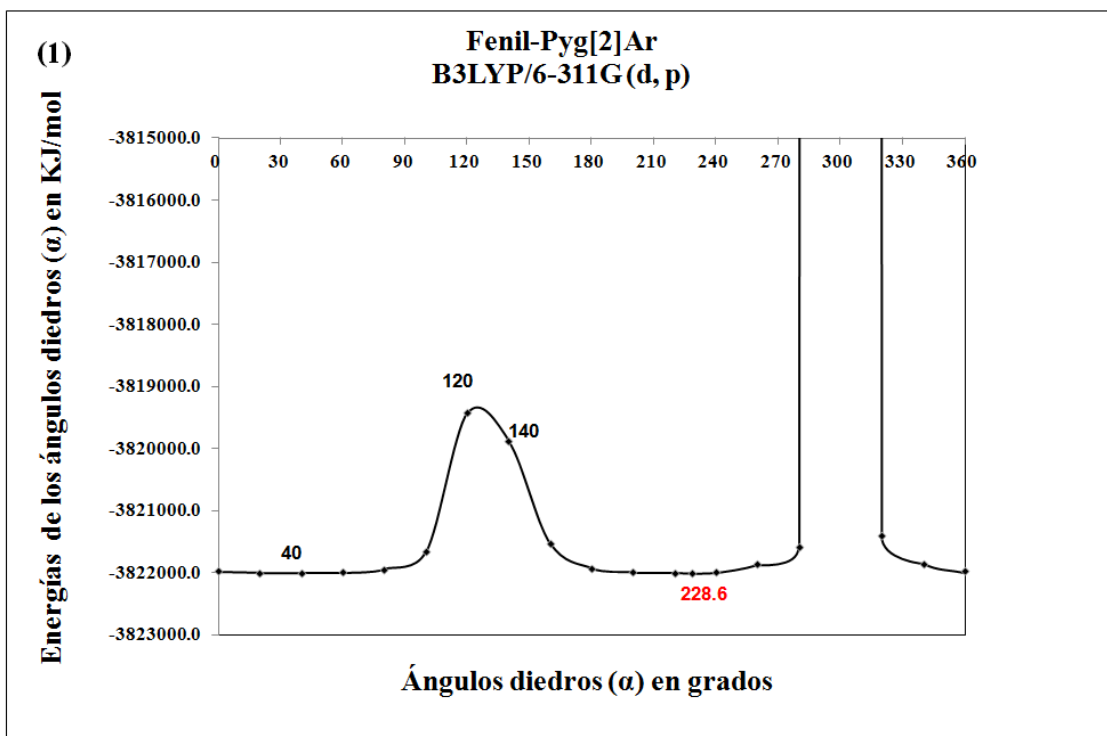
Tabla 4. 4: Energías del enlace de rotación del Fenil-Pyg[4]Ar

Fenil_Pyg[2]Ar B3LYP/6-311G(d,p)		Fenil_Pyg[2]Ar B97D/6-311G(d,p)	
α Diero	Energía KJ/mol	α Diero	Energía KJ/mol
0°	-3821990.8	0°	-3819338.5
20°	-3822016.5	20°	-3819372.4
40°	-3822017.5	40°	-3819365.0
60°	-3822010.5	60°	-3819359.6
80°	-3821956.2	80°	-3819296.7
100°	-3821680.1	100°	-3819031.9
120°	-3819437.0	120°	-3816754.9
140°	-3819897.4	140°	-3816240.8
160°	-3821542.6	160°	-3818711.6
180°	-3821937.6	180°	-3819261.7
200°	-3821997.0	200°	-3819343.7
220°	-3822014.8	220°	-3819363.8
240°	-3822009.2	240°	-3819349.4
260°	-3821882.0	260°	-3819208.0
280°	-3821595.9	280°	-3818980.2
300°	0.0	300°	0.0
320°	-3821410.8	320°	-3818473.9
340°	-3821865.5	340°	-3819138.5
360°	-3821990.8	360°	-3819338.5

Fuente: Tesista. Energías en kJ/mol obtenidas en intervalos de 20°

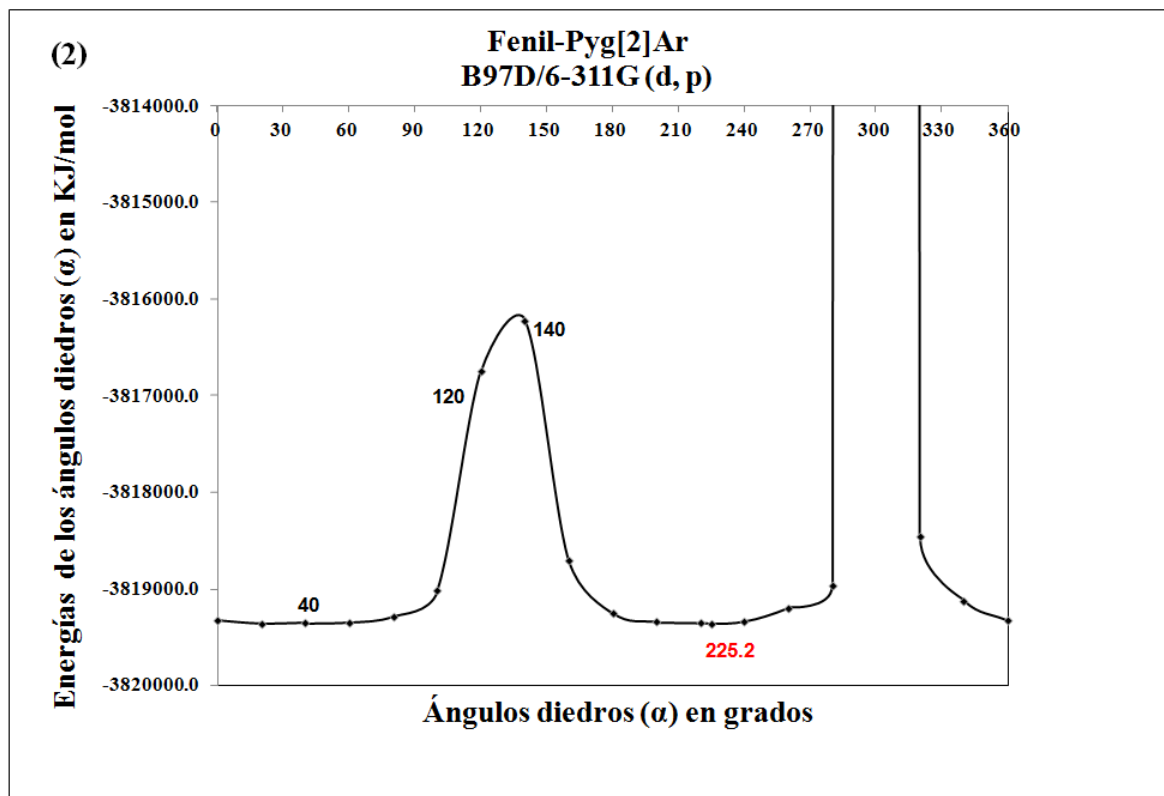
Al igual que en el Metil-Pyg[2]ar, las energías para el Fenil-Pyg[2]Ar se obtuvieron girando el ángulo diedro 360° la segunda unidad de pirogalol y manteniendo fija la primera, en la Tabla 4.4 se observa que el ángulo diedro 40° , encontrado al analizar el enlace de rotación corresponde al punto de mínima energías del Fenil-Pyg[2]Ar cuyos valores son $\sim 3.822 \times 10^6$ kJ/mol en B3LYP y $\sim 3.819 \times 10^6$ kJ/mol en B97D, estos resultados se aproximan al de la geometría optimizada tanto a B3LYP con ángulo diedro 228.6° y energía de $\sim 3.822 \times 10^6$ kJ/mol, como en B97D con ángulo diedro 225.2° y energía de $\sim 3.819 \times 10^6$ kJ/mol, estos valores se notan en rojo en las siguientes gráficas.

Gráfica 4. 3: Energías del enlace de rotación del Fenil-Pyg[4]Ar (B3LYP)



Fuente: Tesista. Resultados a diferentes niveles de teoría.

Gráfica 4. 4Energías del enlace de rotación del Fenil-Pyg[4]Ar (B97D)



Fuente: Tesista. Resultados a diferentes niveles de teoría.

Observando las Gráficas 4.3 y 4.4, se nota que las energías máximas corresponden a los ángulos diedros 120° y 140° pero en la Gráfica 4.4, la energía máxima está en el ángulo diedro 140° a diferencia de la Gráfica 4.3 que está en el ángulo diedro 120° , esta variación se puede atribuir a que el funcional B97D toma en cuenta los efectos de dispersión de Grimme, además se nota en ambas gráficas que el ángulo diedro 300° tiende al infinito lo cual se traduce como una energía prohibida. Más adelante se evaluarán estos ángulos diedros con sus respectivas energías.

4.1.5 DIFERENCIAS DE ENERGÍAS DE ROTACIÓN DEL METIL-PYG[2]AR

La diferencia de energías entre los puntos máximos y mínimos (de la geometría optimizada como de la encontrada al rotar 360°), se puede también denominar barrera de energía rotacional, y se espera que dicho valor en el funcional B97D sea mayor que en el funcional B3LYP debido que B97D es un funcional doble híbrido. [30, 31]

Tabla 4. 5: Metil-Pyg[4]Ar. Diferencia de las energías

DIFERENCIAS DE ENERGÍA EN kJ/mol					
FUNCIONAL	(α) MIN / MAX	300°	320°	60°	80°
B3LYP/6-311G (d,p)	203.6°	88.2	87.5	84.1	83.0
	200°	87.5	86.8	83.3	82.3
	(α) MIN / MAX	240°	260°	280°	60°
B97D/6-311G (d,p)	197.3°	149.3	122.8	104.6	94.5
	200°	148.9	122.3	104.2	94.0

Fuente: Tesista. Diferencia de las energías a nivel de teoría B3LYP/ y B97D/6-311G (d, p), correspondientes a los ángulo diedro(α) de máxima energía 300°, 320°, 60°, 80° y mínima energía 200°, 203.6° y 197.3°. Los ángulos se reportan en grados y las energías en kJ/mol.

En la Tabla 4.5 las barreras rotacionales del Metil-Pyg[2]Ar más importantes calculadas mediante el funcional B3LYP/6-311G (d, p) es ~88.2 KJ/mol y ~87.5 KJ/mol, el primer valor representa la diferencia entre el ángulo diedro 300° (punto de máxima energía) y el ángulo diedro de 203.6° (corresponde a la geometría optimizada) y el segundo valor al mismo punto de máxima energía y el ángulo diedro 200° (corresponde a la estructura de mínima energía encontrada al rotar 360° la segunda unidad de pirogalol). En el caso del funcional B97D/6-311G (d, p) las barreras rotacionales más importantes son ~149.3 KJ/mol y ~148.9 KJ/mol que

corresponden a la diferencia entre el ángulo diedro 240° (punto de máxima energía) y los ángulos diedros de mínima energía 200° (encontrada al rotar al estructura 360°) y 197.3° (geometría optimizada). Esta diferencia es relativamente pequeña en comparación con los datos obtenidos para el Fenil-Pyg[2]Ar, que posteriormente serán analizados.

4.1.5.1 Diferencias de funcionales en el metil-pyg[2]ar

Si hacemos la diferencia de energía entre ambos funcionales obtenemos los siguientes valores ~ 61.4 kJ/mol y ~ 61.1 kJ/mol, el primero se refiere a la diferencia ente ~ 149.3 KJ/mol del funcional B97D y ~ 88.2 KJ/mol del funcional B3LYP, el segundo valor es la diferencia entre ~ 148.9 KJ/mol del funcional B97D y ~ 87.5 KJ/mol del funcional B3LYP, esta diferencia entre funcionales es de alrededor del 40% y se debe a que el funcional B97D toma en cuenta la dispersión de Grimme, el cual consiste en añadir un potencial de dispersión semiempírico para corregir la energía del convencional DFT de Kohn-Sham. [40]

En general, las energías reportadas son pequeñas y en consecuencia, la interacción entre los grupos metil también es despreciable por lo que se puede decir que el enlace de rotación en el Metil-Pyg[2]areno es libre. Los datos experimentales muestran que en el Metil-Pyg[4]Ar, al ensamblarse las 4 unidades de pirogalol todos los grupos metil tienden a la orientación *cis*, es decir a la

conformación *rccc* copa, por lo que los cálculos mecano-cuánticos realizados en el modelo simplificado del dímero están a la par con los datos experimentales.

4.1.6 DIFERENCIAS DE ENERGÍAS DE ROTACIÓN DEL FENIL-PYG[2]AR

A continuación se reporta las barreras de energía rotacional para el Fenil-Pyg[4]Ar:

Tabla 4. 6: Fenil-Pyg[4]Ar. Diferencia de las energías

DIFERENCIAS DE ENERGÍA EN KJ/mol			
FUNCIONAL	(α) MIN / MAX	120°	140°
B3LYP/6-311G (d,p)	40°	2580.5	2120.0
	228.6°	2583.9	2123.4
	(α) MIN / MAX	140	120
B97D/6-311G (d,p)	40°	3124.2	2610.0
	225.2°	3133.7	2619.5

Fuente: Tesista. Diferencia de las energías a nivel de teoría B3LYP/ y B97D/6-311G (d, p), correspondientes a los ángulo diedro(α) de máxima energía 300°, 320°, 60°, 80° y mínima energía 200°, 203.6° y 197.3°. Los ángulos se reportan en grados y las energías en kJ/mol.

En la tabla 4.6 las barreras rotacionales más importantes calculadas mediante el funcional B3LYP/6-311G (d,p) es ~2583.9 kJ/mol y ~2580.5 kJ/mol, el primer valor representa la diferencia entre el ángulo diedro 120° (punto de máxima energía) y el ángulo diedro de 228.6° (corresponde a la geometría optimizada), el segundo valor corresponde al mismo punto de máxima energía y el ángulo diedro 40° (corresponde a la estructura de mínima energía encontrada al rotar 360° la segunda unidad de pirogalol). En el caso del funcional B97D/6-311G (d,p) las barreras rotacionales más importantes son ~3133.7 kJ/mol y ~3.124.2 kJ/mol ambos valores corresponden a la diferencia entre el ángulo diedro 240° (punto de

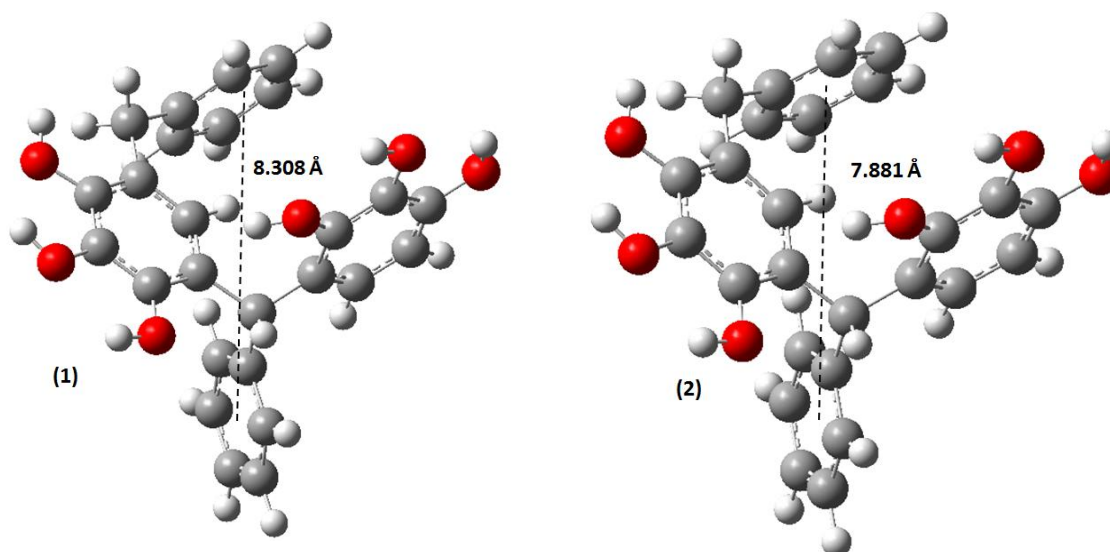
máxima energía) y los ángulos diedros de mínima energía 40° (encontrada al rotar al estructura 360°) y 225.2° (geometría optimizada). Esta diferencia de energías es elevada comparación con los datos obtenidos para el Metil-Pyg[2]Ar.

4.1.6.1 Diferencias de funcionales en el fenil-pyg[2]ar

Si hacemos la diferencia de energía entre ambos funcionales obtenemos los siguientes valores ~543.7 kJ/mol y ~549.8 kJ/mol, el primero se refiere a la diferencia ente ~3124.2 kJ/mol del funcional B97D y ~2580.5 kJ/mol del funcional B3LYP, el segundo valor es la diferencia entre ~3133.7 kJ/mol del funcional B97D y ~2583.9 kJ/mol del funcional B3LYP, esta diferencia entre funcionales es de alrededor del 17% y se debe a que el funcional B97D toma en cuenta la dispersión de Grimme, como se mencionó en el capítulo II.

Analizando el ángulo diedro de 40° con su respectivos valores de energía: ~3.822x10⁶ kJ/mol a nivel B3LYP y ~3.819x10⁶ kJ/mol a nivel B97D, estos puntos corresponden a los valores de mínima energía encontrado al rotar la segunda unidad de pirogalol 360°, pero dichos valores siguen siendo mayor a la energía de la geometría optimizada, lo curioso que se observa es la orientación del grupo fenil que sigue siendo *trans*, es decir se corrobora que los grupos aromáticos en este caso los grupos fenil tratan de estar lo más alejados posible hasta el punto en el que su interacción sea mínima o despreciable, como se muestra en las siguiente Figura 4.6.

Figura 4. 6: Fenil-Pyg[4]Areno con ángulo diedro 40°



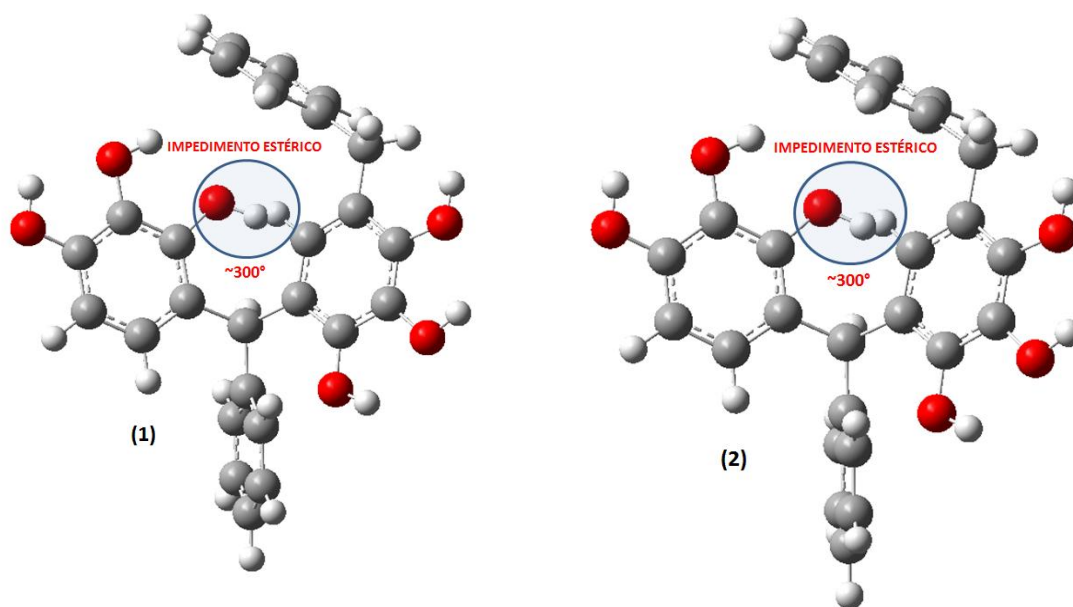
Fuente. Tesista. (1) Distancia entre grupos fenil 8.31 Å a nivel de teoría B3LYP, y (2) distancia entre grupos fenil 7.88 Å a nivel de teoría B97D.

Si comparamos estas estructuras con las geometría optimizadas (Figura 4.4), se nota que las distancias en los dímeros con ángulo diedro de 40° son menores y por ende su energía es mayor con respecto a la geometría optimizada, lo cual corrobora que la energía de la geometría optimizada es menor debido a que la distancia de los grupos fenil es mayor, con un promedio de 0.22 Å y 0.43 Å para cada funcional respectivamente, con lo podemos afirmar nuevamente que los grupos fenil (aromáticos) van a preferir siempre estar los más alejados posibles hasta que su fuerza de interacción sea mínima o despreciable y alcance la conformación más estable, en este caso la conformación de silla (*rctt*).

4.1.6.2 Efecto estérico en el fenil-pyg[2]ar

Lo interesante de los cálculos cuanto-mecánicos en el Fenil-Pyg[2]Ar es que a un ángulo diedro $\geq \sim 300^\circ$ la energía tiende al infinito en términos matemáticos, pero en términos químicos esto se conoce como impedimento estérico, este es el factor que frena la rotación de la segunda unidad de pirogalol e impide adoptar una conformación diferente a la conformación de silla (*rctt*). Con la ayuda del programa GaussView5.0 se observa el impedimento estérico en el ángulo diedro de 300° , que muestra una interacción del grupo hidroxilo (OH^-) de la primera unidad de pirogalol y un hidrogeno (H) de la segunda unidad, como se observa a continuación:

Figura 4. 7: Efecto Estérico del Fenil-Pyg[2]Ar.



Fuente: Tesista. 1) Efecto estérico a nivel B3LYP y 2) Efecto estérico a nivel B97D

En las Graficas 4.3 y 4.4, se observó un salto elevado de la energía y esto se corrobora en la Figura 4.7, donde se nota la interacción entre el grupo hidroxilo y el hidrogeno, este salto de la energía se puede catalogar como **energía prohibida**, y al irse acercando la unidad de pirogalol que se va a ensamblar, por influencia de este impedimento estérico tiende a regresar a su conformación más estable en este caso la conformación de silla (*rcct*) reportada experimentalmente para los grupos aromáticos. En general, se observa que las barreras de energía rotacional del Fenil-Pyg[2]Ar son muy altas en comparación con las del Metil-Pyg[2]Ar, y de la misma manera la interacción entre los grupos fenil es considerable, se puede decir entonces, que el enlace de rotación para el caso del Fenil-Pyg[2]Ar no es libre, en consecuencia el auto-ensamblaje de los R-Pyg[4]Ar con grupo R (aromáticos y alifáticos) están controlado por factores cinéticos.

Al igual que en el Metil-Pyg[2]Ar, también los cálculos cuanto-mecánicos realizados sobre el Fenil-Pyg[2]Ar concuerdan con los datos empíricos, ya que se ha reportado experimentalmente que los Pyg[4]Arenos con grupos aromáticos adoptan conformaciones en silla (*rcct*). [3]

4.2 INTERACCIÓN DEL H₂ CON EL METIL-PYG[4] FUCIONALIZADOS

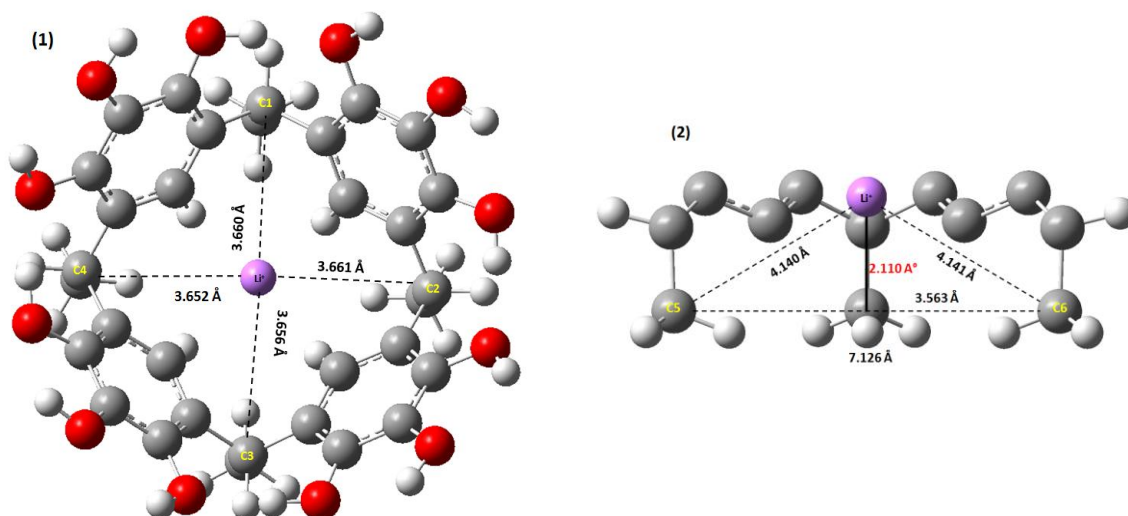
Una vez comprendida la génesis de los R-Pyg[4]Ar la siguiente fase de la investigación consiste en reportar los datos de la interacción del hidrogeno molecular H₂ con el Metil-Pyg[4]Ar funcionalizado con diferentes cationes (Li⁺, Na⁺,

Mg²⁺), a nivel de teoría B97D/6-311++G(d,p), se menciona, que estos macrociclos adoptan conformaciones en copa (*rccc*) [52], lo cual también se ha podido corroborar con los cálculos cuanto-mecánicos de la sección anterior.

4.2.1 AMBIENTE GEOMÉTRICO DE LOS CATIONES

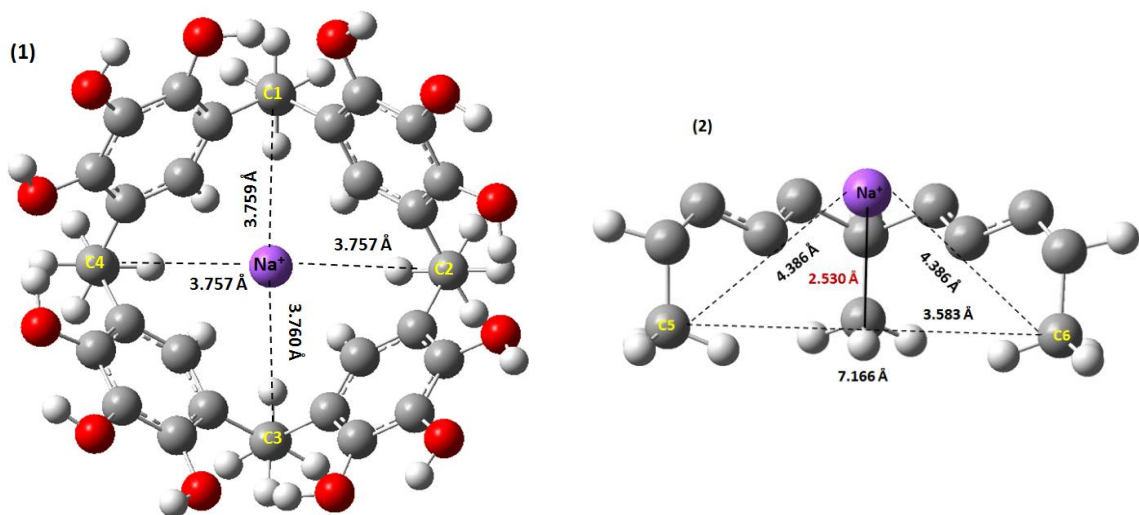
En las siguientes graficas se muestra el ambiente geométrico en el que se encuentra los cationes Li⁺, Na⁺ y Mg²⁺ dentro de los Metil-Pyg[4]Ar, esto permite estudiar su disposición dentro de la cavidad.

Figura 4. 8: Ambiente geométrico del Litio



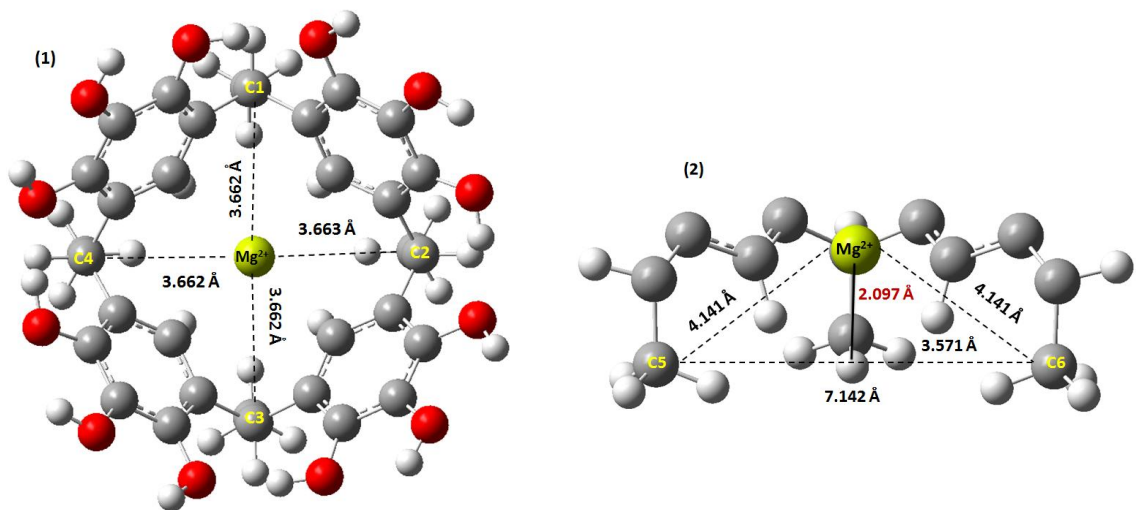
Fuente: Tesista. (1) distancias entre el Li⁺ y los átomos de carbono (C1, C2, C3, C4) enlazados a los grupos sustituyentes del Metil-Pyg[4]Ar, (2) distancia del Li⁺ a la base del Metil-Pyg[4]Ar encontrada por geometría plana.

Figura 4. 9: Ambiente geométrico del Sodio



Fuente: Tesista. (1) distancias entre el Na^+ y los átomos de carbono (C1, C2, C3, C4) enlazados a los grupos sustituyentes del Metil-Pyg[4]Ar, (2) distancia del Na^+ a la base del Metil-Pyg[4]Ar encontrada por geometría plana.

Figura 4. 10: Ambiente geométrico del Magnesio



Fuente: Tesista. (1) distancias entre el Mg^{2+} y los átomos de carbono (C1, C2, C3, C4) enlazados a los grupos sustituyentes del Metil-Pyg[4]Ar, (2) distancia del Mg^{2+} a la base del Metil-Pyg[4]Ar encontrada por geometría plana.

En la tabla 4.7 se resume los datos del ambiente geométrico en el cual se encuentra los cationes Li^+ , Na^+ y Mg^{2+} en el Metil-Pyg[4]Ar.

Tabla 4. 7: Resumen del Ambiente Geométrico de los cationes Li^+ , Na^+ y Mg^{2+}

COMPUESTO	$d_{\text{CATION-C1}}$	$d_{\text{CATION-C2}}$	$d_{\text{CATION-C3}}$	$d_{\text{CATION-C4}}$	Θ
Li-Metil-Pyg[4]Ar	3.660	3.661	3.656	3.652	28.10°
Na-Metil-Pyg[4]Ar	3.759	3.757	3.760	3.757	35.22°
Mg-Metil-Pyg[4]Ar	3.662	3.663	3.662	3.662	30.42°

Fuente: Tesista. Las distancias se reportan en Å y los ángulos en grados.

Como se puede observar, para el Li-Metil-Pyg[4]Ar la distancia promedio entre los átomos del carbono enlazados a los grupos sustituyentes R (R = metil) y el Li^+ es de ~ 3.66 Å para el Na^+ es de ~ 3.76 Å y para el Mg^{2+} es de ~ 3.66 Å, se nota una similitud de las distancias promedio entre el Li^+ y el Mg^{2+} pero en el caso del Na^+ hay una diferencia de 0.1 Å, esto permite decir que el catión Na^+ es menos estable dentro del Metil-Pyg[4]Ar, ya que los tres cationes se encuentra en el mismo ambiente electrostático producido por el metil. De la misma manera analizando los ángulos se observa que el Li^+ es el que se encuentra más cercano al plano de la base del Metil-Pyg[4]Ar con un ángulo $\Theta = \sim 28^\circ$, seguido del catión Mg^{2+} que reporta un ángulo $\Theta = \sim 30^\circ$, en cambio el catión Na^+ es el que se encuentra más alejado con un ángulo $\Theta = \sim 35^\circ$, esta información es importante debido a que la cavidad del compuesto contiene un pozo de electrones (ie., efecto de los grupos metilo [45] el cual estabiliza el catión, de esta manera podemos decir que el Na^+ sigue siendo el más inestable por encontrarse más alejado del plano de la base mientras que el Li^+ se acomoda mejor, pero debido a esto se

puede decir que el Li^+ pasa a formar parte del macrociclo, es de vital importancia analizar este punto, ya que la capacidad para interactuar con el hidrogeno molecular que posee un catión presente en un determinado material depende en gran medida de que tan expuesto se encuentra dentro de su estructura, como se ha concluido para la zeolita CHA intercambiada con metales alcalinos en varios estudio teóricos [71]. Siguiendo esta idea se esperaría que el mejor candidato para la interacción con el H_2 es el catión Mg^{2+} ya que este no se encuentra tan expuesto a la base del plano del Metil-Pyg[4]Ar ni tan alejado del mismo, con lo cual podemos decir que el Mg^{2+} se estabiliza mejor por efecto de los grupo metilo sin formar parte de la macromolécula en comparación a los otros dos cationes.

4.2.2 ENERGÍA DE AMARRE (EA) DE LOS CATIONES

Antes de proseguir al estudio de la interacción del H_2 con el Metil-Pyg[4]Ar funcionalizado con los cationes antes mencionados, se debe analizar la estabilidad de los mismo mediante el cálculo de energías de amarre (EA) entre los cationes y el Metil-Pyg[4]Ar, para dichos cálculos son necesarios obtener los valores de energía; del Metil-Pyg[4]Ar que es $\sim -2140.6 \text{ Eh}^{28}$, de los cationes y de los sistemas funcionalizados, los valores de estos dos últimos, se resumen en la Tabla 4.8:

²⁸ Eh: Energía de Hartree

Tabla 4. 8: Valores de energía necesarios para la EA

COMPUESTO	E (Eh)	E ^c (Eh)	BSSE	CATIÓN	E ⁺ (Eh)
1	-2148.01	-2148.01	0.0008548	Li ⁺	-7.29
2	-2302.76	-2302.76	0.0019201	Na ⁺	-162.05
3	-2340.21	-2340.21	0.0023475	Mg ²⁺	-199.22

Fuente: Tesista. 1) Li-Metil-Pyg[4]Ar, 2) Na-Metil-Pyg[4]Ar, 3) Mg-Metil-Pyg[4]Ar. (E) energías de cada compuesto, (E^c) energías corregidas mediante counterpoise de cada compuesto. BSSE error por la superposición de bases, y (E⁺) energías de cada catión. Todas las energías están reportadas en Hartree (Eh).

La Tabla 4.8 resumen de todos los valores necesarios para calcular la energía de amarre (EA) entre los cationes y el Metil-Pyg[4]Ar con la ecuación (3.1) del capítulo III. A continuación se reporta los valores correspondientes a la energía de amarre (EA) en la tabla 4.9:

Tabla 4. 9: Energía de amarre (EA) de los cationes

COMPUESTO	d _{CATIÓN-BASE}	EA (KJ/mol)	EA ^c (KJ/mol)
Li-Metil-Pgy[4]Ar	2.11	303.96	301.71
Na-Metil-Pgy[4]Ar	2.53	279.41	274.37
Mg-Metil-Pgy[4]Ar	2.10	1010.52	1004.64

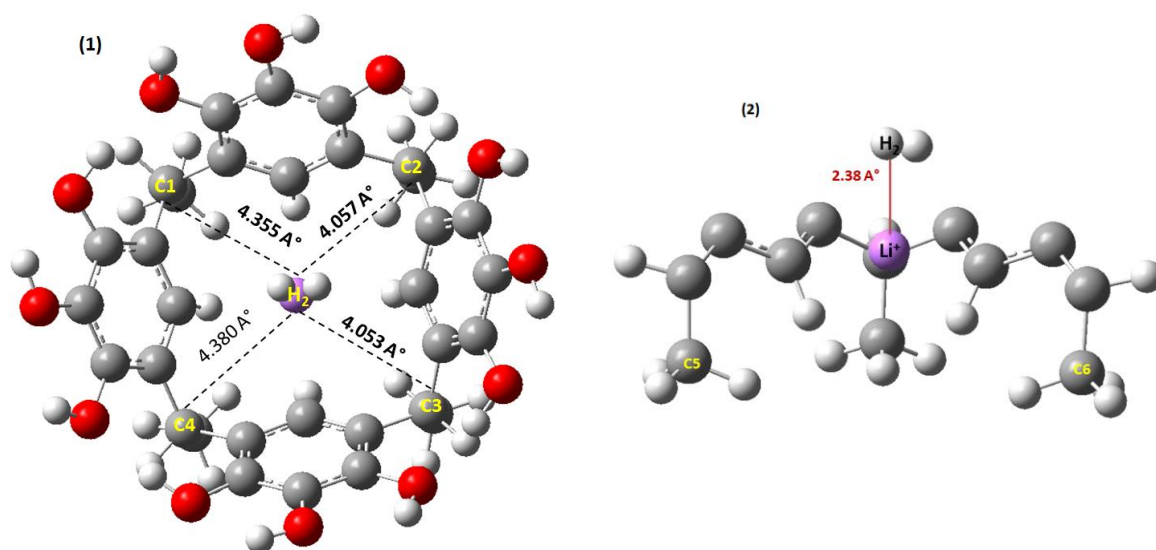
Fuente: Tesista. Energía de amarre (EA), energía de amarre corregida (EA^c) mediante counterpoise y distancias medidas desde los cationes a la base central del plano del Metil-Pyg[4]Ar. Distancias medidas en Å y energías medidas en KJ/mol.

Como se puede apreciar para los tres compuestos, la interacción de cada catión y el Metil-Pyg[4]Ar es favorable con los valores calculados ~301 kJ/mol, ~274kJ/mol y ~1004kJ/mol respectivamente. Se observa en el Mg-Metil-Pyg[4]Ar que existe una mayor interacción en comparación con los otros compuestos, lo que señala una mayor estabilidad del Mg²⁺ en el interior del Metil-Pyg[4]Ar, y en consecuencia se esperaría una mayor interacción con el H₂.

4.2.3 AMBIENTE GEOMÉTRICO DEL H₂

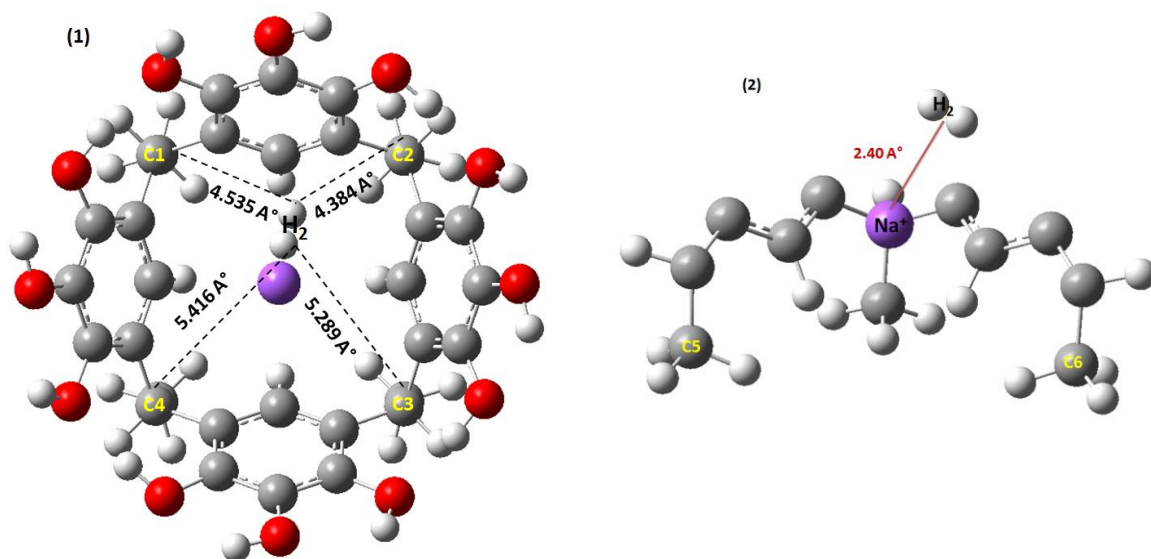
De la misma manera es necesario analizar el ambiente geométrico del H₂ dentro del Metil-Pyg[4]Ar funcionalizado con los diferentes cationes:

Figura 4. 11: Ambiente geométrico H₂/Li-Metil-Pyg[4]Ar



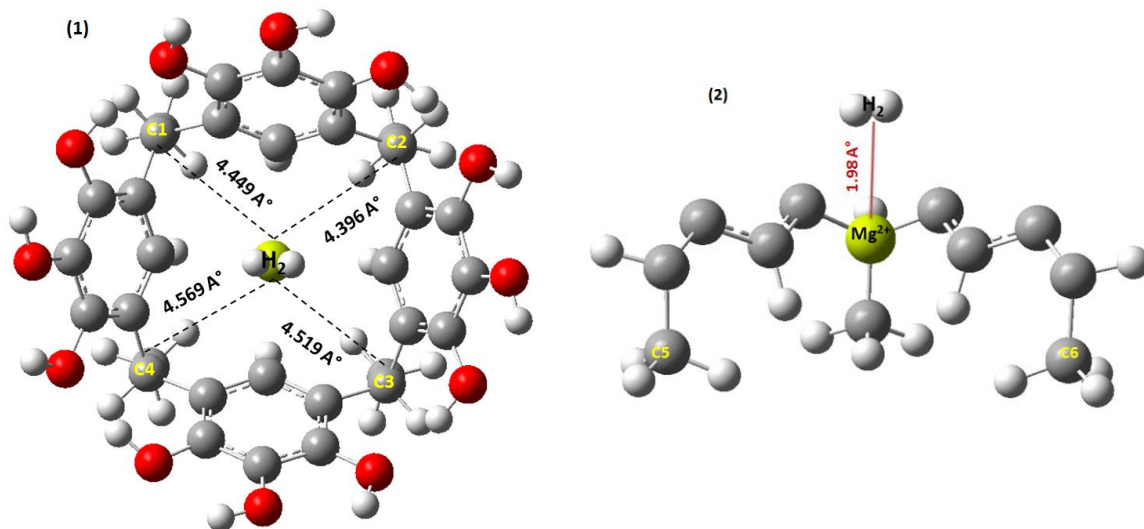
Fuente: Tesista. (1) Distancias entre el H₂ y los átomos de carbono (C1, C2, C3, C4) enlazados a los grupos sustituyentes del Li-Metil-Pyg[4]Ar, (2) distancia desde el H₂ hasta el catión.

Figura 4. 12: Ambiente geométrico H₂/Na-Metil-Pyg[4]Ar



Fuente: Tesista. (1) Distancias entre el H₂ y los átomos de carbono (C1, C2, C3, C4) enlazados a los grupos sustituyentes del Na-Metil-Pyg[4]Ar, (2) distancia desde el H₂ hasta el catión.

Figura 4. 13: Ambiente geométrico H₂/Mg-Metil-Pyg[4]Ar



Fuente: Tesista. (1) Distancias entre el H₂ y los átomos de carbono (C1, C2, C3, C4) enlazados a los grupos sustituyentes del Mg-Metil-Pyg[4]Ar, (2) distancia desde el H₂ hasta el catión.

En la tabla 4.10 se resume los datos del ambiente geométrico del H₂ dentro del Metil-Pyg[4]Ar funcionalizado con los cationes Li⁺, Na⁺ y Mg²⁺:

Tabla 4. 10: Resumen del Ambiente Geométrico del H₂ en el complejo funcionalizado

COMPUESTO	d _{CATION-C1}	d _{CATION-C2}	d _{CATION-C3}	d _{CATION-C4}	Θ
H ₂ /Li-Metil-Pyg[4]Ar	4.355	4.057	4.053	4.380	52.29
H ₂ /Na-Metil-Pyg[4]Ar	4.535	4.384	5.289	5.416	58.93
H ₂ /Mg-Metil-Pyg[4]Ar	4.449	4.396	4.519	4.569	49.95

Fuente: Tesista. Las distancias se reportan en Å y los ángulos en grados.

En el caso del H₂/Li-Metil-Pyg[4]Ar la distancia promedio entre los átomos del carbono enlazados a los grupos sustituyentes R (R = metil) y el H₂ es de ~ 4.21 Å para el H₂/Na-Metil-Pyg[4]Ar es de ~4.91 Å y para el H₂/Mg-Metil-Pyg[4]Ar es de ~4.49 Å, se nota una pequeña diferencia de distancias entre el H₂ y las macromoléculas funcionalizadas con Li⁺ y Mg²⁺ de ~ 0.28 Å pero en el caso de la estructura funcionalizada con Na⁺ es más grande la diferencia de ~ 0.7 Å y 0.42 Å respectivamente, podemos decir entonces que la interacción del H₂ con el Mg-Metil-Pyg[4]Ar sigue siendo la más estable, debido que su distancia promedio esta entre la de los otros dos compuestos. En consecuencia, se esperaría que la energía de amarre (EA) entre el H₂ y el Mg-Metil-Pyg[4]Ar sea mayor con respecto a los otros dos compuestos.

Los ángulos reportados en la Tabla 4.10 se obtuvieron por geometría plana mediante el programa GaussView5.0, formando el triangulo C5-C6-H₂. Así tenemos, para el H₂/Li-Metil-Pyg[4]Ar un ángulo Θ = ~52°, para el H₂/Na-Metil-

Pyg[4]Ar un ángulo $\Theta = \sim 58^\circ$ y para el H_2/Mg -Metil-Pyg[4]Ar un ángulo $\Theta = \sim 50^\circ$, con lo podemos decir que la distancia entre el H_2 y el catión Mg^{2+} en el H_2/Mg -Metil-Pyg[4]Ar debe ser menor y en consecuencia su interacción debe ser mayor.

4.2.4 ENERGÍA DE AMARRE (EA) DEL H_2

Con el fin de corroborar lo antes mencionado, es necesario analizar la estabilidad del H_2 con el complejo funcionalizado, mediante el cálculo de energías de amarre (EA) con la ecuación (3.1), para dichos cálculos es necesarios obtener la energía del H_2 que es ~ -1.183 Eh, la energía del Metil-Pyg[4]Ar funcionalizado (Li^+ , Na^+ y Mg^{2+}) como un solo sistema y las energías y la energía de todo el complejo en conjunto. En la Tabla 4.11 se resume dichos valores:

Tabla 4. 11: Valores de energía necesarios para la EA del H_2

COMPUESTO	E (Eh)	E^c (Eh)	BSSE
A	-2149.196	-2149.196	0.000250
B	-2303.949	-2303.948	0.000389
C	-2341.398	-2341.397	0.000074

Fuente: Tesista. Compuesto a) H_2/Li -Metil-Pyg[4]Ar, b) H_2/Na -Metil-Pyg[4]Ar, c) H_2/Mg -Metil-Pyg[4]Ar. (E) energías de cada compuesto, (E^c) energías corregidas mediante counterpoise de cada compuesto. BSSE error por la superposición de bases. Todas las energías están reportadas en Hartree (Eh).

Tabla 4.11 se resumen todos los valores necesarios para calcular la energía de amarre entre el H_2 y los complejos funcionalizados, a continuación se reporta los valores correspondientes a la energía de amarre (EA) en la tabla 4.12:

Tabla 4. 12: Energía de amarre (EA) del H₂

COMPUESTO	D_{H₂-CATION}	EA (KJ/mol)	EAc (KJ/mol)
H ₂ /Li-Metil-Pgy[4]Ar	2.38	13.45	11.85
H ₂ /Na-Metil-Pgy[4]Ar	2.40	11.52	9.02
H ₂ /Mg-Metil-Pgy[4]Ar	1.98	21.24	17.87

Tabla 4.12. Energía de amarre (EA), energía de amarre corregida (EA^c) mediante counterpoise y (D_{H₂-CATION}) distancias medidas con el programa GaussView5.0 entre el H₂ y cada uno de los cationes. Distancias medidas en Å, energías medidas KJ/mol.

En la Tabla 4.12 se resume los datos referentes a la posición obtenida mediante el programa GaussView5.0 midiendo la distancia desde el catión al centro de masas del H₂, como se puede observar la distancia del H₂ al Li⁺ es de ~2.38 Å, al Na⁺ es de ~ 2.40 Å y para el Mg²⁺ es de ~1.98 Å, es evidente entonces, una disminución en las distancias provoca una mayor interacción, y en consecuencia una mejor adsorción del H₂.

4.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS CON LOS DATOS EXPERIMENTALES.

La anterior deducción es además sustentada por el valor de la energía de amarre (EA) y la energía de amarre corregida (EA^c) por counterpoise del H₂/Mg-Metil-Pyg[4]Ar se reporta energías de ~18 kJ/mol y ~21 kJ/mol respectivamente, estas energías son mayores con respecto a los otros dos compuestos, que reporta energías de ~12 kJ/mol y ~13 kJ/mol para el H₂/Li-Metil-Pyg[4]Ar y para el H₂/Na-Metil-Pyg[4]Ar energía de ~9 kJ/mol y ~11 kJ/mol, así mismo, se observa la

inestabilidad del catión Na^+ en el Metil-Pyg[4]ar y su poca capacidad para la adsorción del H_2 .

Estos resultados corroboran la necesidad de funcionalizar el Metil-Pyg[4]Ar, reportado en otro estudio teórico [62], en el cual se ha concluido que los Metil-Pyg[4]Ar puro expulsan el H_2 fuera de la cavidad. El presente trabajo además de comprobar esta necesidad, muestra que una vez funcionalizado el complejo este mejora su capacidad de adsorción con diferentes cationes como es el caso del magnesio que devala la mejor interacción con el hidrogeno molecular.

Es también importante mencionar que esta investigación va en concordancia con investigaciones teóricas anteriores [45, 62, 71] en donde se muestra que el H_2 interactúa de manera significativa con cationes casi libres presentes en las estructuras de materiales microporosos ya que estos poseen una mayor capacidad polarizante.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- (i) En el presente proyecto de tesis se corroboró, la necesidad del estudio y la aplicación de los métodos computacionales para el desarrollo de la nanotecnología y nanociencia ya que estas herramientas son en mucho complemento de la investigación experimental, debido que, permiten modelar y simular sistemas moleculares a escala de nanómetros ayudando a obtener información en el menor tiempo posible o que no es asequible experimentalmente.
- (ii) De los métodos estudiados tanto los de mecánica molecular como los de mecánica cuántica, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es el más optimo para la investigación de nanoestructuras, es decir de sistemas multielectrónicos como los Pyg[4]arenos, ya que en gran parte, sus observables son gobernados por la distribución electrónica de los mismos.
- (iii) El estudio teórico de la génesis de los R-Pyg[4]Arenos (R = metil y fenil) indica que los efectos cinéticos son importantes para el control estructural de estos macrociclos. Las barreras rotacionales del Metil-Pyg[2]areno son

menores a las barreras rotacionales en el caso del sistema sustituido con el grupo Fenil. Esto permite que en el caso de los grupos alquilo se pueda dar paso a la conformación en copa.

- (iv) El funcional B97D (funcional doble híbrido) da como resultado barreras de energía rotacional mayores en comparación al funcional B3LYP. Esto se explica considerando que el primer funcional toma en cuenta los efectos de correlación electrónica que típicamente no se describe correctamente con métodos DFT tradicionales (LDA, GGA e híbridos) EL funcional B97D entonces es adecuado para el estudio teórico de estos sistemas.
- (v) Los cálculos cuanto mecánicos realizados para la interacción del H₂ con el complejo funcionalizado indican que la capacidad de polarización del catión depende de que tan expuesto este dentro de la cavidad, por lo cual el Na⁺ al estar más alejado de la base del plano es menos estable y en el caso del Li⁺ al estar más cerca al plano de la base pasa a formar parte de la macromolécula, de esta manera la mejor interacción con el macrociclo se da con el catión Mg²⁺.
- (vi) Los resultados de los cálculos cuanto mecánicos realizados en la adsorción del H₂, muestran que la mejor interacción es con el Mg-Metil-Pyg[4]Ar, que reporta una energía de ~17 kJ/mol, convirtiéndose en una potencial nanoestructura para el almacenamiento del H₂.

5.2 RECOMENDACIONES

- (i) Una vez encontrada esta potencial nanoestructura (Mg-Metil-Pyg[4]Arenos) para el almacenamiento del hidrogeno molecular es necesario continuar con la investigación de sus propiedades vibracionales y termodinámicas ya que en el presente proyecto de tesis solo se ha investigado las propiedades las estructurales y electrónicas
- (ii) De la misma manera para posteriores cálculos-cuanto mecánicos se debe utilizar como nivel de teoría el funcional (doble hibrido) B97D, debido que, este funciona toma en cuenta los efectos de la correlación electrónica y por ende, mejora los cálculos del DFT tradicional.
- (iii) Así mismo, se recomienda continuar con proyectos como el presente para fomentar la investigación teórica-computacional de la Escuela de Física y Matemática en temas de nanotecnología, biofísica, física médica, entre otros, de esta manera se espera contribuir con la ciencia básica y en futuro cercano tener material suficiente para pasar a la parte experimental.
- (iv) Es menester también, que la ESPOCH continúe realizando proyectos en conjunto con –GETNano– sobre todo en temas de nanotecnología, ya que se espera que la misma, lleve a la humanidad a una nueva revolución industrial

BIBLIOGRAFIA:

1. **ANDRÉS, J., BELTRAN, J.,** Química Teórica y Computacional., 1ª ed., s.l., Editorial Universitat Jaume., 2000., Pp.521.
2. **CUEVAS, G., CORTÉS, F.,** Introducción a la Química Computacional., 1ª ed., Mexico D.F., Fondo de Cultura Económica., Pp.28-112.
3. **DAVIS, F., HIGSON, S.,** Macrocycles; Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications., Malaysia., John Wiley and Sons. Inc., 2011., Pp.77-576.
4. **DREIZLER, R., GROSS, E.,** Density Functional Theory., 1ª ed., Berlin., Editorial Springer-Verlag., 1991., Pp.302.
5. **DREXLER, E.,** Engines of Creation; The Coming Era of Nanotechnology., New York., Jhon Wiley & Sons, Inc., 1986., Pp.260.
6. **DREXLER, K.,** Nanosystems; Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation., 1ª ed., New York., John Wiley & Sons, Inc., 1992., Pp.120-150.

- FIR, C.**, Hartree-Fock method for Atoms. a Numerical Approach., New York., John Wiley and Sons, Inc., 1977.,
8. **KRYACHKO, E., LUDEÑA, E.**, Energy Density Functional Theory of Many-Electron System., The Netherlands., Kluwer Academic Publisher., 1990., Pp.850.
9. **LEVINE, I.**, Química Cuantica., España., Pearson Educación S.A.,. 2001. Pp. 467-572.
10. **ALDER, B., WAINWRIGHT, E.**, Studies in Molecular Dynamics/General Method., Journal of Chemical Physics (Calofornia)., Febrero-1959., Pp.2-8.
11. **ANNEMIKIE, W., VAN DERBERG, A.**, Materials for Hydrogen Storage: Current Research Thends and Perspective., Chem. Commum (Gelderland)., Marzo-2008., Pp.668-681.
12. **ARADHYA, S., FREI, M.**, Van Der Waals Interactions at Metal/Organic Interfaces at the Single-Molecule Level., Nature Materials (New York)., Agosto-2012., Pp.1-5.
13. **BECKE, A.**, A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-Functional Theories., Phys. Journal Chem (Canada)., Octubre-1992., Pp.1372-1378.

14. **BECKE, A.**, Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior., Journal Physical Review (Canada)., Septiembre-1988., Pp.3098-3100.
15. **BHATIAS, S.**, Optimum Conditions for Adsorptive Storage., American Chemical Society Journals (Philadelphia)., Junio-2006., Pp.1688-1700.
16. **BOYS, S., BERNARDI, F.**, The Calculation Of Small Molecular Interactions By The Differences Of Separate Total Energies. Some Procedures With Reduced Errors., Taylor & Francis Ltd. (Cambridge)., Junio-1970., Pp.65-73.
17. **BP.**, What's inside?., BP Statistical Review of World Energy (London)., Mayo -2011., Pp.23-56.
18. **BRAUN, T., SCHUBERT, A., ZSINDELY, S.**, Nanoscience and Nanotechnology on the Balance., Elsevier Science Ltd (Oxford)., Marzo-1997., Pp.321-325.
19. **CAO, G.**, Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis., Properties & Applications., Imperial College Press (London)., Febrero-2004., Pp.135-138.

20. **CRABTREE, G., DRESSELHAUS, M., BUCHANAN, M.,** The Hydrogen Economy., Today Phys (New York)., Septiembre-2004., Pp.39-44.
21. **DUENO, E., ZAMBRANO, C.,** Tetradecylpyrogallol[4]arene., Unpublished Results (2.8.14.20)., Agosto-2005., Pp.2-10.
22. **DYKSTRA, C., FRENKING, G., KIM, K.,** Theory and Applications of Computational Chemistry the First Forty Years., Elsevier (Indianapolis)., Marzo-2005., Pp.1047-1091.
23. **EPA.,** Opportunities to Reduce Greenhouse Gas Emissions Through Materials and Management Practices., Environmental Protection Agency (Massachusetts, United States)., Abril-2009., Pp.236-500
24. **FORESMAN, J.,** Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods., Gaussian Inc (Pittsburgh)., Julio-1995., Pp.86-123.
25. **FRANKS, A.,** Nanotechnology., Journal of Physics (New York)., Septiembre-1987., Pp.1442-1451.

26. **GAO, B., JIANG, J., LUO, Y.,** Simulation Of Electronic Structure Of Nanomaterials By Central Insertion Scheme., Phys. China (Chengdu)., Marzo-2009., Pp.307-314.
27. **GAUNT, J.,** A Theory Of Hartree's Atomic Fields., Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (Cambridge, USA)., Julio-1928., Pp. 328-342.
28. **GOEDECKER, S.,** Linear Scaling Electronic Structure Methods., The American Physical Society (Stuttgart, Germany)., Julio-1999., Pp.1085-1123.
29. **GOUSMIT, S.,** An Extension Of Houston's And Slater's Multiplet Relations., Physical Review (Michigan, USA)., Junio-1930., Pp.1325-1336.
30. **GRIMME, S.,** Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction., Wiley InterScience (Münster, Germany)., Junio-2006., Pp.1787-1799.
31. **GRIMME, S.,** Semiempirical Hybrid Density Functional With Perturbative Second-Order Correlation., American Institute of Physical (Münster, Germany)., Enero-2006., Pp.1-17.

32. **GUTSCHE, A.**, Synthesis of Calixarenes and Thiacalixarenes., Springer (Netherlands)., Mayo-2001., Pp.155-181.
33. **HANDY, N., YAMAGUCHI, Y.**, The Diagonal Correction To The Born–Oppenheimer Approximation: Its Effect On The Singlet–Triplet Splitting Of CH₂ And Other Molecular Effects., Journal of Chemical Physics (California)., Enero-1986., Pp.4.
34. **HOHENBERG, P., KOHN, W.**, Inhomogeneous Electron Gas., Physical Review (California)., Junio-1964., Pp.864-871.
35. **HOLISTER, P.**, How Nanotechnology is changing the Energy Equation., NanoMarkets (Scotsborough)., Enero-2005., Pp.1-6.
36. **HOOLEY, R., SHENOY, S., REBEK, J.**, Electronic And Steric Effects In Binding Of Deepcavitands., Organic Letters (Newcastle)., Octubre-2008., Pp.5397-5400.
37. **HUANG, P., CARTER, E.**, Advances in Correlated Electronic Structure Methods for Solids., Surface, and Nanostructures., Annu. Rev, Phys. Chem.(Princenton)., 2007., Pp.261-289.

38. **HUZINAGA, S.**, Analytical Methods in Hartree-Fock Self-Consistent Field Theory., Physical Review (Chicago)., Abril-1961., Pp.131.
39. **JONES, R.**, The Density Functional Formalism, Its Applications And Prospect., Review of Modern Phys (Canberra)., Enero-1989., Pp.55-61.
40. **KOHN, W., SHAM, L.**, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects., Physical Review (California)., Noviembre-1965., Pp.1133-1138.
41. **KUMMEL, H.**, A Biography Of The Coupled Cluster Method., International Journal of Modern Physics (Manchester, England)., Noviembre-2003., Pp.5311-5325.
42. **LEACH, A.**, Molecular Modelling: Principles and Applications., Prentice Hall (U.S.A.)., Julio-2008., Pp.784.
43. **LEVY, M.**, Funcionales Universales Variacionales De Densidades Electrónicas De Primer Orden Matrices De Densidad Y Naturales Orbitales Indirectos Y Solución Del Problema V-Representabilidad., Proceedings of the National Academy of Sciences (Cambridge, USA)., Diciembre-1979., Pp.6062-6065.

44. **LIAM, C., PALMER, R.,** Hydrocarbonon Binding Inside a Hexameric Pyrogallol[4]arene Capsule., American Chemical Society (California)., Febrero-2005., Pp.787-789.
45. **MANZANO, S., y otros.,** Theorical Evidence of Electronic Tunnin within the Cavity of rccc Pirogallol[4]arens., Chem. Phys. Lett (Quito, Ecuador)., Diciembre-2011., Pp.1-21.
46. **McLEAN, A., CHANDLER, G.,** Contracted Gaussian Basis For Molecular Calculations/ Second Row Atoms, Z=11-18., Journal Chem. Phys. (San Jose, California)., Mayo-1980., Pp. 5638-5648.
47. **McMAHON, G.,** Important Calixarene Derivates - their Synthesis And Applications., ARKAT USA, Inc. (Belfast, Ireland)., Abril-2003., Pp.23-31.
48. **MILLER, R.,** Future Oil Supply: The Changing Stance Of The International Energy Agency., Elsevier Ltd. (London)., Diciembre-2011., Pp.1569-1574.
49. **MÖLLER, C., PLESSET, M.,** Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems., Physical Review (Cambridge)., Octubre-1934., Pp.618-622.

50. **NIEMINEN, R.**, From Atomistic Simulation Towards Multiscale Modelling Of Materials., Journal of Physics Condensed Matter (Finlandia)., Marzo-2002., Pp.2859-2876.
51. **ONSAGER, L.**, Electrostatic Interaction of Molecules., Journal Phys. Chem. (Providence, Rhode Island)., Febrero-1939., Pp.189-196.
52. **PROSVIRKIN, A.**, Synthesis Of Rctt, Rccc, And Rcct Diastereomers Of Calix[4]Methylresorcinarenes Based On P-Tolualdehyde. X-Ray Diffraction Study Of The Rcct Isomer. Formation Of Rctt And Rccc Cavitands In A Cone Conformation., Russ. Chem. (Bull)., Agosto-2005., Pp.11-54.
53. **RAMSDEN, J.**, What is nanotechnology?., Departament of Advance Materials (Cranfield)., Enero-2005., Pp.3-17.
54. **RANJAN, D., TRIPATHI, A.**, Computational Nanotechnology: an Assessment., Journal of Nanomaterials and Biostructures (Bucarest)., Julio-2009., Pp.233-241.
55. **RUIZ, P.**, Nanotecnología; La Manipulación De Los Materiales A Escala Atómica., Metal Actual (Cartagena-Colombia)., Junio-2010., Pp.60-65.

56. **SCHNATWINKEL, B.**, Thermodynamic Aspect Of The Host-Guest Chemistry Of Pyrogallol[4]Arenes And Peralkylate Ammonium Cations., Elsevier Ltd. (Perth)., Julio-2009., Pp.15-48.
57. **SCHRODINGER, E.**, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules., Physical Review (Zurich, Switzerland)., Diciembre-1926., Pp.1049-1070.
58. **SERWAY, R., JEWETT, J.**, Physics for Scientists and Engineers., Hybrid Brooks Cole (U.S.A.)., Septiembre-2010., Pp.1040.
59. **SHARIKA, M., TAMERLER, C.**, Molecular Biometrics: Nanotechnology Through Biology., Nature Publish Group (Illinois, U.S.A.)., Septiembre-2003., Pp.577-585.
60. **TANIGUCHI, N.**, On The Basic Concept Of Nanotechnology. Proceedings International Conference on Production Engineering., Japan Society of Precision Engineering (Tokyo, Japan)., Julio-1974., Pp.18-23.
61. **THOSTENSO, E., REN, Z., CHOU, T.**, Advances In The Science And Technology Of Carbon Nanotubes And Their Composites: A Review., Elsevier (Newar-EE.UU)., Febrero-2001., Pp.1899-1912.

62. **URBINA, A., SALTOS, A., TORRES, J.,** Estudio Computacional B3LYP De La Interacción Del Hidrogeno Molecular [H₂] Con Rccc R-Pyg[4]Arenos [R = Metil, Fluor] Funcionalizados Con Li⁺., Avances: En Ciencias e Ingenieria (Quito-Ecuador)., Diciembre-2011., Pp.30-34.
63. **WATSON, R.,** Presentation of Robert T. Watson Chair Intergovernmental Panel on Climate Change., Sixth Conference of Parties to the United Nations Framework Convetion on Climate Change International, Panel on Climate Change (The Hague, The Netherlands)., Julio-2000., Pp.1-10.
64. **WIEK, A., FOLEY, R., GUSTON, D.,** Nanotechnology For Sustainabilit: What Daoes Nanotechnology Offet To Address Complex Sustainability Problems?., J Nanopart Res. (Arizona)., Julio-2012., Pp.1-20.
65. **WINTER, C.,** The Hydrogen Energy Economy: An Industry Tycoon In Sight?., International Journal Of Hydrogen Energy (Ueberlingen, Germany)., Octubre-2011., Pp.12635-12654.
66. **YOUNG, D.,** Computational Chemistry: A practical Guide For Applyin Techniques to Real-Word Problems., Wiley-Interscience (New York)., Enero-2001., Pp.42-58.

67. **YOUTIE, J., SHAPIRA, P., PORTER, A.,** Nanotechnology Publications And Citations By Leading Countries And Blocs., J Nanopart Res (Georgia)., Septiembre-2008., Pp.981-986.
68. **ZUTTEL, A.,** Hydrogen Storage Methods., Naturwissenschaften (Dübendorf, Switzerland)., Enero-2004., Pp.157-172.
69. **MANZANO, C.,** Síntesis Y Estudio Computacional De Tetra-N-Butilpirogalol[4]Areno., **Tesis.,** B.Sc. Química., Universidad San Fransico de Quito., Quito-Ecuador., Mayo-2008., Pp.12-16.
70. **TORRES, J.,** Quantum Mechanical Study of Hydrogen Storage in Microporous Materials., **Tesis.,** Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche., Universita Deli Studi di Torino., Torino-Italia., Noviembre-2007., Pp.34-37.
71. **SASTRE, G.,** Estudio Computacional de las Si, Ge, F-Zeolitas., **Tesis.,** Doctor en Ciencias Químicas., Instituto de Tecnología Química., Valencia-España., 2007., Pp.48-59.

ANEXOS

ANEXO A: POSTER: Presentación del proyecto de investigación en la e-Escuela NanoAndes, Noviembre-2012.



MÉTODOS DE FÍSICA COMPUTACIONAL Y APLICACIONES EN NANOTECNOLOGÍA

C. Vacacola,¹ F. J. Torres,^{1,2} R. Cazar,^{1,2} D. Cazar,^{1,2}
¹Facultad de Ciencias-Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.
²Escuela de Ciencias-E Politécnica Universidad San Francisco de Quito.
 Diego de Robles y/o Interoceánica, Quito-Ecuador.
³Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas, GETNANO.



INTRODUCCIÓN

NANOTECNOLOGÍA
 Engloba aquellos campos de la ciencia y la tecnología en los que se estudian, se obtienen y/o manipulan de manera controlada la materia a escala nanométrica (1 a 100 nm). [1]



MÉTODOS COMPUTACIONALES

Los métodos computacionales son herramientas de cálculo rápido que con ayuda de operaciones matemáticas resuelven ecuaciones (diferenciales, integrales, etc.) basadas en el cálculo numérico [3].

Se basan en la resolución de ecuaciones matemáticas mediante la interacción entre algoritmos matemáticos y estructuras electrónicas discretizadas (generalmente asociadas a la ecuación de Schrödinger) [4].

Utilizan técnicas de mecánica cuántica para la simulación de sistemas moleculares y de materiales a escala nanométrica [5].

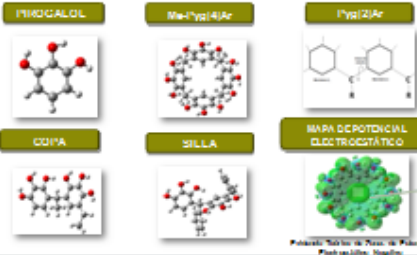
Métodos de Mecánica Molecular
 Métodos de Dinámica Molecular

OBJETIVOS

- Génesis de los Pyg(2)n; con R (metil y fenil).
- Interacción del H con Me-Pyg(2)n funcionalizados.

MODELOS Y MÉTODOS

Los Pyg(4)n son macrociclos que pueden adoptar varias conformaciones; como la de copa (coco) o la de silla (citi) [6]. Existe evidencia experimental de que la conformación resultante durante síntesis obedece a efectos termodinámicos asociados al grupo R parte de su estructura. En el presente trabajo se explora la cinética de formación de los R-Pyg(4)Arenos (R = metil, fenil) en modelos simplificados (i.e., difrmas) para evaluar el efecto de los factores cinéticos sobre el control conformacional de estas macromoléculas.



Para el estudio teórico, se realizaron cálculos de tipo *ab-initio* aplicando la Teoría del Funcional de La Densidad (DFT), en su versión Kohn-Sham. Específicamente se emplearon los funcionales B3LYP y B97D, y dos conjuntos de funciones base 6-311++G(d,p) y 6-311G(d,p) como niveles de teoría [7].

Aproximando la zona negativa se puede funcionalizar las macromoléculas con cationes. Los sistemas funcionalizados se pueden emplear para adsorber moléculas huéspedes como H₂.

RESULTADOS

B3LYP/6-311G(d, p)

B97D/6-311G(d, p)

En tanto la optimización geométrica y las energías propias fueron calculadas en el software Gaussian09. [8]

Energías de bandas Rotacional asimétrica

Bandas	Me-Pyg(4)Ar (B3LYP/6-311G(d, p))	Pyg(4)Ar (B3LYP/6-311G(d, p))	Me-Pyg(4)Ar (B97D/6-311G(d, p))	Pyg(4)Ar (B97D/6-311G(d, p))
1	100.00	100.00	100.00	100.00
2	100.00	100.00	100.00	100.00
3	100.00	100.00	100.00	100.00
4	100.00	100.00	100.00	100.00
5	100.00	100.00	100.00	100.00
6	100.00	100.00	100.00	100.00
7	100.00	100.00	100.00	100.00
8	100.00	100.00	100.00	100.00
9	100.00	100.00	100.00	100.00
10	100.00	100.00	100.00	100.00
11	100.00	100.00	100.00	100.00
12	100.00	100.00	100.00	100.00
13	100.00	100.00	100.00	100.00
14	100.00	100.00	100.00	100.00
15	100.00	100.00	100.00	100.00
16	100.00	100.00	100.00	100.00
17	100.00	100.00	100.00	100.00
18	100.00	100.00	100.00	100.00
19	100.00	100.00	100.00	100.00
20	100.00	100.00	100.00	100.00
21	100.00	100.00	100.00	100.00
22	100.00	100.00	100.00	100.00
23	100.00	100.00	100.00	100.00
24	100.00	100.00	100.00	100.00
25	100.00	100.00	100.00	100.00
26	100.00	100.00	100.00	100.00
27	100.00	100.00	100.00	100.00
28	100.00	100.00	100.00	100.00
29	100.00	100.00	100.00	100.00
30	100.00	100.00	100.00	100.00
31	100.00	100.00	100.00	100.00
32	100.00	100.00	100.00	100.00
33	100.00	100.00	100.00	100.00
34	100.00	100.00	100.00	100.00
35	100.00	100.00	100.00	100.00
36	100.00	100.00	100.00	100.00
37	100.00	100.00	100.00	100.00
38	100.00	100.00	100.00	100.00
39	100.00	100.00	100.00	100.00
40	100.00	100.00	100.00	100.00
41	100.00	100.00	100.00	100.00
42	100.00	100.00	100.00	100.00
43	100.00	100.00	100.00	100.00
44	100.00	100.00	100.00	100.00
45	100.00	100.00	100.00	100.00
46	100.00	100.00	100.00	100.00
47	100.00	100.00	100.00	100.00
48	100.00	100.00	100.00	100.00
49	100.00	100.00	100.00	100.00
50	100.00	100.00	100.00	100.00
51	100.00	100.00	100.00	100.00
52	100.00	100.00	100.00	100.00
53	100.00	100.00	100.00	100.00
54	100.00	100.00	100.00	100.00
55	100.00	100.00	100.00	100.00
56	100.00	100.00	100.00	100.00
57	100.00	100.00	100.00	100.00
58	100.00	100.00	100.00	100.00
59	100.00	100.00	100.00	100.00
60	100.00	100.00	100.00	100.00
61	100.00	100.00	100.00	100.00
62	100.00	100.00	100.00	100.00
63	100.00	100.00	100.00	100.00
64	100.00	100.00	100.00	100.00
65	100.00	100.00	100.00	100.00
66	100.00	100.00	100.00	100.00
67	100.00	100.00	100.00	100.00
68	100.00	100.00	100.00	100.00
69	100.00	100.00	100.00	100.00
70	100.00	100.00	100.00	100.00
71	100.00	100.00	100.00	100.00
72	100.00	100.00	100.00	100.00
73	100.00	100.00	100.00	100.00
74	100.00	100.00	100.00	100.00
75	100.00	100.00	100.00	100.00
76	100.00	100.00	100.00	100.00
77	100.00	100.00	100.00	100.00
78	100.00	100.00	100.00	100.00
79	100.00	100.00	100.00	100.00
80	100.00	100.00	100.00	100.00
81	100.00	100.00	100.00	100.00
82	100.00	100.00	100.00	100.00
83	100.00	100.00	100.00	100.00
84	100.00	100.00	100.00	100.00
85	100.00	100.00	100.00	100.00
86	100.00	100.00	100.00	100.00
87	100.00	100.00	100.00	100.00
88	100.00	100.00	100.00	100.00
89	100.00	100.00	100.00	100.00
90	100.00	100.00	100.00	100.00
91	100.00	100.00	100.00	100.00
92	100.00	100.00	100.00	100.00
93	100.00	100.00	100.00	100.00
94	100.00	100.00	100.00	100.00
95	100.00	100.00	100.00	100.00
96	100.00	100.00	100.00	100.00
97	100.00	100.00	100.00	100.00
98	100.00	100.00	100.00	100.00
99	100.00	100.00	100.00	100.00
100	100.00	100.00	100.00	100.00

La energía de adsorción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{A_{(A+A+B)}} = E_{(A)} + E_{(B)} - E_{(A+B)}$$

Potencialmente el error por la superposición de bases se corrigió por el método Boys-Bernard [11]. Contando los siguientes resultados:

Base	Base	Base
6-311++G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)
6-311++G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)
6-311++G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)
6-311++G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)

Tanto en las moléculas Me-Pyg(4)Ar como B97D, se emplearon conjuntos de bases de tipo 6-311++G(d,p) y 6-311G(d,p) para el estudio de las moléculas Me-Pyg(4)Ar y Pyg(4)Ar. Los cálculos de energía de adsorción se realizaron en el software Gaussian09 [8].

CONCLUSIONES


Gracias a la génesis de los R-Pyg(2)n (R = metil y fenil) indica que los efectos cinéticos son importantes para el control estructural de esas moléculas. Las bandas vibracionales de Me-Pyg(2)n (como son similares a las bandas en el caso de la arena sustituida con el grupo Fenil) esto permite que en el caso de los grupos alquilo se pueda dar origen a la conformación de silla.

El funcional B97D (funcional de alta híbrido de alta energía) resulta ser el más adecuado para el estudio de la interacción del H con Me-Pyg(2)n funcionalizados se observa que la mejor interacción es con el funcional B97D, que genera una energía de 17.10 kcal/mol con Me-Pyg(2)n en silla para la interacción para el almacenamiento de H₂ con fuertes aplicaciones en el campo de la energía alternativa mediante la nanotecnología.

REFERENCIAS

1. K. S. Kim, et al., "Nanotechnology", (2003), Elsevier, Department of Science and Technology, India.
2. R. C. Evers, et al., "Nanotechnology", (2003), Elsevier, Department of Science and Technology, India.
3. R. C. Evers, et al., "Nanotechnology", (2003), Elsevier, Department of Science and Technology, India.
4. R. C. Evers, et al., "Nanotechnology", (2003), Elsevier, Department of Science and Technology, India.
5. R. C. Evers, et al., "Nanotechnology", (2003), Elsevier, Department of Science and Technology, India.
6. R. C. Evers, et al., "Nanotechnology", (2003), Elsevier, Department of Science and Technology, India.
7. R. C. Evers, et al., "Nanotechnology", (2003), Elsevier, Department of Science and Technology, India.
8. Gaussian09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
9. Gaussian09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
10. Gaussian09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
11. Gaussian09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.


ANEXO B: POSTER: Presentación del proyecto de investigación en el IV Seminario Internacional de Energías Alternativas, Julio-2012.



Estudio de Métodos de Física y su Aplicación en la Nanotecnología

C. Vacacela.³ F.J. Torres.^{1,2} R. Cazar.^{2,3}

¹Colegio de Ciencias-El Politécnico Universidad San Francisco de Quito, Diego de Robles y Vía Interoceánica, Quito-Ecuador.
²Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas, GETNano.
³Facultad de Ciencias-Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.



INTRODUCCIÓN

NANOTECNOLOGÍA MOLECULAR (MNT).

Es la tecnología que se basa en la capacidad de construir estructuras complejas, a través de la síntesis, de átomos y molecular con un amplio control y precisión. [1]

DIVISIÓN (MNT). [2,3]

NANOTECNOLOGÍA SECA

NANOTECNOLOGÍA HUMEDA

NANOTECNOLOGÍA COMPUTACIONAL

MÉTODOS COMPUTACIONALES

MECÁNICA MOLECULAR [4]

MECÁNICA CLÁSICA CAMPO DE FUERZAS

M. DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA [5]

AB INITIO

$\hat{H}\psi = E\psi$

SEMIEMPÍRICOS

APLICACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA

Adsorción del H₂ Pirogalol[4]arenos [6]

PROPIEDADES CINÉTICAS

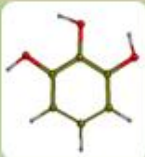
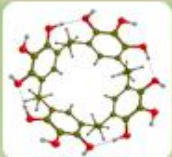
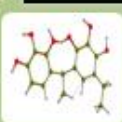
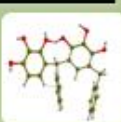
1) Metil-pirogalol[2]arenos
2) Fenil-pirogalol[2]arenos

RESULTADOS

Embase a DFT/Funcional B3LYP: 6-311G(d, p).

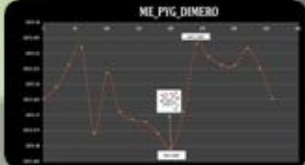
Metil-pirogalol[2]arenos
E= 85.28 KJ/mol

Fenil-pirogalol[2]arenos
E= 1126.06 KJ/mol

CONCLUSIÓN

La mejor estructura:
Me-pyg[4]areno



AGRADECIMIENTOS

A: Grupo Ecuatoriano para el Desarrollo Experimental y Teórico de Nanosistemas, al Grupo de Energías Alternativas, EPDCA, y al Proyecto CEPRRA.

REFERENCIAS

[1] Drexler, E. K. 1986. "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology" Anchor Press, New York.
 [2] Drexler, E. K. 1992. "Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation", John Wiley, New York.
 [3] Miyake, J., and Hara M. 1997. "Protein-based nanotechnology: molecular construction of proteins" Materials Science and Engineering. Pp. 213-219.
 [4] Young, D. 2001. "Computational Chemistry: A Practical Guide for Applyn Techniques to Real-World Problems." John Wiley & Sons.
 [5] Foresman, J. and Elean Frisch. Second Edition. "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods". Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, pp. 111-139.
 [6] Gutsche, D., Zouhar, A., Böhrer, V., Harrowfield, J., Vicens, J., and Eds, M. 2001. "Synthesis of Calixarenes and Thioalixarenes." Springer Netherlands. 25, 155-181

ANEXO C: ARTÍCULO CIENTÍFICO: Fundamento del presente proyecto de investigación.

AVANCES

EN CIENCIAS E INGENIERÍAS

ARTÍCULO/ARTICLE

SECCIÓN/SECTION A

Estudio computacional B3LYP de la interacción del hidrógeno molecular [H₂] con *rvcc* R-Pyg[4]areños [R = metil, flúor] funcionalizados con Li⁺

Andrés S. Urbina¹, Andrea A. Salto¹, F. Javier Torres^{1,2*}

¹Colegio de Ciencias e Ingeniería - El Politécnico, Universidad San Francisco de Quito
Diego de Robles y Vía Intercestrada, Quito, Ecuador.

²Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas -GETNano-
Diego de Robles y Vía Intercestrada, Universidad San Francisco de Quito.

*Autor principal/Corresponding author. e-mail: ftorres@usfq.edu.ec

Editado por/Edited by: Robert Carar, M.Sc.

Recibido/Received: 11/15/2011. Aceptado/Accepted: 11/27/2011.

Publicado en línea/Published on Web: 12/20/2011. Impreso/Printed: 12/20/2011.

Abstract

The interaction of molecular hydrogen [H₂] with methyl- and fluoride-substituted *rvcc* pyrogallol[4]arenes functionalized with Li⁺ cations [Li-R-Pyg[4]Ar] was theoretically studied by means of DFT quantum-mechanical calculations at the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory. In a first stage of the study, the stability of the Li⁺ cation within the cavity of the R-Pyg[4]arenes was analyzed by inspecting the local environment of the adsorbed ion and the total density as well as the electrostatic potential maps of the complexes. In a subsequent stage of the work, the optimal position of a H₂ molecule in the cavity of the pure and lithium-functionalized R-Pyg[4]arenes was determined. Upon obtaining the equilibrium geometry, the BSSE-corrected binding energy of the various H₂/R-Pyg[4]Ar complexes was calculated. The results showed that the sorption capacity of R-Pyg[4]arenes is significantly improved by the presence of the Li⁺ cation within their cavity.

Keywords. Hydrogen storage, pyrogallol, DFT, sorption capacity.

Resumen

La interacción del hidrógeno molecular [H₂] con *rvcc* metil- y fluor-pirogalol[4]areños funcionalizados con cationes Li⁺ [Li-R-Pyg[4]Ar] fue estudiado teóricamente por medio de cálculos cuantomecánicos DFT al nivel de teoría B3LYP/6-311G(d,p). En una primera etapa de estudio, la estabilidad del catión Li⁺ dentro de la cavidad de los R-Pyg[4]areños fue analizada inspeccionando el ambiente local del ion adsorbido y los mapas de densidad total de carga así como de potencial electrostático de los complejos. En una siguiente etapa de trabajo, se determinó la posición óptima del H₂ en la cavidad de los R-Pyg[4]areños puros, y con litio. Una vez obtenida la geometría de equilibrio, la energía de amarre libre de ESFB fue calculada para varios complejos H₂/R-Pyg[4]Ar. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción de los R-Pyg[4]areños mejora de manera significativa por la presencia del catión Li⁺ dentro de su cavidad.

Palabras Clave. Almacenamiento de hidrógeno, pirogalol, DFT, capacidad de adsorción.

Introducción

Actualmente la mayor parte de la energía primaria utilizada a nivel mundial proviene de los combustibles fósiles, los cuales son recursos no renovables que se extraen de yacimientos que cuentan con reservas limitadas. Proyecciones recientes estiman que las reservas mundiales de petróleo y gas natural (i.e. principales combustibles fósiles) durarían 38 y 57 años, respectivamente, si se mantiene el ritmo de consumo energético actual [1]. A este hecho se tiene que agregar también el progresi-

vo aumento en el consumo de energía que se origina a causa del crecimiento poblacional y a la gran demanda energética que han venido mostrando los países en vías de desarrollo [2]. Hoy en día, la demanda de energía es de aproximadamente 5.13×10^{17} BTU, la cual se cree que aumentará en un 49 % para el año 2035 [3]. En este contexto, el desarrollo de fuentes de energías alternativas ha adquirido gran importancia, ya que en un futuro cercano deberán reemplazar a los combustibles fósiles en las diferentes actividades de la humanidad. Una de las opciones más prometedoras es la de trasladar la