

**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**GRADO EN QUÍMICA**  
**TRABAJO FIN DE GRADO**  
**CURSO ACADÉMICO [2022-2023]**

TÍTULO:

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE NANOGRAFENOS  $n$ -ROMBOIDALES  
CON INTERÉS NANOTECNOLÓGICO**

AUTOR:

**RAÚL MANUEL BERNABEU CABAÑERO**

TUTOR:

**JUAN CARLOS SANCHO GARCÍA**



## **Agradecimientos**

Aprovechando la oportunidad, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento al tutor de este Trabajo Fin de Grado, el Dr. Juan Carlos Sancho, y a los doctores María Eugenia Sandoval, Ángel J. Pérez y Emilio San Fabián por su valiosa orientación, el buen trato recibido y los conocimientos adquiridos durante el transcurso de esta investigación. También, destacar la ayuda económica recibida por el proyecto (PID2019-106114GB) que ha soportado la compra del programa Q-Chem para el desarrollo de los cálculos multiconfiguracionales aquí realizados.

Finalmente y no por ello menos importante, en el ámbito personal me gustaría dedicar este trabajo a mis padres: Jose M. Bernabeu y Josefa Cabañero, quienes me han enseñado con sus consejos y apoyo incondicional que nada es imposible.



## Resumen

Los nanografenos que presentan todos sus bordes en zigzag (ZNGs) son un conjunto de hidrocarburos aromáticos policíclicos, cuyas propiedades electrónicas y magnéticas dependen tanto de su forma como de su tamaño y topología de borde. Por ello, el estudio de dichas propiedades es una de las áreas de investigación de mayor actividad actualmente, debido a las elevadas y prometedoras prestaciones que presentan estos sistemas para el desarrollo de nuevos dispositivos espintrónicos. Así pues, en este trabajo se estudiará un conjunto de ZNGs de topología romboidal, catalogados como  $n$ -rombenos, siendo  $n = 2 - 6$ , los cuales presentan un destacado carácter magnético y (poli)radicalario que puede variar con el valor de  $n$ . Por tanto, para poder estudiar cómo varía el carácter (poli)radicalario de estos sistemas y la estabilidad de sus diferentes estados de bajo y alto espín con el tamaño de sus estructuras, se aplicarán diferentes métodos DFT, evaluando su precisión y veracidad frente a los resultados experimentales de los sistemas 4-rombeno y 5-rombeno (sintetizados por primera vez en el año 2019) y utilizando la metodología RAS-SF como referencia.

**Palabras clave:**  $n$ -rombenos, DFT, acoplamiento magnético de intercambio, carácter (poli)radicalario, estados de espín.

## Abstract

Zigzag-edge nanographenes (ZNGs) are a group of polycyclic aromatic hydrocarbons, whose electronic and magnetic properties depend on their shape, size and edge topology. Therefore, the study of these properties is one of the most active areas of research at present, due to the high and promising performance of these systems for the development of new spintronic devices. Thus, in this work it will be studied a set of rhomboidal topology ZNGs, known as  $n$ -rhombenes, where  $n = 2 - 6$ , which present a prominent magnetic and (poly)radical character that can vary with the value of  $n$ . Hence, in order to study how the (poly)radical character of these systems and the stability of their different high- and low-spin states varies with the size of their structures, different DFT methods will be applied, assessing their precision and robustness against the experimental results of the 4-rhombene and 5-rhombene systems (synthesized for the first time in 2019) and using the RAS-SF methodology as a reference.

**Key words:**  $n$ -rhombenes, DFT, magnetic exchange coupling, (poly)radical character, spin states.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Estudio de los nanografenos . . . . .	1
1.2. Carácter magnético y (poli)radicalario de los nanografenos . . . . .	2
1.3. Sistemas prometedores: <i>n</i> -rombenos . . . . .	3
<b>2. Fundamentos del protocolo teórico-computacional aplicado</b>	<b>6</b>
2.1. La teoría del funcional de la densidad . . . . .	6
2.1.1. Las ecuaciones de Kohn y Sham . . . . .	7
2.1.2. Metodología “Finite-Temperature” DFT (FT-DFT) . . . . .	9
2.1.3. Los funcionales: B97-3c, TPSS, PBE, PBE0 y PBE0-DH . . . . .	10
2.1.4. Metodología “Broken-Symmetry” DFT (BS-DFT) . . . . .	12
2.2. Métodos multiconfiguracionales . . . . .	13
2.2.1. Metodología RAS-SF . . . . .	14
2.3. Información computacional adicional . . . . .	15
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>16</b>
3.1. Propiedades estructurales . . . . .	16
3.1.1. Obtención de las frecuencias vibracionales: Espectros de absorción IR . . . . .	17
3.1.2. Estudio de los índices HOMA y BLA . . . . .	18
3.2. Propiedades electrónicas . . . . .	20
3.2.1. Visualización del carácter radicalario . . . . .	20
3.2.2. El <i>gap</i> HOMO-LUMO en función del tamaño del sistema . . . . .	22
3.2.3. Relación entre la densidad FOD y la densidad de espín . . . . .	24
3.3. Propiedades magnéticas . . . . .	25
3.3.1. Diferencias de energía entre los estados singlete, triplete y quintuplete . . . . .	25
3.3.2. El efecto de la contaminación de espín . . . . .	27
3.4. Energías de reorganización, ionización y afinidad electrónica . . . . .	30
<b>4. Conclusiones</b>	<b>33</b>

<b>Bibliografía</b>	<b>37</b>
<b>Anexos</b>	<b>44</b>
<b>A. Estructuras moleculares de los <math>n</math>-rombenos</b>	<b>44</b>
<b>B. Energías de los orbitales HOMO y LUMO</b>	<b>44</b>
<b>C. Diferencias de energía LS-HS</b>	<b>45</b>
<b>D. Errores estimados</b>	<b>45</b>

## Índice de figuras

1. Ilustración de algunas aplicaciones que poseen los NGs con estados magnéticos de espín estables. Imagen editada y extraída de la Ref. [4]. ©The Royal Society of Chemistry 2021. . . . .	1
2. Número cuántico de espín total $S$ (calculado por la regla de Ovchinnikov) de los sistemas: (a) 3-trianguleno y (b) la “copa de Clar”. . . . .	3
3. Estructura molecular de los $n$ -rombenos aquí estudiados, omitiendo los átomos de H. . . . .	4
4. Imagen en la que se muestra: (a) el estado fundamental de espín singlete ( $S = 0$ ) de los sistemas 4- y 5- rombeno, determinado por la regla de Ovchinnikov, y (b) las imágenes extraídas de la Ref. [8], obtenidas por STM de alta resolución (a, b, d y e) y por IETS de ultra-alta resolución (c y f) de los sistemas 4- y 5-rombeno adsorbidos sobre Au(111) a 300 °C. ©Nature Chemistry 2021. . . . .	5
5. Esquema de las posibles excitaciones que se realizan en un cálculo RAS-SF sobre un estado HS de referencia. . . . .	15
6. Entorno de trabajo: (a) Imagen del entorno de trabajo Linux en el cual se han realizado todos los cálculos y la visualización de las imágenes mostradas en este TFG y (b) fotografía del rack que contiene al cluster de ordenadores perteneciente al Grupo de Química Cuántica de la UA. . . .	16
7. Espectros de absorción IR de los $n$ -rombenos, calculados con el método B97-3c. . . . .	17



8.	Estructuras moleculares de los $n$ -rombenos (omitiendo los átomos de H) indicando el índice HOMA calculado en los lados de cada sistema. . . . .	19
9.	Representación espacial ( $\sigma = 0.005$ e/bohr <sup>3</sup> ) de (a) la densidad $\rho^{FOD}(\mathbf{r})$ a un estado fundamental (singlete) y (b) la densidad $Q(\mathbf{r})$ a un estado $T_1$ ; calculadas, respectivamente, con los métodos FT-TPSS/def2-TZVP y PBE0/def2-TZVP. . . . .	21
10.	Evolución de los valores de $N_{FOD}$ con la distancia de uno de los lados en zigzag de los $n$ -rombenos (a) y números de Ocupación Fraccionaria, $f_i$ , calculados con el método FT-TPSS/def2-TZVP (b). . . . .	21
11.	Evolución de la diferencia de energía HOMO-LUMO (en eV) y del parámetro $N_{FOD}$ de los $n$ -rombenos, calculados mediante métodos DFT/def2-TZVP. . . . .	22
12.	Gráficos de los orbitales HOMO (a) y LUMO (b) ( $\sigma = 0.005$ e/bohr <sup>3</sup> ) para los compuestos del 2 al 6-rombeno (de izquierda a derecha) obtenidos al nivel PBE0/def2-TZVP. El color azul(rojo) indican el signo positivo(negativo) de cada lóbulo. . . . .	23
13.	Valores de las diferencias de energía (en eV) de $\Delta E_{ST}$ y $\Delta E_{SQ}$ de los $n$ -rombenos, obtenidos respectivamente por los métodos: (a) RAS-SF/6-31G*, FT-TPSS/def2-TZVP y (b) DFT/def2-TZVP sin aplicar la corrección de Yamaguchi. . . . .	26
14.	Diferencias de energía (en eV) entre el estado fundamental ( $S_0$ ) y los estados $T_1$ ( $\Delta E_{ST}$ ) y $Q_1$ ( $\Delta E_{SQ}$ ) de los $n$ -rombenos, obtenidos por métodos DFT/def2-TZVP y aplicando la corrección de Yamaguchi. . . . .	28
15.	Densidad FOD y densidad de espín calculada para el 6-rombeno en su estado fundamental . . . . .	29
16.	Espectro de absorción IR experimental del 2-rombeno (extraídos de la Ref. [47]) en comparación al calculado con el método B97-3c. . . . .	44

## Índice de tablas

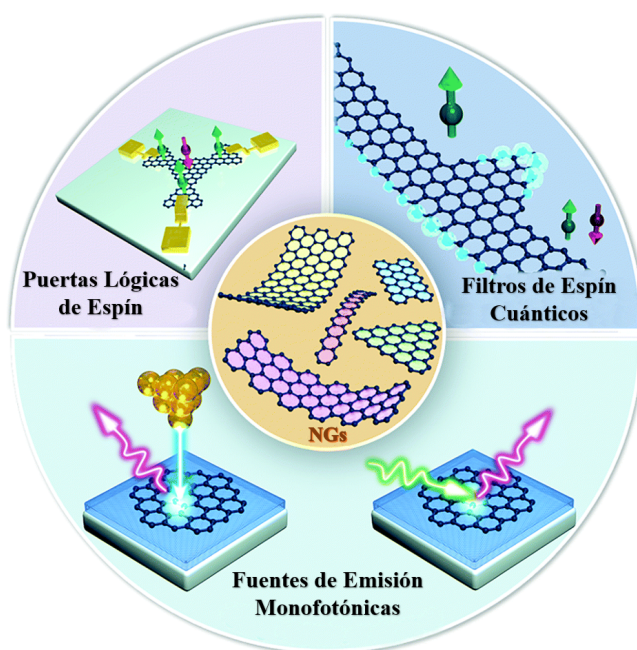
1.	Valores del índice BLA (en Å) calculados a los niveles B97-3c y PBE0/def2- $\eta$ VP junto al índice HOMA medio calculado a un nivel B97-3c para cada $n$ -rombeno. . . . .	20
2.	Valores de $N_{FOD}$ calculados al estado fundamental y al estado de alto espín triplete de los $n$ -rombenos, mediante el método FT-TPSS/def2-TZVP.	24
3.	Diferencias de energía (en eV) entre el estado fundamental ( $S_0$ ) y los estados $S_1$ , $T_1$ y $Q_1$ de los $n$ -rombenos aplicando (sin aplicar) la corrección de Yamaguchi, obtenidas por métodos DFT/def2-TZVP . . . . .	27
4.	Valores de $\langle \hat{S}^2 \rangle$ de los estados de espín $S_1$ , $T_1$ y $Q_1$ obtenidos por métodos DFT/def2-TZVP. . . . .	28
5.	Valores de EI, AE y FG (en eV) de los $n$ -rombenos, tanto verticales como adiabáticos, calculados a un nivel PBE0/def2-TZVP. . . . .	33
6.	Energías y gap ( $\Delta\varepsilon$ ) de los orbitales HOMO y LUMO (en eV) de los $n$ -rombenos en su estado fundamental, calculadas con métodos DFT/def2-TZVP. . . . .	44
7.	Diferencias de energía $\Delta E_{ST}$ y $\Delta E_{SQ}$ (en eV) de los $n$ -rombenos, obtenidas a los niveles RAS-SF/6-31G* y FT-TPSS/def2-TZVP. . . . .	45

# 1. Introducción

## 1.1. Estudio de los nanografenos

Desde que se aisló el grafeno por primera vez en el año 2004,<sup>1</sup> la búsqueda de nuevos materiales magnéticos basados en átomos de C y con elevadas prestaciones (p.e. ligereza, biocompatibilidad, flexibilidad, bajo coste, *etc.*) ha sido una de las áreas de investigación de mayor interés desde el punto de vista de la Química, la Física de la Materia Condensada y la Nanotecnología.<sup>1-3</sup> De hecho, muchos de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) que se derivan de la estructura reticular del grafeno, conocidos como nanografenos (NGs), presentan unas propiedades magnéticas y electrónicas únicas que dependen tanto de su forma, como de su tamaño y topología de borde.<sup>2-4</sup>

Además, debido al débil acoplamiento espín-órbita de los átomos de C con hibridación  $sp^2$  que constituyen la estructura molecular de estos sistemas, a diferencia de los metales de transición, los NGs presentan estados magnéticos de espín con una elevada vida útil a temperatura ambiente,<sup>5</sup> siendo posible la utilización de dichos estados electrónicos como portadores de la información cuántica;<sup>2,4</sup> lo que da lugar a la creación de Q-bits u otros dispositivos espintrónicos como transistores, puertas lógicas, filtros de espín cuánticos o fuentes de emisión monofotónicas, los cuales aparecen esquematizados en la Figura 1.



**Figura 1:** Ilustración de algunas aplicaciones que poseen los NGs con estados magnéticos de espín estables. Imagen editada y extraída de la Ref. [4]. ©The Royal Society of Chemistry 2021.

Así pues, en base a las diferentes aplicaciones que han demostrado poseer los NGs en distintos ámbitos de la biomedicina,<sup>3</sup> la (opto)electrónica y la espintrónica,<sup>3,4</sup> la síntesis y caracterización de las propiedades electrónicas y magnéticas de este tipo de nanoestructuras es actualmente una de las áreas de investigación de mayor actividad, tanto desde el punto de vista teórico de la Química Computacional como desde el punto de vista experimental de la Ciencia de los Materiales.<sup>2,4,6</sup>

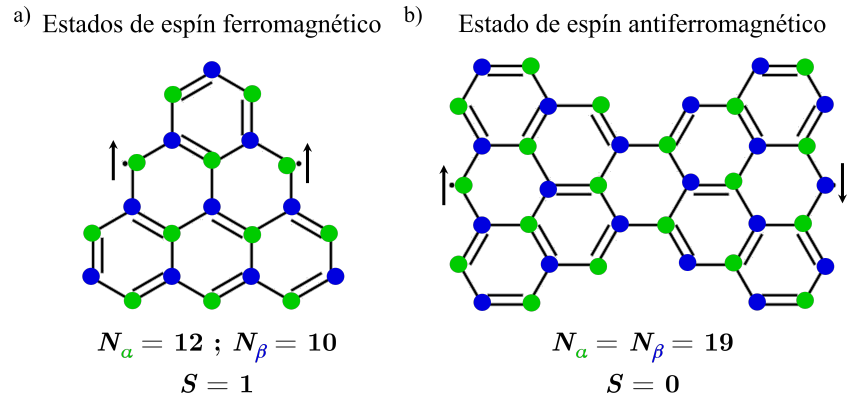
## 1.2. Carácter magnético y (poli)radicalario de los nanografenos

En lo que respecta al origen del carácter magnético de los NGs este puede explicarse, entre muchas interpretaciones teóricas,<sup>2,4-8</sup> mediante la presencia de degeneraciones o cuasi-degeneraciones entre los orbitales HOMO (“Highest Occupied Molecular Orbital”) y LUMO (“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”) que conforman sus respectivas configuraciones electrónicas. Por ello, al aumentar el tamaño de estos sistemas e incorporar **bordes en zigzag** en sus estructuras moleculares, la brecha energética que existe entre sus orbitales HOMO y LUMO disminuye de forma considerable aproximándose hacia el nivel de Fermi,<sup>4</sup>  $E_F$ . De este modo, las repulsiones electrostáticas de Coulomb y los efectos electrónicos de correlación que experimentan los electrones de valencia, ocasionan la aparición de electrones desapareados mediante la formación de SOMOs (“Singly Occupied Molecular Orbitals”). Dando como resultado un destacado carácter magnético y (poli)radicalario debido a la formación de estados fundamentales con una configuración electrónica de capa abierta.<sup>4</sup>

Por otra parte, si la estructura molecular de los NGs se interpreta como dos subredes atómicas triangulares interpenetradas entre sí, el carácter magnético de estos sistemas  $\pi$ -conjugados puede caracterizarse mediante la frustración topológica existente entre ambas subredes, ya que la aparición de configuraciones electrónicas de capa abierta en el estado fundamental de los NGs se asocia con la imposibilidad de emparejar simultáneamente todos los orbitales  $p_z$  que contienen un electrón desapareado.<sup>6</sup> Entonces, si los electrones desapareados con estados de espín opuestos se distribuyen por ambas subredes atómicas siguiendo la regla de Hund,<sup>2,6</sup> la multiplicidad del estado fundamental de este tipo de PAHs puede determinarse mediante su número cuántico de espín total,  $S$ , definido por la regla de Ovchinnikov<sup>9</sup> como:

$$S = \frac{|N_\alpha - N_\beta|}{2}, \quad (1)$$

donde  $|N_\alpha - N_\beta|$  es el número total de electrones desapareados en el estado fundamental.



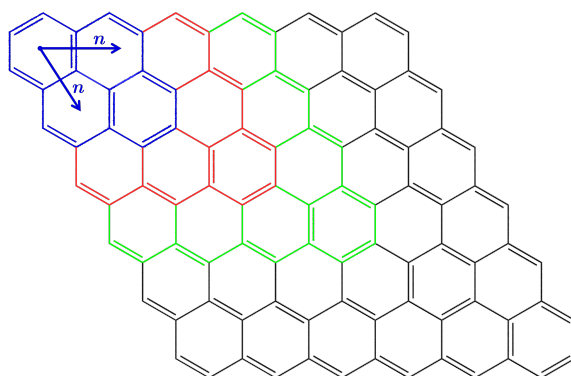
**Figura 2:** Número cuántico de espín total  $S$  (calculado por la regla de Ovchinnikov) de los sistemas: (a) 3-trianguleno y (b) la “copa de Clar”.

Por último y no menos importante, es necesario destacar que los NGs que presentan todos sus bordes en zigzag (ZNGs), como los triangulenos o la denominada “copa de Clar” (véase las Figuras 2a y 2b, respectivamente), son aquellos sistemas que tienden a poseer electrones desapareados en su estado fundamental, polarizando sus densidades de espín y dando lugar a la formación de momentos magnéticos de espín localizados en los bordes de cada sistema,<sup>2,4</sup> obteniéndose como resultado estados fundamentales con estructuras moleculares en las que existe un acoplamiento ferromagnético o antiferromagnético entre las densidades electrónicas de espín más estables, situadas en los bordes de cada ZNG. Nótese que esto convierte a este tipo de NGs en candidatos muy prometedores para el desarrollo de nuevos dispositivos espintrónicos.<sup>2,4,6</sup>

### 1.3. Sistemas prometedores: $n$ -rombenos

En relación con lo anterior, si bien el estudio teórico de los ZNGs predice que estos sistemas poseen propiedades magnéticas de distinta naturaleza que varían con el tamaño y la topología de sus estructuras,<sup>2</sup> su síntesis en disolución sigue siendo un gran desafío debido a su elevada inestabilidad.<sup>5</sup> Por ello, el desarrollo de nuevas rutas de síntesis no convencionales sobre superficies metálicas monocristalinas y en condiciones de ultra-vacío, ha proporcionado una vía alternativa al estudio teórico y experimental de nuevos ZNGs con diferentes estructuras y estados magnéticos de espín fundamentales, caracterizados mediante Microscopía de Efecto Túnel (STM).<sup>2,6</sup>

Análogamente, existe una familia de ZNGs de topología romboidal muy interesante, conocidos como ***n*-rombenos**, con una fórmula química de  $C_{(2n^2+4n)}H_{(4n+2)}$  y una estructura molecular formada por dos NGs triangulares fusionados entre sí, donde el tamaño de cada sistema y el número de anillos de benceno que forman los lados de sus estructuras viene definido por el valor de *n*, tal y como se indica en la Figura 3.

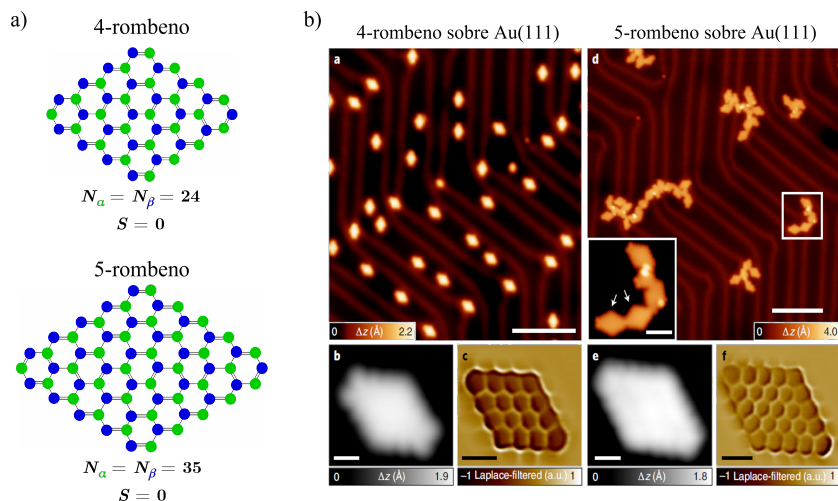


**Figura 3:** Estructura molecular de los *n*-rombenos aquí estudiados, omitiendo los átomos de H.

La regla de Ovchinnikov predice que todos los *n*-rombenos adoptan un estado fundamental de multiplicidad singlete ( $S = 0$ ). Sin embargo, en base a estudios anteriores,<sup>7,8</sup> este estado singlete puede adoptar una configuración de capa cerrada o capa abierta en función del tamaño del sistema y de la estabilidad de los estados de alto espín más próximos en energía. Por lo tanto, debido a su destacado carácter (poli)radicalario, el único *n*-rombeno que se ha podido sintetizar y estudiar en su plenitud es el más pequeño de ellos. Conocido como 2-rombeno, pireno o benzo[*def*]fenantreno, este sistema es uno de los materiales más utilizados, p.e., en la investigación astronómica de PAHs<sup>10,11</sup> y como precursor en el desarrollo de OLEDs (“Organic Light-Emitting Diodes”) u OFETs (“Organic Field-Effect Transistors”).<sup>12</sup>

Por el contrario, no fue hasta el año 2019, cuando Shantanu *et al.*<sup>8</sup> lograron sintetizar los sistemas 4- y 5-rombeno sobre una superficie metálica de Au(111). Demostrando, mediante su caracterización a través de espectroscopia de conductancia diferencial, STM y Espectroscopia de Efecto Túnel con Electrones Inelásticos (IETS) (ver Figura 4b), que el 4-rombeno presenta un estado fundamental (singlete) con simetría de capa cerrada y una diferencia energética entre sus orbitales HOMO y LUMO de 730 meV. Mientras que el sistema 5-rombeno adopta un estado fundamental singlete de simetría capa abierta [destacado por su aglomeración en clusters moleculares sobre la superficie de Au(111) (Figura 4b(d))] con un acoplamiento magnético de intercambio de 102 meV entre el esta-

do fundamental y su estado de alto espín triplete ( $S = 1$ ) de menor energía. Este último resultado aporta una estrecha relación entre resultados experimentales y evidencias teóricas anteriores<sup>7</sup> que destacan la aparición de un estado fundamental con simetría de capa abierta cuando  $n \geq 5$ .



**Figura 4:** Imagen en la que se muestra: (a) el estado fundamental de espín singlete ( $S = 0$ ) de los sistemas 4- y 5- rombeno, determinado por la regla de Ovchinnikov, y (b) las imágenes extraídas de la Ref. [8], obtenidas por STM de alta resolución (a, b, d y e) y por IETS de ultra-alta resolución (c y f) de los sistemas 4- y 5-rombeno adsorbidos sobre Au(111) a 300 °C. ©Nature Chemistry 2021.

Así pues, con el objetivo de aportar una mayor información (desde el punto de vista computacional) sobre las propiedades fisicoquímicas de estos NGs  $n$ -romboidales, en este Trabajo de Fin de Grado (TFG) se estudiarán, desde el punto de vista de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), cuáles son las propiedades electrónicas y magnéticas de los  $n$ -rombenos y cómo varían estas últimas con el tamaño del sistema ( $n$ ), calculándose para ello: (i) su carácter aromático y frecuencias vibracionales; (ii) su carácter (poli)radicalario en función del número y la distribución espacial de sus electrones desapareados; (iii) el efecto de la contaminación de espín en la determinación de sus propiedades electrónicas y magnéticas; (iv) el acoplamiento de intercambio magnético de cada sistema entre su estado fundamental y los estados de alto espín de menor energía como el triplete o el quintuplete y, (v) la energía necesaria para movilizar sus portadores de carga como huecos y electrones, u oxidar/reducir la estructura electrónica de estos sistemas.

No obstante, debido al incremento del carácter (poli)radicalario de los  $n$ -rombenos con el valor de  $n$ , la teoría DFT estándar puede presentar dificultades en la determinación de las propiedades electrónicas de estos NGs.<sup>13,14</sup> Por lo tanto, en la descripción de sus

estados de bajo espín con simetría de capa abierta se utilizará la metodología “Broken-Symmetry” (BS-DFT)<sup>13</sup> o la extensión FT-DFT<sup>15</sup> para la descripción de la ocupación fraccionaria de los orbitales (cuasi)degenerados. Además, para obtener una información adicional de la exactitud de los resultados obtenidos por DFT, se utilizarán como valores de referencia los resultados obtenidos de aplicar la metodología “Spin-Flip” del Espacio Activo Restringido<sup>16</sup> (RAS-SF), ya que esta metodología de cálculo ha demostrado ser muy precisa en la descripción de las propiedades electrónicas de sistemas (poli)radicalarios.<sup>17</sup>

Por consiguiente, en este TFG se estudiarán las propiedades electrónicas y magnéticas de los  $n$ -rombenos, observándose cómo evolucionan tanto dichas propiedades como los resultados obtenidos por el método de cálculo utilizado cuando  $n = 2 - 6$ .

## 2. Fundamentos del protocolo teórico-computacional aplicado

A continuación, se explicarán las bases teóricas de todos los métodos de cálculo utilizados en el estudio teórico-computacional de los  $n$ -rombenos.

### 2.1. La teoría del funcional de la densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) nace en 1964 con el teorema de P. Hohenberg y W. Kohn<sup>18</sup> (HK) al demostrar que mediante la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema molecular,  $\rho(\mathbf{r})$ , el potencial externo al que están sometidos sus electrones<sup>1</sup>,  $v(\mathbf{r})$ , quedaría definido de forma automática y universal, pudiéndose calcular la energía del estado fundamental de dicho sistema a través de un funcional<sup>2</sup> que satisfaga la siguiente expresión:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2)$$

donde  $T[\rho]$  es la energía cinética de los electrones y  $V_{ee}[\rho]$  representa a las interacciones interelectrónicas definidas como la suma de la energía clásica de Coulomb,  $J[\rho]$ , y un fun-

<sup>1</sup>El potencial externo hace referencia a las interacciones electrostáticas entre los  $i$ -electrones de un sistema y sus  $\alpha$ -núcleos correspondientes:<sup>19</sup>  $v(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ne} \equiv \sum_i^N \sum_\alpha^m -Z_\alpha e^2/|\mathbf{r}_i - R_\alpha|$

<sup>2</sup>Un funcional  $\mathcal{F}[f]$  se puede definir como una función dependiente de funciones ( $f(x)$ ) en donde la imagen de dicha función  $\mathcal{F}[f]$  es un escalar (un número).<sup>15</sup> El típico ejemplo de un funcional es una integral definida:  $\mathcal{F}[f(x)] = \int_a^b f(x) dx$ .



cional universal (sin análogo clásico) asociado a los efectos electrónicos de intercambio y correlación.<sup>15,18,19</sup> Además, el teorema HK también establece un principio variacional en el que para un sistema descrito por una densidad electrónica de prueba,  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , que sea positiva y que esté normalizada por el número de electrones del sistema ( $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_{elect.}$ ), la energía descrita por la Ec. (2) siempre será superior a la energía del estado fundamental:  $E[\tilde{\rho}] \geq E_0$ , a no ser que la densidad  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  sea exactamente la densidad de probabilidad electrónica que define al estado fundamental del sistema,<sup>15,18,19</sup> y en ese caso  $E[\tilde{\rho}] = E_0$ .

Por lo tanto, el estudio de sistemas moleculares con DFT reduce el coste computacional de los cálculos, ya que la densidad electrónica únicamente depende de las coordenadas espaciales ( $x, y, z$ ), a diferencia de la función de onda que depende de  $3N$  coordenadas espaciales y  $N$  coordenadas de espín. De igual modo, la densidad electrónica es un **observable** con unidades de electrones/bohr<sup>3</sup> (ó e/bohr<sup>3</sup>), lo que permite determinar su valor experimental a partir, por ejemplo, de la difracción de rayos X de cristales moleculares.<sup>19</sup>

Sin embargo, el teorema HK no explica cómo obtener la densidad electrónica de un sistema sin la necesidad de hallar previamente su función de onda. Tampoco consigue definir una expresión exacta para el funcional universal de intercambio-correlación. Por tanto, con tal de realizar cálculos DFT es necesario recurrir a una extensión de esta teoría.

### 2.1.1. Las ecuaciones de Kohn y Sham

W. Kohn y L. J. Sham<sup>20</sup> (KS), en 1965 y a la vista de los problemas que planteaba el teorema HK, propusieron una metodología alternativa basada en no considerar inicialmente las interacciones interelectrónicas del sistema químico a estudiar ( $\hat{V}_{ee} = 0$ ), lo cual permite definir<sup>3</sup> la energía electrónica del estado fundamental como un Hamiltoniano electrónico separable:

$$\hat{H}_{s,el.} = \hat{T}_s + \hat{V}_{ee}^0 + v(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) \right) \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{KS}. \quad (3)$$

Obteniéndose así una función de onda monodeterminantal<sup>4</sup> capaz de describir el estado

<sup>3</sup>Hágase saber que todas las definiciones están expresadas en unidades atómicas, es decir,  $\hbar = e^2 = m = 1$ , la energía en hartree y la distancia en bohr.

<sup>4</sup>Una solución monodeterminantal a la Ec. de Schrödinger independiente del tiempo ( $\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$ ) es un determinante de Slater que cumple con el **principio de antisimetría de Pauli** y está formado por un conjunto ortonormal de  $N$  espín-orbitales ( $\{\psi\}_{i=1}^N$ ).

fundamental de este sistema de referencia de partículas no interactuantes:<sup>15,20,21</sup>

$$|\Phi_s(\mathbf{r}, \sigma)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N|, \quad \psi_i = \phi_i(\mathbf{r}_i) \sigma_{\uparrow(\downarrow)}, \quad (4)$$

cuya densidad electrónica podría definirse como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Phi_s | \sum_{i=1}^N \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_i) | \Phi_s \rangle = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (5)$$

No obstante, si esta densidad electrónica satisface la ecuación de Euler-Lagrange,

$$\mu - \left( v_{eff.}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) = 0, \quad (6)$$

y describe un potencial externo asociado con el **potencial efectivo de Kohn-Sham**,

$$v_{eff.}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

$\rho(\mathbf{r})$  puede igualarse a la densidad electrónica para el estado fundamental de un sistema real con electrones interactuantes.<sup>15,19</sup> Por consiguiente, y en base a la Ec. (5), la densidad electrónica que describe el estado de un sistema real podría construirse a partir de un conjunto  $\{\phi_i\}$  de orbitales espaciales que proporcionen una solución auto-consistente (método SCF) de las denominadas **ecuaciones de Kohn-Sham**:<sup>15,19,20</sup>

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}_i) \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (8)$$

siempre y cuando se imponga que la densidad del sistema de partículas interactuantes iguale a aquella del sistema de partículas no interactuantes. Por lo tanto, después de construir una densidad electrónica que describa el estado fundamental del sistema a estudiar, partiendo del teorema HK (Ec. (2)) y del principio variacional:  $E_0 \leq E[\rho]$ , el valor esperado para la energía del estado fundamental de dicho sistema podría definirse como:

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= \overbrace{\sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\mathbf{r}_i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i(\mathbf{r}_i) \rangle}^{T_s[\rho(\mathbf{r})]} + \int \rho(\mathbf{r}) v_{eff.}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\equiv T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{J[\rho(\mathbf{r})]} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (9)$$

donde  $T_s[\rho]$  es el valor esperado de la energía cinética electrónica considerando a los electrones como no interactuantes y, a diferencia de la Ec. (2), el funcional  $E_{xc}[\rho]$  es el funcional universal para la energía de intercambio-correlación del sistema,<sup>15,19-21</sup> definida como:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \equiv (T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]) = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})], \quad (10)$$

cuya derivada funcional define al potencial de intercambio-correlación,  $v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ , incorporado en las Ecs. (7) y (8).

En pocas palabras, este método alternativo (o método KS) permite establecer una solución auto-consistente de las Ecs. (5)-(9) en base al principio variacional de HK, lo cual hace posible el definir el estado fundamental de un sistema molecular real y obtener el valor esperado de su energía sin la necesidad de definir analíticamente su función de onda ni recurrir a la resolución de la ecuación de Schrödinger. No obstante, el método KS tampoco es capaz de obtener una expresión definitiva para el funcional energía de intercambio-correlación (Ec. (10)). De modo que, para lograr describir desde el punto de vista de DFT el estado fundamental de los sistemas moleculares como los  $n$ -rombenos, es necesario aproximar la expresión de dicho funcional  $E_{xc}[\rho]$  mediante la aplicación de *funcionales de densidad* que sean capaces de aportar resultados coherentes y precisos en la determinación de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas polielectrónicos a estudiar.<sup>15,19</sup> Esto dará lugar al desarrollo de diferentes metodologías de cálculo (*vide infra*) que difieren tanto en exactitud, como en su coste computacional.<sup>22</sup>

### 2.1.2. Metodología “Finite-Temperature” DFT (FT-DFT)

Debido a los posibles efectos electrónicos de correlación estática<sup>5</sup> (CE), las moléculas que tienen un determinado carácter (poli)radicalario, como los  $n$ -rombenos tratados en este TFG, presentan diferentes estados de espín en los que la **ocupación fraccionaria** (OF) de los orbitales virtuales (cuasi)degenerados estabiliza a los electrones desapareados de estos sistemas.<sup>25,26</sup> Por lo que, al aplicar la teoría “Finite-Temperature” DFT (FT-DFT), este tipo de moléculas pueden definirse como un colectivo canónico, donde el estado

<sup>5</sup>Según O. Sinanoğlu,<sup>23</sup> los efectos de correlación estática se deben a las configuraciones degeneradas o cuasidegeneradas que pueden existir en la configuración electrónica de un sistema molecular. De lo contrario, los efectos electrónicos de correlación dinámica se asocian a los fenómenos de repulsión que dificultan la aproximación entre dos electrones<sup>24</sup> ( $\hat{V}_{ee} = \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$ ).

de equilibrio es aquel que proporciona, a una temperatura electrónica ficticia ( $\theta$ ), una solución auto-consistente de las Ecs. (8) y (9) que minimice la energía libre de Helmholtz electrónica del sistema:<sup>15,21</sup>  $A[\rho] = E[\rho] - \theta S(f_i)$ .

De esta forma, es posible construir una Densidad electrónica de Orbitales Fraccionados (FOD) que describe una distribución espacial de los electrones desapareados en un conjunto  $\{\psi_i\}$  de espín-orbitales (cuasi)degenerados:<sup>25</sup>

$$\rho^{FOD}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M (k_\varepsilon + f_i) |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad k_\varepsilon = \begin{cases} 0 & \text{si } \varepsilon_i > E_F \\ 1 - 2f_i & \text{si } \varepsilon_i < E_F \end{cases}, \quad (11)$$

donde  $f_i$  es el número de OF de los  $M$  espín-orbitales ( $0 \leq f_i \leq 2$ ) y  $k_\varepsilon$  es una función que depende tanto de la energía de los orbitales ( $\varepsilon_i$ ) como de  $E_F$ . Además, mediante la representación espacial de la densidad  $\rho^{FOD}(\mathbf{r})$  es posible visualizar cómo se distribuyen los electrones que poseen una elevada CE a través de la estructura molecular de cada  $n$ -rombeno (véase, por ejemplo, la Figura 9a). Así pues, el número de electrones altamente correlacionados (desapareados) de cada sistema  $n$ -romboidal puede obtenerse al integrar la densidad  $\rho^{FOD}(\mathbf{r})$  en todo el espacio,<sup>25,27</sup>  $\int \rho^{FOD}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_{FOD}$ , clasificando a dichos sistemas como dirradicalarios ( $N_{FOD} \approx 2$ ) o polirradicalarios ( $N_{FOD} \geq 2$ ).

### 2.1.3. Los funcionales: B97-3c, TPSS, PBE, PBE0 y PBE0-DH

Como la exactitud de los cálculos DFT depende de la aproximación utilizada para definir el funcional de energía de intercambio-correlación,  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , para poder explorar sistemáticamente dicha dependencia en el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los  $n$ -rombenos, se aplicaron funcionales de densidad semi-locales, híbridos (FH) y doble-híbridos (FDH). Así, los funcionales de densidad semi-locales son funcionales de energía de intercambio-correlación obtenidos de la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA). Por tanto, dependen de las densidades electrónicas para cada estado de espín ( $\rho_{\alpha(\beta)}(\mathbf{r})$ ) y de sus respectivos gradientes ( $\nabla \rho_{\alpha(\beta)}(\mathbf{r})$ ), expresándose como  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})]$  y mostrando un coste computacional que escala como  $\mathcal{O}(N^3)$  para un sistema molecular definido por  $N$  funciones de base.<sup>19,22</sup>

A diferencia de los funcionales semi-locales, los FHs pueden expresarse de forma general como:

$$E_{xc}^{FH}[\rho(\mathbf{r})] = (1 - a_x)E_x[\rho(\mathbf{r})] + a_x E_x^{HF} + E_c[\rho(\mathbf{r})], \quad (12)$$

lo cual supone un aumento en el coste computacional ( $\mathcal{O}(N^4)$ ) y en la exactitud de los resultados obtenidos,<sup>22</sup> ya que las contribuciones de los efectos electrónicos de intercambio se definen como una combinación lineal (gobernada por un parámetro  $a_x$ ) entre el funcional semi-local  $E_x[\rho]$  y la energía de intercambio *exacta* definida por la Teoría Hartree-Fock (HF), la cual puede expresarse en una base de orbitales  $\{\psi_i\}$  como:<sup>19,21,28</sup>

$$E_x^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (13)$$

Dicho lo cual, en base a la expresión definida por la Ec. (12), para el estudio realizado con FT-DFT se aplicó el funcional semi-local TPSS<sup>29</sup> ( $a_x = 0$ ), fijándose una temperatura electrónica ficticia de  $\theta = 5000$  K. Además, en el cálculo de las propiedades electrónicas de los  $n$ -rombenos a los estados de espín singlete ( $S$ ), triplete ( $T$ ) y quintuplete ( $Q$ ) también se emplearon los funcionales: PBE<sup>30</sup> ( $a_x = 0$ ); PBE0<sup>31</sup> ( $a_x = 1/4$ ) y PBEHH ( $a_x = 1/2$ ), para analizar la dependencia de los resultados obtenidos con el tipo de funcional utilizado. Nótese que tanto PBE como TPSS son funcionales semi-locales, pero difieren en su forma al depender este último también de la laplaciana de la densidad electrónica. Ambos pertenecen a la categoría de funcionales de intercambio-correlación no empíricos, es decir, sin ningún parámetro ajustado en su forma matemática sino derivados de límites y condiciones matemáticas conocidas.

Por otra parte, en lo que respecta a los FDHs, estos pueden expresarse en términos generales como una extensión de los FHs:

$$E_{xc}^{\text{FDH}}[\rho(\mathbf{r})] = (1 - a_x)E_x[\rho(\mathbf{r})] + a_x E_x^{\text{HF}} + (1 - a_c)E_c[\rho(\mathbf{r})] + a_c E_c^{\text{PT2}}, \quad (14)$$

ya que, al adoptar un nuevo parámetro  $a_c$ , es posible describir la contribución de los efectos de correlación como una combinación lineal entre el funcional semi-local  $E_c[\rho]$  y la energía de correlación  $E_c^{\text{PT2}}$  definida por la corrección de segundo orden de la Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset, lo cual incrementa la exactitud y el coste computacional<sup>22</sup> de los cálculos realizados ( $\mathcal{O}(N^5)$ ) al definirse la energía  $E_c^{\text{PT2}}$  como:

$$E_c^{\text{PT2}} = \frac{1}{4} \sum_{i,j}^N \sum_{a,b}^M \frac{|\langle ab|ij\rangle - \langle ab|ji\rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (15)$$

donde las integrales<sup>6</sup>  $\langle ab|ij\rangle$  y  $\langle ab|ji\rangle$  dependen de un conjunto formado por  $N$  ( $M$ ) orbitales ocupados (virtuales) obtenidos de una solución previa de las Ecs. (8) y (12).<sup>19,32,33</sup> Cabe destacar que para el estudio de estos sistemas  $n$ -romboidales se hizo uso del funcional doble-híbrido PBE0-DH<sup>34</sup> ( $a_x = 1/2$ ;  $a_c = 1/8$ ).

Por último, se utilizó la metodología B97-3c,<sup>35</sup> dado el abultado coste computacional que supone el cálculo de las  $3N - 6$  frecuencias vibracionales para sistemas de tamaño considerable como los  $n$ -rombenos. En consecuencia, esta metodología aplica tres correcciones al funcional semi-local B97:

$$E_{xc}^{\text{B97-3c}}[\rho(\mathbf{r})] = E_x^{\text{B97}}[\rho(\mathbf{r}), g_x(s_\sigma^2)] + E_c^{\text{B97}}[\rho(\mathbf{r}), g_c(s_\sigma^2)] + E_{\text{D3}} + E_{\text{SRB}}, \quad (16)$$

siendo dos ellas la corrección de los errores introducidos por la sobre-estimación sistemática de las longitudes de los enlaces covalentes ( $E_{\text{SRB}}$ ) y la corrección de las fuerzas de dispersión de London ( $E_{\text{D3}}$ ). Finalmente, la tercera corrección se obtiene de: (i) un ajuste adecuado de los *factores de corrección del gradiente* de los que depende el funcional semi-local B97 ( $g_i(s_\sigma^2)$ , donde  $s_\sigma = \nabla\rho_\sigma/\rho_\sigma^{4/3}$ ) y, (ii) la evaluación de este último sobre el conjunto de funciones de base def2-TZVP reducido a la mitad de tamaño (def2-mTZVP); lo que disminuye considerablemente el coste computacional de los cálculos sin deteriorar la exactitud de los mismos al aplicar un funcional GGA estándar como  $E_{xc}^{\text{B97}}$ .<sup>35</sup>

#### 2.1.4. Metodología “Broken-Symmetry” DFT (BS-DFT)

Teniendo en cuenta que para cada sistema se estudiaran estados electrónicos de distinta multiplicidad pero posiblemente muy cercanos en energía, es necesario describir a continuación las características propias de este tipo de cálculos usando DFT. Si bien cualquiera de los anteriores métodos puede aplicarse inmediatamente a un estado electrónico que cumpla  $N_\alpha = N_\beta$ , en el caso de la descripción del estado fundamental singlete capa abierta ( $S_1, M_S = 0$ ), este se obtiene de una solución de tipo “Broken-Symmetry” (BS),

$$|\Phi_{\text{BS}}^{S_1}\rangle = \mathcal{N} \underbrace{|\varphi_1^\alpha \cdots \varphi_{N_\alpha}^\alpha \bar{\varphi}_1^\beta \cdots \bar{\varphi}_{N_\beta}^\beta\rangle}_{\text{orbitales polarizados}} = b_0|\Phi_{\text{HOMO}}^S\rangle + b_2|\Phi_{\text{LUMO}}^S\rangle + b_{\text{HS}}|\Phi_{\text{UKS}}^{\text{HS}}\rangle, \quad (17)$$

<sup>6</sup>Nótese que al igual que en la Ec. (13):  $\langle \mathbf{ab}|\mathbf{ji}\rangle = \iint \psi_a^*(\mathbf{r})\psi_b^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ .

que combina e intercambia, utilizando un estado de alto espín (HS) como referencia, el estado de espín de un conjunto de electrones localizados en los orbitales HOMO y LUMO del sistema.<sup>13,36</sup> No obstante, al considerar dicho estado de referencia  $|\Phi_{\text{UKS}}^{\text{HS}}\rangle$  (resultante de un cálculo UKS<sup>7</sup> previo) se rompe la simetría de la densidad de espín del sistema. Introduciéndose una contaminación de espín (típica de las funciones UKS o UHF) que altera los valores calculados para las diferencias de energía entre los estados de bajo espín (LS) ( $M_S = 0$ ) y los estados de alto espín puros,<sup>13</sup> p.e. de multiplicidad triplete ( $M_S = 1$ ) o quintuplete ( $M_S = 2$ ). Por tanto, para corregir dicha contaminación de espín se aplicará la definición desarrollada por Yamaguchi *et al.*,<sup>13,36-38</sup> expresándose las diferencias de energía LS-HS para cada  $n$ -rombeno como:

$$\Delta E_{(\text{LS-HS})} = J' \cdot (E_{\text{HS}} - E_{\text{LS}}), \quad (18)$$

donde

$$J' = \frac{\delta_S}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{LS}}}, \quad (19)$$

siendo  $\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{LS}}$  y  $\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}$  los resultados obtenidos de calcular, respectivamente, el valor esperado del operador de espín para cada estado magnético LS y HS. Mientras que el valor de  $\delta_S$  quedaría definido como la diferencia entre los valores teóricos asociados al valor esperado del operador de espín,  $\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S + 1)$ , para cada uno de estos estados. Así pues, en las diferencias de energía singlete-triplete ( $\Delta E_{ST}$ ) y singlete-quintuplete ( $\Delta E_{SQ}$ ) el término  $\delta_S$  adoptaría los valores  $\delta_S = 2$  y  $\delta_S = 6$ , respectivamente.

## 2.2. Métodos multiconfiguracionales

A diferencia de DFT, existen otro tipo de métodos *ab initio* que se basan en definir el estado fundamental de un sistema molecular a partir de su función de onda. Por ejemplo, la metodología Hartree-Fock (HF) define la función de onda del estado fundamental de un sistema molecular como un determinante de Slater ( $\Psi \equiv \Phi$ ) obtenido mediante el método variacional (ó SCF):  $E[\Psi_0] \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ . Sin embargo, las funciones de onda monodeterminantales describen las interacciones interelectrónicas de una forma promediada, lo que conlleva una insuficiente, en ocasiones, descripción de los efectos electrónicos de

<sup>7</sup>El término UKS hace referencia a los cálculos “Unrestricted Kohn-Sham”, donde cada orbital  $\phi_i(\mathbf{r})$  está ocupado por un sólo electrón con un estado de espín  $\alpha$  o  $\beta$ .

correlación y de las energías de los enlaces.<sup>19</sup>

Por esta razón, para el estudio de los sistemas polielectrónicos y (poli)radicalarios como los  $n$ -rombenos, es más adecuado utilizar métodos post-HF como los Métodos SCF Multiconfiguracionales (MCSCF), los cuales definen la función de onda de un sistema molecular como una combinación lineal de múltiples configuraciones:  $\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{i=1}^N b_i \Phi_i$ , optimizando simultáneamente tanto los coeficientes  $b_i$  como los orbitales moleculares (OMs) definidos por las *configuraciones* o *funciones de configuración*  $\Phi_i$ , las cuales pueden ser determinantes de Slater o combinaciones lineales de estos últimos.<sup>19</sup> No obstante, aunque este tipo de métodos proporcionan una descripción más exacta de los procesos químicos como las excitaciones electrónicas o los efectos de correlación, existen MCSCFs que no son capaces de describir correctamente, a partir de un estado HS de referencia, el estado LS de un sistema molecular con más de tres electrones desapareados.<sup>17</sup> Por lo tanto, para el estudio de los  $n$ -rombenos será necesario utilizar una metodología multiconfiguracional que pueda describir con precisión el carácter (poli)radicalario de estos sistemas  $\pi$ -conjugados.

### 2.2.1. Metodología RAS-SF

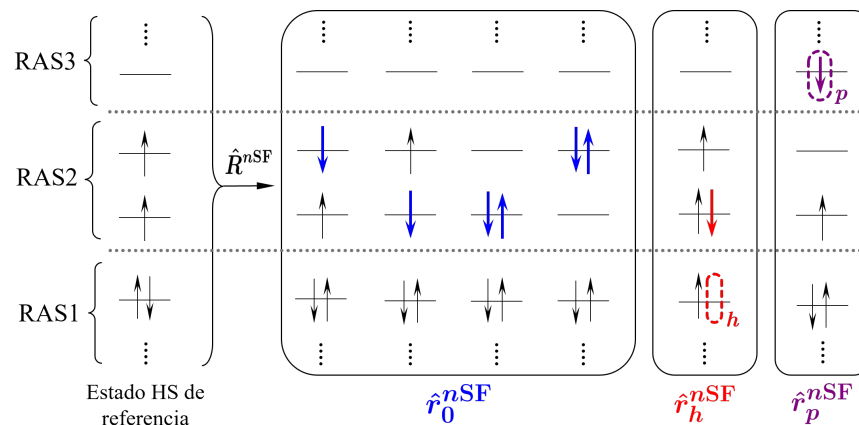
La metodología “Spin-Flip” del Espacio Activo Restringido (RAS-SF) soluciona este problema al dividir la configuración electrónica del estado HS de referencia en tres subespacios definidos por los OMs: doblemente ocupados (RAS1); de ocupación simple (RAS2), catalogados como *subespacio activo*, y virtuales (RAS3).<sup>16,17</sup> Pudiéndose así definir los estados electrónicos de un sistema molecular mediante una expansión del número de excitaciones “spin-flip” posibles (es decir,  $\alpha \rightarrow \beta$ ) en función del número de huecos (electrones) en los orbitales del subespacio RAS1 (RAS3):

$$\hat{R}^{nSF} = \hat{r}_0^{nSF} + \hat{r}_h^{nSF} + \hat{r}_p^{nSF} + \hat{r}_{hp}^{nSF} + \hat{r}_{2h}^{nSF} + \hat{r}_{2p}^{nSF} + \dots, \quad (20)$$

donde el operador  $\hat{r}_0^{nSF}$  es aquel que realiza todas las posibles excitaciones  $\alpha \rightarrow \beta$  dentro del subespacio activo RAS2, mientras que los subíndices  $h$  y  $p$  indican, respectivamente, el número de huecos en el subespacio RAS1 y el número de electrones en el subespacio RAS3, tal y como se indica en la Figura 5.

En definitiva, para el estudio de los  $n$ -rombenos es necesario aplicar la aproxima-





**Figura 5:** Esquema de las posibles excitaciones que se realizan en un cálculo RAS-SF sobre un estado HS de referencia.

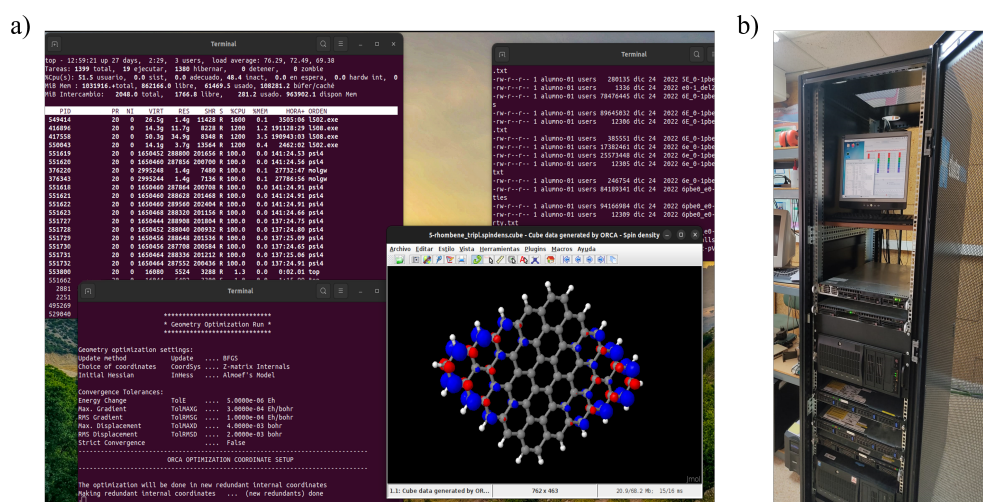
ción:  $\hat{R}^{nSF} = \hat{r}_0^{nSF} + \hat{r}_h^{nSF} + \hat{r}_p^{nSF}$ , ya que se ha observado que al truncar la expansión de la Ec. (20) en el tercer término se reduce el coste computacional de los cálculos y el método RAS-SF proporciona resultados muy precisos en el estudio de sistemas (poli)radicalarios.<sup>17</sup> Así pues, los resultados obtenidos del método RAS-SF servirán como referencia para contrastar las soluciones aportadas por DFT en el estudio de los  $n$ -rombenos.

### 2.3. Información computacional adicional

Todo cálculo mecano-cuántico de un sistema molecular, ya sea mediante DFT o RAS-SF, necesita de un conjunto  $\{\chi_r\}$  de funciones de base para definir a los OMs como:  $\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^N c_{j,r} \chi_j(\mathbf{r})$ , lo cual significa que el tamaño del conjunto de funciones de base utilizado puede afectar a la precisión y al coste computacional de los cálculos.<sup>19</sup> Por lo que, con tal de observar la dependencia entre el tamaño de la base aplicada y los resultados obtenidos, para los cálculos DFT se utilizaron dos conjuntos de funciones de base gaussianas contraídas, de menor a mayor coste computacional: def2-SVP y def2-TZVP, ya que ambos conjuntos de funciones de base, tras ser profusamente evaluados en más de 300 moléculas, han demostrado ser aptos para la obtención de resultados muy precisos al nivel de DFT.<sup>39</sup> No obstante, para los cálculos realizados al nivel de RAS-SF, se aplicaron los conjuntos de funciones de base: 6-31G\* y def2-TZVP, siendo la primera de ellas la de menor coste computacional y una extensión de la base 6-31G que añade únicamente seis funciones gaussianas de polarización (no contraídas) en la descripción de los OMs.<sup>40</sup>

Al mismo tiempo, para el estudio de los  $n$ -rombenos al nivel de DFT se utilizó el programa ORCA (versión 5.0).<sup>41</sup> Sin embargo, los cálculos realizados al nivel de RAS-

SF se ejecutaron a través del programa Q-CHEM (versión 6.0).<sup>42</sup> Por otra parte, para el diseño inicial de la estructura molecular de los  $n$ -rombenos, la medida de sus respectivas distancias de enlace y la representación espacial de la densidad  $\rho^{FOD}(\mathbf{r})$  se utilizó el programa de visualización AVOGADRO (versión 1.97).<sup>43</sup> A diferencia de la densidad de espín ( $Q(\mathbf{r})$ ) y los orbitales HOMO y LUMO, cuya visualización espacial se obtuvo a través del programa Jmol (versión 14.31.44).<sup>44</sup> Por último, cabe destacar que el desarrollo computacional de todos estos cálculos se realizó en un entorno Linux a través del hardware constituido por el cluster de ordenadores perteneciente al Grupo de Química Cuántica de la Universidad de Alicante (Figura 6). Pudiéndose acceder a este último a través de los nodos Almanzor y Galallos, donde se utilizaron hasta un máximo de 16 procesadores por cálculo.



**Figura 6:** Entorno de trabajo: (a) Imagen del entorno de trabajo Linux en el cual se han realizado todos los cálculos y la visualización de las imágenes mostradas en este TFG y (b) fotografía del rack que contiene al cluster de ordenadores perteneciente al Grupo de Química Cuántica de la UA.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Propiedades estructurales

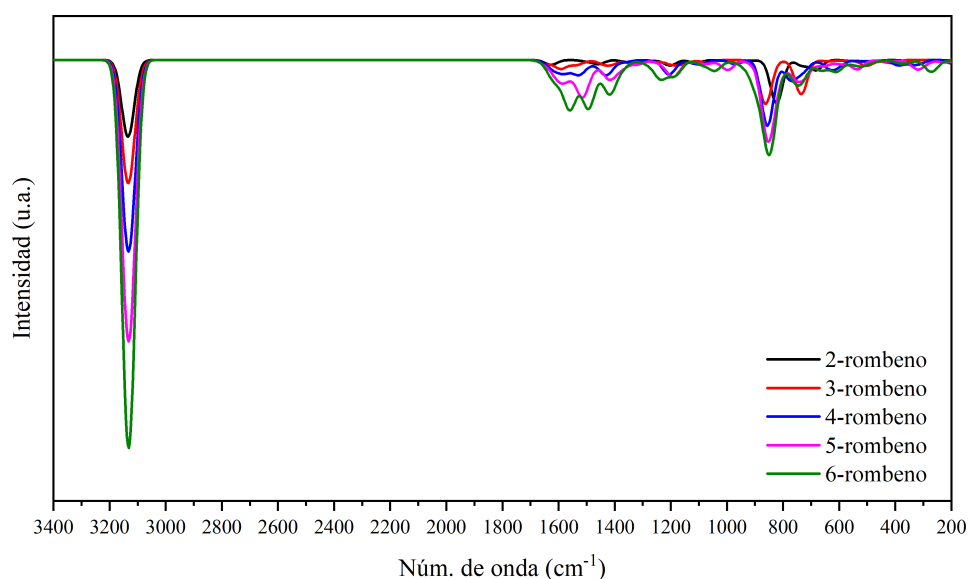
Tras optimizar las geometrías de los  $n$ -rombenos mediante el método B97-3c, cada sistema presenta una geometría de equilibrio totalmente plana perteneciendo al grupo puntual de simetría  $D_{2h}$ . Así, dado que el 2-rombeno es el único sistema que aporta datos experimentales de sus distancias de enlace (obtenidas por difracción de rayos X<sup>45</sup>),

al comparar estas últimas con las obtenidas a un nivel B97-3c se obtiene un Error Absoluto Medio (MAE) de 0.008 Å. No obstante, si se comparan estos datos experimentales con la geometría del 2-rombeno optimizada a una mayor precisión por los niveles PBE0/def2-TZVP y PBE0-DH/def2-TZVP<sup>31,34</sup> se obtienen unos MAEs de 0.007 y 0.006 Å, respectivamente. Además, si se enfrentan entre sí los resultados obtenidos por las tres metodologías: B97-3c, PBE0 y PBE0-DH, se obtiene una Desviación Media Absoluta (MAD) de 0.02 Å y una Raíz de la Desviación Cuadrática Media (RMSD) de 0.03 Å.

Por lo tanto, debido al buen compromiso que presenta el método B97-3c entre su precisión y coste computacional, para el cálculo de las frecuencias vibracionales y el estudio de la variación de los índices HOMA y BLA de los  $n$ -rombenos con el tamaño de sus estructuras, queda justificado el uso de dicha metodología.

### 3.1.1. Obtención de las frecuencias vibracionales: Espectros de absorción IR

Una vez optimizadas las geometrías de cada sistema, todos los valores obtenidos para las  $3N - 6$  frecuencias vibracionales (armónicas) de cada  $n$ -rombeno han demostrado ser números reales. Luego es posible desestimar la aparición de estados de transición<sup>19</sup> y afirmar que el conjunto de geometrías optimizadas a un nivel B97-3c representan un mínimo global de la hiper-superficie de energía potencial de cada  $n$ -rombeno en su estado fundamental.



**Figura 7:** Espectros de absorción IR de los  $n$ -rombenos, calculados con el método B97-3c.

Por otro lado, en la Figura 7 se muestra la representación de los espectros de absorción

de radiación infrarroja (IR) correspondientes a cada molécula en fase gas y estimando una temperatura de 298.15 K. En dichos espectros se localizan las bandas de absorción relacionadas con las vibraciones de tensión CC y las vibraciones de flexión CH dentro del plano<sup>11</sup> (1000–1620 cm<sup>-1</sup>). Además, tal y como que ocurre con otros PAHs,<sup>46</sup> en la Figura 7 también se destaca con una anchura a mitad de altura de 50 cm<sup>-1</sup> que las vibraciones (activas) de tensión (3140–3130 cm<sup>-1</sup>) y de flexión CH fuera del plano ( $\approx$  850 cm<sup>-1</sup>) originan bandas de absorción cuya intensidad presenta una dependencia cuasi-lineal con el tamaño del sistema o, en otras palabras, con el aumento del número de enlaces CH de cada molécula.

Finalmente, al comparar el espectro de absorción IR del 2-rombeno con su análogo experimental (véase la Figura 16 del Anexo A), es posible apreciar la precisión del método de cálculo utilizado (B97-3c) al considerar los efectos asociados al ensanchamiento de las bandas vibracionales por la acción de la temperatura y los fenómenos rotacionales.<sup>10,11</sup> Nótese además que las diferencias observadas en la Figura 16 entre el resultado teórico y el experimental pueden asociarse a la consideración de que el 2-rombeno (computacionalmente hablando) se encuentra sólo en el vacío mientras que el espectro experimental se realiza mediante la técnica de Cromatografía de Gases con Detección IR (GC-IRD).<sup>47</sup>

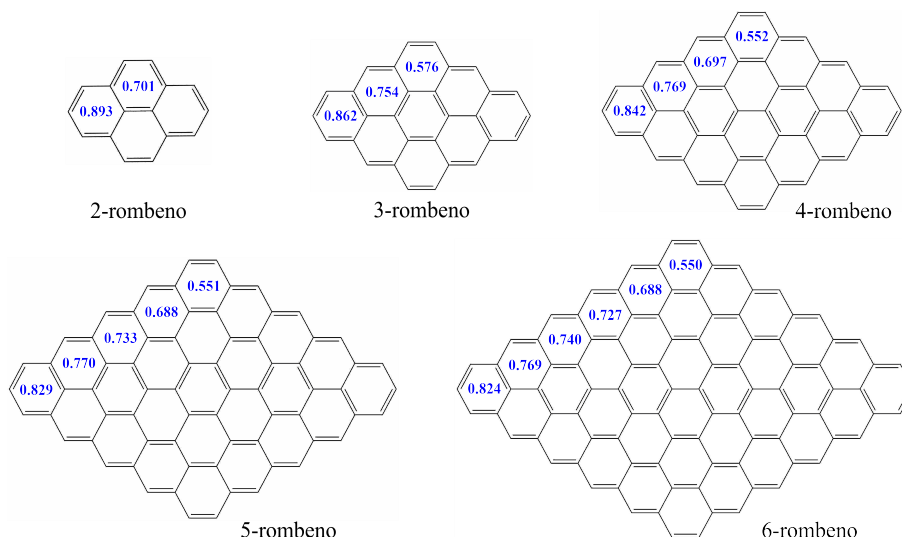
### 3.1.2. Estudio de los índices HOMA y BLA

En lo que respecta a la aromaticidad de los  $n$ -rombenos, ésta puede definirse en función de la alternancia entre la longitud de sus enlaces CC, ya que, si la alternancia entre dichos enlaces es mínima, se favorece la deslocalización de los electrones  $\pi$  y, por ende, se observa un aumento de la aromaticidad.<sup>48</sup> Luego el valor del índice BLA (del inglés, “Bond Length Alternation”) en cada  $n$ -rombeno puede calcularse como un promedio de la alternancia entre los enlaces CC que se distribuyen a lo largo de sus respectivos bordes en zigzag:

$$\text{BLA} = \frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^{N-2} (-1)^{i+1} (d_{i+1,i+2} - d_{i,i+1}), \quad (21)$$

siendo  $d_{i,j}$  la distancia de enlace entre los átomos  $i$  y  $j$  que definen un borde formado por  $N$  átomos de C.

Otro parámetro geométrico que también describe la aromaticidad de un sistema  $\pi$ -conjugado y depende de su longitud promedio es el índice HOMA<sup>49</sup> (“Harmonic Oscillator Model of Aromaticity”), el cual puede calcularse para cada anillo de la estructura



**Figura 8:** Estructuras moleculares de los  $n$ -rombenos (omitiendo los átomos de H) indicando el índice HOMA calculado en los lados de cada sistema.

de los  $n$ -rombenos como una desviación entre la distancia de enlace óptima del benceno ( $d_{opt.} = 1.388 \text{ \AA}$ ) y la longitud  $d_i$  de los  $m = 6$  enlaces CC que posee cada uno de estos anillos:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{m} \sum_{i=1}^m (d_i - d_{opt.})^2, \quad (22)$$

donde  $\alpha = 257.7 \text{ \AA}^{-2}$  es una constante empírica que establece un índice HOMA = 1 para un sistema aromático ideal y un índice HOMA = 0 para un sistema no aromático.

Así, el índice HOMA calculado en uno de los cuatro lados (simétricos) de cada sistema  $n$ -romboidal a un nivel B97-3c, oscila entre los valores de 0.70-0.89 para el 2-rombeno y de 0.55-0.86 para  $n \geq 3$  (Figura 8). Lo que sugiere que al aumentar el tamaño del sistema la deslocalización de sus electrones  $\pi$  se favorece en los bordes más alejados del centro de cada molécula. Por otra parte, en base al índice HOMA medio y a los valores del índice BLA calculados, respectivamente, a los niveles B97-3c, PBE0/def2-SVP y PBE0/def2-TZVP (ver Tabla 1), es posible afirmar que la aromaticidad global de los  $n$ -rombenos es elevada y no varía significativamente con el tamaño del sistema ( $n$ ).

No obstante, es necesario destacar que debido a la elevada conjugación de anillos en la estructura de cada  $n$ -rombeno, los valores del índice BLA calculados son muy inferiores a los observados para *trans*-poliacetilenos de longitudes similares.<sup>50</sup> Todo lo contrario a lo que sucede con los índices HOMA medios calculados con B97-3c, los cuales son muy parecidos a los índices HOMA obtenidos en *peri*-acenoacenos de dimensiones análogas a los  $n$ -rombenos,<sup>26</sup> justificándose así su elevada aromaticidad.

Por último, cabe mencionar que la ligera disminución observada del índice HOMA medio al aumentar el tamaño del sistema es debido al aumento de su longitud promedio, tal y como se dicta en el modelo teórico en el que está basado este índice.<sup>49</sup>

**Tabla 1:** Valores del índice BLA (en Å) calculados a los niveles B97-3c y PBE0/def2- $\eta$ VP junto al índice HOMA medio calculado a un nivel B97-3c para cada  $n$ -rombeno.

$n$	HOMA	BLA		
		B97-3c	PBE0 ( $\eta = S$ )	PBE0 ( $\eta = TZ$ )
2	0.797	0.029	0.032	0.034
3	0.730	0.033	0.039	0.041
4	0.715	0.031	0.038	0.040
5	0.714	0.027	0.033	0.036
6	0.716	0.023	0.029	—

## 3.2. Propiedades electrónicas

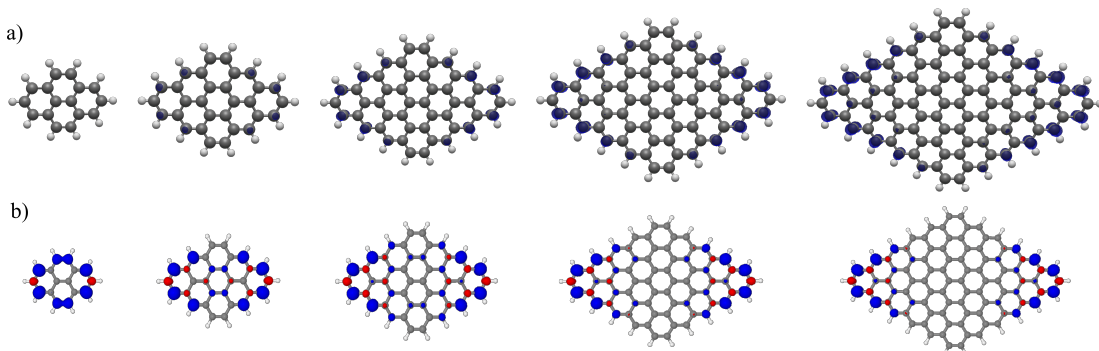
En esta sección se estudiará el carácter (poli)radicalario de los  $n$ -rombenos y su estrecha relación con la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO de cada sistema.

### 3.2.1. Visualización del carácter radicalario

La Figura 9a muestra que la distribución espacial de la densidad FOD, calculada al nivel FT-TPSS/def2-TZVP y a un valor de isosuperficie recomendado con  $\sigma = 0.005$  e/bohr<sup>3</sup>, indica que los electrones desapareados que posee cada  $n$ -rombeno en su estado fundamental se localizan con una mayor intensidad sobre los átomos de C que forman los bordes en zigzag de cada sistema, tal y como era de esperar en base al estudio de otro tipo de NGs que presentan dicha topología de borde.<sup>2</sup> Además, al igual que ocurre en oligoacenos,<sup>27,51</sup> *peri*-acenoacenos<sup>26</sup> y otro tipo de sistemas polirradicalarios,<sup>14</sup> la intensidad de la densidad FOD y, en consecuencia<sup>8</sup>, los valores de  $N_{FOD}$  calculados del 2- al 6-rombeno (véase la Figura 10a), muestran un aumento progresivo de sus magnitudes en función de la longitud de sus bordes en zigzag.

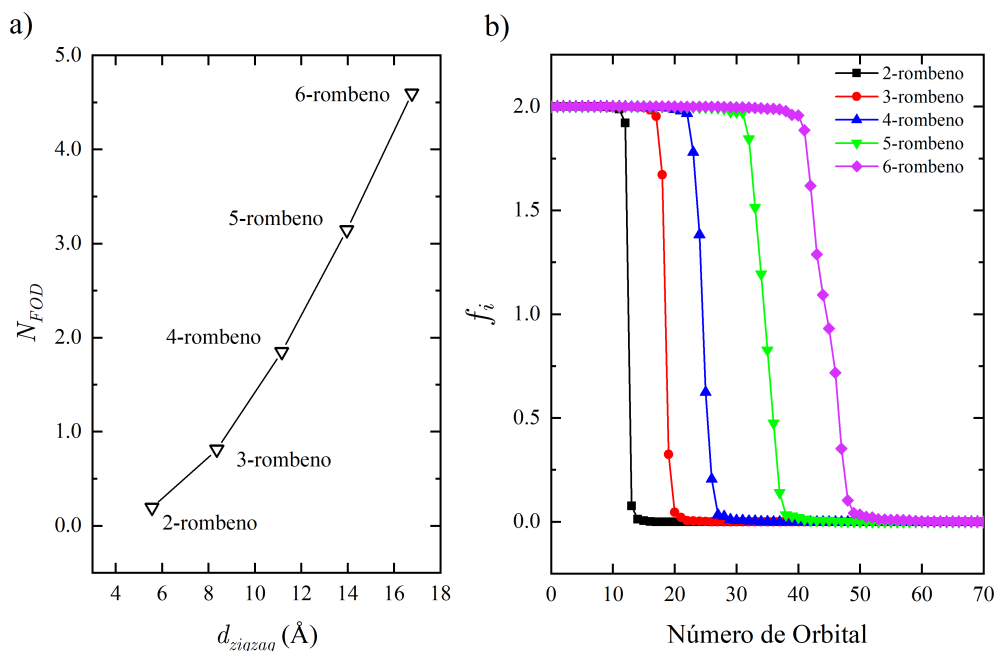
De este modo, en la Figura 10b se observan cómo los números de OF  $f_i$  de los OMs de cada sistema indican, tal y como se ha demostrado en estudios anteriores,<sup>7</sup> que el 2-rombeno ( $N_{FOD} = 0.19$ ) y el 3-rombeno ( $N_{FOD} = 0.81$ ) presentan un menor carácter

<sup>8</sup>Recuerde que:  $\int \rho^{FOD}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_{FOD}$ .



**Figura 9:** Representación espacial ( $\sigma = 0.005 \text{ e/bohr}^3$ ) de (a) la densidad  $\rho^{FOD}(\mathbf{r})$  a un estado fundamental (singlete) y (b) la densidad  $Q(\mathbf{r})$  a un estado  $T_1$ ; calculadas, respectivamente, con los métodos FT-TPSS/def2-TZVP y PBE0/def2-TZVP.

radicalario al poseer una estructura de tipo Kekulé más estable que les conduce a un estado fundamental singlete con simetría de capa cerrada. No obstante, cuando  $n \geq 4$ , el carácter polirradicalario de los  $n$ -rombenos se ve favorecido por un incremento en el número de orbitales con un valor de  $f_i \in [0.5, 1.5]$ , donde el 4-rombeno presenta un moderado carácter dirradicalario ( $N_{FOD} = 1.85$ ), mientras que el 5-rombeno ( $N_{FOD} = 3.14$ ) y el 6-rombeno ( $N_{FOD} = 4.60$ ) podrían considerarse como tetrarradicales, coincidiendo con la evidencia teórica<sup>7</sup> y experimental<sup>8</sup> de que este tipo de sistemas presentan un estado fundamental singlete con simetría de capa abierta cuando  $n \geq 5$ .

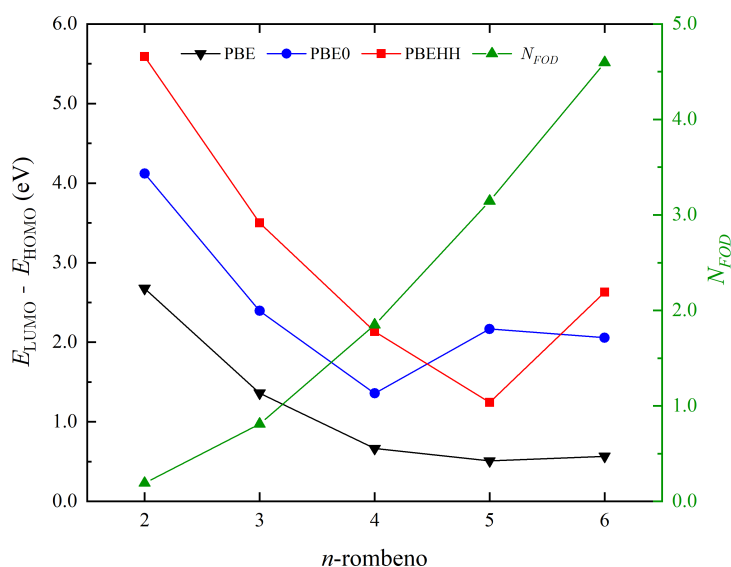


**Figura 10:** Evolución de los valores de  $N_{FOD}$  con la distancia de uno de los lados en zigzag de los  $n$ -rombenos (a) y números de Ocupación Fraccionaria,  $f_i$ , calculados con el método FT-TPSS/def2-TZVP (b).

### 3.2.2. El *gap* HOMO-LUMO en función del tamaño del sistema

Es necesario destacar que la OF de los OMs de los  $n$ -rombenos es un fenómeno resultante de los efectos de CE provocados por la existencia de (cuasi)degeneraciones entre sus OMs de mayor energía.<sup>14,25,26</sup> Por tanto, para estudiar dicho fenómeno, se calcularon las energías de los orbitales HOMO y LUMO de los  $n$ -rombenos en su estado  $S_0$  con los métodos PBE, PBE0 y PBEHH (aplicando en todos ellos el conjunto de funciones de base def2-TZVP) para así estudiar cómo varía la naturaleza de los resultados obtenidos con el nivel de cálculo utilizado.

Por un lado, en la Figura 11 se observa que el *gap* HOMO-LUMO disminuye de forma progresiva a medida que aumenta el tamaño del sistema, favoreciéndose así la OF de estos orbitales y el carácter (poli)radicalario de los  $n$ -rombenos, ya que el número de electrones desapareados de cada molécula (indicado por  $N_{FOD}$ ) aumenta de forma exponencial a medida que disminuye el *gap* HOMO-LUMO. Sin embargo, las diferencias de energía calculadas para el *gap* HOMO-LUMO de los sistemas 5- y 6-rombeno sufren fluctuaciones a medida que aumentan las consideraciones de los fenómenos de intercambio introducidos por el parámetro  $a_x$  (ver Ec. (12)), siendo PBE el método que presenta una mejor descripción de la disminución del *gap* HOMO-LUMO cuando  $n \geq 5$ .



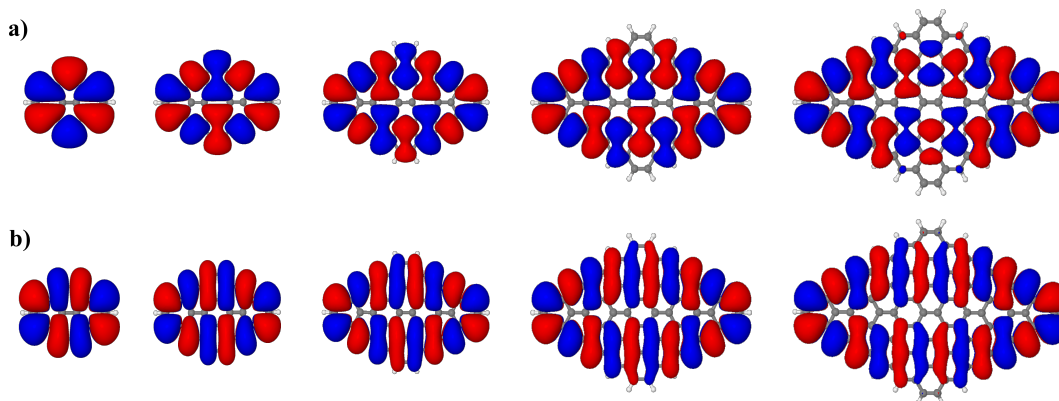
**Figura 11:** Evolución de la diferencia de energía HOMO-LUMO (en eV) y del parámetro  $N_{FOD}$  de los  $n$ -rombenos, calculados mediante métodos DFT/def2-TZVP.

La explicación de esta observación reside en que la estabilización de los estados HS de los sistemas radicalarios aumenta a medida que se introduce una mayor cantidad de



la energía  $E_x^{\text{HF}}$ .<sup>14,26,52</sup> En consecuencia, como el 5- y 6-rombeno presentan un elevado carácter tetrarradical, al aumentar el valor de  $a_x$  se estabiliza el estado HS de estos sistemas y, por tanto, debido a que su estado fundamental es de multiplicidad singlete ( $S = 0$ ), se introduce una mayor contaminación de espín<sup>13,38</sup> en los resultados obtenidos por PBE0 y PBEHH, pudiendo ser esta la causa de las fluctuaciones observadas entre el método PBE y los métodos PBE0 y PBEHH para los sistemas más complejos (véase la §§3.3).

Por otra parte, si se comparan los resultados obtenidos (ver Tabla 6 del Anexo B) con el *gap* HOMO-LUMO experimental<sup>8</sup> del 4-rombeno en su estado fundamental (0.730 eV), es posible observar una dependencia casi-lineal con la metodología de cálculo utilizada, donde PBE aporta un valor de 0.664 eV para este *gap* HOMO-LUMO, siendo el método más preciso seguido por PBE0 (1.358 eV) y PBEHH (2.135 eV). Así pues, en base al razonamiento anterior y a los resultados obtenidos para el 4-rombeno, es posible indicar que para el estudio de las propiedades electrónicas de estos sistemas al nivel de DFT es más favorable utilizar funcionales híbridos con valores de  $a_x < 1/4$ .



**Figura 12:** Gráficos de los orbitales HOMO (a) y LUMO (b) ( $\sigma = 0.005 \text{ e/bohr}^3$ ) para los compuestos del 2 al 6-rombeno (de izquierda a derecha) obtenidos al nivel PBE0/def2-TZVP. El color azul(rojo) indican el signo positivo(negativo) de cada lóbulo.

Finalmente, al representar en la Figura 12 los orbitales HOMO y LUMO obtenidos a un nivel PBE0/def2-TZVP, se puede justificar la tendencia observada por el índice HOMA calculado con el método B97-3c en la §§3.1. Ya que al aumentar el tamaño de los  $n$ -rombenos, sus respectivos orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  tienden a distribuirse hacia los vértices más alejados del centro de cada molécula, aumentando así la aromaticidad y, por ende, el índice HOMA de los anillos que conforman los bordes en zigzag de dichos vértices.

### 3.2.3. Relación entre la densidad FOD y la densidad de espín

Tal y como se observa en la Tabla 2, el carácter (poli)radicalario de los  $n$ -rombenos se mantiene a un estado de alto espín triplete ( $T_1$ ), ya que  $N_{FOD}(S_0) \approx N_{FOD}(T_1)$ . Por ello, una alternativa a la descripción de estos sistemas realizada por  $\rho^{FOD}(\mathbf{r})$  es la representación de su densidad de espín<sup>9</sup>,  $Q(\mathbf{r})$ , a este estado excitado  $T_1$ .

Así, la densidad  $Q(\mathbf{r})$  calculada a un nivel PBE0/def2-TZVP y a un estado  $T_1$  describe con precisión, al igual que en otro tipo de sistemas,<sup>53</sup> la distribución espacial de los electrones desapareados y, por tanto, destaca el carácter magnético y/o poli-radicalario de los  $n$ -rombenos. Además, en la Figura 9b también es posible observar que, debido a la polarización de espín<sup>10</sup> que sufren los electrones desapareados con estados de espín opuestos,<sup>2,53</sup> en este estado  $T_1$  las densidades electrónicas de los estados de espín  $\alpha$  ( $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ ) y espín  $\beta$  ( $\rho_\beta(\mathbf{r})$ ) se localizan de forma alternante en ambas subredes atómicas que forman la topología romboidal de estos sistemas. Situándose con una mayor intensidad en los bordes en zigzag más alejados del centro de cada molécula, tal y como era de esperar en este tipo de sistemas  $\pi$ -conjugados.<sup>2,4</sup>

**Tabla 2:** Valores de  $N_{FOD}$  calculados al estado fundamental y al estado de alto espín triplete de los  $n$ -rombenos, mediante el método FT-TPSS/def2-TZVP.

$n$	$N_{FOD}(S_0)$	$N_{FOD}(T_1)$
2	0.19	0.88
3	0.81	1.17
4	1.85	1.83
5	3.14	2.89
6	4.60	4.25

Sin embargo, se ha de recordar que los  $n$ -rombenos son sistemas moleculares que presentan un estado fundamental de espín singlete ( $S = 0$ ). Por lo que, para poder observar adecuadamente la distribución espacial de sus densidades de espín, es necesario conocer la naturaleza magnética de dicho estado, es decir, cómo varía la estabilidad y cuál es la configuración electrónica del estado fundamental de los  $n$ -rombenos cuando  $n = 2 - 6$ .

<sup>9</sup>La densidad electrónica de espín de un sistema molecular,  $Q(\mathbf{r})$ , surge de la polarización de su densidad electrónica,<sup>15</sup> donde  $\rho_\alpha(\mathbf{r}) \neq \rho_\beta(\mathbf{r})$  y  $Q(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})$ .

<sup>10</sup>La **polarización de espín** de los electrones desapareados con signos opuestos se debe a que dichos electrones interactúan de forma diferente con los electrones apareados (o enlazantes) mediante fenómenos de intercambio.<sup>2,53</sup>

### 3.3. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de los  $n$ -rombenos se estudiarán en base a la variación de las diferencias de energía (verticales<sup>11</sup>) entre su estado fundamental ( $S_0$ ) y los estados excitados:  $S_1$  ( $\Delta E_{SS}$ ),  $T_1$  ( $\Delta E_{ST}$ ) y  $Q_1$  ( $\Delta E_{SQ}$ ), siendo la descripción de cada estado la solución de menor energía calculada, respectivamente, a los niveles DFT/def2-TZVP y RAS-SF/6-31G\*. Además, el hecho de utilizar dos conjuntos de funciones de base diferentes (def2-TZVP y 6-31G\*) no varía la calidad de los resultados obtenidos.

Por ejemplo, si se comparan los valores de  $\Delta E_{ST}$  ( $\Delta E_{SQ}$ ) calculados para el 2- y el 3-rombeno con los métodos RAS-SF/def2-TZVP y RAS-SF/6-31G\*, se obtiene una MAD de 0.003 (0.07) eV para el 2-rombeno y 0.016 (0.005) eV para el 3-rombeno, lo cual justifica que la disminución del tamaño de la base (def2-TZVP  $\rightarrow$  6-31G\*) no altera significativamente la precisión de los resultados obtenidos por RAS-SF. Luego el método RAS-SF/6-31G\* puede considerarse una alternativa de menor coste computacional que sirve de referencia a los resultados obtenidos por los métodos DFT aquí utilizados.

#### 3.3.1. Diferencias de energía entre los estados singlete, triplete y quintuplete

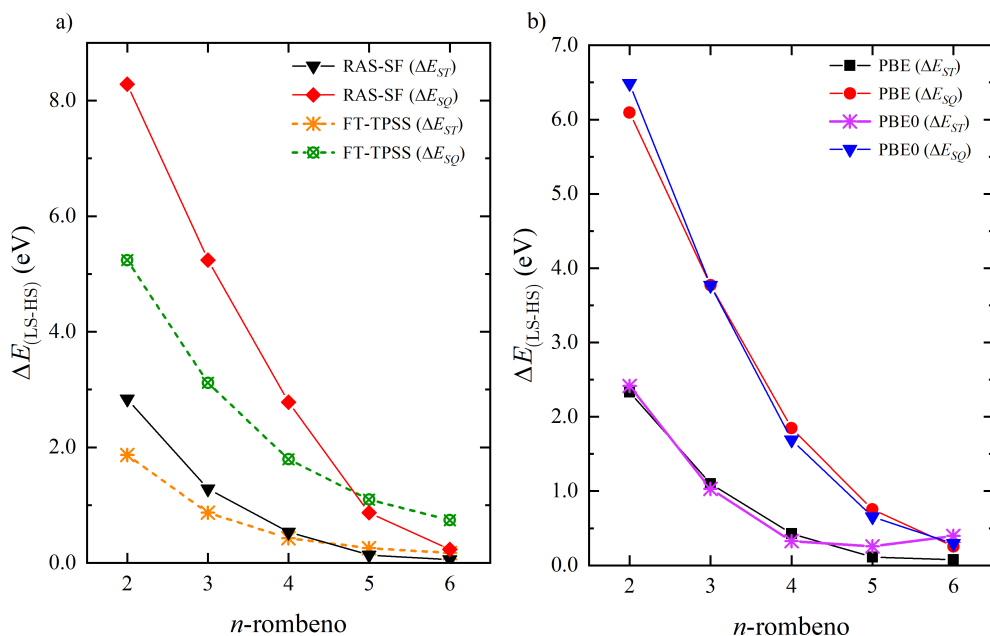
En vista de los resultados representados en la Figura 13 y en la Tabla 3, junto a los resultados de la Tabla 7 del Anexo C, se destaca que todos los valores de  $\Delta E_{ST}$  y  $\Delta E_{SQ}$  calculados a los niveles RAS-SF/6-31G\* y DFT/def2-TZVP disminuyen a medida que aumenta el tamaño de estos sistemas, indicando una estabilización de sus estados HS correspondientes y, por tanto, un incremento en su carácter (poli)radicalario<sup>51</sup> en función del valor de  $n$ , tal y como se indica en las Figuras 10 y 11 de la §§3.2.

Ahora bien, los resultados obtenidos por los métodos RAS-SF y FT-TPSS (Figura 13a) predicen que el estado de alto espín  $T_1$  de cada  $n$ -rombeno es más estable que su estado  $Q_1$  correspondiente, ya que  $\Delta E_{ST} < \Delta E_{SQ}$  para todos los sistemas. Sin embargo, cuando  $n \geq 5$  la proximidad entre los valores de  $\Delta E_{ST}$  y  $\Delta E_{SQ}$  es cada vez menor, lo cual indica una estabilización del estado  $Q_1$  y con ello un aumento del carácter tetrarradicalario de los sistemas 5- y 6-rombeno.<sup>51</sup> De hecho, la metodología RAS-SF sitúa, respectivamente, al estado  $Q_1$  del 5- y 6-rombeno a 0.868 y 0.235 eV por encima del estado fundamental

---

<sup>11</sup>Según el **principio de Franck-Condon**,<sup>54</sup> una transición *vertical* entre dos estados electrónicos es aquella que presenta una mayor probabilidad de suceder al no modificar la geometría del sistema molecular ni su entorno. Por lo que, en el estudio de los  $n$ -rombenos las diferencias de energía verticales entre sus diferentes estados de espín se calcularon en base a la geometría de su estado fundamental  $S_0$ .

$S_0$  de cada sistema. Además, la diferencia observada entre los valores de  $\Delta E_{ST}$  y  $\Delta E_{SQ}$  calculados a un nivel RAS-SF (FT-DFT) es de 0.73 (0.84) eV para el 5-rombeno y de 0.18 (0.57) eV para el 6-rombeno (ver Tabla 7 del Anexo C). Luego es razonable que el 6-rombeno sea el sistema de mayor carácter tetrarradicalario ( $N_{FOD} = 4.60$ ) al poseer el estado  $Q_1$  de menor energía.



**Figura 13:** Valores de las diferencias de energía (en eV) de  $\Delta E_{ST}$  y  $\Delta E_{SQ}$  de los  $n$ -rombenos, obtenidos respectivamente por los métodos: (a) RAS-SF/6-31G\*, FT-TPSS/def2-TZVP y (b) DFT/def2-TZVP sin aplicar la corrección de Yamaguchi.

De igual modo, el estado  $T_1$  determinado por el método RAS-SF (FT-DFT) para los sistemas 2-, 3-, 4-, 5-, y 6-rombeno se encuentra, respectivamente, a 2.835, 1.281, 0.535, 0.139 y 0.056 (1.865, 0.869, 0.430, 0.255 y 0.174) eV por encima del estado fundamental de cada sistema. Por ello, al igual que ocurre con otro tipo de PAHs,<sup>51</sup> el aumento del carácter dirradicalario de los  $n$ -rombenos se puede explicar por una estabilización sistemática del estado de alto espín  $T_1$  con respecto al estado fundamental  $S_0$ . Lo que da lugar a la obtención de un valor de  $0.19 \leq N_{FOD} \leq 1.85$  cuando  $n \leq 4$  y a una disminución acusada del valor de  $\Delta E_{ST}$  calculado por ambas metodologías (RAS-SF y DFT) en función del valor de  $n$  (ver Figura 13). Por otra parte, si se utiliza como referencia el valor experimental de 0.102 eV para la diferencia de energía  $\Delta E_{ST}$  del 5-rombeno,<sup>8</sup> se observa que el nivel de cálculo que presenta una mayor precisión es PBE/def2-TZVP al proporcionar un valor de 0.114 eV, seguido por los niveles RAS-SF (0.139 eV), FT-TPSS (0.255 eV) y PBE0 (1.403 eV).

**Tabla 3:** Diferencias de energía (en eV) entre el estado fundamental ( $S_0$ ) y los estados  $S_1$ ,  $T_1$  y  $Q_1$  de los  $n$ -rombenos aplicando (sin aplicar) la corrección de Yamaguchi, obtenidas por métodos DFT/def2-TZVP

$n$	PBE			PBE0		
	$\Delta E_{SS}$	$\Delta E_{ST}$	$\Delta E_{SQ}$	$\Delta E_{SS}$	$\Delta E_{ST}$	$\Delta E_{SQ}$
2	0.000	2.314 (2.331)	6.090 (6.095)	0.000	2.360 (2.413)	6.475 (6.485)
3	0.000	1.089 (1.099)	3.754 (3.773)	0.000	0.994 (1.030)	3.701 (3.769)
4	0.000	0.423 (0.427)	1.836 (1.848)	0.170	0.576 (0.326)	1.952 (1.689)
5	0.040	0.174 (0.114)	0.846 (0.753)	0.630	1.403 (0.255)	0.882 (0.654)
6	0.176	0.235 (0.078)	0.324 (0.253)	1.214	1.181 (0.398)	0.474 (0.295)

Sin embargo, es necesario destacar que estos resultados obtenidos por PBE y PBE0 **no están corregidos** de las desviaciones ocasionadas por la contaminación de espín (ver Ecs. (18) y (19)). Por lo que, para realizar un análisis adecuado de estos resultados, junto a las diferencias de energía  $\Delta E_{SS}$  determinadas con los métodos PBE y PBE0, es imprescindible aplicar previamente dicha corrección.

### 3.3.2. El efecto de la contaminación de espín

Los efectos de la contaminación de espín<sup>12</sup> se pueden estimar para cada  $n$ -rombeno a través de las diferencias existentes entre el valor esperado del operador de espín,  $\langle \hat{S}^2 \rangle$ , y su valor teórico.<sup>13,55</sup> En la Tabla 4 se observa que para los estados de espín puros:  $S_1$ ,  $T_1$  y  $Q_1$ , la contaminación de espín introducida por los niveles PBE/def2-TZVP y PBE0/def2-TZVP aumenta con el carácter magnético y la estructura molecular de los  $n$ -rombenos ( $n$ ). Siendo el funcional híbrido PBE0 aquel que introduce una mayor contaminación de espín ( $\langle \hat{S}^2 \rangle$ ) debido a las consideraciones de los fenómenos de intercambio Hartree-Fock<sup>55</sup> introducidos por el valor de  $a_x$ .

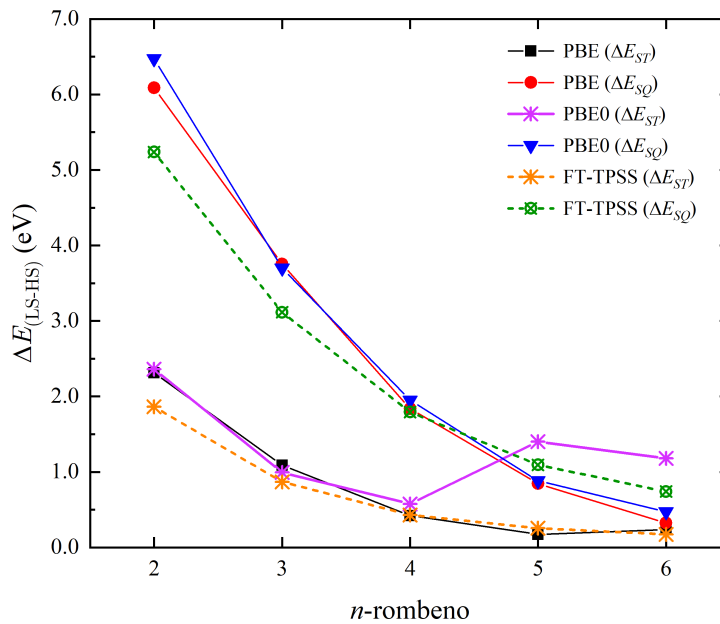
Así pues, como el método PBE introduce una menor contaminación de espín al determinar la energía de los estados  $T_1$  y  $Q_1$ , tras aplicar la Ec. (19) a los valores de  $\Delta E_{ST}$  y  $\Delta E_{SQ}$  calculados con este método, no se observan diferencias significativas en la estabilidad de dichos estados HS con respecto al estado fundamental  $S_0$  de los  $n$ -rombenos (ver Figuras 13b y 14). Además, ambas diferencias de energía siguen la misma tendencia determinada por los métodos RAS-SF y FT-DFT.

<sup>12</sup>Nótese que este fenómeno está asociado a que la aproximación monodeterminantal UKS que describe a los estados de espín con simetría de capa abierta de los  $n$ -rombenos no es función propia del operador de espín  $\hat{S}^2$ .

**Tabla 4:** Valores de  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  de los estados de espín  $S_1$ ,  $T_1$  y  $Q_1$  obtenidos por métodos DFT/def2-TZVP.

$n$	PBE ( $a_x = 0$ )			PBE0 ( $a_x = 1/4$ )		
	$S_1$	$T_1$	$Q_1$	$S_1$	$T_1$	$Q_1$
2	0.000	2.014	6.005	0.000	2.045	6.009
3	0.000	2.018	6.030	0.000	2.072	6.111
4	0.000	2.022	6.038	0.970	2.102	6.162
5	0.709	2.026	6.046	1.767	<b>2.130</b>	<b>6.218</b>
6	1.368	2.029	6.055	2.540	<b>3.213</b>	<b>6.272</b>

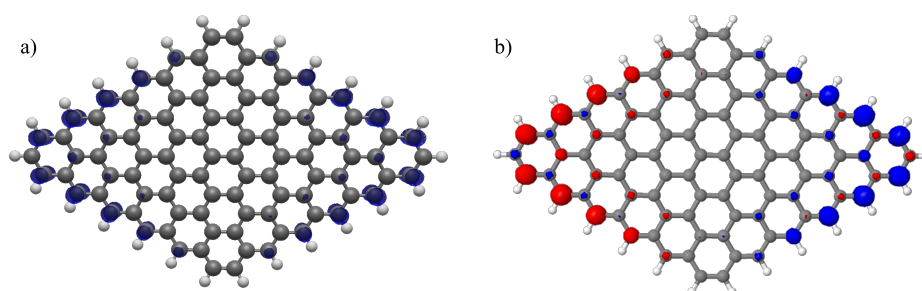
No obstante, debido a la elevada contaminación de espín introducida por el método PBE0 al definir las energías de los estados  $T_1$  y  $Q_1$  de los sistemas 5-rombeno y 6-rombeno (ver Tabla 4), tras aplicar la corrección de Yamaguchi (Ecs. (18) y (19)) a las diferencias de energía  $\Delta E_{ST}$  y  $\Delta E_{SQ}$  calculadas para ambos sistemas, se observa que la estabilidad del estado  $Q_1$  supera con creces a la del estado  $T_1$ , ya que este último se localiza, respectivamente, a 0.521 y 0.707 eV por encima del estado  $Q_1$  del 5- y 6-rombeno. Demostrándose así en la Figura 14 que las fluctuaciones observadas en la determinación del *gap* HOMO-LUMO para los sistemas 5- y 6-rombeno (véase la Figura 11 de la §§3.2) se deben a la estabilización del estado de alto espín  $Q_1$  favorecida por el valor de  $a_x$  introducido por el funcional híbrido PBE0.<sup>52</sup>



**Figura 14:** Diferencias de energía (en eV) entre el estado fundamental ( $S_0$ ) y los estados  $T_1$  ( $\Delta E_{ST}$ ) y  $Q_1$  ( $\Delta E_{SQ}$ ) de los  $n$ -rombenos, obtenidos por métodos DFT/def2-TZVP y aplicando la corrección de Yamaguchi.

Por otro lado, tanto en la Tabla 3 como en la Tabla 4, los valores de  $\Delta E_{SS}$  y  $\langle \hat{S}^2 \rangle_{S_1}$  indican que la solución BS-DFT que define al estado fundamental de los  $n$ -rombenos colapsa a un estado de espín singlete con simetría de capa cerrada cuando  $n \leq 4$  en el caso de PBE y cuando  $n \leq 3$  en el caso de PBE0, contradiciendo este último resultado a la evidencia experimental de que el sistema 4-rombeno presenta un estado fundamental singlete con simetría de capa cerrada.<sup>8</sup> Sin embargo, en el caso de los sistemas 5- y 6-rombeno, los resultados obtenidos por PBE (PBE0) coinciden con la evidencia teórica<sup>7</sup> y experimental<sup>8</sup> de que estos sistemas presentan, respectivamente, un estado fundamental  $S_0$  con simetría de capa abierta, localizándose este último a 0.040 y 0.176 (0.630 y 1.214) eV por debajo del estado de espín singlete capa cerrada.

A continuación, si se aplica la corrección de Yamaguchi a los valores de  $\Delta E_{ST}$  calculados para el 5-rombeno, se observa que los efectos de la contaminación de espín son los responsables de que el estado  $T_1$  definido por PBE (PBE0) se eleve a 0.174 (1.403) eV por encima del estado fundamental  $S_0$  (capa abierta) de este sistema. Así, si se comparan de nuevo dichos resultados con el valor experimental de 0.102 eV, el método de referencia RAS-SF pasa a ser el modelo de cálculo más preciso con un valor de 0.139 eV para  $\Delta E_{ST}$ , seguido por PBE, FT-TPSS (0.255 eV) y PBE0. También, si se observan los resultados obtenidos a un nivel DFT/def2-TZVP en las Tablas 3 y 7, es posible afirmar que en el caso del 6-rombeno el método FT-TPSS, al obtener un valor de  $\Delta E_{ST} = 0.174$  eV, es aquel que sin necesidad de aplicar la corrección de Yamaguchi ha demostrado una menor desviación con respecto al valor de  $\Delta E_{ST}$  obtenido por RAS-SF (56 meV). Sin embargo, para el valor de la diferencia de energía  $\Delta E_{SQ}$  del 6-rombeno, el método de mayor precisión con respecto al valor otorgado por RAS-SF (0.235 eV) ha sido PBE (0.324 eV).



**Figura 15:** Densidad FOD (a) y densidad de espín (b) calculadas con métodos DFT/def2-TZVP ( $\sigma = 0.005$  e/bohr<sup>3</sup>) para el 6-rombeno en su estado fundamental. Azul:  $\rho_\alpha$ . Rojo:  $\rho_\beta$ .

Asimismo, tal y como se observa en la Figura 15b, para que se cumpla la regla de Ovchinnikov<sup>9</sup> ( $N_\alpha = N_\beta$ ) y el estado fundamental del 6-rombeno sea de multiplicidad singlete ( $S = 0$ ) pero con simetría de capa abierta, necesariamente se ha de producir un ruptura en su densidad de espín ( $Q(\mathbf{r})$ ), seguida por un acoplamiento antiferromagnético entre los momentos magnéticos de signo opuesto que se localizan en los bordes en zigzag a ambos lados de la estructura molecular de este sistema.<sup>6</sup> Por lo tanto, la configuración electrónica del estado fundamental del 6-rombeno permitiría *a priori* realizar de forma natural operaciones lógicas de tipo NOT<sup>13</sup>, al igual que ocurre en otro tipo de ZNGs como, p.e., la “Copa de Clar”.<sup>6</sup>

Nótese que en comparación a la Figura 9b, la elección del funcional PBE en la representación de la densidad de espín del 6-rombeno se caracteriza por facilitar la resolución de  $Q(\mathbf{r})$  al no introducir una elevada contaminación de espín relacionada con la cantidad  $a_x$  y aportar, en este caso, una descripción idéntica de los efectos electrónicos de CE considerados en la distribución espacial de  $\rho^{FOD}(\mathbf{r})$ .<sup>53,55</sup>

Para finalizar, si se considera la configuración electrónica del 6-rombeno (Figura 15b) y el hecho de que este sistema presenta un acoplamiento magnético de intercambio de 56 meV (calculado con RAS-SF). Al estar este valor 3 veces por encima del límite de Landauer:<sup>56</sup>  $k_B T \ln 2 \approx 18$  meV (donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura), el cual se considera como la mínima cantidad de energía disipada a temperatura ambiente necesaria para el desarrollo de dispositivos electrónicos, se puede concluir que el 6-rombeno podría ser un material precursor clave en el desarrollo de nuevos dispositivos espintrónicos.

### 3.4. Energías de reorganización, ionización y afinidad electrónica

El estudio teórico-computacional de la movilidad de los portadores de carga de los NGs es un factor clave en el desarrollo de nuevos dispositivos (opto)electrónicos, semiconductores orgánicos y en la inducción de estados magnéticos de espín a través de superficies metálicas.<sup>3,4,8</sup> Por lo que, desde un punto de vista nanotecnológico cabría estudiar cuál es la movilidad de los portadores de carga de estos sistemas  $n$ -romboidales. De este modo, en

<sup>13</sup>Las operaciones lógicas de tipo NOT son aquellas que invierten el signo entre una señal de entrada (*input*) y otra de salida (*output*). Luego la configuración electrónica del 6-rombeno en su estado fundamental (Figura 15b) puede presentar este comportamiento si se altera la orientación de los momentos magnéticos de espín que se localizan a un lado de su estructura molecular (*input*), invirtiendo así la orientación de los momentos magnéticos de espín situados en el lado contrario<sup>6</sup> (*output*).



base a la teoría de Marcus,<sup>57</sup> las interacciones electrónicas y vibrónicas que promueven la transferencia de cargas (TC) entre dos  $n$ -rombenos adyacentes ( $nR$ ), como si de un cristal molecular se tratase, quedarían definidas en un régimen de transferencia incoherente (o de *saltos*) como una reacción química:



cuya constante de velocidad ( $k_v^{TC}$ ) está relacionada con la energía resultante de la variación entre las geometrías de equilibrio de estos sistemas a raíz de la transferencia de huecos ( $h^{\bullet+}$ ) o electrones ( $p^{\bullet-}$ ).<sup>58,59</sup>

Así pues, dado que esta *energía de reorganización interna* ( $\lambda$ ) es relativa a la movilidad de los huecos ( $\lambda_{h^{\bullet+}}$ ) o electrones ( $\lambda_{p^{\bullet-}}$ ) de los  $n$ -rombenos,<sup>60</sup> la estrategia aquí utilizada para su determinación mediante métodos DFT es el conocido *método de los cuatro puntos*,<sup>58</sup> el cual involucra: (i) cálculos puntuales de los sistemas cargados a la geometría optimizada de los sistemas neutros ( $E_{nR^{\bullet\pm}/nR}$ ) y viceversa ( $E_{nR/nR^{\bullet\pm}}$ ); y (ii) la optimización de las geometrías de los sistemas neutros ( $E_{nR}$ ) y cargados ( $E_{nR^{\bullet\pm}}$ ). Pudiéndose calcular directamente a partir de estos valores, la energía de reorganización interna de los  $n$ -rombenos como:

$$\lambda_{h(p)^{\bullet\pm}} = (E_{nR^{\bullet\pm}/nR} - E_{nR^{\bullet\pm}}) + (E_{nR/nR^{\bullet\pm}} - E_{nR}). \quad (24)$$

Nótese que para observar la dependencia entre los resultados obtenidos y el tipo de aproximación utilizada, todos los cálculos se realizaron con los modelos PBE0 y PBE0-DH.

En primer lugar, los resultados obtenidos a un nivel PBE0/def2-TZVP predicen que para los sistemas de menor complejidad como lo son el 2-rombeno y el 3-rombeno, sus energías  $\lambda_{h^{\bullet+}}$  ( $\lambda_{p^{\bullet-}}$ ) adoptan, respectivamente, unos valores de 0.157 y 0.103 (0.225 y 0.147) eV, lo que concuerda con la tendencia descrita en el estudio de (oligo)acenos de tamaño similar al observarse que el valor de  $\lambda$  es inversamente proporcional al número de átomos de C de cada sistema.<sup>58,59</sup> Además, como las energías  $\lambda_{h^{\bullet+}}$  ( $\lambda_{p^{\bullet-}}$ ) correspondientes al 2- y 3-rombeno, calculadas a un nivel PBE0-DH/def2-TZVP, adoptan valores de 0.182 y 0.114 (0.250 y 0.113) eV, respectivamente, queda justificada la tendencia descrita por el funcional híbrido PBE0. Asimismo, como ( $\lambda_{h^{\bullet+}} < \lambda_{p^{\bullet-}}$ ) y ( $k_v^{TC} \propto e^{(-\lambda/4k_B T)}$ ),

podría decirse que en estos sistemas  $n$ -romboidales la movilidad de los huecos se espera que sea superior a la de los electrones.<sup>57,58</sup> Sin embargo, dado que la movilidad de los portadores de carga de estos sistemas aumenta al disminuir el valor de  $\lambda$ , su determinación mediante la Ec. (24) puede presentar imprecisiones en la descripción de los sistemas de mayor tamaño, ya que esta ecuación se basa en un régimen incoherente de saltos, donde la carga de los  $n$ -rombenos se encuentra localizada en una molécula el tiempo suficiente como para cambiar su geometría de equilibrio a un nuevo estado y después saltar a una molécula adyacente, despreciando así la deslocalización parcial en la carga de las moléculas vecinas debido a su elevada movilidad.<sup>58,60</sup> Entonces, de una forma aproximada y utilizando el modelo PBE0 por presentar en estudios anteriores<sup>59</sup> una elevada exactitud en el cálculo de la energía  $\lambda$ , los valores de  $\lambda_{h\bullet+}$  ( $\lambda_{p\bullet-}$ ) para los sistemas 4- y 5-rombeno determinados a un nivel PBE0/def2-TZVP son, respectivamente, de 0.062 y 0.035 (0.087 y 0.037) eV.

Luego, en vista a los valores de  $\lambda_{h(p)\bullet\pm}$  obtenidos para estos sistemas, es necesario destacar que éstos últimos son de una magnitud comparable a las energías de reorganización interna calculadas a un nivel B3LYP/6-31G\* en materiales de elevadas prestaciones como, p.e., las titanil-ftalocianinas ( $\lambda = 0.170$  eV) utilizadas actualmente en impresoras láser y en el diseño de fotoconductores orgánicos.<sup>61</sup>

Adicionalmente, para finalizar con el estudio de las propiedades electrónicas relacionadas con la facilidad que presentan los  $n$ -rombenos para retirar o añadir electrones a sus configuraciones electrónicas, se discutirán los resultados obtenidos de calcular: la energía de ionización adiabática ( $EIA = E_{nR\bullet+} - E_{nR}$ ); la afinidad electrónica adiabática ( $AEA = E_{nR} - E_{nR\bullet-}$ ) y el *gap* fundamental adiabático ( $AFG = EIA - AEA$ ) de cada sistema, cuyas propiedades verticales: EIV, AEV y VFG, se calcularon a partir de la geometría optimizada en el estado fundamental  $S_0$ . Destáquese que como valores de referencia se utilizarán los resultados experimentales asociados a la EIA<sup>62</sup> y la AEA<sup>63</sup> del 2-rombeno, los cuales adoptan unos valores de 7.426 y 0.406 eV, respectivamente.

Así pues, tras aplicar el nivel de cálculo PBE0/def2-TZVP, se observa que los resultados obtenidos para la EIA y la AEA del 2-rombeno adoptan unos valores de 7.148 y 0.394 eV, respectivamente, los cuales no varían de forma significativa con el tamaño de la base, ya que, al aplicar una base de menor amplitud como lo es def2-SVP se obtienen unos valores de  $EIA = 7.175$  eV y  $AEA = 0.368$  eV. Incluso si se utiliza con el mismo modelo

PBE0 un conjunto de funciones de base de naturaleza diferente (cc-pVTZ) los resultados obtenidos para estos valores de EIA y AEA del 2-rombeno son, respectivamente, de 7.135 y 0.356 eV. Asimismo, si se aumenta la complejidad de los cálculos aplicando un nivel PBE0-DH/def2- $\eta$ VP en la determinación de estas propiedades, se obtienen unos valores de EIA y AEA para el 2-rombeno iguales a 7.271 y 0.284 eV cuando  $\eta = S$  e iguales a 7.256 y 0.334 eV cuando  $\eta = TZ$ , destacándose un ligero aumento en la precisión de estos resultados obtenidos al comparar estos últimos con los valores experimentales y debido a la introducción de la energía  $E_c^{PT2}$  en la expresión de la Ec. (14).

**Tabla 5:** Valores de EI, AE y FG (en eV) de los  $n$ -rombenos, tanto verticales como adiabáticos, calculados a un nivel PBE0/def2-TZVP.

$n$	EIV	EIA	AEV	AEA	VFG	AFG
2	7.231	7.148	0.280	0.394	6.950	6.754
3	6.127	6.076	1.502	1.559	4.625	4.517
4	5.466	5.433	2.276	2.306	3.190	3.127
5	5.056	5.039	2.769	2.788	2.287	2.251
6	4.356	4.342	3.497	3.512	0.858	0.830

Por todo ello, si se utiliza el nivel de cálculo PBE0/def2-TZVP debido a su buen compromiso entre la precisión adquirida [destacada por unos MAEs de 0.3 y 0.012 eV entre los valores teóricos y experimentales de las energías EIA y AEA del 2-rombeno] y su coste computacional ( $\mathcal{O}(N^4)$ ) en la determinación de las energías: EI, AE y FG, (tanto adiabáticas como verticales) de los  $n$ -rombenos, se puede observar como todas estas energías disminuyen con el aumento del valor de  $n$  (ver Tabla 5). Destacándose que, debido a la rigidez estructural que presentan estos sistemas  $n$ -romboidales, las diferencias observadas entre las magnitudes adiabáticas y verticales de todas estas energías disminuyen al aumentar el tamaño de estos sistemas.<sup>64</sup> Por otra parte, la disminución de los valores de VFG y AFG con el tamaño de estos sistemas podría considerarse como otra indicación en el aumento de su carácter (poli)radicalario con el valor de  $n$ .

## 4. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado el estudio teórico de una familia de nanografenos de topología romboidal, conocidos como  $n$ -rombenos, con  $n = 2 - 6$ , cuyas propiedades electrónicas y magnéticas varían con el tamaño de sus estructuras moleculares y, por ello,

son muy interesantes para el desarrollo de nuevos dispositivos (opto)electrónicos y espintrónicos. Además, debido a su carácter (poli)radicalario, los únicos sistemas que se han logrado caracterizar experimentalmente son el 2-rombeno ( $C_{16}H_{10}$ ), el 4-rombeno ( $C_{48}H_{18}$ ) y el 5-rombeno ( $C_{70}H_{22}$ ), destacándose que tanto el 4-rombeno como el 5-rombeno se lograron sintetizar sobre superficies de Au(111) en condiciones de ultra-vacío. Por lo tanto, dada la complejidad de la estructura electrónica que presentan estos sistemas  $n$ -romboidales, para el estudio de sus propiedades electrónicas y magnéticas se han utilizado métodos DFT como funcionales semi-locales, funcionales híbridos y doble-híbridos, cuyos resultados se han comparado con un método multiconfiguracional de referencia como lo es RAS-SF.

En primer lugar, para el estudio de las propiedades estructurales de los  $n$ -rombenos, el método B97-3c ha demostrado ser un método de cálculo idóneo (en términos de equilibrio entre precisión y coste computacional) para la optimización de las geometrías y el cálculo de las  $3N - 6$  frecuencias vibracionales de estos sistemas. Pudiéndose identificar tanto las bandas de absorción IR características de este tipo de PAHs como su carácter aromático mediante los índices HOMA y BLA; aportando una medida cuantitativa de la elevada aromaticidad que presentan los  $n$ -rombenos, comparable a la de otro tipo de ZNGs totalmente planos como, p.e., los *peri*-acenoacenos.<sup>26</sup>

Por un lado, en el estudio de su carácter (poli)radicalario, la visualización espacial de la densidad FOD ( $\rho^{FOD}(\mathbf{r})$ ), al igual que la densidad de espín ( $Q(\mathbf{r})$ ), confirma que la densidad electrónica de los electrones desapareados se concentra en los bordes en zigzag de cada estructura. Además, la metodología FT-DFT también proporciona respectivamente, mediante los números  $f_i$  y  $N_{FOD}$ , información cualitativa y cuantitativa de la ocupación fraccionaria de los orbitales moleculares (cuasi)degenerados de los  $n$ -rombenos y del número de electrones desapareados que presenta cada sistema en su estado fundamental; obteniéndose una aproximación muy acertada del carácter (poli)radicalario de los  $n$ -rombenos y de su variación con el valor de  $n$ . De igual modo, al comparar los valores de  $N_{FOD}$  con el *gap* HOMO-LUMO de cada sistema, calculado con los métodos PBE, PBE0 y PBEHH, se demuestra que a medida que aumenta el tamaño de los  $n$ -rombenos, disminuye su *gap* HOMO-LUMO y, por tanto, su estabilidad a la vez que aumenta en consecuencia el número de electrones desapareados descritos por  $N_{FOD}$  (ver Figura 11).

Así, tras comparar los resultados obtenidos teóricamente con el valor experimental del

*gap* HOMO-LUMO del 4-rombino y observar las predicciones realizadas por los funcionales PBE, PBE0 y PBEHH cuando  $n \geq 4$ , se ha podido concluir que la determinación de las propiedades electrónicas de estos sistemas mediante DFT son más favorables al utilizar funcionales híbridos con un valor de  $a_x < 1/4$ , ya que introducen una menor contaminación de espín que altera los resultados obtenidos. Además, tras determinar el estado fundamental singlete ( $S_0$ ) de los  $n$ -rombinos mediante la metodología PBE, la cual introduce una menor contaminación de espín en comparación al funcional híbrido PBE0, se demuestra un resultado coherente con las evidencias teóricas y experimentales<sup>7,8</sup> que asocian un estado fundamental  $S_0$  con simetría de capa cerrada para los sistemas con un valor de  $n \leq 4$ ; y un estado fundamental de espín singlete con simetría de capa abierta para los  $n$ -rombinos con un valor de  $n \geq 5$ .

Por otra parte, al calcular las diferencias de energía entre los estados de espín singlete-triplete ( $\Delta E_{ST}$ ) y singlete-quintuplete ( $\Delta E_{SQ}$ ) de estos sistemas  $n$ -romboidales mediante el método RAS-SF y aplicar, posteriormente, la corrección de Yamaguchi en estos resultados obtenidos a un nivel de DFT/def2-TZVP, se demuestra que el carácter di-radicalario de los  $n$ -rombinos aumenta con el tamaño del sistema debido a una estabilización sistemática de su correspondiente estado de alto espín  $T_1$ . Además, según la metodología RAS-SF, el carácter tetra-radicalario de los sistemas 5- y 6-rombino se debe a una mayor estabilidad tanto del estado  $T_1$  como del estado de alto espín  $Q_1$  con respecto a su estado fundamental  $S_0$ . No obstante, si se comparan los resultados obtenidos por las metodologías RAS-SF/6-31G\*, DFT/def2-TZVP y FT-DFT/def2-TZVP con el valor experimental de la diferencia de energía  $\Delta E_{ST}$  del 5-rombino (0.102 eV), el método que ha proporcionado una mejor aproximación a este valor experimental es el método multiconfiguracional RAS-SF. Luego es posible confiar en el valor que aporta dicha metodología para el acoplamiento de intercambio magnético del 6-rombino (56 meV).

Nótese que tanto este último resultado como la diferencia de energía  $\Delta E_{ST}$  determinada para el 5-rombino son todavía muy superiores al límite de Landauer,<sup>56</sup> definido como la cantidad mínima de energía disipada a temperatura ambiente necesaria para el desarrollo de dispositivos electrónicos:  $k_B T \ln 2 \approx 18$  meV, donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.

Por último, la elevada movilidad que presentan los portadores de carga de los sistemas de menor tamaño [determinadas por el cálculo de sus energías de reorganización

interna ( $\lambda_{h(p)\bullet\pm}$ ), evaluadas en un régimen de saltos secuenciales de sus portadores de carga, huecos y electrones] indica que los  $n$ -rombenos pueden ser materiales idóneos en la elaboración de semiconductores orgánicos. Además, el descenso de los valores de sus correspondientes energías de ionización, afinidades electrónicas y *gaps fundamentales* con el aumento del tamaño del sistema, puede considerarse otra característica adicional que describe su desatacado carácter (poli)radicalario.

## Bibliografía

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V. y Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666-669, DOI: 10.1126/science.1102896.
- (2) Yazyev, O. V. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics* **2010**, *73* (5), 056501, DOI: 10.1088/0034-4885/73/5/056501.
- (3) Gu, Y.; Qiu, Z. y Müllen, K. Nanographenes and Graphene Nanoribbons as Multitalents of Present and Future Materials Science. *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144* (26), 11499-11524, DOI: 10.1021/jacs.2c02491.
- (4) Song, S.; Su, J.; Telychko, M.; Li, J.; Li, G.; Li, Y.; Su, C.; Wu, J. y Lu, J. On-surface synthesis of graphene nanostructures with  $\pi$ -magnetism. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 3238-3262, DOI: 10.1039/D0CS01060J.
- (5) Valenta, L. y Juríček, M. The taming of Clar's hydrocarbon. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 10896-10906, DOI: 10.1039/D2CC03720C.
- (6) Wang, W. L.; Yazyev, O. V.; Meng, S. y Kaxiras, E. Topological Frustration in Graphene Nanoflakes: Magnetic Order and Spin Logic Devices. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 157201, DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.157201.
- (7) Yeh, C.-N. y Chai, J.-D. Role of Kekulé and non-Kekulé structures in the radical character of alternant polycyclic aromatic hydrocarbons: a TAO-DFT study. *Scientific reports* **2016**, *6* (1), 1-14, DOI: 10.1038/srep30562.
- (8) Mishra, S.; Yao, X.; Chen, Q.; Eimre, K.; Gröning, O.; Ortiz, R.; Di Giovannantonio, M.; Sancho-García, J. C.; Fernández-Rossier, J.; Pignedoli, C. A. et al. Large magnetic exchange coupling in rhombus-shaped nanographenes with zigzag periphery. *Nature chemistry* **2021**, *13* (6), 581-586, DOI: 10.1038/s41557-021-00678-2.
- (9) Ovchinnikov, A. A. Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds: (Do Organic Ferromagnetics Exist?) *Theoretica chimica acta* **1978**, *47*, 297-304, DOI: 10.1007/BF00549259.
- (10) Joblin, C.; d'Hendecourt, L.; Leger, A. y Defourneau, D. Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. 1: Role of the physical environment. *Astronomy and Astrophysics* **1994**, *281*, 923-936.

- (11) Calvo, F.; Basire, M. y Parneix, P. Temperature Effects on the Rovibrational Spectra of Pyrene-Based PAHs. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115* (32), PMID: 21786804, 8845-8854, DOI: 10.1021/jp202935p.
- (12) Figueira-Duarte, T. M. y Müllen, K. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics. *Chemical Reviews* **2011**, *111* (11), 7260-7314, DOI: 10.1021/cr100428a.
- (13) Goel, S. y Masunov, A. E. Pairwise Spin-Contamination Correction Method and DFT Study of MnH and H<sub>2</sub> Dissociation Curves. **2009**, 141-150, DOI: 10.1007/978-3-642-01973-9\_16.
- (14) Salvitti, G.; Negri, F.; Pérez-Jiménez, Á. J.; San-Fabián, E.; Casanova, D. y Sancho-García, J. C. Investigating the (poly)radicaloid nature of real-world organic compounds with DFT-based methods. *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124* (18), 3590-3600, DOI: 10.1021/acs.jpca.0c01239.
- (15) Parr, R. G. y Weitao, Y., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; International Series of Monographs on Chemistry; Oxford University Press, Incorporated: New York, 1989.
- (16) Casanova, D. y Head-Gordon, M. Restricted active space spin-flip configuration interaction approach: theory, implementation and examples. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9779-9790, DOI: 10.1039/B911513G.
- (17) Casanova, D. y Krylov, A. I. Spin-flip methods in quantum chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 4326-4342, DOI: 10.1039/C9CP06507E.
- (18) Hohenberg, P. y Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review* **1964**, *136* (3B), B864, DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- (19) Levine, I. N., *Química cuántica*; Prentice Hall: Madrid, 2001.
- (20) Kohn, W. y Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* **1965**, *140* (4A), A1133, DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- (21) Lin, L.; Lu, J. y Ying, L. Numerical methods for Kohn–Sham density functional theory. *Acta Numerica* **2019**, *28*, 405-539, DOI: 10.1017/S0962492919000047.
- (22) Bursch, M.; Mewes, J.-M.; Hansen, A. y Grimme, S. Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61* (42), e202205735, DOI: 10.1002/anie.202205735.



- (23) Sinanoglu, O. Many-electron theory of atoms, molecules and their interactions. *Advan. Chem. Phys.* **1964**, *6*.
- (24) Mok, D. K.; Neumann, R. y Handy, N. C. Dynamical and nondynamical correlation. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (15), 6225-6230, DOI: 10.1021/jp9528020.
- (25) Grimme, S. y Hansen, A. A Practicable Real-Space Measure and Visualization of Static Electron-Correlation Effects. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (42), 12308-12313, DOI: 10.1002/anie.201501887.
- (26) Omist, A.; Ricci, G.; Derradji, A.; Pérez-Jiménez, A.; San-Fabián, E.; Olivier, Y. y Sancho-Garcia, J.-C. peri-Acenoacene molecules: tuning of the singlet and triplet excitation energies by modifying their radical character. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23* (41), 24016-24028, DOI: 10.1039/D1CP03232A.
- (27) Bauer, C. A.; Hansen, A. y Grimme, S. The fractional occupation number weighted density as a versatile analysis tool for molecules with a complicated electronic structure. *Chemistry—A European Journal* **2017**, *23* (25), 6150-6164, DOI: 10.1002/chem.201604682.
- (28) Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (2), 1372-1377, DOI: 10.1063/1.464304.
- (29) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N. y Scuseria, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters* **2003**, *91* (14), 146401, DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.146401.
- (30) Ernzerhof, M. y Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange and correlation functional. *The Journal of chemical physics* **1999**, *110* (11), 5029-5036, DOI: 10.1063/1.478401.
- (31) Adamo, C. y Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics* **1999**, *110* (13), 6158-6170, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- (32) Schwabe, T. y Grimme, S. Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (26), 3397-3406, DOI: 10.1039/B704725H.

- (33) Grimme, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of chemical physics* **2006**, *124* (3), 034108, DOI: 10.1063/1.2148954.
- (34) Brémond, E. y Adamo, C. Seeking for parameter-free double-hybrid functionals: The PBE0-DH model. *The Journal of chemical physics* **2011**, *135* (2), 024106, DOI: 10.1063/1.3604569.
- (35) Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C.; Hansen, A. y Grimme, S. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148* (6), 064104, DOI: 10.1063/1.5012601.
- (36) Neese, F. Definition of corresponding orbitals and the diradical character in broken symmetry DFT calculations on spin coupled systems. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65* (4), 781-785, DOI: 10.1016/j.jpcs.2003.11.015.
- (37) Yamaguchi, K.; Jensen, F.; Dorigo, A. y Houk, K. A spin correction procedure for unrestricted Hartree-Fock and Møller-Plesset wavefunctions for singlet diradicals and polyradicals. *Chemical Physics Letters* **1988**, *149* (5), 537-542, DOI: 10.1016/0009-2614(88)80378-6.
- (38) Kitagawa, Y.; Saito, T. y Yamaguchi, K. en *Symmetry (Group Theory) and Mathematical Treatment in Chemistry*, Akitsu, T., ed.; IntechOpen: Rijeka, 2018; cap. 7, DOI: 10.5772/intechopen.75726.
- (39) Weigend, F. y Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305, DOI: 10.1039/B508541A.
- (40) Hariharan, P. C. y Pople, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222, DOI: 10.1007/BF00533485.
- (41) Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *WIREs Comput. Molecular Science* **2022**, *12* (5), e1606, DOI: 10.1002/wcms.1606.
- (42) Epifanovsky, E. et al. Software for the frontiers of quantum chemistry: An overview of developments in the Q-Chem 5 package. *The Journal of Chemical Physics* **2021**, *155* (8), 084801, DOI: 10.1063/5.0055522.
- (43) Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E. y Hutchison, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and

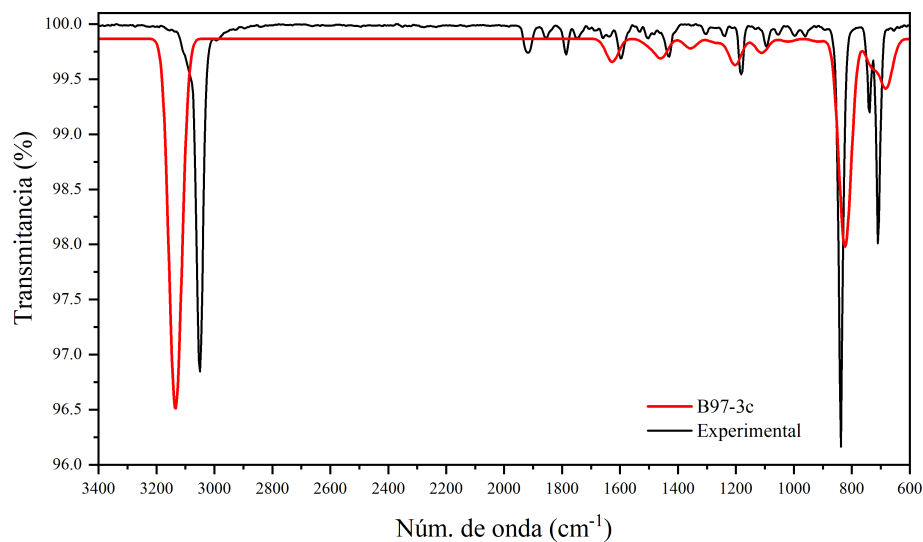
- analysis platform. *Journal of Cheminformatics* **2012**, *4* (1), 1-17, DOI: 10.1186/1758-2946-4-17.
- (44) *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D*. s. f. <http://www.jmol.org/> (accedido el 28/02/2023).
- (45) Havenith, R. W. A.; van Lenthe, J. H.; Dijkstra, F. y Jenneskens, L. W. Aromaticity of Pyrene and Its Cyclopentafused Congeners Resonance and NICS Criteria. An Ab Initio Valence Bond Analysis in Terms of Kekulé Resonance Structures. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105* (15), 3838-3845, DOI: 10.1021/jp003344k.
- (46) Langhoff, S. R. Theoretical Infrared Spectra for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Neutrals, Cations, and Anions. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (8), 2819-2841, DOI: 10.1021/jp952074g.
- (47) Wallace, W. E., "Infrared Spectra" in *NIST Mass Spectrometry Data Center*; Linstrom, P. y Mallard, W., eds.; 69, Gaithersburg MD, 2018, pág. 20899, DOI: 10.18434/T4D303.
- (48) Kertesz, M.; Choi, C. H. y Yang, S. Conjugated Polymers and Aromaticity. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (10), 3448-3481, DOI: 10.1021/cr990357p.
- (49) Krygowski, T. M. y Cyranski, M. Separation of the energetic and geometric contributions to the aromaticity of  $\pi$ -electron carbocyclics. *Tetrahedron* **1996**, *52* (5), 1713-1722, DOI: 10.1016/0040-4020(95)01007-6.
- (50) Perpète, E. y Champagne, B. Determination of the bond length alternation of polyacetylene, polydiacetylene and polybutatriene from MP2 oligomeric investigations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *487* (1), 39-45, DOI: 10.1016/S0166-1280(99)00138-4.
- (51) Pérez-Guardiola, A.; Sandoval-Salinas, M. E.; Casanova, D.; San-Fabián, E.; Pérez-Jiménez, A. J. y Sancho-García, J. C. The role of topology in organic molecules: origin and comparison of the radical character in linear and cyclic oligoacenes and related oligomers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 7112-7124, DOI: 10.1039/C8CP00135A.
- (52) Reiher, M. Theoretical Study of the Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> Spin-Crossover Complex with Reparametrized Density Functionals. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41* (25), 6928-6935, DOI: 10.1021/ic025891l.

- (53) Savarese, M.; Brémond, É.; Ciofini, I. y Adamo, C. Electron Spin Densities and Density Functional Approximations: Open-Shell Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Case Study. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2020**, *16* (6), 3567-3577, DOI: 10.1021/acs.jctc.0c00059.
- (54) Verhoeven, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry* **1996**, *68* (12), 2223-2286, DOI: doi: 10.1351/pac199668122223.
- (55) Cohen, A. J.; Tozer, D. J. y Handy, N. C. Evaluation of  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  in density functional theory. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126* (21), 214104, DOI: 10.1063/1.2737773.
- (56) Landauer, R. Irreversibility and Heat Generation in the Computing Process. *IBM Journal of Research and Development* **1961**, *5* (3), 183-191, DOI: 10.1147/rd.53.0183.
- (57) Marcus, R. A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599-610, DOI: 10.1103/RevModPhys.65.599.
- (58) Sancho-García, J. C. y Pérez-Jiménez, A. J. Charge-transport properties of prototype molecular materials for organic electronics based on graphene nanoribbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2741-2746, DOI: 10.1039/B821748C.
- (59) Sancho-García, J. Assessment of density-functional models for organic molecular semiconductors: The role of Hartree–Fock exchange in charge-transfer processes. *Chemical Physics*, *331* (2), 321-331, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.11.002>.
- (60) Pérez-Jiménez, Á. J. y Sancho-García, J. C. Using circumacenes to improve organic electronics and molecular electronics: design clues. *Nanotechnology* **2009**, *20* (47), 475201, DOI: 10.1088/0957-4484/20/47/475201.
- (61) Li, L.; Tang, Q.; Li, H.; Yang, X.; Hu, W.; Song, Y.; Shuai, Z.; Xu, W.; Liu, Y. y Zhu, D. An Ultra Closely  $\pi$ -Stacked Organic Semiconductor for High Performance Field Effect Transistors. *Advanced Materials* **2007**, *19* (18), 2613-2617, DOI: 10.1002/adma.200700682.
- (62) Hager, J. W. y Wallace, S. C. Two-laser photoionization supersonic jet mass spectrometry of aromatic molecules. *Analytical Chemistry* **1988**, *60* (1), 5-10, DOI: 10.1021/ac00152a003.

- (63) Ando, N.; Kokubo, S.; Mitsui, M. y Nakajima, A. Photoelectron spectroscopy of pyrene cluster anions, (pyrene)  $n$ -( $n=1-20$ ). *Chemical Physics Letters* **2004**, *389* (4), 279-283, DOI: 10.1016/j.cplett.2004.03.100.
- (64) Petrushenko, I. K. et al. DFT study on adiabatic and vertical ionization potentials of graphene sheets. *Advances in Materials Science and Engineering* **2015**, *2015*, DOI: 10.1155/2015/262513.

# Anexos

## A. Estructuras moleculares de los $n$ -rombenos



**Figura 16:** Espectro de absorción IR experimental del 2-rombeno (extraídos de la Ref. [47]) en comparación al calculado con el método B97-3c.

## B. Energías de los orbitales HOMO y LUMO

**Tabla 6:** Energías y gap ( $\Delta\epsilon$ ) de los orbitales HOMO y LUMO (en eV) de los  $n$ -rombenos en su estado fundamental, calculadas con métodos DFT/def2-TZVP.

$n$	PBE			PEB0			PBEHH		
	HOMO	LUMO	$\Delta\epsilon$	HOMO	LUMO	$\Delta\epsilon$	HOMO	LUMO	$\Delta\epsilon$
2	-5.073	-2.397	2.676	-5.810	-1.689	4.121	-6.438	-0.850	5.589
3	-4.474	-3.113	1.361	-5.012	-2.618	2.395	-5.461	-1.961	3.500
<b>4</b>	-4.177	-3.513	<b>0.664</b>	-4.555	-3.197	<b>1.358</b>	-4.842	-2.707	<b>2.135</b>
5	-4.133	-3.625	0.509	-4.980	-2.814	2.166	-4.446	-3.201	1.245
6	-4.185	-3.619	0.566	-4.942	-2.884	2.057	-5.255	-2.626	2.629

## C. Diferencias de energía LS-HS

**Tabla 7:** Diferencias de energía  $\Delta E_{ST}$  y  $\Delta E_{SQ}$  (en eV) de los  $n$ -rombenos, obtenidas a los niveles RAS-SF/6-31G\* y FT-TPSS/def2-TZVP.

$n$	RAS-SF		FT-TPSS	
	$\Delta E_{ST}$	$\Delta E_{SQ}$	$\Delta E_{ST}$	$\Delta E_{SQ}$
2	2.835	8.285	1.865	5.239
3	1.281	5.243	0.869	3.115
4	0.535	2.781	0.430	1.793
5	0.139	0.868	0.255	1.095
6	0.056	0.235	0.174	0.741

## D. Errores estimados

Con el objetivo de proporcionar una medida de la precisión adquirida al comparar un conjunto  $\{x_i\}$  de  $n$  resultados obtenidos por metodologías de cálculo diferentes. En este trabajo se calcularán los valores correspondientes a la Desviación Media Absoluta (MAD) y a la Raíz de la Desviación Cuadrática Media (RMSD) que posee este conjunto valores, donde:

$$\text{MAD} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_i|, \quad (25)$$

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}, \quad (26)$$

siendo  $\bar{x}_i$  la media aritmética de dicha población de resultados. Por otra parte, cuando se quiera comparar este conjunto de valores con un conjunto  $\{y_i\}$  de  $n$  resultados experimentales, la medida de la discrepancia entre ambos conjuntos se determinará por el valor de su Error Medio Absoluto (MAE), el cual se puede calcular como:

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - y_i|. \quad (27)$$

