



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE
CHICOLAPAN

ESTUDIO TEÓRICO DE LA DIFUSIÓN
ELECTRÓNICA EN LA INTERFAZ
PEROVSKITA/CARBONO PARA
APLICACIONES DE CONVERSIÓN Y
ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Ingeniero en Energías Renovables

PRESENTA:

Ricardo Oliver Barrón
Luz Elena Sánchez Reyes

COMITÉ TUTORAL:

Dra. Elisa Sánchez Cruces, TESCH. **Tutor**
Principal

Dr. Jesús Muñoz Soria, IER-UNAM.

Dr. Christian Alejandro Celaya López, IER-UNAM.



Estado de México, México; 9 de septiembre
de 2021.

Agradecimientos

Quiero agradecer principalmente a mis padres quienes han sido los mejores mentores y guías a lo largo de mi vida; además, de brindarme su apoyo incondicional en todo mi trayecto académico y profesional.

Agradezco al Tecnológico de Estudios Superiores de Chicoloapan por ayudarme a desarrollar mis habilidades profesionales, y un particular agradecimiento a los profesores que han generado en mí el sentido de respeto y responsabilidad hacia el ambiente.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con el proyecto “Fronteras de la Ciencia” No. 21077, al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación - CONACYT con el proyecto No. A1-S-13294; y al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía con el proyecto No. 270810.

Agradezco profundamente al Instituto de Energías Renovables de la UNAM por brindarme la oportunidad de realizar mis prácticas profesionales; particularmente al Departamento de Supercómputo de la Universidad Nacional Autónoma de México por los recursos computacionales bajo el proyecto No. LANCAD-UNAM-DGTIC-370 y LANCAD-UNAM-DGTIC-310; Así mismo a los proyectos PAPIIT-(IG100720)-UNAM y PAPIIT-(IA102820)-UNAM que sin su ayuda no hubiera sido posible la realización de esta investigación.

También quiero agradecer al Dr. Christian A. Celaya López y el Dr. Jesús Muñiz Soria por su entusiasmo y sus aportaciones durante el desarrollo de la investigación y por el tiempo invertido en revisar, corregir y mejorar este trabajo.

Por último, me gustaría agradecer a mi entrañable amiga y colega Luz Elena Sánchez Reyes por su participación, apoyo y compromiso como colaborador en la elaboración de este proyecto.

Agradecimientos

En primera instancia agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con el proyecto “Fronteras de la Ciencia” No. 21077, al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación - CONACYT con el proyecto No. A1-S-13294; y al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía con el proyecto No. 270810.

Agradezco profundamente al Instituto de Energías Renovables de la UNAM por brindarme la oportunidad de realizar mis prácticas profesionales; particularmente al Departamento de Supercómputo de la Universidad Nacional Autónoma de México por los recursos computacionales bajo el proyecto No. LANCAD-UNAM-DGTIC-370 y LANCAD-UNAM-DGTIC-310; Así mismo a los proyectos PAPIIT-(IG100720)-UNAM y PAPIIT-(IA102820)-UNAM que sin su ayuda no hubiera sido posible la realización de esta investigación.

Al Tecnológico de Estudios Superiores de Chicoloapan, por abrirme sus puertas y brindarme su invaluable enseñanza, la cual me ha permitido desarrollarme personal y profesionalmente.

A mis asesores el Dr. Jesús Muñiz Soria y al Dr. Christian Alejandro Celaya López, por brindarme todos los recursos y herramientas que fueron necesarios para llevar a cabo el proceso de investigación, quienes con su conocimiento y apoyo me guiaron a través de cada una de las etapas de este proyecto.

Agradezco a mi familia por ser la base de mi formación, el motor que me impulsa a lograr todos mis sueños día a día, por brindarme su confianza y creer en mis expectativas.

A mi colega y amigo Ricardo O.B., por compartir conmigo esta grata experiencia en la creación de una excelente síntesis de habilidades y actitudes orientadas al conocimiento.

Resumen

Actualmente la investigación en el campo de la energía renovable se ha enfocado en la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de energía, que puedan suplir las necesidades del ser humano. A medida que aumenta la demanda de opciones de energía renovable rentables, se está poniendo un énfasis considerable en la investigación de nuevas tecnologías para la conversión de energía fotovoltaica.

La búsqueda de nuevos materiales ha llevado a la comunidad científica al desarrollo de algunos dispositivos solares basados en moléculas orgánicas. Los sistemas híbridos presentan ventajas significativas como: Las materias primas y el proceso de fabricación son mucho más económicos, son ecológicos porque son biodegradables y sus residuos no suponen tanto impacto como las celdas de silicio; y sobre todo con una buena eficiencia de conversión de energía solar a electricidad, dispositivos que puedan competir con el silicio que; hasta ahora, ha sido el material más utilizado para la construcción de los paneles solares.

Se investiga la interacción entre la superficie de Perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) y estructuras de carbono de jaula cerrada (Quasi-fullerenos) con oligo-moléculas de enlace (linkers). Esta investigación es con el fin de encontrar nuevos materiales que presenten un buen rendimiento en sus propiedades ópticas y electrónicas para ser empleados en dispositivos y tecnologías para el aprovechamiento de la energía solar (celdas solares y fotocapacitores). En este trabajo se ha utilizado la química computacional como herramienta de resolución de modelos matemáticos que permitan predecir las propiedades químicas y físicas de los sistemas propuestos. Sistemas que van enfocados a disminuir el impacto ambiental que generan los residuos de los dispositivos fotovoltaicos actuales, proponiendo un material biodegradable en su mayor composición.

La optimización y frecuencia de los sistemas se realizó usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con un nivel de teoría híbrido B3LYP y se utilizó el conjunto de bases 6-311G extendida con una función de polarización (d, p).

Al inicio de la investigación se contaba con 34 oligo-moléculas de enlace (linkers) y 14 tipos de jaulas cerradas de carbón (C_{60} , $\text{C}_{60}\text{-q}$, $\text{C}_{42}\text{-q}$, $\text{C}_{48}\text{-q}$), de los cuales se encontraron 622 posibles combinaciones de interacción “Donador-Aceptor” y viceversa de cada sistema y al final de la investigación se obtuvieron 6 candidatos a nuevo material tipo n cuyos valores de gap electrónico están dentro del rango 0.5 – 2.74 eV. Dichos materiales presentan un amplio potencial para ser implementados en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía.

Abstract

Nowadays, research in the field of renewable energy has focused on the search and development of new sources of energy, which can meet the needs of human beings. As the demand for profitable renewable energy options increases, considerable emphasis is being placed on finding new technologies for photovoltaic energy conversion.

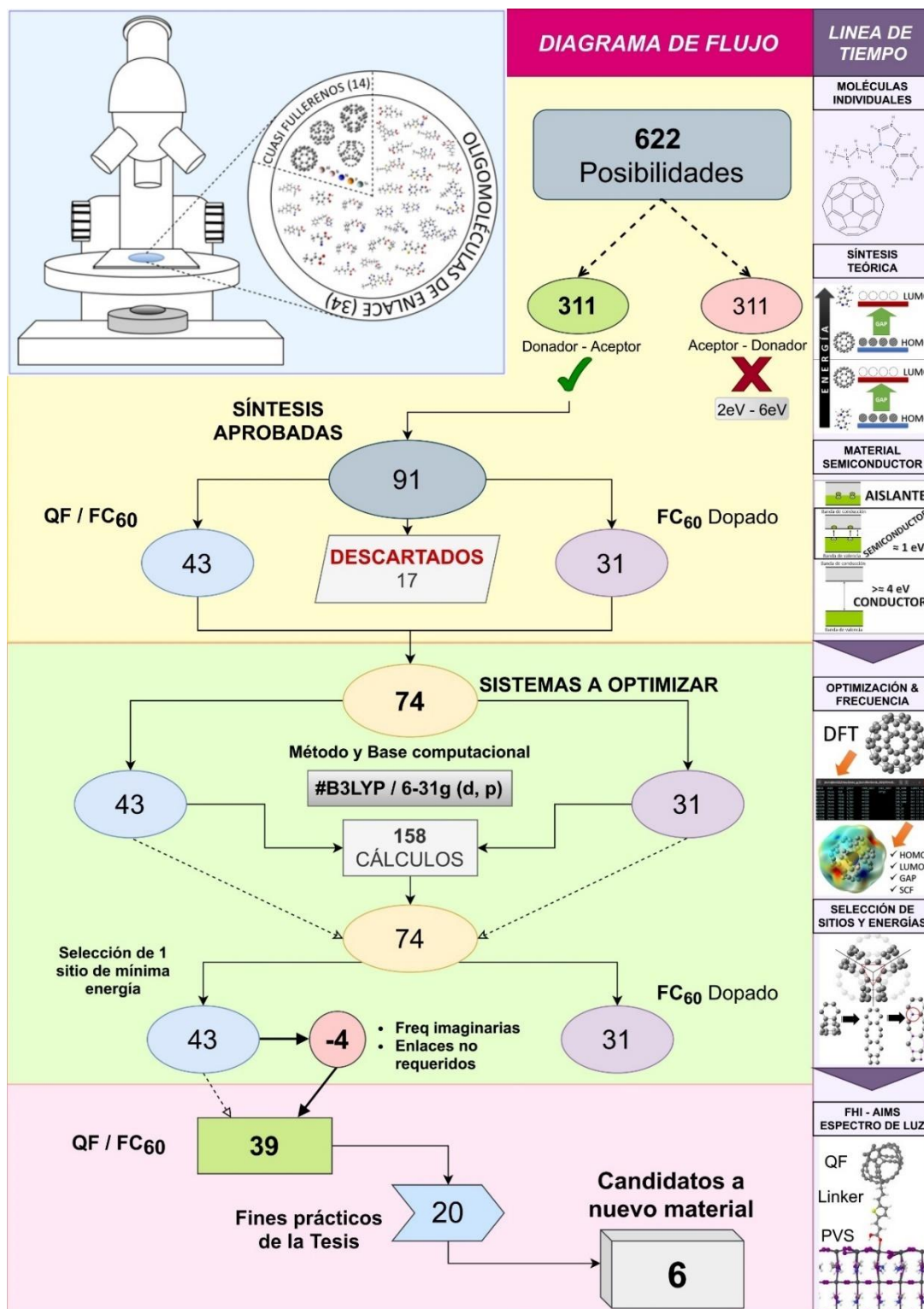
The search for new materials has led the scientific community to develop some solar devices based on organic molecules. Hybrid systems have significant characteristics such as: The raw materials and the manufacturing process are much cheaper, they are friendly because they are biodegradable and their waste does not present a significant impact as silicon cells; and above all with a good efficiency of conversion of solar energy to electricity, which are devices that can compete with silicon that; has been the most widely used material for the fabrication of solar cells.

In this work, the interaction between the surface of Perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) and closed cage carbon structures (Quasi-fullerenes) with oligo-binding molecules (linkers) is investigated. This research is in order to find new materials that present good performance in their optical and electronic properties to be used in devices and technologies for the use of solar energy and energy storage (solar cells and photocapacitors). In this work, computational chemistry has been used as a tool for solving mathematical models that predict the chemical and physical properties of the proposed systems, represents an advanced methodology to complete attack in a moderate period of time. Systems that are focused on reducing the environmental impact generated by the waste of current photovoltaic devices, proposing a biodegradable material in its greatest composition.

The optimization and frequency of the systems was performed using the Density Functional Theory (DFT) with a B3LYP hybrid theory level and the extended 6-311G base set with a polarization function (d, p) was used.

At the beginning of the research, we had 34 oligo-binding molecules (linkers) and 14 types of closed carbon cages (C_{60} , C_{60-q} , C_{42-q} , C_{48-q}), of which 622 possible interaction combinations were found. "Donor-Acceptor" and vice versa of each system and at the end of the investigation, 6 candidates for new material type n were obtained whose electronic band gap values are within the range 0.5 - 2.74 eV. These materials have a wide potential to be implemented in energy conversion and storage devices.

Graphical abstract



Índice general

CAPÍTULO 1, INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 HIPÓTESIS	3
1.3 OBJETIVOS	3
1.3.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.4 JUSTIFICACIÓN	5
1.5 MEDIOS EMPLEADOS	6
1.5.1 MIZTLI	6
CAPÍTULO 2, QUÍMICA CUÁNTICA	8
2.1 LA LUZ: FRECUENCIA, CUANTOS Y EFECTO FOTOELÉCTRICO	8
2.2 ESPECTRO DE LUZ VISIBLE	11
2.3 FUNCIÓN DE UNA ONDA. ECUACIÓN DE ONDAS	12
2.3.1 ORIGEN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER	12
2.4 LA TEORÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES (TOM)	14
2.4.1 ORBITALES ENLAZANTES Y ANTIENLAZANTES	14
2.5 BANDAS DE ORBITALES MOLECULARES	17
CAPÍTULO 3, QUÍMICA COMPUTACIONAL	23
3.1 CÓMPUTO DE ALTO RENDIMIENTO	23
3.2 CÁLCULOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	25
3.3 MÉTODOS BASADOS EN QUÍMICA CUÁNTICA	26
3.3.1 EL MÉTODO HARTREE-FOCK	26
3.4 DFT	29
3.4.1 DENSIDAD ELECTRÓNICA	30
3.4.2 LOS TEOREMAS DE HOHENBERG Y KOHN	30
3.4.3 EL MODELO DE KOHN Y SHAM	31
3.4.4 INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN	32
3.4.5 FUNCIONES BASE	33
3.5 OTRAS APROXIMACIONES DE MÉTODOS BASADOS EN QUÍMICA CUÁNTICA.	35
3.5.1 MÉTODOS	35
3.6 ESCALERA DE JACOB	36

CAPÍTULO 4, ESTRUCTURAS MOLECULARES.....	37
4.1 FULLERENOS Y CUASI-FULLERENOS	37
4.1.1 FULLERENO C_{60}	37
4.1.2 QUASI-FULLERENOS	41
4.2 PEROVSKITAS	43
4.3 FOTOCAPACITORES	45
4.4 OLIGOMOLÉCULAS DE ENLACE (LINKERS)	51
4.4.1 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES (DSSC).....	51
4.4.2 LINKERS UTILIZADOS EN LA INVESTIGACIÓN	53
CAPÍTULO 5, METODOLOGÍA	57
5.1 INTRODUCCIÓN A GAUSSIAN 09	57
5.1.1 ¿QUÉ ES GAUSSIAN 09?	57
5.1.2 ¿PARA QUÉ SIRVE GAUSSIAN 09?	58
5.2 DETERMINACIÓN DEL MÉTODO Y BASE COMPUTACIONAL PARA LA INVESTIGACIÓN	58
5.3 OPTIMIZACIÓN DE LINKERS Y FULLERENOS	60
5.3.1 PRIMERA SERIE DE LINKERS	60
5.3.2 SEGUNDA SERIE DE LINKERS	63
5.4 OBTENCIÓN DE SITIOS DE INTERACCIÓN	69
5.4.1 SIMETRÍA DEL QUASI FULLERENO C_{60} -Q.....	71
5.4.2 SIMETRÍA DEL FULLERENO C_{60}	72
5.4.3 SIMETRÍA DEL QUASI FULLERENO C_{42} -Q	73
5.4.4 SIMETRÍA DEL QUASI FULLERENO C_{48} -Q	74
CAPÍTULO 6, RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	75
6.1 RESULTADOS.....	75
6.1.1 CÁLCULOS EN GAUSSIAN 09	75
6.1.2 CÁLCULOS EN FHI_AIMS.....	90
6.2 DISCUSIONES	96
6.2.1 ENERGÍA DE ADSORCIÓN.....	96
6.2.2 BANDAS DE FRONTERA HOMO Y LUMO DE LOS SISTEMAS COMPLETOS	97
6.2.3 ESPECTRO DE LUZ VISIBLE	99
6.2.4 PUNTOS CLAVE DE LA INVESTIGACIÓN	100
6.2.5 ¿POR QUÉ NO SE OCUPARON LOS SISTEMAS C_{60} DOPADO?	101
6.2.6 SISTEMAS CANDIDATOS A NUEVO MATERIAL	101
6.3 OBSERVACIONES.....	103
CAPÍTULO 7, CONCLUSIONES.....	105
7.1 CONCLUSIONES GENERALES.....	105
GLOSARIO	108
REFERENCIAS	110
APÉNDICE 1)	117
8.1 TUTORIAL DE GAUSS VIEW 5.0	117
8.1.1 ¿CÓMO SE GENERA UN ARCHIVO DE ENTRADA?	117
8.1.2 ¿CÓMO CALCULO UNA MOLÉCULA EN GAUSSIAN?	118
8.1.3 LEYENDO UNA SALIDA DE GAUSSIAN 09 (.LOG/.OUT)	118
APÉNDICE 2)	123
8.2 OPTIMIZACIÓN DE MOLÉCULAS EN LAS SUPERCOMPUTADORAS	123
APÉNDICE 3)	128
8.3 VISUALIZACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DEL CÁLCULO REALIZADO EN MIZTLI	128
APÉNDICE 4)	136
8.4 LLENADO DE INFORMACIÓN EXCEL	136
8.4.1 OBTENCIÓN DE ORBITALES MOLECULARES	136
8.4.2 CONVERSIÓN DE HARTREES A ELECTRÓN VOLTS	138

APÉNDICE 5)	139
8.5 COMPRACIÓN DE MÉTODOS COMPUTACIONALES	139
APÉNDICE 6)	142
8.6 DISTANCIAS EN LA INTERACCIÓN QF-LN-PVS	142
ANEXOS	144

Índice de figuras

Figura 1. La luz blanca es una mezcla de radiaciones de todas las longitudes de onda de la luz visible. Si un rayo estrecho se pasa a través de un prisma, se separa en un espectro continuo de todas las longitudes de onda que componen la luz visible. El color de una luz depende de su frecuencia o longitud de onda. b) La luz visible es sólo una porción del espectro electromagnético (Alcañiz, 2001).	9
Figura 2. Efecto fotoeléctrico. Cuando una radiación electromagnética de frecuencia suficiente choca contra la superficie de un metal (electrodo negativo) en el interior de un tubo a vacío, se desprenden electrones del metal que crean una corriente eléctrica. La intensidad de la corriente crece con la intensidad de la radiación. b) La gráfica relaciona la energía cinética de salida de los electrones con la frecuencia de la luz. Para cada metal, hay una frecuencia umbral ν_0 por debajo de la cual la luz no es capaz de arrancar electrones de la placa metálica. Por encima de la misma, la energía cinética aumenta linealmente con la frecuencia. La pendiente de la recta es la misma para todos los metales (Alcañiz, 2001).	9
Figura 3. Espectro de luz visible (Alcañiz, 2001).	11
Figura 4. En un espacio de una dimensión, las ondas estacionarias estables tienen que tener una amplitud nula en los extremos y se pueden caracterizar mediante un número cuántico (Alcañiz, 2001).	13
Figura 5. Diagrama de interacción de la molécula de hidrógeno (Alcañiz, 2003a).	15
Figura 6. Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital 2s de un átomo con el 2p _z del otro es pequeña (Alcañiz, 2003a).	15
Figura 7. Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital 2s de un átomo con el 2p _z del otro es grande (Alcañiz, 2003a).	16
Figura 8. Diagrama de interacción para la molécula NO (Alcañiz, 2003a).	16
Figura 9. (a) Los agujeros octaédricos están entre seis esferas de dos capas de un empaquetamiento compacto. Se señala con puntos negros la localización de los agujeros octaédricos en la celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras. Si cada esfera tiene un radio r , cada agujero octaédrico puede alojar otro átomo de radio inferior a $0,414r$. Si hay N átomos en el cristal, hay N agujeros octaédricos (Alcañiz, 2003b).	17
(b) Los agujeros tetraédricos están entre cuatro esferas de dos capas de un empaquetamiento compacto. Se señala la localización de los agujeros tetraédricos en la celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras. Si cada esfera tiene un radio r , cada agujero tetraédrico puede alojar otro átomo de radio inferior a $0,225r$. Si hay N átomos en el cristal, hay $2N$ agujeros tetraédricos (Alcañiz, 2003b).	17
Figura 10. Los orbitales s de dos átomos iguales se solapan al aproximarlos dando lugar a dos orbitales moleculares, uno enlazante y otro antienlazante. Si situamos en una línea un número N de átomos iguales, sus N orbitales s solaparán dando lugar a N orbitales moleculares. Uno de ellos no tendrá ningún nodo entre	

átomos vecinos, será el orbital más enlazante y, por tanto, el de menor energía. Otro tendrá nodos entre todos los átomos vecinos, será el orbital más antienlazante y, por tanto, el de mayor energía. El resto tendrá un número de nodos y una energía intermedias. La diferencia de energía entre los orbitales extremos es siempre finita, aunque N tienda a infinito y depende fundamentalmente de la fortaleza de la interacción entre átomos vecinos. Eso significa que la diferencia de energía entre los orbitales tiende a cero al crecer N , de forma que en la práctica se puede considerar que forman una banda continua de niveles de energía. La banda que acabamos de describir está formada por orbitales s y se llama banda s . También se pueden formar bandas p o d (Alcañiz, 2003b). 18

Figura 11. (a) Un conductor metálico, por ejemplo el sodio, se caracteriza por tener una banda no completamente llena. Los electrones de los niveles superiores pueden ser fácilmente promocionados a los niveles vacíos cercanos y, como resultado, pueden moverse relativamente con libertad a través del sólido (Alcañiz, 2003b). 19

(b) Si una banda está completamente llena y hay un agujero de energía considerable antes del siguiente orbital vacío disponible, la sustancia es un aislante (Alcañiz, 2003b). 19

Figura 12. (a) El agujero entre las bandas s y p de un sólido depende de la separación de energía entre los orbitales s y p y de la fortaleza de la interacción entre los átomos (las bandas son más anchas cuando la interacción es fuerte). (b) A veces, las bandas pueden superponerse. Este es el caso de metales como el magnesio, lo que justifica su conductividad eléctrica (Alcañiz, 2003b). 19

Figura 13. (a) Orbitales moleculares del par Na^+Cl^- . La electronegatividad del Cl es mucho mayor que la del Na , por lo que la diferencia de energía entre el orbital $3s$ del Na y el $3p_z$ del Cl es muy grande y la interacción pequeña. El resultado es coherente con un modelo iónico. (b) En un cristal de NaCl , los orbitales $3p$ llenos de los Cl^- y los $3s$ vacíos del Na^+ forman sendas bandas. Las bandas son estrechas, pues el solapamiento entre iones iguales es pequeño. El agujero entre bandas es grande y el NaCl es un buen aislante (Alcañiz, 2003b). 20

Figura 14. (a) A $T = 0 \text{ K}$, los electrones ocupan los orbitales de las bandas por orden de energía. (b) A $T > 0 \text{ K}$, la agitación térmica de los electrones hace que algunos de ellos puedan ocupar niveles de energía mayores. (c) Un semiconductor, a $T = 0 \text{ K}$, tiene una banda llena y otra vacía con un agujero de energía relativamente pequeño. A $T > 0 \text{ K}$, algunos electrones saltan de la banda llena a la vacía, posibilitando la conducción (Alcañiz, 2003b). 20

Figura 15. La conductividad de un semiconductor aumenta fuertemente con la temperatura, mientras que la de un conductor metálico disminuye. En un semiconductor, al aumentar la temperatura aumenta el número de electrones que pasan de la banda llena a la vacía y, por tanto, su capacidad conductora. En un conductor metálico, hay un efecto contrario más fuerte que el anterior. Para que un electrón pueda moverse suavemente, es necesario que los átomos estén dispuestos lo más uniformemente posible. Al aumentar la temperatura, la estructura cristalina pierde uniformidad y el electrón pierde movilidad, por lo que la conductividad disminuye. Un superconductor (ver debajo) se caracteriza por conducir a bajas temperaturas sin resistencia eléctrica (conductividad infinita), (Alcañiz, 2003b). 21

Figura 16. (a) Al dopar un cristal de silicio con átomos de As , hay un electrón adicional por cada átomo dopante. Estos electrones adicionales están en una banda localizada en los átomos de As , que es muy estrecha si los átomos de As están muy alejados unos de otros. A $T > 0$, algunos de los electrones del As saltan a la banda vacía del Si , es decir a un átomo vecino de Si , migrando de silicio en silicio a través de la red cristalina (Alcañiz, 2003b). 22

(b) Al dopar un cristal de silicio con átomos de Ga , hay un electrón menos por cada átomo dopante: se forma una banda aceptora vacía que puede aceptar, a $T > 0$, electrones de la banda llena del Si . De esta forma se introducen agujeros electrónicos en el silicio, dando lugar a la semiconductividad (Alcañiz, 2003b). 22

Figura 17. Métodos de química computacional basados en la mecánica cuántica y la mecánica clásica (Jensen 2007). 26

Figura 18. Dos posibles posiciones de los electrones alrededor de un núcleo, igual de probables según el método de Hartree Fock (Young 2001). 27

Figura 19. Densidad electrónica del Quasi-fullereno C_{48} dopado con boro (Autoría propia). 29

Figura 20. Versión maya de la escalera de Jacob propuesta por J.P. Perdew (Autoría propia). 36

Figura 21. La estructura del fullereno C_{60} (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000). 37

Figura 22. Trestipos de ejes de rotación (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000). 38

Figura 23. Imagen de la construcción de un icosaedro truncado (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000).....	38
Figura 24. Ilustración del fullereno C_{60}	40
Figura 25. Ilustración del quasi-fullereno C_{42-q}	41
Figura 26. Ilustración del quasi-fullereno C_{48-q}	42
Figura 27. Ilustración del quasi-fullereno C_{60-q}	42
Figura 28. Perovskita (izq.), Perovskita doble (der.), Factor de tolerancia (t) (Glazer, 1972).	43
Figura 29. Perovskita de metil amonio de yoduro de plomo $CH_3NH_3PbI_3$	44
Figura 30. Diagrama de Ragone para varios dispositivos de conversión de energía información tomada de “Zaban, A. et al. (2003)”.....	45
Figura 31. Diagrama esquemático que muestra la disposición tipo sándwich del fotoelectrodo y del contra-electrodo en un fotocapacitor-2E (Rocha, 2007).....	46
Figura 32. Mecanismo de almacenamiento de carga (a) Baterías de iones de Litio (LIB) y (b) Diferentes tipos de supercapacitores (SC). Copyright 2017 American Chemical Society; Copyright 2019 The Royal Society of Chemistry (Ray & Saruhan, 2021).....	48
Figura 33. Supercapacitores electroquímicos basados en MAPbI3 con dos perovskita de haluro electrodos y un electrolito de estado casi sólido (Zhang et al., 2020).	49
Figura 34. Estructura cristalina de perovskitas de haluro, destacando el movimiento de las especies químicas catiónicas (Zhang et al., 2020).	50
Figura 35. En esta imagen Michael Grätzel con una de sus celdas solares sensibilizadas por colorantes. Crédito: © Alain Herzog/EPFL (Sánchez Bojorge et al., 2016).	51
Figura 36. Esquema de funcionamiento de una DSSC (Sánchez Bojorge et al., 2016).	52
Figura 37. Estructuras de los sensibilizadores ocupados en la investigación para aumentar la eficiencia de absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético en moléculas de zinc-porfirina (Balanay et al., 2007).	54
Figura 38. Los nuevos sensibilizadores de zinc-porfirina (Karthikeyan & Lee, 2013).	54
Figura 39. Espectros de absorción calculados de nuevos colorantes (Karthikeyan & Lee, 2013).	55
Figura 40. Diagrama de estrategias para la síntesis del sistema Fullerene – Perovskita.	56
Figura 41. Imagen de la molécula del fullereno C_{60}	59
Figura 42. Posiciones de banda HOMO y LUMO mostrando la brecha de energía entre el “Orbital Molecular Más Bajo” del quasi - fullereno y el “Orbital Molecular Más Alto” de cada linker.	69
Figura 43. Desprotonación de oligomoléculas de enlace para su interacción con fullerenos.....	70
Figura 44. Representación gráfica de la interacción deseada fullerene – linker.....	70
Figura 45. Sitios de interacción para el quasi – fullereno C_{60-q} (identificando 5 posibles puntos de unión).	71
Figura 46. Sitio de dopaje (Al, B, N, P, Si) e interacción del fullereno C_{60}	72
Figura 47. Sitios de interacción para el quasi – fullereno C_{42-q} (identificando 5 posibles puntos de unión).	73
Figura 48. Sitio de dopaje e interacción para el fullereno C_{48-q}	74
Figura 49. Las siguientes graficas muestran las posiciones de bandas H-L y sus respectivas brechas de energía de los 9 grupos de QF/ C_{60} – linker formados.....	76
Figura 50. Representación de una estructura PLANAR a la salida de la optimización.....	82
Figura 51. Representación de una estructura con ángulo de TORSIÓN a la salida de la optimización.	83
Figura 52. Modelos de superficie de PVS $CH_3NH_3PbI_3$ orgánica (der) y metálica (izq).	90
Figura 53. Posiciones de banda HOMO y LUMO en electrón volts (eV) de los sistemas fullerene – linker y superficie de perovskita con capa metálica (PVS_Pristine_M) y orgánica (PVS_Pristine_O).	93

Figura 54. Energía de adsorción de los 20 sistemas candidatos.	97
Figura 55. Posiciones de banda HOMO y LUMO en electrón volts (eV) de los 20 sistemas Fullerene – linker y superficie de perovskita con capa metálica (PVS_Pristine_M) y orgánica (PVS_Pristine_O).....	98
Figura 56. Brecha electrónica (Gap) en electrón volts (eV) de los 20 sistemas seleccionados fullerene – linker – PVS_M , en relación con el espectro de luz visible mostrado a la izquierda tomando en cuenta el rango de 400 – 800 nm.	99
Figura 57. Sistemas utilizados en la investigación (FASE FINAL) y sistemas que no fueron incluidos, pero que serán posteriormente estudiados.	101
Figura 58. Sistemas con resultados dentro del espectro de luz visible y en el intervalo para considerarse un material semiconductor candidatos a nuevo material fotovoltaico.	102
Figura 59. Modelamiento de cada capa del sistema completo QF – Ln – PVS_M identificando el objetivo principal de cada material.	102
Figura 60. Vizualización en Jmol de la p.optimización del sistema C48_q_N-B con la PVS_M	103
Figura 61. Densidad electrónica de la molécula C48_q_P-B , mostrando en rojo la mayor concentración de electrones en toda la estructura optimizada.	103
Figura 62. Vizualización en Jmol de la optimización del sistema C48_q_P-B con la PVS_M	104
Figura 63. Densidad electrónica de los sistemas C48_q_P-BBP-PVS_M, C48_q_P-BB-PVS_M y C48_q_P-BH-PVS_M.	104
Figura 64. Panorama general de la investigación.	105
Figura 65. Sistema C42_q-BBP descartado por uniones así mismo.	107
Figura 66. Imagen del Benceno.	118
Figura 67. Archivo.com del Benceno.	118
Figura 68. Molécula del metano (CH ₄).....	118
Figura 69. Obtención de las coordenadas del Benceno (C ₆ H ₆) visto en el archivo de entrada generado al guardar el “archivo.com”.	123
Figura 70. Vista del archivo.com del Benceno.	124
Figura 71. Estructura interna de un archivo.com desde una terminal Linux.	125
Figura 72. Archivo de ejecución someter.	125
Figura 73. Archivo de ejecución someter (Parte 2).	126
Figura 74. Archivos de entrada necesarios para correr un cálculo y código de ejecución.	126
Figura 75. Comando \$ bjobs para observar los proyectos que están corriendo actualmente y los que están en cola para correr en cuanto un nodo se desocupe.	127
Figura 76. Archivo de entrada, de salida (terminando el cálculo de optimización en Miztli) y el archivo ejecutable someter.	127
Figura 77. Comando \$ tail produce la última parte, o “cola”, de los archivos, imprimiendo por default las 10 últimas líneas del archivo.	127
Figura 78. Comando \$ grep lee la entrada estándar (ej. SCF) e imprime las líneas que contengan coincidencias para la expresión regular.....	128
Figura 79. Búsqueda de frecuencias imaginarias a un archivo de salida de Gauss View.	128
Figura 80. Búsqueda de frecuencias imaginarias a un archivo de salida de Gauss View (Arrojando 1 frecuencia imaginaria negativa).	128
Figura 81. Utilización de \$ module load gaussian y \$ formchk en Miztli.	129
Figura 82. Comando \$ scp utilizado para mandar datos a la ruta raíz del usuario.....	129
Figura 83. Comando \$ scp utilizado para descargar elementos de una ruta específica del usuario de Miztli a un ordenador personal.	129

Figura 84. Carpeta descargada de Miztli donde se encuentran todos los archivos (Entrada, salida y script de ejecución).....	130
Figura 85. Visualización de las pantallas de resultados .log y .fchk.....	130
Figura 86. Opciones “Results” de GaussView.	131
Figura 87. Ventana de la opción Results/Summary de GaussView.....	132
Figura 88. Fichero .log y opciones de salida de resultados.	132
Figura 89. Display del resultado Charge Distribution para la acetona en el fichero .chk.	133
Figura 90. Display del resultado Charge Distribution para la molécula de benceno en el fichero .chk.	134
Figura 91. Display del resultado Surface/Contours para la molécula de benceno en el fichero .chk.	135
Figura 92. Display del resultado Surface/Contours para la molécula de benceno en el fichero .chk.	135
Figura 93. Representación del HOMO y LUMO de los orbitales moleculares Alpha de la molécula “Linker A” en el software Gauss View 5.0.	136
Figura 94. Obtención de los MOs Alpha y Beta de un archivo de salida con el software de visualización Gauss View 5.0.....	137
Figura 95. Determinación del Δ HOMO-LUMO de menor energía entre MO Alpha (α) y Beta (β).	138
Figura 96. Cálculo del valor Δ HOMO-LUMO.	138
Figura 97. Conversión del Gap electrónico de Hartree a electron Volts.	138
Figura 98. Imagen de la molécula del benceno C_6H_6	140
Figura 99. Imagen de las moléculas Naphthalene y Azulene.....	141
Figura 100. Distancias de los sistemas faltantes en la interacción QF – Ln – PVS_M.	143

Índice de tablas

Tabla 1. Todos los fullerenos vacíos obedecen la regla del pentágono aislado (IPR) (Echegoyen, 2020). ...	40
Tabla 2. Optimización del Fullerenos C_{60} utilizando el método DFT con distintos funcionales: # ***** /3-21G.	58
Tabla 3. Representación gráfica de las estructuras optimizadas del quasi-fullerenos C_{42} -q, C_{48} -q y C_{60} -q.	61
Tabla 4. Representación gráfica de la primer serie (propuesta) de estructuras de enlace (linkers) sin optimizar y la nomenclatura asignada para su identificación.	62
Tabla 5. Vista general de los resultados obtenidos en la optimización linkers (primer serie) y quasi fullerenos.	63
Tabla 6. Representación gráfica de las estructuras optimizadas del quasi-fullerenos C_{48} y el fullerenos C_{60} dopados con Aluminio, Boro, Nitrógeno, Fósforo y Silicio.	64
Tabla 7. Representación gráfica de la segunda serie de moléculas de enlace (nuevos linkers) sin optimizar y la nomenclatura asignada para su identificación.	65
Tabla 8. Vista general de los resultados obtenidos en la optimización linkers (segunda serie) y quasi fullerenos dopados.	66
Tabla 9. Vista general de los resultados obtenidos en la optimización linkers (segunda serie) y fullerenos dopados.	66
Tabla 10. Síntesis teórica de moléculas (fullerenos – linker) utilizando el factor de conversión 27.2114 de Hartree a electron volts.	67
Tabla 11. Datos de HOMO y LUMO del fullerenos C_{60} con los posibles linkers (valores aproximados a 2 eV) para la síntesis teórica de moléculas.	68
Tabla 12. Selección de los 43 sistemas cuyos valores son aproximados a 2 eV, debido a que la interacción es entre D-A se toman los datos de LUMO de los QF/ C_{60} y los datos de HOMO del linker con el fin de obtener las brechas energéticas, cada QF/ C_{60} tiene un número de sitios de interacción en los cuales al desprotonar al linker se logra el enlace.	76
Tabla 13. Tabla de resultados de energías electrónicas y de punto cero expresados en kcal/mol de cada sitio de interacción (Selección de sitios cuya energía es menor) sumando la Energía electrónica (EE) y Energía de Punto Cero (ZPE) de cada sistema.	78
Tabla 14. Tabla de resultados con la selección del sitio que presenta el valor de mínima energía mostrado en kcal/mol (resaltado en amarillo con valor cero).	80
Tabla 15. Sistemas de interés (QF/F-Ln) mostrando: HOMO, LUMO, gap electrónico [eV], sitio de interacción, ilustración y ángulo.	83

Tabla 16. La siguiente tabla muestra las energías de adsorción de los primeros 20 sistemas (QF-Ln-PVS) en electrón volts [eV].	94
Tabla 17. Distancias obtenidas en Amstrongs desde N (átomo más cercano del linker) a los átomos de Yodo y Plomo de la PVS_M.	95
Tabla 18. Datos obtenidos de Energía de Adsorción mostrados en eV de los 20 sistemas seleccionados.	96
Tabla 19. Resultados del cálculo de optimización mostrando: HOMO, LUMO, gap de los sistemas QF-LN-PVS_M comparandos con la PVS_M & PVS_O.	97
Tabla 20. Tabla de verificación de cuestionamientos principales en la investigación.	100
Tabla 21. Optimización del Benceno utilizando el método DFT con distintos funcionales: # *****/3-21G.	139
Tabla 22. Explicación de la obtención del gap electrónico (Δ HOMO-LUMO) en eV.	140
Tabla 23. Comparación termoquímica entre el Naphthalene y Azulene utilizando diferentes métodos computacionales para cada uno.	141
Tabla 24. Distancias en la interacción QF-Ln-PVS.	142

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1 Introducción

Actualmente la investigación en el campo de las energías renovables se ha enfocado en la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de energía que puedan suplir las necesidades del ser humano cuando ejerce sus diferentes actividades. La energía solar afluente tiene una capacidad ampliamente reconocida para convertirse en un importante suministro de energía sostenible (M.D. Archer, 2001).

De manera incontrovertible, la relación precio-rendimiento jugará un papel importante en la eventual selección de todo tipo de dispositivos y tecnologías para el aprovechamiento de la energía solar (Butler, 2008); (A. Nantalaksakul, A. Mueller, A. Klaikherd, C.J. Bardeen, 2009). A medida que aumenta la demanda de opciones de energía renovable rentables, se está poniendo un énfasis considerable en las nuevas tecnologías para la conversión de energía fotovoltaica.

En los últimos años se han logrado grandes avances en cuanto a costos de producción y eficiencia de las celdas solares (Green, 1993); (J. J. Britt, 1993). La tecnología fotovoltaica permite la conversión directa de energía solar a eléctrica (J.S. Shaikh, N.S. Shaikh, A.D. Sheikh, S.S. Mali, A.J. Kale, P. Kanjanaboos, C.K. Hong, 2017) y se clasifican en tres tipos: primera generación (Silicio cristalino), segunda generación (Silicio amorfo, indio de

cobre, seleniuro de galio, etc.), las de tercera generación (sistemas multi-unión p-n, semiconductores del grupo III y V en la tabla periódica) y las de nueva generación que aún están subdesarrolladas (perovskitas híbridas, CZTS, entre otros) (M. Khalaji, S. Bakhodaa, 2018). De manera que el silicio continúa predominando en el mercado fotovoltaico, alcanzando eficiencias hasta del 25% (M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, 2016) y estabilidad por más de 20 años, la investigación se ha enfocado en la búsqueda de tecnologías alternativas para el desarrollo de una nueva generación de dispositivos fotovoltaicos que permitan disminuir costos de fabricación y asimismo mejorar la eficiencia.

Una potencial alternativa implica el uso de moléculas orgánicas de bajo costo como capas activas en dispositivos para el aprovechamiento de la energía solar (Como lo son los fullerenos, perovskitas y moléculas orgánicas pequeñas como porfirinas, ftalocianinas y otros pigmentos). Sin embargo, diferentes investigaciones científicas han concluido que ya puede haber un material orgánico interesante en la producción de las celdas fotovoltaicas para las placas solares que podría corregir deficiencias y solucionar algunas de las limitaciones del silicio: la perovskita (PVS), un material más barato, eficiente y que se puede encontrar más fácilmente que el silicio.

La PVS es un recubrimiento mineral que se añade directamente a una celda solar para aumentar su eficiencia. Se produce de forma natural a partir del trióxido de titanio de calcio (CaTiO_3), aunque existen otras combinaciones que mejoran las deficiencias de la PVS pura (perovskita híbrida). Es por ello que la utilización de la perovskita busca obtener un impacto positivo en el campo fotovoltaico, debido a que ha demostrado un alto rendimiento y un crecimiento en los últimos años (M.A Green, 2014); (Grätzel, 2014). Sin embargo, la inestabilidad de los materiales de perovskita restringió su ampliación y comercialización. Actualmente la investigación sobre las celdas solares de perovskita (PSC), se centra principalmente en formas de obtener alta eficiencia y estabilidad a través de diferentes métodos de fabricación e ingeniería de materiales; teniendo como recurso principal las aleaciones orgánicas a la PVS (Snaith., 2013); (Park., 2015).

Las nuevas arquitecturas de celdas solares de cuarta generación buscan el uso de las PVS como absorbente de la luz y como material transportador en los huecos. Actualmente, se ha registrado que utilizando un contraelectrodo de oro se puede obtener una eficiencia de conversión de energía de un 8%. Sin embargo, la deposición de este contra electrodo se lleva a cabo por un método de evaporación a alto vacío lo cual simboliza un gran consumo de energía viéndose reflejado en un elevado costo de comercialización (Li, Z., A. Kulkarni, S., P. Boiz, P., Shi, E., Cao, A., Fu, K., 2014). Por lo tanto, se han buscado soluciones para sustituir el contra electrodo metálico por un material conductor de huecos que posea una mejor caracterización electrónica y de igual manera sea más barato, siendo el carbón una buena opción debido a su alta abundancia, bajo costo y el nivel apropiado de energía. Es bien sabido que el carbón posee diferentes alótropos entre los cuales destacan el grafito,

los nanotubos, el fullereno y el grafeno. Estos se han aplicado con éxito en diferentes dispositivos fotovoltaicos obteniendo importantes resultados (Zhang, F., Yang, X., Wang, H., Cheng, M., Zhao, J., & Sun, 2014).

La investigación de materiales a base de carbono en aplicaciones fotovoltaicas se ha visto limitada a la forma base del fullereno C_{60} . Existen familias de jaulas de carbono casi esféricas, a las que se han denominado gaudienos. Investigaciones sugieren que los gaudienos podrían tener propiedades interesantes o al menos ser fáciles de funcionalizar; por ello, es importante la investigación del diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales transportadores de huecos (HTMs) utilizando diferentes estructuras en sus anillos (quasi-fullereno 42, 48 y 60) con el fin de mejorar el rendimiento de celdas solares basadas en perovskitas (PSCs).

En este trabajo, se investiga la interacción entre perovskitas híbridas y estructuras de carbono de jaula cerrada (quasi-fullerenos) con oligo-moléculas de enlace. Con el fin de encontrar nuevos materiales que presenten un buen rendimiento en sus propiedades ópticas y electrónicas para ser empleados en dispositivos para celdas solares, así como dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías y supercapacitores.

1.2 Hipótesis

De la optimización y síntesis molecular entre una superficie de perovskita híbrida ($CH_3NH_3PbI_3$) con estructuras de jaula cerrada (C_{60} , C_{60-q} , C_{48-q} , C_{42-q}) **“sistemas fullereno/quasi-fullereno – linker – perovskita”** se obtendrán energías de adsorción deseables (quimisorción) y arrojarán valores del gap electrónico dentro del espectro de la luz visible en un rango de 0.5 – 2.74 eV. Manteniendo o mejorando los valores de HOMO, LUMO, gap y SCF que tienen individualmente.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Buscar grupos funcionales que cumplan las condiciones electrónicas requeridas para alcanzar los criterios en dispositivos fotovoltaicos orgánicos con estructuras de jaulas cerradas (C_{60} , C_{60-q} , C_{48-q} , C_{42-q} y algunos sistemas dopados) para modificar las propiedades electrónicas de las perovskitas híbridas, con el fin de encontrar materiales tipo n para aplicaciones en celdas solares y dispositivos de almacenamiento de energía.

1.3.2 Objetivos específicos

- Optimizar 34 oligo moléculas de enlace (linkers) en la supercomputadora “Miztli” para la obtención de los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO); además, del gap electrónico de cada molécula.
- Optimizar estructuras de jaula cerrada (C_{60} , C_{60-q} , C_{48-q} , C_{42-q} y algunos sistemas dopados) en la supercomputadora “Miztli” para la obtención de los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO); además, del gap electrónico de cada una.
- Construir teóricamente los sistemas fullereno - linker que fungiendo como aceptor o donador de los orbitales moleculares (LUMO-HOMO) arrojen valores dentro del espectro de la luz visible (0.5 – 2.74 eV) para el posterior cálculo de interacción.
- Graficar y tabular los datos obtenidos de las estructuras optimizadas que resultan interesantes en la interacción teórica; mostrando valores de brecha electrónica (Bandgap) y sus respectivos orbitales moleculares.
- Identificar los sitios de interacción para cada estructura de jaula cerrada (C_{60} , C_{60-q} , C_{48-q} , C_{42-q} y algunos sistemas dopados) de acuerdo con el arreglo espacial simétrico de sus átomos.
- Optimizar los sistemas de interés (quasi-fullereno/fullereno - linker) mostrando: HOMO, LUMO, gap electrónico [eV] y el sitio de interacción.
- Encontrar la suma de la energía electrónica y de punto cero (EE + ZPE) seleccionando el valor de mínima energía en comparación con los diferentes puntos de interacción (de las estructuras quasi-fullereno/fullereno - linker); proponiendo sistemas compatibles óptica y electrónicamente con la perovskita.
- Optimizar la PVS híbrida ($CH_3NH_3PbI_3$) presentando en su última capa de interacción componentes metálicos (Pb), ideales para la interacción con los sistemas fullereno/quasi fullereno – linker.
- Seleccionar sistemas fullereno – linker – PVS que presenten un buen rendimiento en sus propiedades ópticas y electrónicas; que se encuentren dentro del espectro de la luz visible (0.5 – 2.74 eV) para ser empleados en dispositivos y tecnologías que aprovechen la energía solar.

1.4 Justificación

La creciente demanda mundial de electricidad hace imperativo el desarrollo de alternativas a los combustibles fósiles, tanto para afrontar una próxima escasez de suministro como para frenar los efectos del cambio climático. Las energías renovables son, como fuente natural inagotable, la llave del futuro de esta industria, y la solar en particular uno de sus segmentos más prometedores. El almacenamiento de dicha energía se hace una componente fundamental para su disponibilidad. El silicio ha sido hasta ahora el material más utilizado para la construcción de los paneles solares, pero existen avances y nuevas líneas de investigación en torno a un material muy prometedor: la perovskita (Grätzel, 2014).

En la actualidad las celdas solares basadas en silicio son las que se encuentran en los hogares, empresas o en la mayoría de los lugares donde se cuenta con el aprovechamiento de la energía del sol para generar electricidad. Como otra alternativa a esta problemática se han diseñado dispositivos fotovoltaicos con una o más capas de materiales orgánicos (celdas solares orgánicas), es decir compuestos a base de carbono, por ejemplo los fullerenos y quasi-fullerenos, mismos que se emplean en esta investigación, estas uniones de estructuras presentan ventajas tales como: semi-transparencia, flexibles, ligeras, portátiles, bajo impacto ambiental, fácil integración en otros productos y costos de fabricación significativamente menores en comparación con tecnologías inorgánicas (Zhang, F., Yang, X., Wang, H., Cheng, M., Zhao, J., & Sun, 2014).

La utilización de oligo-moléculas de enlace (linkers) como sensibilizadores de luz en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) que presentan características importantes como: absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético, coeficiente de extinción molar alto y estabilidad química.

Que interaccionen entre materiales orgánicos (fullerene – perovskita) ideales para la generación de nuevos dispositivos que aprovechan la energía solar, resulta un tema de investigación interesante en el ámbito de la energía solar fotovoltaica y la búsqueda de nuevos materiales no contaminantes que puedan igualar o superar la eficiencia de conversión de energía en comparación a los paneles de silicio (Karthikeyan and Lee, 2013). Se quiere investigar la mejor interacción de este tipo como unión entre los fullerenos y la superficie de perovskita.

Por lo tanto, en esta investigación se pretende encontrar un material sensibilizador adecuado (Linker) que permita la unión entre la perovskita y el fullereno capaz de mejorar las capacidades electrónicas y eficiencia en las celdas solares, esto a través de utilizar el cálculo de la Teoría del Funcional de la Densidad para predecir los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO) y la obtención de datos de energía favorables en su interacción.

1.5 Medios empleados

1.5.1 Miztli

Miztli es una supercomputadora que pertenece a la quinta generación de supercómputo en la UNAM. Está conformada por 332 servidores, una red Infiniband y un sistema de almacenamiento de 750 Terabytes. Se encuentra ubicada en la Dirección de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) e inició su servicio en enero de 2013. Su nombre en náhuatl significa “felino mayor” o “puma” (LANCAD, 2009).

Procesamiento X86:

- 332 nodos de cómputo HP Proliant SL230 y SL250.
- Dos procesadores Intel Xeon por nodo.
- 5312 núcleos totales de procesamiento.
- Capacidad de 118 Teraflop/s.

Procesamiento GPU:

- 16 GPUs NVIDIA M2090.
- Memoria RAM
- 23 Terabytes.

Almacenamiento:

- 750 Terabytes en disco duro.
- Diversos sistemas de archivos globales.
- Almacenamiento principal distribuido basado en SFA12K de Data Direct Networks. y LUSTRE del consorcio OpenSFS.

Red:

- Mellanox Infiniband QDR a 40 Gbps.
- Red de administración Ethernet a 1 Gbps.
- Sistema de consolas.

Sistema Operativo:

- RedHat Enterprise Linux.
- Scientific Linux RedHat Enterprise (LANCAD, 2009).



Imagen de la supercomputadora “Miztli” tomada de la página oficial de LANCAD.

Nuestra investigación aborda la aplicación de programas de química computacional y estructura electrónica, con el objetivo de comprender como funcionan los procesos en la naturaleza en su parte más esencial, y con ese nuevo conocimiento desarrollar nuevos materiales. Utilizando en general 2 software que den la mejor aproximación para sistemas finitos (Gaussian 09) y para sistemas periódicos el software Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations (FHI-aims).

1.5.1.1 Ehecatl

El servidor Ehecatl se encargará de ejecutar el software FHI-AIMS que se utilizará principalmente para la resolución de cálculos de sistemas periódicos.

Capítulo 2

Química cuántica

2.1 La luz: frecuencia, cuantos y efecto fotoeléctrico

Naturaleza ondulatoria de la luz. La luz es una radiación electromagnética, es decir, una onda de campos eléctricos y magnéticos. Se caracteriza, como cualquier onda, por su frecuencia (ν), que se define como el número de ciclos por unidad de tiempo y cuya unidad en el Sistema Internacional (SI) es el hertz o hercio (Hz), equivalente a 1 (ciclo) s^{-1} . La longitud de onda (λ) es la distancia entre picos y su relación con la frecuencia es $\lambda = c/\nu$, donde c es la velocidad de la luz. La frecuencia de una luz determina su color, aunque sólo es visible una parte del espectro electromagnético (**Figura 1**), (Alcañiz, 2001).

La luz como un haz de partículas. En 1900, Max Planck estudia la radiación emitida por un cuerpo negro y observa que es como si ésta fuera emitida en porciones $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$). En 1906, Einstein estudia el efecto fotoeléctrico (**Figura 2**) y, para explicarlo, propone que la luz puede ser considerada como un haz de partículas o como una onda, con una relación $E = h\nu$ entre la energía cinética de cada partícula y la frecuencia de la onda. Una partícula de luz recibe el nombre de fotón y la energía de cada fotón es un cuanto de energía (Alcañiz, 2001)

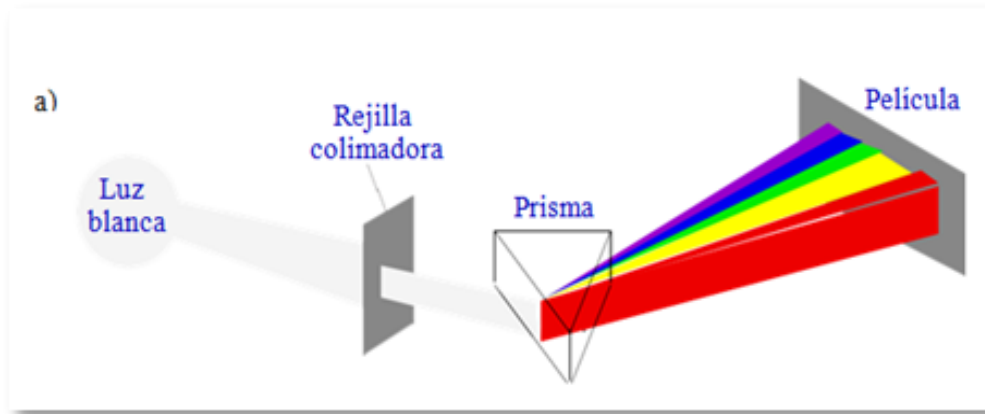


Figura 1. La luz blanca es una mezcla de radiaciones de todas las longitudes de onda de la luz visible. Si un rayo estrecho se pasa a través de un prisma, se separa en un espectro continuo de todas las longitudes de onda que componen la luz visible. El color de una luz depende de su frecuencia o longitud de onda. b) La luz visible es sólo una porción del espectro electromagnético (Alcañiz, 2001).

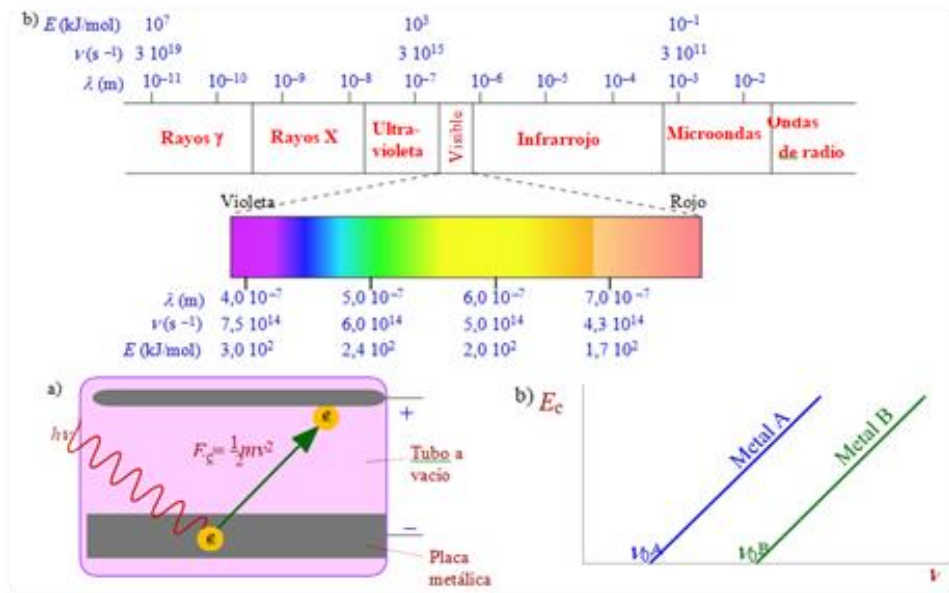


Figura 2. Efecto fotoeléctrico. Cuando una radiación electromagnética de frecuencia suficiente choca contra la superficie de un metal (electrodo negativo) en el interior de un tubo a vacío, se desprenden electrones del metal que crean una corriente eléctrica. La intensidad de la corriente crece con la intensidad de la radiación. b) La gráfica relaciona la energía cinética de salida de los electrones con la frecuencia de la luz. Para cada metal, hay una frecuencia umbral ν_0 por debajo de la cual la luz no es capaz de arrancar electrones de la placa metálica. Por encima de la misma, la energía cinética aumenta linealmente con la frecuencia. La pendiente de la recta es la misma para todos los metales (Alcañiz, 2001).

El efecto fotoeléctrico: Las observaciones experimentales señaladas en la **Figura 2** pueden explicarse suponiendo que la luz está compuesta de fotones de energía $h\nu$, de forma que cada fotón puede transmitir su energía a un sólo electrón durante la colisión (Alcañiz, 2001).

Una luz es incapaz de arrancar electrones de un metal por muy intensa que sea, si no tiene una frecuencia mínima. Esta frecuencia umbral es diferente para cada metal. Un electrón se encuentra atrapado en un metal por una energía de la que debe disponer como mínimo un fotón para poder arrancarlo. Cuanto más intensa sea una luz, mayor es el número de fotones del rayo, pero la energía de cada fotón únicamente depende de la frecuencia de la radiación (Alcañiz, 2001).

Si E_0^A es la energía que atrapa a un electrón en el metal A, la frecuencia mínima ν_0^A que debe tener un fotón es:

$$E_0^A = h \nu_0^A$$

Cada metal tiene una energía E_0 , y por tanto una frecuencia umbral ν_0 , característica.

La energía cinética de los electrones depende linealmente de la frecuencia de la luz, siendo la pendiente igual para todos los metales. Por choque, el fotón transmite toda su energía al electrón, el cual usa parte en salir del metal y el resto la almacena en forma de energía cinética. La energía cinética de los electrones arrancados debe ser igual a:

$$E_c = E_{\text{fotón}} - E_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

Lo que explica la línea recta de la **Figura 2** en la que la pendiente, igual para todos los metales, debe ser igual a h (Alcañiz, 2001).

La intensidad de la corriente crece con la intensidad de la radiación. Un rayo intenso contiene un mayor número de fotones, por lo que es capaz de arrancar un mayor número de electrones (Alcañiz, 2001).

2.2 Espectro de luz visible

La luz es una onda electromagnética capaz de ser percibida por el ojo humano y cuya frecuencia determina su color. Los colores varían según sus longitudes de onda. En el extremo azul (longitud de onda corta), el límite está en la longitud onda de 400 nm (una frecuencia de 770 THz y 3.1 eV) para el extremo violeta. En el extremo rojo (longitud de onda larga), el límite se encuentra alrededor de 700 nm (430 THz y 1.8 eV) para el extremo rojo. Las ondas con frecuencia mayor que el extremo violeta son llamadas ultravioletas y aquellas con frecuencia menores que el extremo rojo se llaman infrarrojas.

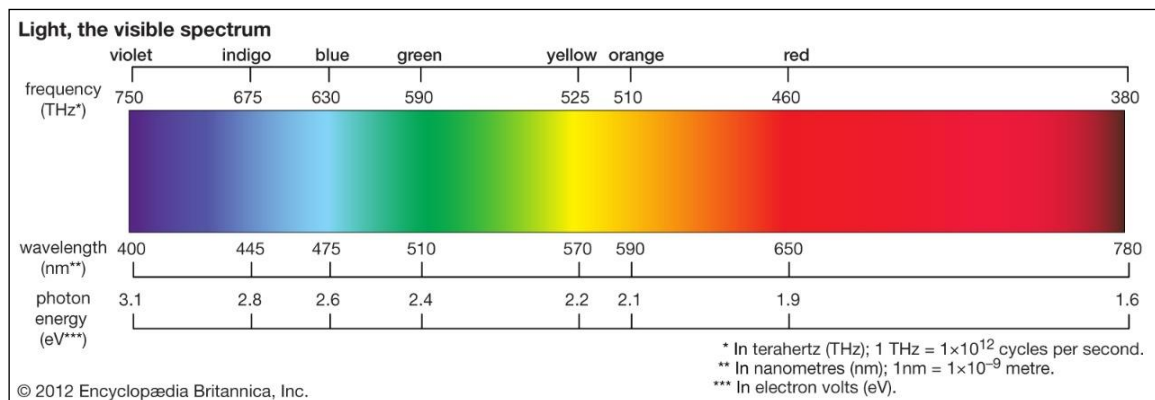


Figura 3. Espectro de luz visible (Alcañiz, 2001).

En el espectro de luz no visible o espectro electromagnético no visible se encuentran las ondas electromagnéticas como los infrarrojos y los ultravioleta, las cuales no pueden ser percibidas por el ojo humano.

Por encima del espectro visible, se encuentran los infrarrojos, los microondas, radares, radio, entre otros que tienen ondas de alta frecuencia. La longitud de onda de estas es superior a los 780 nanómetros (380 THz y debajo del valor de 1.6 eV) asociados al color rojo, pudiendo alcanzar incluso varios metros de longitud.

Lo mismo ocurre por debajo del color violeta, donde encontramos tipos de luz no visible como la ultravioleta, los rayos X, los rayos gamma, entre otros, con una onda de frecuencia baja. La longitud de estas es inferior a los 400 nm (750 THz y por encima de los 3.1 eV). Ningún ser humano es capaz de observarlas, pero son las que impactan nuestro cuerpo en determinados procesos médicos (como las radiografías).

Nadie puede presenciarlas, pero estas perturbaciones nos rodean a diario y, en cierto sentido, interactuamos con ellas con mayor frecuencia de la que podemos esperar.

2.3 Función de una onda. Ecuación de ondas.

2.3.1 ORIGEN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

La ecuación de Schrödinger es el resultado de combinar la ecuación que caracteriza a una onda estacionaria (1) con la que caracteriza a una partícula (2), mediante la relación de De Broglie (3).

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \pm \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (1) \\ E = E_c + V = \frac{1}{2} m_e v^2 + V \quad (2) \\ \lambda = \frac{h}{m_e v} \quad (3) \end{array} \right\} E \pm V = \frac{h^2}{2m_e} \frac{1}{\lambda^2} \left\{ \frac{d^2\psi}{dx^2} = \pm \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E \pm V) \psi \Rightarrow \frac{\pm h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \quad (4) \right.$$

E = energía total, E_c = energía cinética, V = energía potencial

$$\frac{\pm h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V\psi = E\psi \quad (5)$$

$$\frac{\pm h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (6) \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$H\psi = E\psi \quad (7) \quad H = \frac{\pm h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$$

La ecuación (4) es la ecuación de Schrödinger en un espacio monodimensional que en un espacio tridimensional se convierte en (5), que se suele abreviar como (6) o (7).

Sentido físico de la función de onda (interpretación de Born). La función de onda ψ no tiene sentido físico directo. Sin embargo, el valor de su cuadrado ψ^2 en un punto representa la densidad de probabilidad en dicho punto y el producto $\psi^2 dV$, la probabilidad de encontrar el electrón dentro del volumen infinitesimal dV . La probabilidad de encontrarlo en un volumen V es:

$$\int_V \psi^2 dV$$

2.3.1.1 Las condiciones de frontera y los números cuánticos.

Una ecuación como la de Schrödinger tiene un número infinito de soluciones, pero todas ellas son funciones continuas y sin puntas, pues tienen que tener derivadas primera y segunda. Además, el sentido físico de ψ^2 exige que ψ sea *finita* y con *un único valor* en cada uno de sus puntos. También, para que $\psi^2 dV$ dé directamente la probabilidad, es necesario normalizar la función (multiplicándola por el valor adecuado) para que se cumpla que:

$$\int_{\text{todo el espacio}} \psi^2 dV = 1$$

Este tipo de limitaciones se llaman condiciones de frontera y justifican la cuantización. Por ejemplo, exigen que la amplitud de una onda asociada a una partícula encerrada en un espacio finito sea nula en los extremos. Por ello (**Figura 4**), en un espacio de una dimensión, cada onda puede caracterizarse mediante un número entero. La relación postulada por Bohr entre el número cuántico y el momento angular se deduce de la consideración de un espacio de una dimensión circular. Evidentemente, un electrón que se mueva en un espacio de tres dimensiones debe poseer tres números cuánticos” (Alcañiz, 2001).

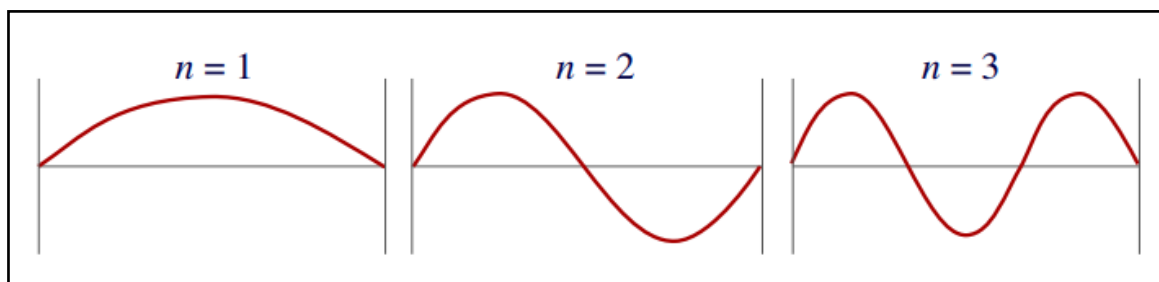
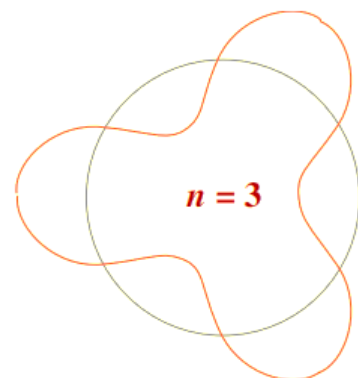


Figura 4. En un espacio de una dimensión, las ondas estacionarias estables tienen que tener una amplitud nula en los extremos y se pueden caracterizar mediante un número cuántico (Alcañiz, 2001).

2.3.1.2 El modelo de Bohr y el carácter de onda estacionaria del electrón.

Tal como se muestra a continuación, el carácter de onda del electrón justifica la cuantización y el valor del momento angular postulado por Bohr.

Suponiendo un electrón que gira en una órbita circular estacionaria es necesario que la longitud de la circunferencia contenga un número entero de longitudes de onda:



$$2\pi r = n\lambda$$

La longitud de onda y el momento del electrón están relacionados por la ecuación de De Broglie:

$$\lambda = h/(mv)$$

Igualando el valor de la longitud de onda en ambas ecuaciones se obtiene el valor del momento angular postulado por Bohr:

$$2\pi r = \frac{nh}{(mv)} \Rightarrow mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

(Alcañiz, 2001).

2.4 La teoría de los orbitales moleculares (TOM)

Muchas moléculas no son descritas correctamente mediante la teoría de Lewis. Un ejemplo es el diborano (B_2H_6) que es un compuesto electro-deficiente: no hay suficientes electrones de valencia para poder asignarle una estructura de Lewis. Otro ejemplo es el O_2 que es paramagnético, mientras que la teoría de Lewis prevé que sea diamagnético (Alcañiz, 2003a).

2.4.1 Orbitales enlazantes y antienlazantes

En la teoría de orbitales moleculares, los orbitales atómicos al solapar forman orbitales moleculares. Dos orbitales atómicos solapan dando un orbital molecular enlazante y otro antienlazante. En un orbital enlazante, los electrones que lo ocupan tienen una alta probabilidad de situarse entre los átomos, por lo que su llenado estabiliza la molécula. En un orbital antienlazante, los electrones que lo ocupan tienen una baja probabilidad de situarse entre los átomos, por lo que su llenado desestabiliza la molécula. En un diagrama de interacción (**Figura 5**) se muestran los niveles de energía de los orbitales atómicos y moleculares, así como los orbitales atómicos que contribuyen a cada orbital molecular (Alcañiz, 2003a).

Como $\Delta < \Delta^*$, las interacciones entre 2 orbitales son estabilizadoras si son a 2 electrones y desestabilizadoras si son a 4 electrones. El orden de enlace es igual a:

(Número de electrones en orbitales enlazantes – número de electrones en orbitales antienlazantes) / 2 (Alcañiz, 2003a).

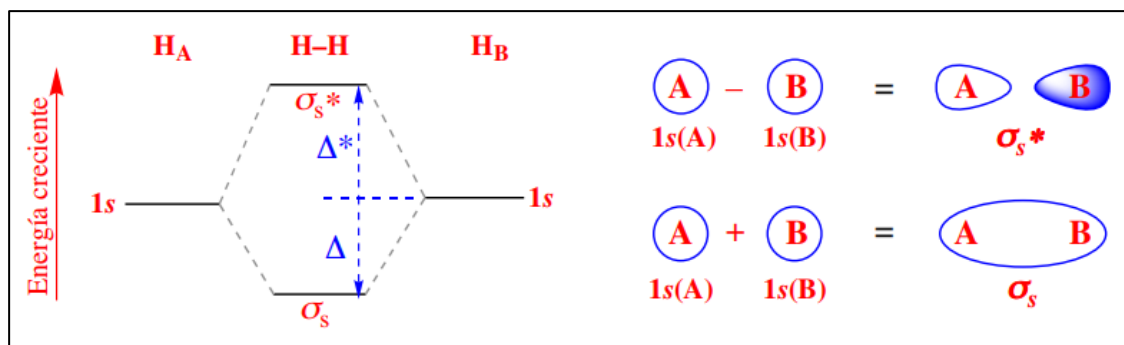


Figura 5. Diagrama de interacción de la molécula de hidrógeno (Alcañiz, 2003a).

La interacción entre dos orbitales atómicos es mayor cuanto mayor sea su solapamiento y menor su diferencia de energía (Alcañiz, 2003a).

Diagramas de interacción para moléculas homodiatómicas del segundo período. (**Figura 6**). El diagrama de la **Figura 6** es cualitativamente correcto sólo cuando se puede despreciar la interacción entre el orbital 2s de un átomo y el 2p_z del otro.

Si dicha interacción no es despreciable, los orbitales moleculares σ_s y σ_z se mezclan entre sí. El resultado de su mezcla es, de acuerdo con una propiedad general de la mecánica cuántica, un alejamiento de sus energías: el orbital σ_s refuerza su carácter enlazante, disminuyendo algo su energía, mientras que el orbital σ_z pierde carácter enlazante, aumentando su energía. Lo mismo ocurre con los orbitales σ_s^* y σ_z^* .

El resultado puede ser un cambio en el diagrama cualitativo tal como se muestra en el diagrama de la **Figura 7**. Esta mezcla en la TOM entre 2s y 2p_z es un equivalente a la hibridación s-p en la TEV (Alcañiz, 2003a).

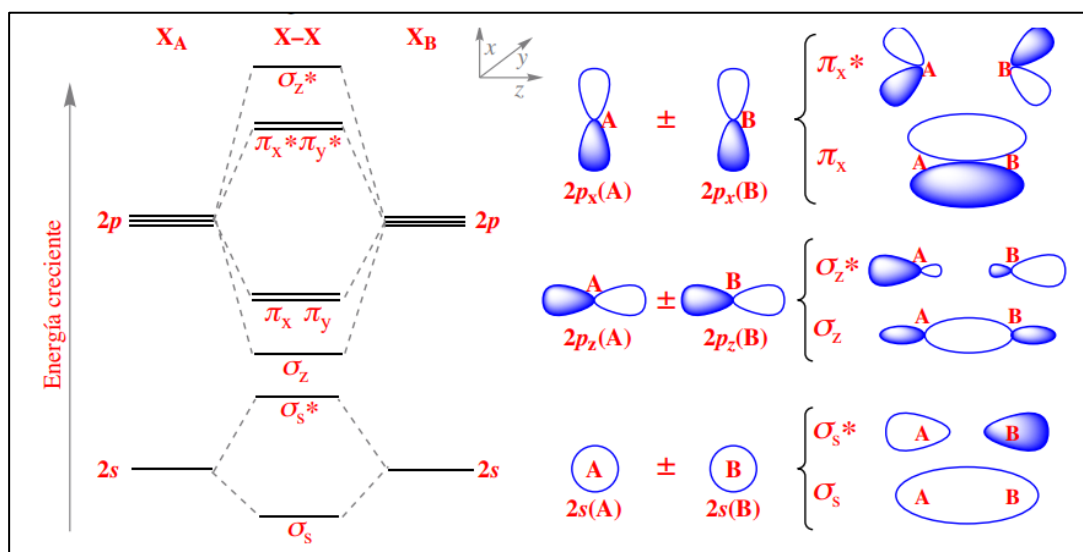


Figura 6. Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital 2s de un átomo con el 2p_z del otro es pequeña (Alcañiz, 2003a).

Diagramas de interacción para moléculas heterodiatómicas. (Ver **Figura 8**) El átomo más electronegativo (el oxígeno en este caso) tiene los orbitales más bajos en energía. Los orbitales moleculares enlazantes tienen más participación de los orbitales atómicos del oxígeno, pues están más próximos en energía, que del nitrógeno (matemáticamente $\psi_{\sigma_z} = a\psi_{p_z}(\text{N}) + b\psi_{p_z}(\text{O})$, donde $a < b$) y los antienlazantes del nitrógeno ($\psi_{\sigma_z^*} = b\psi_{p_z}(\text{N}) - a\psi_{p_z}(\text{O})$, donde $a < b$). Por ello, los orbitales enlazantes están más localizados sobre el oxígeno y los antienlazantes sobre el nitrógeno. Como hay más orbitales enlazantes llenos que antienlazantes llenos, el resultado es que la densidad electrónica total está más localizada sobre el oxígeno (Alcañiz, 2003a).

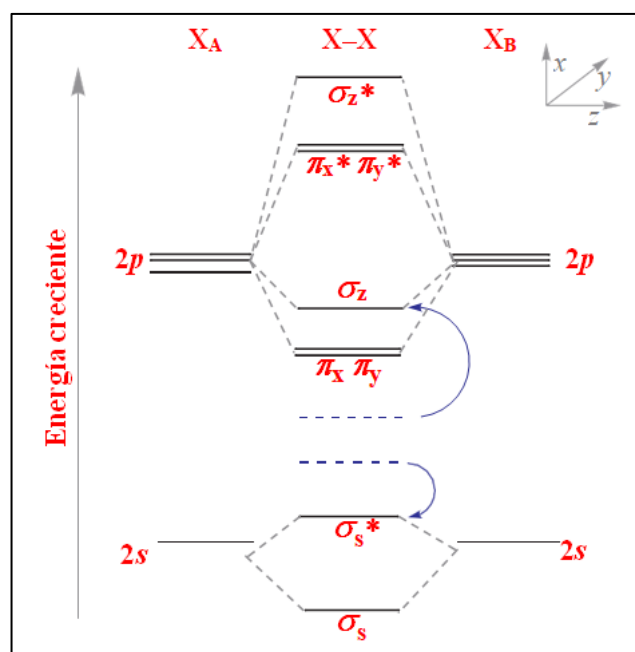


Figura 7. Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital 2s de un átomo con el $2p_z$ del otro es grande (Alcañiz, 2003a).

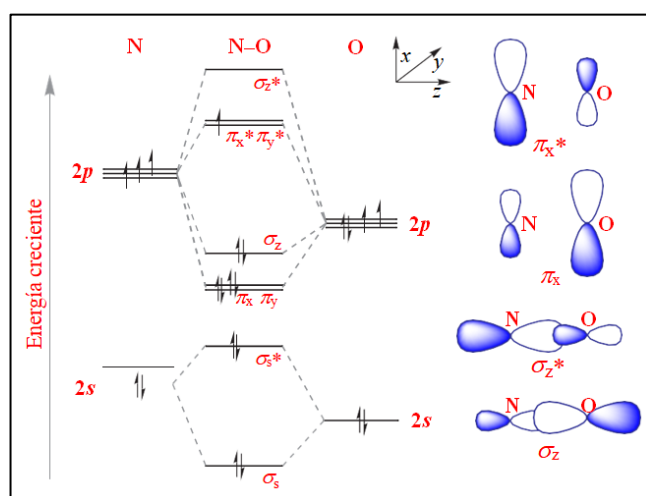


Figura 8. Diagrama de interacción para la molécula NO (Alcañiz, 2003a).

2.5 Bandas de orbitales moleculares

La teoría de orbitales moleculares que hemos aplicado a moléculas pequeñas puede ampliarse para explicar las propiedades de los sólidos. En un sólido, el solapamiento de un número muy grande de orbitales próximos en energía forma virtualmente una banda continua que cubre un rango de energías (**Figura 10**) Conductividad metálica. La conductividad eléctrica se debe al desplazamiento de cargas eléctricas a través de un material y puede tener distintos orígenes. Así, las sustancias iónicas en estado líquido o en disolución son conductores iónicos, ya que el transporte de cargas lo realizan los iones, que se desplazan con libertad (Alcañiz, 2003b).

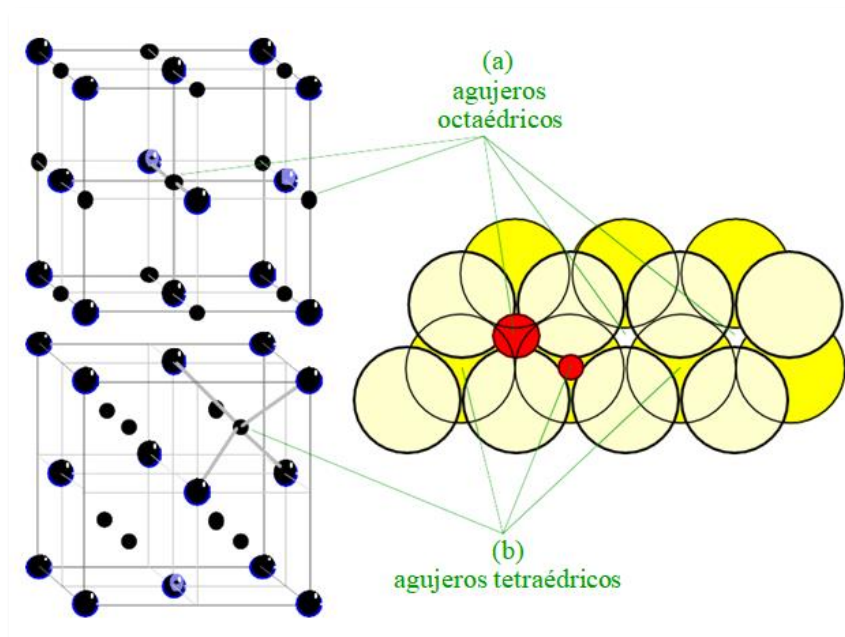


Figura 9. (a) Los agujeros octaédricos están entre seis esferas de dos capas de un empaquetamiento compacto. Se señala con puntos negros la localización de los agujeros octaédricos en la celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras. Si cada esfera tiene un radio r , cada agujero octaédrico puede alojar otro átomo de radio inferior a $0,414r$. Si hay N átomos en el cristal, hay N agujeros octaédricos (Alcañiz, 2003b).

(b) Los agujeros tetraédricos están entre cuatro esferas de dos capas de un empaquetamiento compacto. Se señala la localización de los agujeros tetraédricos en la celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras. Si cada esfera tiene un radio r , cada agujero tetraédrico puede alojar otro átomo de radio inferior a $0,225r$. Si hay N átomos en el cristal, hay $2N$ agujeros tetraédricos (Alcañiz, 2003b).

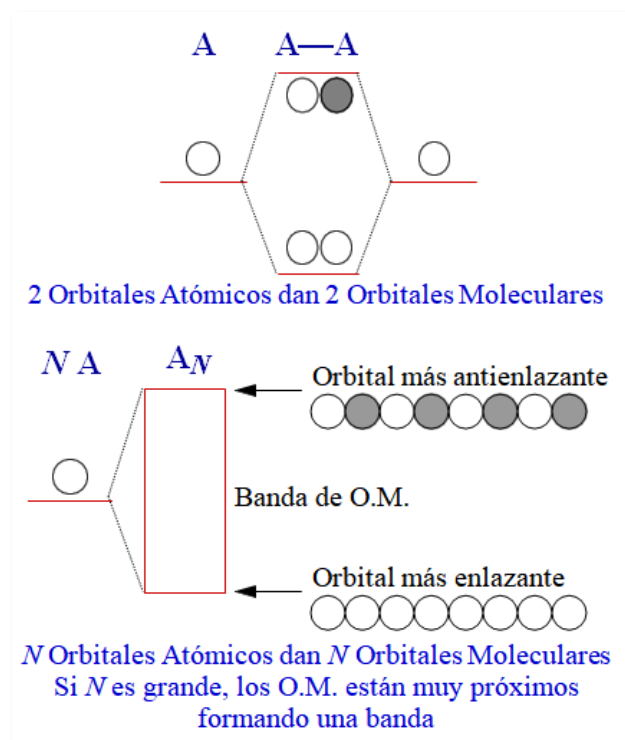


Figura 10. Los orbitales *s* de dos átomos iguales se solapan al aproximarlos dando lugar a dos orbitales moleculares, uno enlazante y otro antienlazante. Si situamos en una línea un número *N* de átomos iguales, sus *N* orbitales *s* solaparán dando lugar a *N* orbitales moleculares. Uno de ellos no tendrá ningún nodo entre átomos vecinos, será el orbital más enlazante y, por tanto, el de menor energía. Otro tendrá nodos entre todos los átomos vecinos, será el orbital más antienlazante y, por tanto, el de mayor energía. El resto tendrá un número de nodos y una energía intermedias. La diferencia de energía entre los orbitales extremos es siempre finita, aunque *N* tienda a infinito y depende fundamentalmente de la fortaleza de la interacción entre átomos vecinos. Eso significa que la diferencia de energía entre los orbitales tiende a cero al crecer *N*, de forma que en la práctica se puede considerar que forman una banda continua de niveles de energía. La banda que acabamos de describir está formada por orbitales *s* y se llama banda *s*. También se pueden formar bandas *p* o *d* (Alcañiz, 2003b).

En los sólidos, la conductividad eléctrica es casi siempre debida al movimiento de electrones y se llama conductividad electrónica o también conductividad metálica, ya que la presentan fundamentalmente (pero no únicamente) los metales. Respecto de la conducción electrónica, un material puede ser conductor metálico, semiconductor, superconductor o aislante. La conductividad electrónica de un sólido se explica adecuadamente en términos de bandas de orbitales moleculares (Alcañiz, 2003b).

Conductores metálicos. Los conductores se caracterizan por tener bandas parcialmente llenas (**Figura 11**), por las que los electrones se mueven con relativa libertad. Si se aplica por ejemplo un campo eléctrico, se moverán preferentemente en el sentido del campo, produciéndose la conducción (Alcañiz, 2003b).

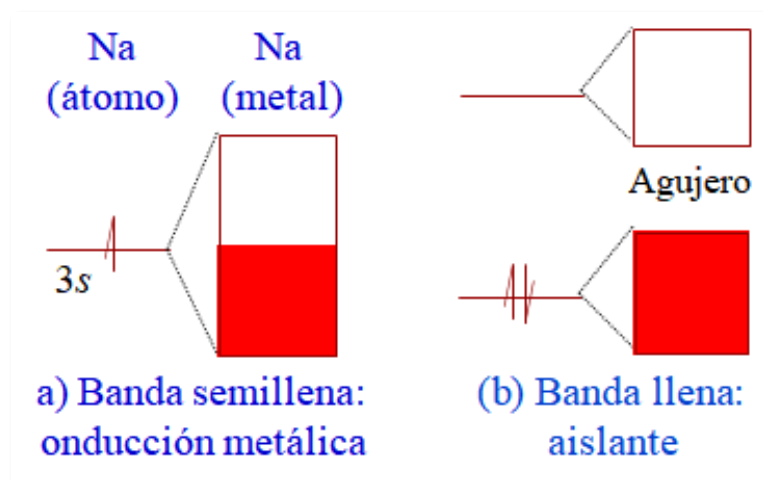


Figura 11. (a) Un conductor metálico, por ejemplo el sodio, se caracteriza por tener una banda no completamente llena. Los electrones de los niveles superiores pueden ser fácilmente promocionados a los niveles vacíos cercanos y, como resultado, pueden moverse relativamente con libertad a través del sólido (Alcañiz, 2003b).

(b) Si una banda está completamente llena y hay un agujero de energía considerable antes del siguiente orbital vacío disponible, la sustancia es un aislante (Alcañiz, 2003b).

La conductividad de algunos metales se debe a la superposición entre bandas de orbitales moleculares (**Figura 12**).

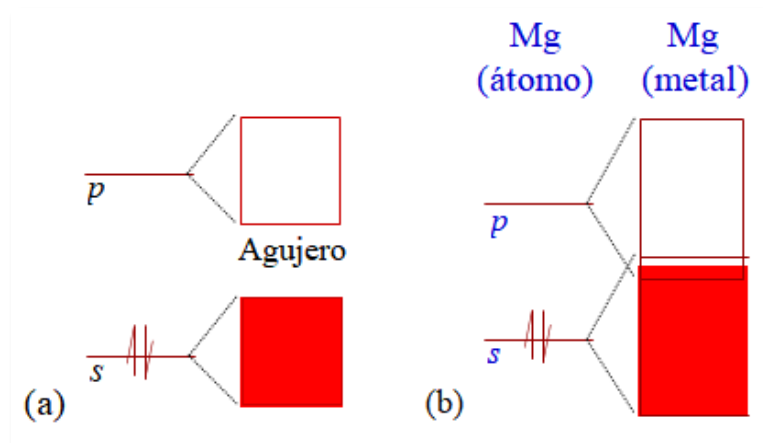


Figura 12. (a) El agujero entre las bandas s y p de un sólido depende de la separación de energía entre los orbitales s y p y de la fortaleza de la interacción entre los átomos (las bandas son más anchas cuando la interacción es fuerte). (b) A veces, las bandas pueden superponerse. Este es el caso de metales como el magnesio, lo que justifica su conductividad eléctrica (Alcañiz, 2003b).

Aislantes. Si la banda de valencia está completamente llena y hay un considerable agujero hasta la banda vacía, la sustancia es un aislante. En la **Figura 13**, se muestra el diagrama de bandas de un aislante: un ejemplo de sólido iónico (Alcañiz, 2003b).

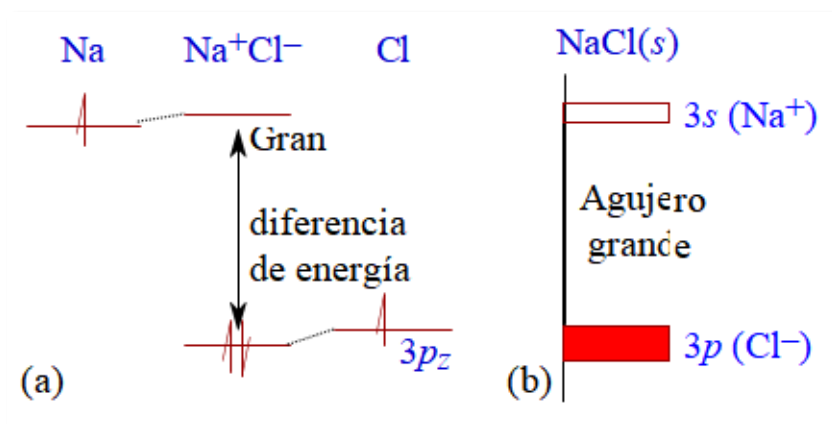


Figura 13. (a) Orbitales moleculares del par Na^+Cl^- . La electronegatividad del Cl es mucho mayor que la del Na, por lo que la diferencia de energía entre el orbital 3s del Na y el 3p_z del Cl es muy grande y la interacción pequeña. El resultado es coherente con un modelo iónico. (b) En un cristal de NaCl, los orbitales 3p llenos de los Cl^- y los 3s vacíos del Na^+ forman sendas bandas. Las bandas son estrechas, pues el solapamiento entre iones iguales es pequeño. El agujero entre bandas es grande y el NaCl es un buen aislante (Alcañiz, 2003b).

Semiconductores. Un semiconductor tiene un agujero entre bandas pequeño, de forma que, a $T > 0 \text{ K}$, la agitación térmica de algunos electrones puede ser suficiente como para que salten a la banda vacía, permitiendo la conductividad (**Figura 14**), (Alcañiz, 2003b).

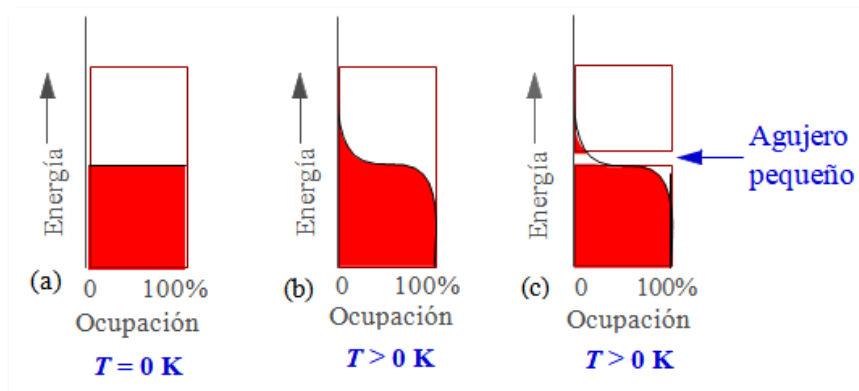


Figura 14. (a) A $T = 0 \text{ K}$, los electrones ocupan los orbitales de las bandas por orden de energía. (b) A $T > 0 \text{ K}$, la agitación térmica de los electrones hace que algunos de ellos puedan ocupar niveles de energía mayores. (c) Un semiconductor, a $T = 0 \text{ K}$, tiene una banda llena y otra vacía con un agujero de energía relativamente pequeño. A $T > 0 \text{ K}$, algunos electrones saltan de la banda llena a la vacía, posibilitando la conducción (Alcañiz, 2003b).

La conductividad de los semiconductores es normalmente intermedia entre la de los aislantes y la de los conductores metálicos. Sin embargo, el criterio para distinguir entre un conductor metálico y un semiconductor es que la conductividad del semiconductor aumenta con la temperatura (**Figura 15**), (Alcañiz, 2003b).

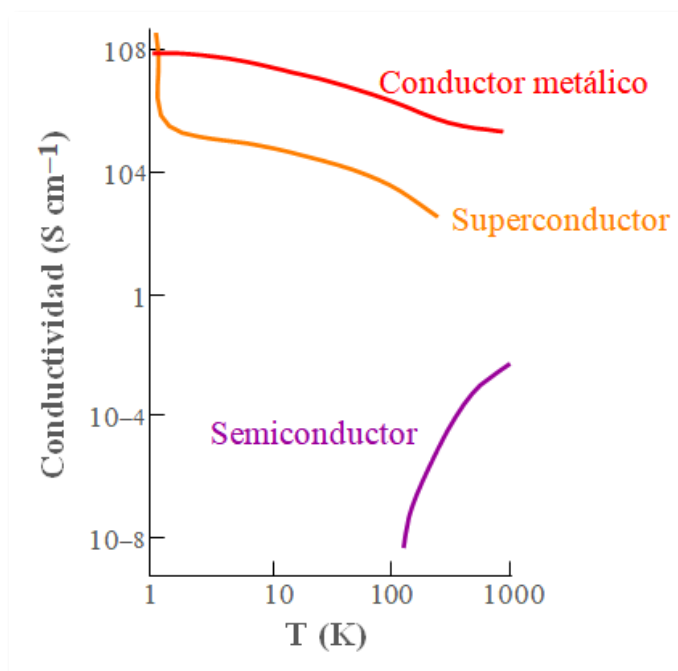


Figura 15. La conductividad de un semiconductor aumenta fuertemente con la temperatura, mientras que la de un conductor metálico disminuye. En un semiconductor, al aumentar la temperatura aumenta el número de electrones que pasan de la banda llena a la vacía y, por tanto, su capacidad conductora. En un conductor metálico, hay un efecto contrario más fuerte que el anterior. Para que un electrón pueda moverse suavemente, es necesario que los átomos estén dispuestos lo más uniformemente posible. Al aumentar la temperatura, la estructura cristalina pierde uniformidad y el electrón pierde movilidad, por lo que la conductividad disminuye. Un superconductor (ver debajo) se caracteriza por conducir a bajas temperaturas sin resistencia eléctrica (conductividad infinita), (Alcañiz, 2003b).

Semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es aquel que lo es por sí mismo. Las propiedades semiconductoras de un material se pueden mejorar sustituyendo (dopando) algunos de los átomos de su red cristalina por otros que tengan un número distinto de electrones. La concentración de dopante necesaria es muy baja, alrededor de 1 átomo en 10⁹. Este tipo de conductores se llaman extrínsecos (**Figura 16**).

Superconductores. Un superconductor es una sustancia que conduce la corriente eléctrica sin resistencia. Cada superconductor tiene una temperatura crítica característica, por encima de la cual pierde sus propiedades superconductoras. Hasta 1986, los superconductores conocidos (llamados de “baja temperatura” y que incluían metales, algunos óxidos y algunos haluros) tenían que ser enfriados a temperaturas inferiores a 20 K. En 1986, se descubrió el primer superconductor de “alta temperatura” (A. Müller y G. Berdoz, premios Nobel 1987), un óxido de cobre superconductor a 30 K, que fue el origen de una nueva generación de superconductores con temperaturas críticas de 200 K e incluso superiores.

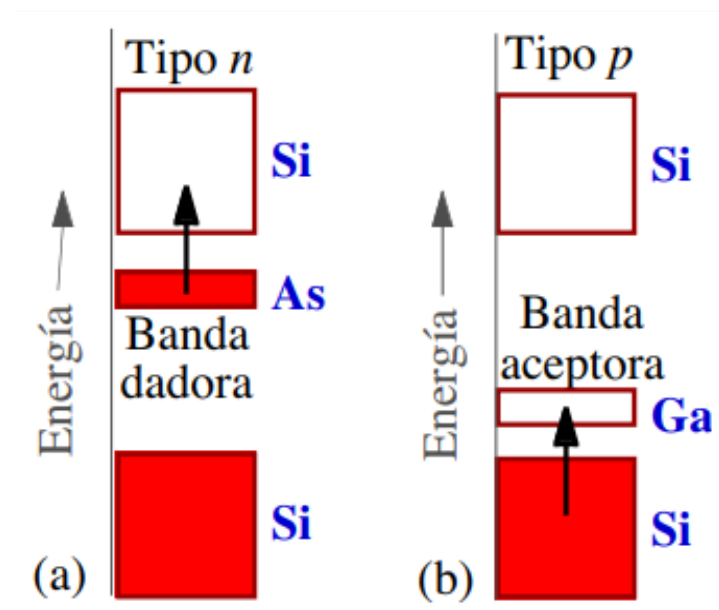


Figura 16. (a) Al dopar un cristal de silicio con átomos de As, hay un electrón adicional por cada átomo dopante. Estos electrones adicionales están en una banda localizada en los átomos de As, que es muy estrecha si los átomos de As están muy alejados unos de otros. A $T > 0$, algunos de los electrones del As saltan a la banda vacía del Si, es decir a un átomo vecino de Si, migrando de silicio en silicio a través de la red cristalina (Alcañiz, 2003b).

(b) Al dopar un cristal de silicio con átomos de Ga, hay un electrón menos por cada átomo dopante: se forma una banda aceptora vacía que puede aceptar, a $T > 0$, electrones de la banda llena del Si. De esta forma se introducen agujeros electrónicos en el silicio, dando lugar a la semiconductividad (Alcañiz, 2003b).

Modelo localizado y modelo de bandas. Puede demostrarse que la descripción de una molécula mediante enlaces deslocalizados es, en muchos casos, virtualmente idéntica a la descripción en términos de enlaces localizados (así es en el metano, pero no en el benceno). Según el modelo de bandas, un sólido está formado por orbitales deslocalizados a lo largo de todo el cristal, no localizados en un átomo, ion o molécula concreto. ¿Es apropiado pensar en un sólido como constituido por átomos, iones o moléculas discretas? La respuesta es que siempre que no tenga bandas parcialmente llenas, ya que una banda llena equivale a la suma de densidades electrónicas localizadas. Los sólidos iónicos o moleculares se pueden ver como un conjunto de iones o moléculas discretos, aunque la descripción de bandas es necesaria para aquellas propiedades relacionadas con electrones individuales. La descripción de bandas es, por contra, el modelo más “natural” para los metales (Alcañiz, 2003b).

Capítulo 3

Química computacional

3.1 Cómputo de alto rendimiento

La química es la ciencia que trabaja con la construcción y transformación de las moléculas y que estudia las propiedades de las mismas, la química teórica es un subcampo en el que los métodos matemáticos se combinan con las leyes de la física para el estudio de procesos de relevancia química. Para resolver numéricamente estos métodos se recurre a métodos computacionales (Jensen, 2007). En este sentido se define a la química computacional como la ciencia que involucra el uso de modelos matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos empleando computadoras (Cuevas, G.; Cortés, 2003).

En la actualidad, la computadora es un instrumento poderoso que permite resolver problemas reales de investigación en química. El desarrollo del cómputo y de la ciencia de las computadoras ha permitido el florecimiento de la química computacional a partir de procesadores más rápidos y dispositivos con alta capacidad de almacenamiento de datos. Además, la evolución de las matemáticas, la física y la química teórica también han contribuido a este auge al proporcionar métodos analíticos muy eficiente (Jensen, 2007).

Los únicos sistemas químicos que pueden ser resueltos de manera exacta son aquellos que contienen únicamente una o dos partículas, sin embargo, actualmente los avances en

computación permiten que se hagan cálculos de sistemas muy grandes con una precisión relativamente alta (Jensen, 2007).

A finales de los años 70 apareció este nuevo campo del conocimiento orientado al diseño de moléculas asistido por computadoras, fue impulsada por las principales compañías farmacéuticas del mundo, interesadas en la química medicinal. El desarrollo de esta técnica cambiaba por completo la idea fundamental de que para obtener resultados en química es necesario experimentar. Hoy en día la predicción teórica de propiedades químicas llega a rivalizar con su obtención por determinaciones experimentales (Cuevas, G.; Cortés, 2003).

La química computacional, también conocida como química de sílico (hecho por computadora o vía simulación computacional) ha evolucionado considerablemente en los últimos años, desarrollando métodos para cálculos poliatómicos que permiten simular la estructura y propiedades de los compuestos. Hoy en día es una reconocida ciencia, con prestigio internacional (Chavez, 2012).

Los premios nobel de 1998 y 2013 han sido concedidos a esta especialidad. El Nobel de química de 1998 lo recibieron John Pople (Northwestern University) y Walter Kohn (University of California at Santa Barbara). John Pople por su contribución al primer programa que realizaba cálculos ab initio y su desarrollo para permitir la aplicación de estos a la resolución de problemas. John Pople es denominado el padre de la química computacional de aplicación generalizada, el programa de cálculos ab initio fue el primero del software Gaussian (Gaussian 70) (Cuevas, G.; Cortés, 2003). Walter Kohn fue premiado por el desarrollo de la teoría funcional de densidad, conocida como DFT, de gran utilidad en el campo de la química teórica (Cuevas, G.; Cortés, 2003). En 2013 los ganadores del Nobel fueron Arieh Warshel (University of Southern California), Michael Levitt (Stanford University) y Martin Karplus (Harvard University). Su investigación se centró en el desarrollo de un modelo que combinase la mecánica cuántica y la mecánica molecular y diese un significado físico a la unión entre las zonas, permitiendo así realizar cálculos en grandes proteínas (Nobel Prize in Chemistry 2013).

Muchos otros científicos han permitido el avance de la química computacional; Mulliken (Massachusetts Institute of Technology) desarrolló un análisis que permite asignar cargas a los átomos, lo que brinda un sentido químico a los resultados computacionales, Kenichi Fukui (universidad de Kioto) por el concepto de orbital frontera y su impacto en el estudio de los estados de transición y Roald Hoffmann (Cornell University) por el método de Hückel extendido (Cuevas, G.; Cortés, 2003). Al principio, los modelos basados en mecánica cuántica se limitaban al estudio de sistemas electrónicos π de moléculas aromáticas. El programa del profesor Pople, que introdujo nuevos métodos semiempíricos, junto a las reglas de Woodward y Hoffmann, que demostraron la relación entre las funciones de onda y los efectos electrónicos, permitió el comienzo del desarrollo de los métodos semiempíricos. El método de Hückel extendido, desarrollado por Roald

Hoffmann, demostró la aplicabilidad de estos métodos para predecir el comportamiento molecular, aunque también advertía la necesidad de saber evaluar los resultados y conocer las limitaciones de estos (Cuevas, G.; Cortés, 2003). En contraste, los métodos de mecánica molecular se desarrollaron muy rápido como una herramienta para determinar propiedades geométricas, principalmente. La mecánica molecular necesita menos tiempo de cómputo, además se apoya en el desarrollo del análisis conformacional, sustentado en la tensión angular, la tensión torsional y términos que permiten analizar los efectos atractivos y repulsivos asociados a los efectos estéricos (Cuevas, G.; Cortés, 2003). Un posible uso de la química computacional es modelar un compuesto difícil de obtener en laboratorio, a pesar de no obtener unos resultados exactos, se puede conocer que más del 90% de los compuestos posibles no son útiles para la finalidad requerida mediante simulaciones, ahorrando trabajo en laboratorio, que puede resultar muy largo o generar productos secundarios o tóxicos. Otro uso que se le da es comprender un mecanismo de reacción o un problema sin recurrir a experimentos.

También hay información sobre enlaces atómicos que solo se puede obtener mediante simulaciones y no de manera experimental (Young, 2001); (Cantudo, 2018).

El avance de nuevas tecnologías para la fabricación y mejora de los dispositivos electrónicos han provocado que cada año surjan dispositivos más sofisticados, tal es el caso particular de los equipos de cómputo. Desde las computadoras de escritorio hasta las computadoras portátiles, las mejoras en el rendimiento se ven evidenciadas año con año.

3.2 Cálculos de estructura electrónica

Para la elaboración de cálculos de estructura electrónica, se emplean supercomputadoras para estudiar el comportamiento electrónico de átomos y moléculas. En la UNAM, con la supercomputadora Miztli; es posible predecir el comportamiento de reacciones químicas y las propiedades electrónicas de nuevos materiales.

Nuestra investigación aborda la aplicación de programas de química computacional y estructura electrónica, con el objetivo de comprender como funcionan los procesos en la naturaleza en su parte más esencial, y con ese nuevo conocimiento desarrollar nuevos materiales tipo n para aplicaciones en celdas solares y dispositivos de almacenamiento de energía.

3.3 Métodos basados en Química Cuántica

Los métodos de resolución de moléculas en química computacional basados en la mecánica cuántica incluyen los métodos *ab initio*, que incluyen los basados en Hartree Fock, los métodos basados en DFT y los métodos semiempíricos (**Figura 17**). Los métodos *ab initio*, del latín “desde el principio”, es el nombre que reciben los cálculos computacionales que son directamente derivados de principios teóricos, sin tener en cuenta datos experimentales. Se utilizan aproximaciones matemáticas para que el proceso de cálculo sea el menor posible, simplificando o buscando una solución aproximada para los modelos matemáticos que describen estos sistemas (Young, 2001).

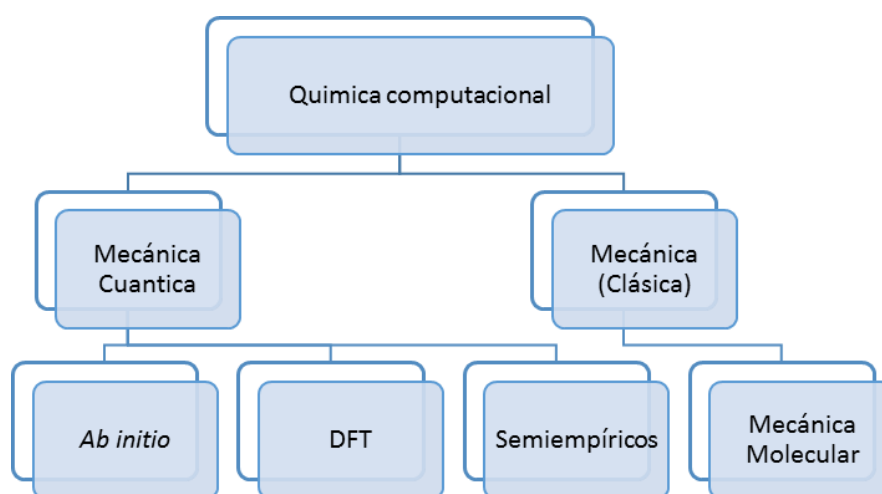


Figura 17. Métodos de química computacional basados en la mecánica cuántica y la mecánica clásica (Jensen 2007).

3.3.1 El Método Hartree-Fock

Es el más común de los cálculos *ab initio*, la aproximación de Hartree Fock tiene en cuenta la repulsión coulombiana electrón-electrón (repulsión debida a la carga negativa del par de electrones), generando el promedio de la relación, pero no tiene en cuenta la interacción explícita de la repulsión, dando como resultado siempre energías iguales o superiores a la energía exacta. Esta aproximación descompone la ecuación de Schrödinger en muchas ecuaciones simples de un electrón y cada ecuación de un electrón se resuelve para dar funciones de onda de un electrón, llamada orbital, y una energía, llamada energía de orbital. La relación tiene en cuenta que un electrón puede estar en cualquier punto alrededor del núcleo, solo teniendo en cuenta la distancia al núcleo, pero no teniendo en cuenta la distancia al resto de electrones. Según el método Hartree Fock las dos posiciones de los electrones que se muestran en la **Figura 18** tendrían las mismas posibilidades de suceder, cuando, debido a la repulsión que se produce entre ellos, la primera configuración es mucho menos probable.

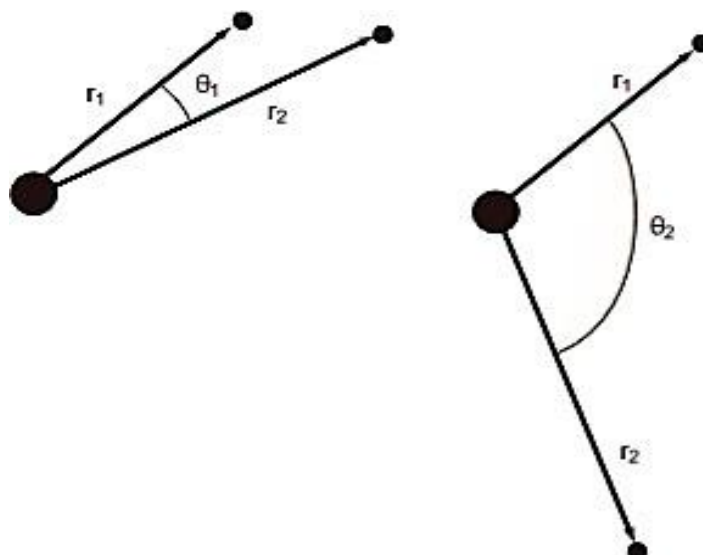


Figura 18. *Dos posibles posiciones de los electrones alrededor de un núcleo, igual de probables según el método de Hartree Fock (Young 2001).*

Hay una gran cantidad de métodos basados en el cálculo de Hartree Fock y que después modifican la correlación, como pueden ser el de interacción de configuraciones (CI), el de Møller-Plesset (MP) o el de campo auto-consistente de multi-configuración (MCSCF). A continuación, se realiza una breve descripción de estos métodos (Young 2001).

- Interacción de configuraciones (CI). Una función de onda de interacción de configuraciones es una función de onda con varios determinantes, el primero de ellos basado en Hartree Fock, seguido de otros determinantes que se obtienen aumentando la energía de electrones para provocar un salto desde orbitales ocupados a orbitales no ocupados, este método da unos resultados muy seguros, pero la potencia de cálculo es muy alta. Según el grado de excitación nos encontramos ante un CIS (Excitación sencilla), un CISD (Excitación sencilla y doble) y CISDT (Excitación sencilla, doble y triple). La excitación simple tiene en cuenta el salto de un electrón, pero no varía la energía del estado inicial, mientras que el CISDT también corrige el estado inicial mediante una correlación (Jensen 2007).
- Møller-Plesset (MP). Teoría de perturbaciones de múltiples cuerpos de Møller-Plesset, la correlación se corrige con una perturbación, esta perturbación puede ser de distintos órdenes, aumentando la precisión con el orden, un MP de orden 4 tiene la misma precisión que un cálculo CISD, mientras que una de orden 5 requiere de un coste computacional demasiado elevado (Young 2001).
- Campo auto-consistente de multi-configuración (MCSCF). Los orbitales se optimizan para usar con función de onda de múltiple determinante (Como Møller-Plesset), estos cálculos suelen dar los resultados más precisos para un determinado tiempo de computación. Este método requiere de una gran sofisticación técnica por parte del usuario ya que el método no está completamente automatizado, el usuario debe elegir los orbitales que formarán parte del cálculo (Jensen 2007).

3.3.1.1 Semi-empíricos

Los métodos semiempíricos tienen una estructura similar a los Hartree Fock ya que tienen un hamiltoniano y una función de onda. Sin embargo, parte de la información se aproxima o es completamente omitida. Normalmente, los electrones del núcleo no se tienen en cuenta, por tanto, se utilizan parámetros. Para elaborar los parámetros se usan datos experimentales, o datos obtenidos a partir de cálculos *ab initio*. Los cálculos semiempíricos son más rápidos que los cálculos *ab initio*, pero también son más erráticos, y son menos las propiedades que se pueden calcular con seguridad. La fiabilidad de estos métodos depende en gran medida de que la molécula sea similar a otras que se encuentren en las bases de datos (Jensen 2004). Entre los métodos semi-empíricos destacan:

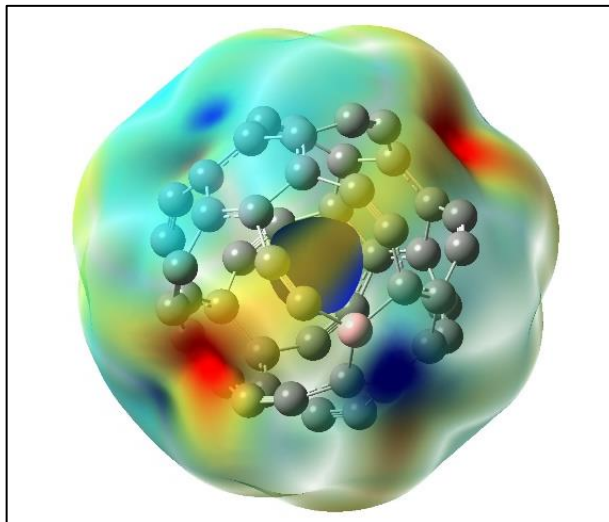
- CNDO. El CNDO pertenece a los NDO (neglect of differential orbitals), en este caso es el “complete NDO”, es el más simple de ellos, este método modela los orbitales de valencia usando únicamente un conjunto de bases de tipo Slater. Estos métodos se suelen usar como un primer contacto antes de usar un método *ab initio* (Jensen 2004).
- AM1 (Austin Model 1). Este método es popular para modelar compuestos orgánicos, AM1 generalmente hace una buena predicción de las entalpías de formación, más precisas que los métodos NDO. Tanto AM1 como PM3 dan los resultados más fiables para moléculas orgánicas a partir de métodos semiempíricos (Jensen 2004).
- PM3 (Parameterization method 3). Este método utiliza ecuaciones similares al AM1, pero tiene conjunto de parámetros mejorados, este método es uno de los más populares a la hora de abordar moléculas orgánicas, PM3 es más preciso que AM1 a la hora de analizar los ángulos de enlaces de hidrógeno, pero AM1 es mejor si lo que se necesita conocer son las energías de enlace de estos átomos. (Jensen 2004).

Estos dos últimos métodos también son populares debido a la accesibilidad a algoritmos que incluyen efectos de solvatación (Jensen 2004); (Cantudo, 2018).

3.4 DFT

Hay muchos campos de las ciencias físicas y la ingeniería, donde la clave para el progreso científico y tecnológico es la comprensión y el control de las propiedades de la materia a escala de átomos y moléculas individuales.

Figura 19. *Densidad electrónica del Quasi-fullereno C48 dopado con boro (Autoría propia).*



La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica (Zinola, 2010).

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multielectrónica. Si bien esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción en la resolución de ecuaciones se vuelve demasiado complejas de resolver analíticamente. La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de onda. En la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de ondas de un sistema de N electrones depende de N variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados (Board, 2007).

Originalmente, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, y se habla de la TD-DFT o La teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo; se ha convertido en el enfoque teórico más utilizado para simular las propiedades ópticas de moléculas tanto orgánicas como inorgánicas (Zinola, 2010).

3.4.1 Densidad electrónica

La formulación moderna de la teoría de funcionales de la densidad tiene su origen en los escritos de P. Hohenberg y W. Kohn en 1964 (Chu & Leung, 2001). En este trabajo, demostraron que la densidad de electrones en el estado base de un sistema cuántico de muchos cuerpos tiene un papel muy importante en la descripción de las propiedades del sistema. En esta sección daremos el seguimiento de la formulación de la teoría de funcionales de la densidad.

El término densidad electrónica es el número de electrones por unidad de volumen. Esta cantidad es la más importante en la teoría de funcionales de la densidad, la densidad electrónica está dada por (Parr, 2006):

$$\rho(r) = N \iint \dots \int |\Psi(X_1; X_2, \dots, X_N)|^2 ds_1 dx_2 dx_3 \dots dx_N$$

La cantidad $\rho(r)$ nos determina la probabilidad de encontrar a un electrón en un elemento de volumen dr_1 , una propiedad muy importante es que integra el número total de electrones, esto es:

$$\int \rho(r) dr = N$$

3.4.2 Los Teoremas de Hohenberg y Kohn

En la mecánica cuántica estándar, los observables son calculados a partir de la función de onda de muchos cuerpos. El método de la DFT fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn, quienes demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo, $V(r)$. Esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico.

En particular, Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dx \rho(r) v(r)$$

Donde $F[\rho]$ representa al funcional universal que contiene a la energía cinética, $T[\rho]$, y la interacción electrón-electrón, $V_{ee}[\rho]$.

Con un segundo teorema los mismos autores demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía. $E[\rho]$ Desde el punto de

vista numérico, la función de onda es un objeto muy complejo de manipular, pues para N partículas es una función de N variables, mientras que la densidad es más fácil de manejar pues es siempre una función de 3 variables, independientemente del número de partículas. El problema, es que no se conoce la forma exacta del funcional $F[\rho]$.

3.4.3 El modelo de Kohn y Sham

Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar al funcional universal. Para lograr este propósito, Kohn y Sham recurrieron a un sistema ficticio el cual está constituido por un sistema de electrones no interactuantes. Esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales). Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales:

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

y la densidad electrónica a la suma de densidades orbitales:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i(r) \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i^*(r)$$

Un elemento adicional en el modelo de Kohn y Sham es la aproximación a la interacción electrón-electrón ya que proponen como parte principal de ésta a la interacción coulombica:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint dx dx' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|}$$

y con esto el funcional universal es escrito como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

donde es claro que el funcional de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho]$, se define como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

Los orbitales de Kohn y Sham son aquellos que satisfagan las ecuaciones integro diferenciales de Kohn y Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

Y que generarán la energía del estado basal. El potencial de Kohn—Sham $v_{eff}(r)$ incluye las interacciones coulombianas (electrón- electrón y núcleo-electrón) y de intercambio y correlación.

Aunque las ecuaciones de Kohn—Sham se resuelven iterativamente y son muy similares al método de Hartree-Fock, el significado físico de ambos métodos es diferente ya que tienen asociados potenciales efectivos diferentes.

3.4.4 Intercambio y correlación

Aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es exacto, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación es desconocido y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional. La clasificación a estas aproximaciones se puede encontrar en la escalera de Jacob definida por John. P. Perdew.

La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) y consiste en suponer que, en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad. Si bien es una aproximación bastante fuerte, se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades, y es en parte a eso que se debe el éxito de esta teoría.

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, estas se conocen como Aproximaciones de Gradiente Generalizado, estas son semilocales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Un ejemplo representativo de esta aproximación es el funcional reportado por Perdew, Burke y Ernzerhof, el cual ha motivado a varias revisiones y mejoras. Para algunas propiedades estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial.

Aún con esta aproximación, no se conoce la forma funcional para las energías de intercambio (también llamado interacción de intercambio y correlación electrónicas. Estas corresponden a la interacción cuántica entre electrones, la primera debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín y el segundo debido a la parte cuántica de la repulsión coulombiana. Una solución a este problema es el desarrollo de métodos híbridos como el B3LYP, (Becke, de tres parámetros, Lee-Yang-Parr) intercambio de correlación funcional es:

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

donde $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$, y $a_c = 0.81$. E_x^{GGA} y E_c^{GGA} son aproximaciones del gradiente generalizado, y E_c^{LDA} es el VWN la aproximación local de la densidad.

Los tres parámetros que definen B3LYP se han adoptado sin modificación de ajuste original de Becke de la B3PW91 análogo funcional a un conjunto de energías de atomización, los potenciales de ionización, afinidades de protones, y el total de energía atómica.

Una serie de funcionales más sofisticados puede obtenerse al suponer que la energía de intercambio y correlación depende explícitamente de los orbitales de Kohn-Sham. El más común de estos funcionales es el de intercambio exacto, que incluye de manera completa la energía de intercambio electrónico y que puede derivarse desde primeros principios. El problema de este tipo de funcionales es que computacionalmente son más costosos de tratar.

3.4.5 Funciones base

El conjunto base o de funciones de base es una descripción matemática de los orbitales de un sistema químico (orbitales atómicos y moleculares). El conjunto de bases forma parte del modelo químico junto al método teórico. La mayoría de los métodos basados en funciones de onda, los semiempíricos y los DFT emplean conjuntos de base.

La elección de la base de cálculo es muy importante, en el caso de bases pequeñas se obtienen resultados rápidos sin utilizar muchos recursos de cálculo, pero esto se refleja en unos resultados poco precisos, ya que muestran una representación muy pobre de la realidad, además el tipo de bases utilizadas también influyen en la precisión del cálculo. Los conjuntos bases más grandes constituyen una aproximación más exacta de los orbitales por imponer pocas restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio. Hay que tener en cuenta que el coste computacional aumenta en el orden de M^4 en el caso de los cálculos ab initio (siendo M el número de bases) y en el orden de M^3 en caso de los DFT (Cuevas, G.; Cortés, 2003)

En realidad, la mecánica cuántica dice que un electrón tiene una probabilidad finita de existir en alguna parte del espacio, este límite corresponde a una expansión infinita del conjunto base. Los conjuntos base estándar para cálculos de estructura electrónica son combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar cada orbital. Los conjuntos base asignan un grupo de funciones base a cada átomo en una molécula para aproximar sus orbitales, estas funciones base son una combinación lineal de funciones gaussianas, a cuyas funciones bases se les refiere como funciones contraídas, y las funciones gaussianas componentes son referidas como primitivas. Un conjunto base que consiste en una simple función gaussiana es llamada no-contraída.

Las funciones de bases que existen se muestran a continuación (Díez, M.E.; Vera, 2018).

1. **Base mínima.** Mínimo número de funciones base necesario para cada átomo, estos conjuntos utilizan únicamente orbitales internos y de valencia, por ejemplo, para un átomo de carbono, sólo se tienen en cuenta los conjuntos de base de los orbitales: 1s, 2s y 2p (x,y,z). El conjunto base llamado STO-nG corresponde a una base mínima que utiliza orbitales tipo Slater representados cada uno por n orbitales gaussianos, donde n normalmente adquiere el valor 3 o 6.
2. **Base de valencia.** Un conjunto de base de valencia describe cada átomo utilizando bases solo para los orbitales de valencia, en el caso del átomo de carbono, se describen los orbitales 2s y 2p (x,y,z).
3. **Base extendida.** Utiliza los orbitales internos, los de valencia y además un conjunto de orbitales no ocupados, a los que se denomina orbitales virtuales, para el átomo de carbono son los orbitales 1s, 2s, 2p (x,y,z), 3s, 3p (x,y,z). Entre los conjuntos base de tipo extendido, están los siguientes tipos.
 - a. Conjunto base split valence. Utiliza una base mayor creando orbitales similares a los de valencia, pero con tamaño superior, por ejemplo, para el átomo de carbono son 1s, 2s, 2p (x,y,z) y orbitales de igual simetría pero tamaño diferente: 2s', 2p'(x,y,z).
 - b. Conjunto base polarizada. Añade orbitales mayores que los requeridos para la descripción de cada átomo, por ejemplo, una base polarizada añade una función d a un carbono (que utiliza orbitales s y p) o una función f a un metal de transición (s, p y d), y en algunos casos, añade una función p al átomo de hidrógeno(s).
 - c. Funciones difusas. Se agregan ciertas contribuciones al orbital que hacen que el valor de la función decaiga más lentamente, permitiendo mayor precisión en zonas lejanas al centro del átomo. Estas funciones difusas son muy importantes en sistemas en los que los electrones están relativamente lejos del núcleo, como sistemas en estado excitado, moléculas cargadas o sistemas con bajos potenciales de ionización.

Para todas las simulaciones, a la hora de elegir el método se debe elegir también un conjunto de bases. Gaussian tiene implementados un gran número de conjuntos de bases combinando las bases mencionadas.

3.5 Otras aproximaciones de métodos basados en química cuántica.

3.5.1 Métodos

La implementación y aplicación de la química computacional nos permite investigar múltiples propiedades y comportamientos moleculares como:

- **La geometría molecular:** Además de distancias y ángulos de enlace, es posible caracterizar la forma y tamaños de todo tipo de moléculas y macromoléculas. La energía de todo tipo de especies químicas, incluyendo intermedios, estados de transición, estados excitados, etc. Es posible estimar magnitudes termodinámicas tanto en fase gas como en disolución.
- **La reactividad química:** Propiedades cinéticas como constantes de velocidad, efectos científicos isotópicos, secciones eficaces de reacción, etc.
- **Las propiedades espectroscópicas, eléctricas y magnéticas de moléculas individuales.**
- **Las propiedades físicas de las fases condensadas.** Descripción correcta de las interacciones intermoleculares.

La Química Computacional (o Cuántica) permite obtener información estructural de sistemas químicos por medio de cálculos matemáticos basados en leyes fundamentales de la física. Estos cálculos matemáticos se sustentan en unos fundamentos teóricos. En la actualidad la única teoría capaz de dar una interpretación a las ecuaciones de movimiento de sistemas del tamaño de las moléculas es la Mecánica Cuántica, lo que no quita para que, con ayuda de ciertos modelos, se utilicen cálculos basados en Mecánica Clásica. Es por que confluyen dos grandes líneas en los cálculos de estructuras moleculares, los métodos que parten de una concepción cuántica y los que lo hacen desde los modelos clásicos. En principio, desde la formulación de la mecánica cuántica, se conoce formalmente la manera de obtener de forma exacta la información estructural de un sistema molecular; pero, aunque formalmente se conoce la teoría, las matemáticas necesarias para desarrollarla aún no están disponibles, y es preciso recurrir a diversas aproximaciones.

Esto hace que sea muy costoso el cálculo mecano-cuántico de los sistemas moleculares, por lo que se simplifica, y esas simplificaciones se pueden hacer dentro del formalismo de la mecánica Cuántica, (métodos Semiempíricos) o aún más, se puede aproximar también los modelos y pasar a utilizar la mecánica clásica (Mecánica molecular).

3.6 Escalera de Jacob

Es posible mejorar de una manera sistemática y jerárquica la calidad de los resultados de los métodos de función de onda, empezando en el nivel más bajo, mediante la inclusión de excitaciones y la ampliación de la base. Este fue otro punto por el cual la DFT recibió y recibe un buen número de críticas. Para responder a estas críticas, el profesor John P. Perdew, una de las personalidades más importantes en el campo del desarrollo de funcionales de intercambio y de correlación, y quien es uno de los científicos más citados (de acuerdo con la base de datos Web of Science de Thomson Reuters, hasta julio de 2016, el trabajo del profesor Perdew había recibido ¡más de 140,000 citas!), introdujo una propuesta para mejorar los resultados de la DFT, en su versión de KS, a la que bautizó como «escalera de Jacob» (Nobel Prize in Chemistry 2013), la cual es un camino jerárquico que, en principio, nos permite mejorar la calidad de las predicciones de la DFT de una manera sistemática. En la **Figura 20** mostramos nuestra versión maya de la escalera de Perdew, donde se puede apreciar que conforme se suben los peldaños de la escalera, o la pirámide, las desviaciones respecto al experimento van disminuyendo hasta alcanzar, en la punta de la pirámide, la precisión que John Pople bautizó como el «cielo químico» y que corresponde a tener una metodología teórica capaz de predecir calores de formación con desviaciones menores a 1 kcal/mol respecto al valor experimental.

Los diferentes peldaños corresponden a las aproximaciones local (LDA), de gradientes generalizados (GGA), más allá de gradientes generalizados (meta-GGA), aún más allá de gradientes generalizados (hyper-GGA) y, finalmente, el escalón más alto en esta pirámide, la aproximación de fase aleatoria (RPA). Al subir por este camino se pueden mejorar los resultados de la DFT a expensas de una mayor demanda computacional.



Figura 20. Versión maya de la escalera de Jacob propuesta por J.P. Perdew (Autoría propia).

Capítulo 4

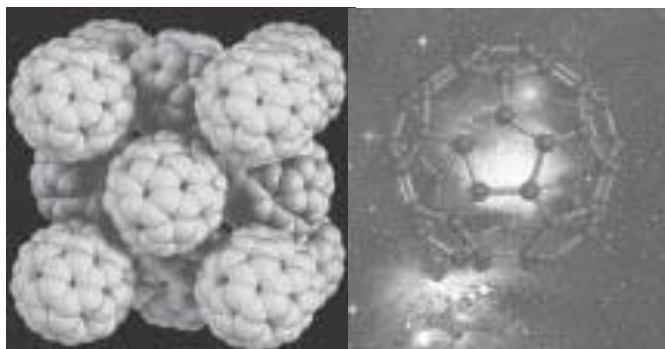
Estructuras moleculares

4.1 Fullerenos y Cuasi-Fullerenos

4.1.1 Fullerenos C_{60}

El fullereno C_{60} es una molécula que consta de 60 átomos de carbono los cuales forman 12 y 20 hexágonos (Von Helden, Gert; Hsu, Ming-Teh; Kemper, 1991). La forma es la misma que la de una pelota de fútbol. La propiedad más importante de la molécula C_{60} es su alta simetría. En ésta hay 120 operaciones de simetría, tales como rotaciones de eje o reflexiones en el plano. Ello hace que la molécula C_{60} sea la molécula más simétrica, pues tiene el número más grande de operaciones de simetría. Para la molécula C_{60} hay tres tipos de ejes de rotación C_2 , C_3 y C_5 . El eje C_5 se considera como el que pasa a través de los centros de dos pentágonos como se muestra en la **Figura 22**, (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000).

Figura 21. La estructura del fullereno C_{60} (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000).



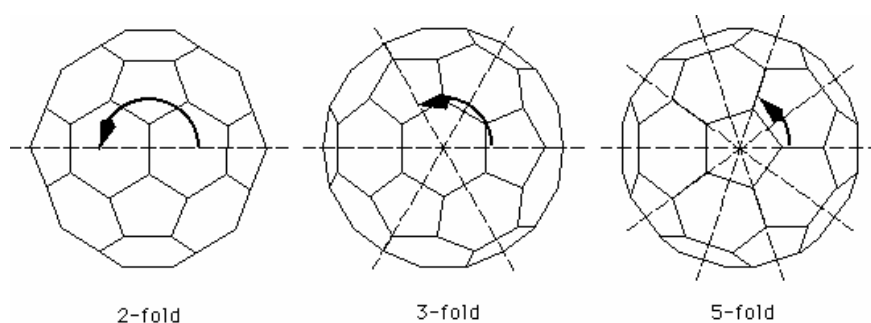


Figura 22. Tres tipos de ejes de rotación (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000).

Como hay 12 pentágonos, se tienen seis diferentes ejes C_5 (cada eje pasa a través de dos pentágonos). Además, hay 20 hexágonos con 10 diferentes ejes C_3 , así como 30 bordes entre los hexágonos con 15 diferentes ejes C_2 , pues los planos espejo tienen dos bordes (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000).

Finalmente, la molécula C_{60} tiene un centro de inversión. Al combinar todas estas transformaciones, se pueden encontrar las 120 diferentes operaciones de simetría. Éstas forman el grupo icosaedro, que es el grupo puntual con el mayor número de elementos (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000).

Sobre la base del teorema de Euler se puede mostrar que una superficie esférica, construida de pentágonos y hexágonos, debe tener exactamente 12 pentágonos. Las moléculas de tamaño diferente se han obtenido dependiendo del número de hexágonos y se conocen como fullerenos, en honor al arquitecto americano Richard Buckminster Fuller, quien construía casas geodésicas basadas en hexágonos y pentágonos (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000).

Sin embargo, Buckminster Fuller no fue el primero en combinar hexágonos y pentágonos para formar una esfera. Esta forma simétrica ya era conocida en la antigüedad, incluso por Arquímedes, que la llamaba icosaedro truncado. El dibujo más antiguo de esta “pelota de fútbol” ha sido encontrado en la biblioteca del Vaticano. Es una imagen pintada en el libro del pintor matemático Piero della Francesca (1420-1492), con fecha de 1480. Asimismo, la concepción del corte del poliedro fue introducida por Johannes Kepler (**Figura 23**), (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000).

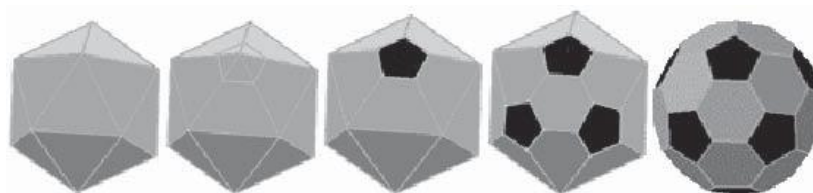


Figura 23. Imagen de la construcción de un icosaedro truncado (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000).

La molécula C_{60} fue descubierta por Harold Kroto, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley en 1985. Esta molécula se encontró a partir de un espectro de absorción de polvo interestelar, que se supone está relacionada con algunos tipos de moléculas de carbono con cadenas largas. Las esferas de fullereno tienen diámetro de 7-15Å, el cual es 6-10 veces mayor que el diámetro de un átomo típico. A nivel atómico son enormes, pero en realidad son pequeños en comparación con muchas moléculas orgánicas. Los fullerenos son bastante estables: para destruirlos, se necesitan temperaturas mayores de 1000°C (el número exacto depende del tipo de fullereno particular). A temperaturas más bajas, los fullerenos se subliman sin destrucción de las esferas. Esta propiedad se usa en el crecimiento de cristales y películas finas de fullerenos (Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, 2000).

Se ha observado que las moléculas C_{60} se combinan formando un sólido cristalino con propiedades interesantes. Este sólido tiene una estructura cúbica, y es aislante eléctrico (con un diferencial de energía de alrededor de 2.3eV). Arriba de -13°C las moléculas rotan libremente en sus posiciones cristalinas, por eso parecen esferas lisas. A temperaturas más bajas, éstas comienzan a fijarse en orientaciones definidas. Abajo de -183°C, las esferas se tornan completamente inmóviles. Algunos aspectos de este proceso de enfriamiento todavía no están muy claros (Mittelbach, A.; Honle, W.; von Schnering, 1992).

Químicamente la molécula C_{60} es muy electronegativa y forma fácilmente compuestos con átomos donadores de electrones. Una combinación obvia es la molécula C_{60} y un metal alcalino, ya que los metales alcalinos son muy electropositivos (Mittelbach, A.; Honle, W.; von Schnering, 1992).

La molécula C_{60} pura es interesante y visualmente bastante diferente del grafito y del diamante. Es un polvo amarillo que se torna de color rosa cuando se disuelve en solventes definidos como el tolueno. Al exponer la moléculas C_{60} a la luz ultravioleta intensa como la del láser, se polimerizan formando enlaces entre las esferas cercanas. En el estado de polímero, la molécula C_{60} ya no se disuelve en tolueno. El hecho de que la molécula C_{60} cambie sus propiedades al ser expuesta a la luz la hace fotosensible. Por lo anterior la molécula C_{60} se utiliza como fotoresistor en algunos procesos fotográficos (Mittelbach, A.; Honle, W.; von Schnering, 1992).

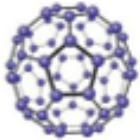
El descubrimiento de los fullerenos C_{32} , C_{44} , C_{50} , C_{58} , C_{70} , C_{240} , C_{540} , C_{960} , ha estimulado una gran actividad en la química. Al inicio, el C_{60} se producía solamente en cantidades pequeñas. Las cosas cambiaron en 1990, cuando Wolfgang Krätschmer, Lowell Lamb, Konstantinos Fostiropoulos y Donald Huffman descubrieron cómo producir el fullereno C_{60} puro en cantidades mucho más grandes. Este hecho abrió completamente nuevas posibilidades para investigaciones experimentales e inició un período de investigación tecnológica muy intensa. Ahora el fullereno C_{60} puede ser producido comercialmente (Mittelbach, A.; Honle, W.; von Schnering, 1992).

Los fullerenos pueden tener las siguientes aplicaciones:

- Como lubricantes (las esferas hacen más fácil el deslizamiento entre superficies). Para ello los fullerenos deben ser modificados químicamente para que contengan otros átomos fuera de la esfera.
- Los fullerenos pueden tener aplicaciones ópticas. Generalmente cambian sus propiedades bajo la acción de la luz ultravioleta. Esta propiedad puede ser utilizada en fotolitografía.
- Los fullerenos tienen propiedades de superconducción eléctrica a temperaturas desde 10 a 40K (Vasilievna & Ortiz, 2002).

La siguiente tabla muestra la familia de los fullerenos vacíos.

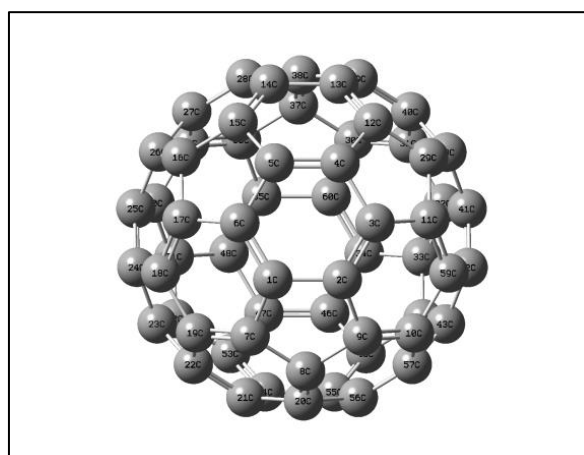
Tabla 1. Todos los fullerenos vacíos obedecen la regla del pentágono aislado (IPR) (Echegoyen, 2020).

 C_{60}	C_{70}	C_{76}	C_{78}	C_{84}	C_{240}
Pentágonos	12	12	12	12	12
Hexágonos	20	25	28	29	32

Algunas aplicaciones potenciales y reales de los fullerenos son: Andamios o bloques de construcción para arquitecturas moleculares 3D; Dendrímeros; Catalizadores; Materiales: Magnético; Materiales electrónicos; Energía fotovoltaica; Transistores de película fina; Memoria flash; Superconductores; Materiales ópticos no lineales; Celdas de combustible; Almacenamiento de hidrógeno ($C_{60}H_{36}$); Materiales de electrodos porosos; Membranas poliméricas; Farmacológico; Antiviral – VIH; Antioxidantes: "esponjas radicales" (Echegoyen, 2020).

Cabe destacar que para este trabajo de investigación se utilizó el fullereno C_{60} mostrado a continuación.

Figura 24. Ilustración del fullereno C_{60} .



4.1.2 Quasi-fullerenos

Los científicos Sundholm y Schwerdtfeger han propuesto una nueva clase de moléculas huecas totalmente de carbono que emulan modelos realizados por el arquitecto español Antoni Gaudí. (Sundholm, Wirz and Schwerdtfeger, 2015).

Probablemente más conocido por diseñar la Sagrada Familia en Barcelona, Gaudí presentó poliedros en las torres de la iglesia. Dage Sundholm profesor de la Universidad de Helsinki acredita una de las esculturas poliédricas de Gaudí como inspiración para las estructuras teóricas. Los bordes en expansión de las moléculas de carbono que se asemejan al poliedro básico con moléculas de acetileno dieron lugar a una familia de jaulas de carbono casi esféricas, a las que han denominado gaudienos (Sundholm, Wirz and Schwerdtfeger, 2015).

Junto con colegas de la Universidad de Massey, Sundholm llevó a cabo simulaciones por computadora para explorar cómo serían los gaudienos. Los investigadores sugieren que los gaudienos podrían tener propiedades interesantes o al menos ser fáciles de funcionalizar. El tiempo dirá si los gaudienos se ajustan a la visión de Gaudí de que las estructuras son tanto estéticamente agradables como funcionales (Sundholm et al., 2015).

Para esta investigación se utilizaron los quasi-fullerenos C_{42-q} , C_{48-q} y C_{60-q} mismos que se ilustran a continuación.

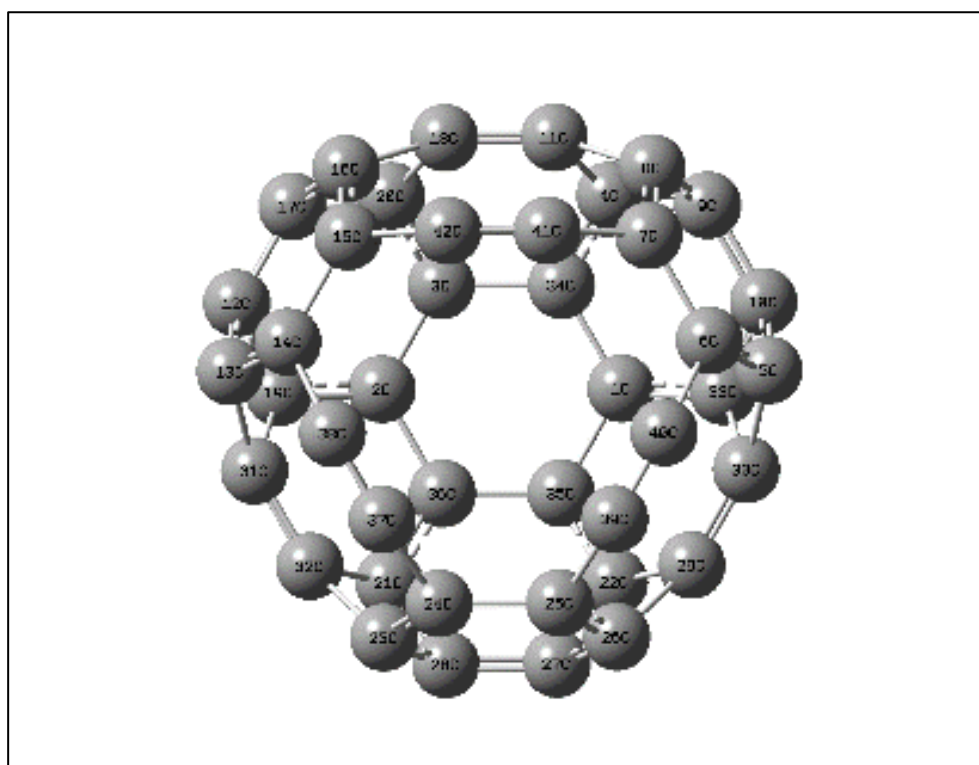


Figura 25. Ilustración del quasi-fullereno C_{42-q} .

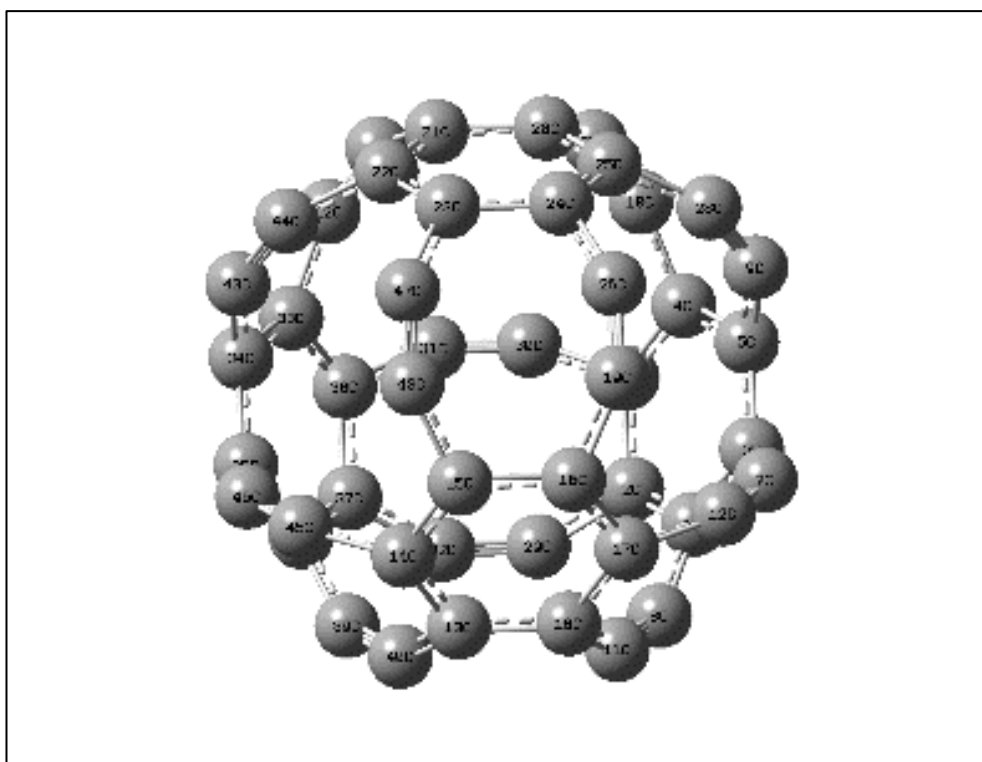


Figura 26. Ilustración del quasi-fullereno C_{48-q} .

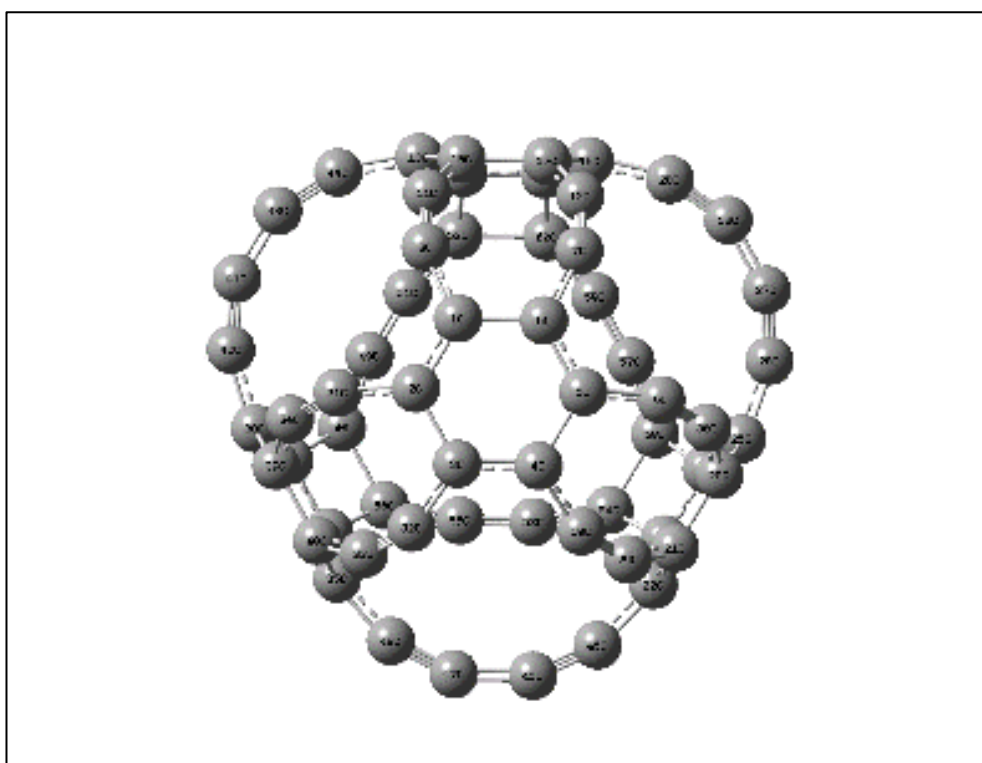


Figura 27. Ilustración del quasi-fullereno C_{60-q} .

4.2 Perovskitas

La perovskita es un recubrimiento mineral que se añade directamente a una celda solar para aumentar su eficiencia, la cual se produce de forma natural a partir del CaTiO_3 , aunque existen otras combinaciones (Blanco Cecilia, Fuentes Valeria, 2015).

La familia de minerales naturales y sus análogos sintéticos llamada perovskita debe su nombre al mineralogista Lew A. Perowski, en cuyo honor fue nombrado el mineral CaTiO_3 . La fórmula general de una perovskita es ABO_3 , donde A y B pueden ser diversos cationes metálicos. La estructura puede representarse como una red tridimensional de octaedros BO_6 conectados por las esquinas, y los cationes A^{n+} están coordinados a 12 iones O^{2-} , ocupando sitios llamados cuboctaédricos. Un ejemplo de carácter general se muestra en la **Figura 28** (izq.). La estructura perovskita es capaz de adaptarse a un enorme número de combinaciones de cationes A^{n+} y B^{m+} mediante distorsiones en la orientación de la red de octaedros y mediante distorsiones dentro de los mismos octaedros (Glazer, 1972), como se observa en la **Figura 28** (der).

Las perovskitas exhiben propiedades de gran interés básico y tecnológico. Sus estructuras electrónicas muestran propiedades que van desde aislantes a metálicas, además de semimetálicas, conductoras electrónicas de espines polarizados, superconductoras y otras. También muestran un amplio espectro de propiedades magnéticas: ferro-, ferri- y antiferromagnetismo (Franco, D.G., Fuentes, V.C., Blanco, M.C., Fernández-Díaz, M.T., Sánchez, R.D. & R.E., 2012), frustración y magnetismo de baja dimensionalidad (Blanco, M.C., Paz, S.A., Nassif, V.M., Guimpel, J.J., Carbonio, 2015), entre otras. Algunas son conductoras iónicas y otras tienen propiedades catalíticas (Vasala, S., Karppinen, 2015). Algunas reúnen varias propiedades a la vez, son materiales multifuncionales, como las que son multiferroicas (Cheong, S-W, Mostovoy, 2007).

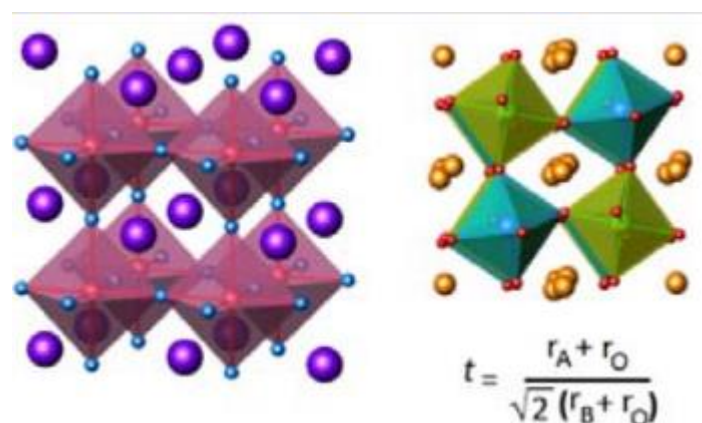


Figura 28. Perovskita (izq.), Perovskita doble (der.), Factor de tolerancia (t) (Glazer, 1972).

Esta abundancia de propiedades las hace excelentes candidatos para aplicaciones tecnológicas diversas: componentes dieléctricos y piezoeléctricos de sensores, componentes de memorias magnéticas, electrodos y electrolito en celdas de combustible de estado sólido y hasta en celdas solares (Vasala, S., Karppinen, 2015). Su estabilidad depende de características geométricas relacionadas con los tamaños relativos de aniones y cationes, y puede expresarse mediante el factor de tolerancia (t), cuya fórmula se muestra en la **Figura 28**. La estructura perovskita se preserva cuando los valores de t están comprendidos entre 0,75 y 1,13 (Goldschmidt, 1926);(Pena, M.A.; Fierro, 2001). También es frecuente la sustitución parcial de cationes A^{n+} y B^{m+} (Vasala, S., Karppinen, 2015), y cuando dos cationes distintos B y B' se distribuyen en los sitios octaédricos, pueden hacerlo de forma desordenada u ordenada (Fuertes, V.C., Blanco, M.C., Franco, D.G., De Paoli, J.M., Sánchez, R.D., Carbonio, 2011). En este último caso se presentan dos subredes entrecruzadas de octaedros BO_6 y $B'O_6$ distinguibles. Así se forman perovskitas ordenadas conocidas como perovskitas dobles (Vasala, S., Karppinen, 2015). La fórmula general para las perovskitas dobles es más compleja, por ejemplo $A_2BB'O_6$ y $AA'BB'O_6$, son ya conocidas, sintetizadas y han sido ampliamente estudiadas (Kobayashi, K-I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K., Tokura, 1998);(Franco, D. G., Carbonio, R.E., Nieva, 2013). Sus propiedades han mostrado sutiles dependencias con el grado de orden interno de las redes de octaedros, los estados de oxidación, la presencia o ausencia de ciertos orbitales electrónicos ocupados, y los espines desapareados de iones magnéticos (Mandal, T.K., Abakumov, A.M., Lobanov, M.V., Croft, M., Poltavets, V.V., Greenblatt, 2008); (Blanco Cecilia, Fuentes Valeria, 2015).

En este trabajo se usa la perovskita de metil amonio de yoduro de plomo ($CH_3NH_3PbI_3$), la cual juega un papel importante en la absorción de luz y transporte de portadores en celdas solares de perovskita orgánico-inorgánicas eficientes.

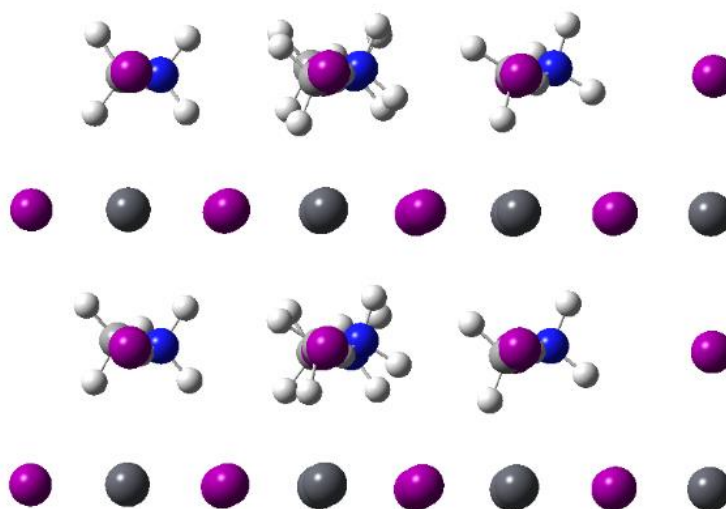


Figura 29. Perovskita de metil amonio de yoduro de plomo $CH_3NH_3PbI_3$.

4.3 Fotocapacitores

Los Fotocapacitores son dispositivos de almacenamiento directo de energía solar empleando fotoelectrodos. El principio básico de almacenamiento en fotocapacitores es similar al de los capacitores electrolíticos tradicionales, ya que la única diferencia entre ambos dispositivos radica en la forma en cómo se logra la separación de cargas. De esta manera, no sólo es factible aplicar estudio de los fotocapacitores los parámetros básicos que se usan para la evaluación del desempeño de una Perovskita, sino también de aquellos empleados para caracterizar capacitores electroquímicos típicos.

Es común que los parámetros de desempeño para los diferentes dispositivos de conversión de energía electroquímica sean comparados a través del diagrama de Ragone.

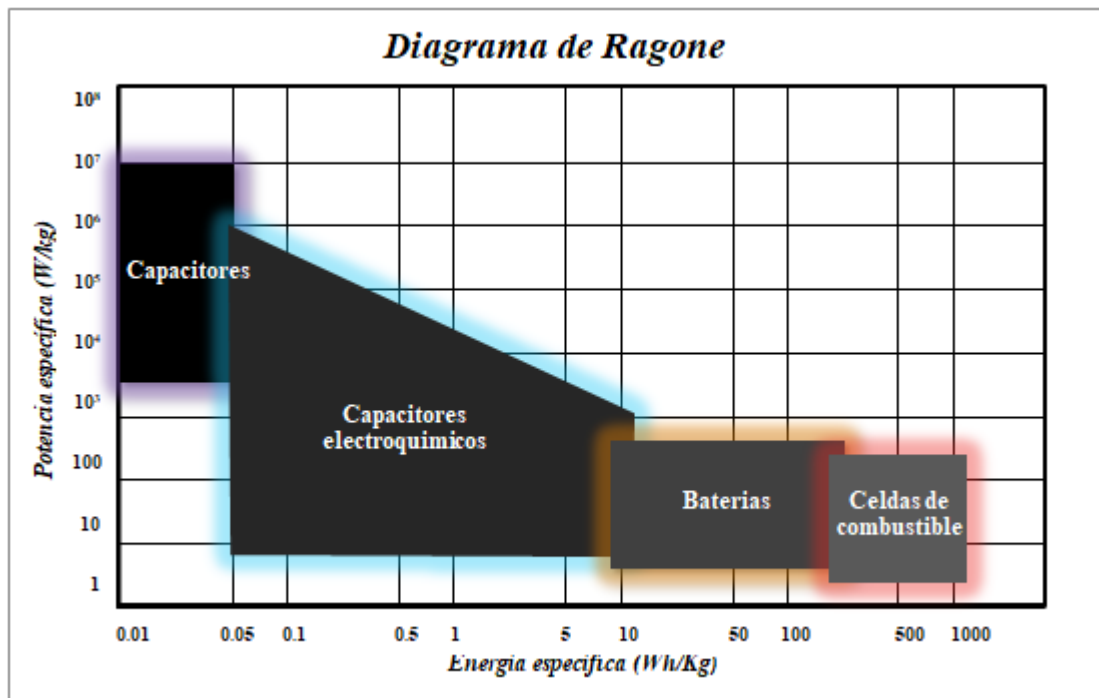


Figura 30. Diagrama de Ragone para varios dispositivos de conversión de energía información tomada de "Zaban, A. et al. (2003)".

El fotocapacitor es una herramienta más deseable debido a su rápida respuesta ante cambios de corriente, provocados principalmente por las constantes de variación en la irradiación solar que se manifiestan aun en un día despejado. Con este fin, los esfuerzos han sido enfocados hacia combinar fotoelectrodos y materiales redox activos como los empleados en baterías recargables. En consecuencia, la construcción exitosa de una fotocelda que pueda llevar a cabo el almacenado directo de la energía solar consiste en diseñar un dispositivo que incorpore adecuadamente las dos funciones primordiales: fotoconversión y almacenamiento en una misma estructura de celda (Rocha, 2007).

Miyasaka y Murakami reportaron la construcción del primer dispositivo capaz de convertir energía solar en electricidad y luego almacenar la carga eléctrica resultante. En una primera generación este dispositivo fue denominado fotocapacitor-2E porque estaba conformado por dos electrodos. El ensamblado tipo sandwich del dispositivo se llevó a cabo empleando un fotoánodo de TiO_2 nanoporoso, sensibilizado con tintes del tipo complejos de bipyridina- Ru(II) y un contra-electrodo con base en un OTE cubierto por una capa catalítica de Pt, ambos separados por una película de resina. Cada electrodo incluía una capa porosa de carbón activado con un área superficial muy grande ($\sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$). Finalmente, el interior del dispositivo fue llenado con una disolución electrolítica adecuada.

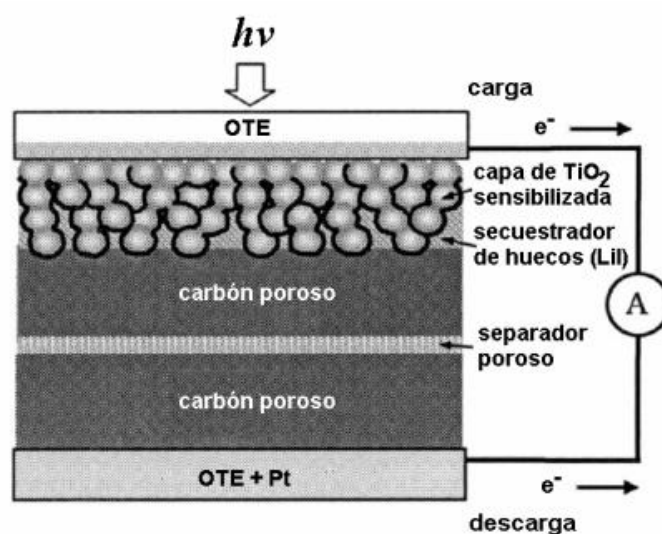


Figura 31. Diagrama esquemático que muestra la disposición tipo sándwich del fotoelectrodo y del contra-electrodo en un fotocapacitor-2E (Rocha, 2007).

Cuando el sistema se iluminaba, los electrones fotogenerados por los tintes eran inyectados en la banda de conducción de la capa semiconductora de TiO_2 produciendo una corriente eléctrica de forma idéntica a una celda de tipo Grätzel en corto circuito. Acto seguido, este flujo de electrones se transfiere a una capa de carbón activado en el contra-electrodo vía el circuito externo. Simultáneamente, los huecos dejados atrás con carga positiva son transferidos a la capa de carbón en el fotoánodo. La acumulación de cargas positivas y negativas en ambas placas de carbón permite almacenar energía o carga como un capacitor (Rocha, 2007).

Los resultados indican que los fotocapacitores-2E alcanzaron un fotopotencial a circuito abierto de 0.45V luego de 500s de cargado, equivalente a una densidad de energía o descarga por unidad de área de electrodo igual a $9.3 \mu\text{Wh cm}^{-2}$, mientras que una segunda generación de dispositivos acumuladores ensamblados con base en tres electrodos (llamados fotocapacitores-3E), alcanzaron un fotopotencial máximo de 0.72V después de 300s de cargado que equivale a una densidad de energía por unidad de área igual a $47 \mu\text{Wh cm}^{-2}$.

Como puede verse, los fotocapacitores diseñados por Miyasaka y Murakami exhiben un alto potencial fotorecargable que los convierte en piezas clave para continuar con el mejoramiento de este tipo de fotoceldas. No obstante, un punto de mejora consiste en buscar nuevos diseños de celdas que permitan reducir los tiempos de carga de estos dispositivos (Rocha, 2007).

Grätzel y colaboradores reportaron hace unos años las propiedades fotocapacitivas que los electrodos nanocristalinos semiconductores de TiO_2 presentan cuando se les ilumina con luz UV. Los electrodos semiconductores nanocristalinos de TiO_2 poseen factores de rugosidad muy grandes ($\sim 10^3$) de tal forma que, cuando se les emplea como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas de conversión de energía solar, el área de contacto con el electrolito es muy grande promoviendo la maximización del efecto fotovoltaico. A primera vista, estas características revelan que tales superficies podrían ser empleadas en la construcción de celdas fotoelectroquímicas de almacenamiento de energía solar (PECS), sin embargo, los semiconductores de banda ancha como el TiO_2 no podrían ser empleados para almacenar directamente energía solar en virtud del orden de magnitud de su bandgap ($\epsilon_g=3.1\text{-}3.2\text{ eV}$).

La energía del bandgap de TiO_2 puede ser entallada dopando el material semiconductor con especies tales como Nd^{3+} , Fe^{3+} , V o Ti^{3+} generando nuevos niveles energéticos justo debajo de la banda de conducción. En el caso particular del dopado con Ti(III) , nuestro grupo de investigación ha reportado que durante el depósito de películas nanoestructuradas de TiO_2 sobre un soporte conductor (OTE) vía depósito electroforético o EPD, es posible promover simultáneamente el dopado de las capas nanoestructuradas con sitios intersticiales (Ti^{III}), $\text{Ti}^{\text{III}}\text{-(Ti}^{\text{III}}\text{)-Ti}^{\text{IV}}$, los cuales se producen por reducción electroquímica del óxido semiconductor. En consecuencia, las altas densidades de portadores de carga ($\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$) alcanzadas por películas de TiO_2 con grosores entre 2-40 μm indujeron un desplazamiento rojo promedio de 0.54 eV de la energía del bandgap, promoviendo que las capas de óxido semiconductor crecidas por EPD sean capaces de absorber luz a partir de los 465 nm ($\epsilon_g>2.67\text{eV}$).

Así, para películas de TiO_2 crecidas por EPD mostrando densidades de portadores de carga en el intervalo de $\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, un cálculo aproximado indica que la carga eléctrica total que contribuiría a la fotocapacitancia del óxido semiconductor sería de 4.1 C/g aproximadamente. En comparación, las celdas solares de tipo Grätzel más eficientes emplean complejos de bipyridina-Ru(II) como sensibilizadores, los cuales cubren el área de electrodo en un promedio de 100 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$, equivalente a un recubrimiento por monocapa de $\sim 1.7 \times 10^{-10}\text{ mol/cm}^2$. De esta manera, la carga promedio que una monocapa de tinte sensibilizador puede aportar a la fotocapacitancia de un fotoánodo de TiO_2 con niveles de dopado modestos ($\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$)³⁰ y bajo una potencia de luz incidente igual a 100 mW/cm^2 es de $\sim 3.6\text{ C/g}$. Este resultado sugiere en teoría que, la construcción de un dispositivo fotocapacitivo empleando un electrodo nanoporoso de TiO_2 altamente dopado

con Ti(III) como fotoánodo es factible. Sin embargo, si se desea construir un dispositivo fotocapacitivo realmente eficiente, también es necesario minimizar la frecuencia de recombinación electrónica en la interfase OTE/TiO₂ promovida por la gran cantidad de estados superficiales presentes en los electrodos nanoparticulados (Rocha, 2007).

El nivel de almacenamiento energético por parte de un fotocapacitor puede ser comparado con el de otros dispositivos de conversión y almacenamiento de energía electroquímica mediante los diagramas de Ragone. Es importante destacar que la aplicación de estos dispositivos es prometedora no sólo en el área del almacenamiento directo de energía solar, sino también en el área de microelectrónica en virtud de su posible miniaturización.

Los supercapacitores (SC) atraen mucho interés debido a sus densidades de alta potencia, capacidad de carga y descarga rápida, ciclos de vida largos y, lo que es más importante, seguridad, que hacen que su uso sea prometedor para el almacenamiento de energía de alto rendimiento. Los SC se pueden clasificar en tres tipos, es decir, condensadores eléctricos de doble capa (EDLC), pseudocondensadores y supercapacitores híbridos. Los EDLC pueden almacenar energía mediante un proceso no farádico, es decir, las cargas se acumulan en la interfaz electrodo / electrolito en forma de una doble capa eléctrica. Los materiales a base de carbono como el nanotubo de carbono (CNT), el carbono activado (AC), el grafeno, el aerogel de carbono, etc., se utilizan como materiales de electrodo EDLC debido a su alta superficie específica, alta conductividad eléctrica y poros (Ray & Saruhan, 2021).

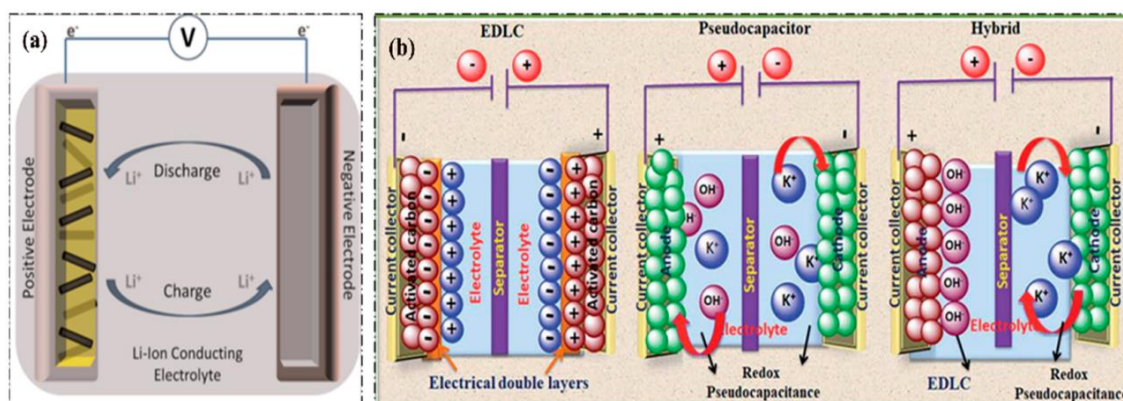


Figura 32. Mecanismo de almacenamiento de carga (a) Baterías de iones de Litio (LIB) y (b) Diferentes tipos de supercapacitores (SC). Copyright 2017 American Chemical Society; Copyright 2019 The Royal Society of Chemistry (Ray & Saruhan, 2021).

El progreso reciente en electrolitos de líquidos iónicos (IL) para almacenamiento de energía, principalmente para baterías de iones de litio (LIB) y supercapacitores (SC). Se ha observado que la amplia ventana de potencial electroquímico, la muy baja volatilidad, la buena estabilidad térmica y electroquímica de los IL los hacen adecuados como alternativa para la próxima generación de electrolitos en dispositivos de almacenamiento de energía (Ray & Saruhan, 2021).

Debido a la alta densidad de potencia y la vida útil ultralarga, los supercapacitores representan una alternativa a las baterías electroquímicas en aplicaciones de almacenamiento de energía. Sin embargo, la densidad de energía relativamente baja es el principal desafío para los supercapacitores en el impulso actual para impulsar toda la tecnología hacia adelante para cumplir con los requisitos de referencia para la comercialización. Para resolver eficazmente este problema, es fundamental desarrollar materiales de electrodos con un excelente rendimiento electroquímico, ya que el electrodo utilizado está estrechamente relacionado con la capacitancia específica y la densidad de energía de los supercapacitores (Cao et al., 2021).

Los materiales de perovskitas de haluro han recibido mucha atención desde 2009 debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas. Dichos materiales de perovskita comparten propiedades únicas que incluyen: banda prohibida sintonizable, rendimiento superior de recolección de energía solar y ambipolar, propiedades con un método de fabricación fácil y rentable; que permite diversas aplicaciones de conversión de energía solar y optoelectrónica (Zhang et al., 2020).

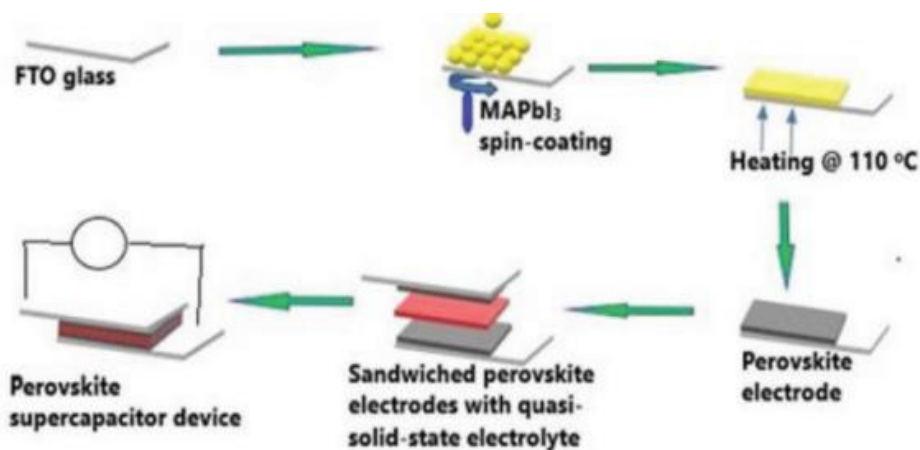


Figura 33. Supercapacitores electroquímicos basados en MAPbI₃ con dos perovskita de haluro electrodos y un electrolito de estado casi sólido (Zhang et al., 2020).

Además de las baterías de iones de litio, los supercapacitores se consideran otra clase importante de dispositivos de almacenamiento de energía que ofrecen un rendimiento fascinante. Los supercapacitores disfrutan de velocidades de carga / descarga rápidas, alta densidad de potencia y ciclos de vida largos. La capacidad del supercapacitor es mucho mayor que la de los condensadores de placas paralelas convencionales y la velocidad de descarga es mucho más rápida que la de las baterías; que permite la carga rápida de un vehículo eléctrico (Zhang et al., 2020).

El hecho de que los materiales de perovskita de haluro, inicialmente diseñados para celdas solares, también funcionen para el dispositivo de almacenamiento de energía se atribuye principalmente a los excelentes caracteres de difusión de iones (Zhang et al., 2020).

En los últimos años, los materiales de perovskita de haluro se han aplicado ampliamente en celdas solares, con la celda solar de perovskita de vanguardia logrando eficiencias superiores de conversión de energía tan altas como 25.2 %. Los materiales de perovskita de haluro sirven como buenos candidatos para una gama de dispositivos de conversión de energía (Zhang et al., 2020).

Las celdas solares de perovskita de haluro se han conectado a supercapacitores para formar un supercapacitor fotorrecargable, ya sea en una configuración de carga discreta o en una configuración de carga integrada con la configuración de tres electrodos que comparten un electrodo común. Una celda solar de perovskita con nanotubos de dióxido de titanio simétricos inyecta electrones a un supercapacitor. El foto supercapacitor resultante podría fotocargarse a 0.63 V y demuestra una eficiencia de conversión de energía solar del 4.9 % y una eficiencia de almacenamiento de hasta el 80 % (Zhang et al., 2020).

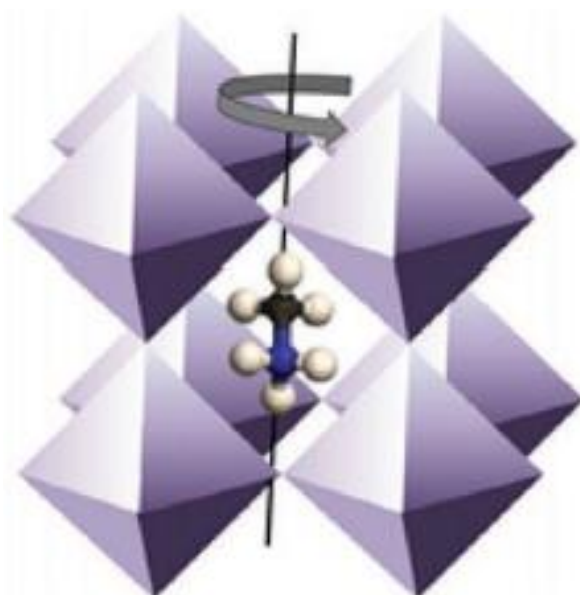


Figura 34. Estructura cristalina de perovskitas de haluro, destacando el movimiento de las especies químicas catiónicas (Zhang et al., 2020).

Se espera que los dispositivos electrónicos portátiles de próxima generación se autoalimenten mediante dispositivos de almacenamiento de energía adaptables que puedan proporcionar una salida de energía cuando sea necesario. El emergente sistema integrado de captación y almacenamiento de energía en un conjunto flexible, en este sentido, ha ofrecido una solución prometedora (Li et al., 2019).

4.4 Oligomoléculas de enlace (Linkers)

4.4.1 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES (DSSC)

Las celdas sensibilizadas iniciaron con los trabajos pioneros de Brian O'Regan y Michael Grätzel (Kenji K., Yohei A., Toru Y., Keiji O., Toru K, 2015), estos dispositivos convierten la energía solar en electricidad mediante el efecto fotoeléctrico. En palabras más sencillas son aparatos que reciben la luz solar incidente y ésta la transforman en electricidad mediante un complejo sistema de transferencia de carga. El profesor Michael Grätzel, actualmente adscrito a la Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza, se hizo merecedor al prestigioso Premio Tecnológico Milenio en 2010 por el desarrollo de estos dispositivos y ha sido considerado en los últimos años para obtener un premio Nobel (Sánchez Bojorge et al., 2016).



Figura 35. En esta imagen Michael Grätzel con una de sus celdas solares sensibilizadas por colorantes. Crédito: © Alain Herzog/EPFL (Sánchez Bojorge et al., 2016).

Los primeros dispositivos funcionaban con colorantes basados en rutenio y sus eficiencias presentaban valores de alrededor del 10 %. Este tipo de dispositivos presentaron grandes ventajas con respecto a las celdas basadas en silicio, su construcción era más sencilla, así como su mantenimiento; sin embargo, el rutenio es un elemento muy escaso en la naturaleza, lo que causaba un precio muy alto en su adquisición y por lo tanto impactaba en el precio de la celda. Por lo que a pesar de sus buenos resultados aún era necesaria la búsqueda de un material alternativo (Sánchez Bojorge et al., 2016).

Así comenzó el interés por aportar a este tipo de celdas un material que proporcionara mejoras en diversos aspectos, pero sobre todo en la eficiencia de la celda. Numerosas investigaciones se llevaron a cabo en los diversos materiales que este tipo de dispositivos utilizan, alcanzando hasta hoy en día la eficiencia de alrededor del 13% con compuestos basados en moléculas tipo donador-puente-aceptor (Kenji K., Yohei A., Toru Y., Keiji O., Toru K, 2015); (Kenji K., Yohei A., Toru Y., Takahiro O., Toru K., Masafumi U., 2014); (Simon Mathew, Aswani Yella, Peng Gao, Robin Humphry-Baker, Basile F. E. Curchod, Negar Ashari-Astani, Ivano Tavernelli, Ursula Rothlisberger, Md. Khaja Nazzeruddin, 2014). Por lo que este dispositivo se convirtió en una posibilidad para producir energía limpia y renovable.

Las DSSC son atractivas porque se manufacturan con materiales baratos que no necesitan ser purificados exhaustivamente y se pueden fabricar a muy bajos costos. Las DSSC son únicas comparadas con otro tipo de celdas solares en donde el transporte de electrones, la absorción de luz y el transporte de vacancias son realizados por diferentes materiales en la celda (Brian E. Hardin, 2006). Una última característica sobresaliente de las DSSC es que además de ser funcionales pueden cumplir una función estética en la arquitectura de un edificio.

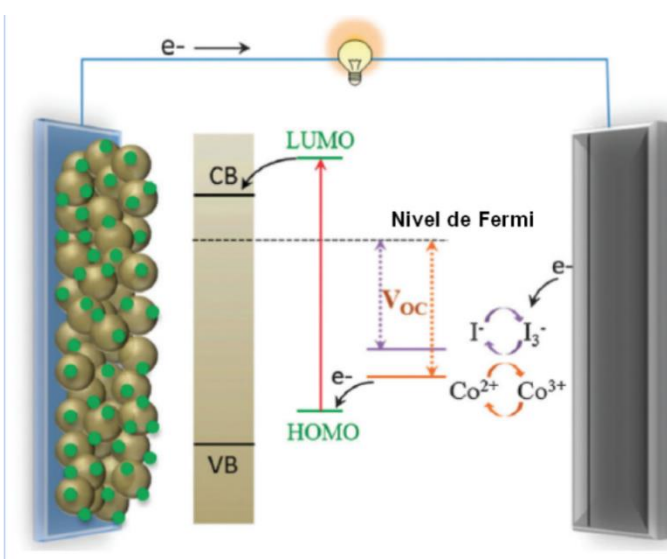
4.4.1.1 PRINCIPIO DE OPERACIÓN DE UNA DSSC

La arquitectura típica de una DSSC consiste en un arreglo tipo “sándwich” que se compone principalmente por cuatro partes: a) Fotoánodo (óxido semiconductor depositado sobre un sustrato transparente); b) Colorante sensibilizador de luz; c) Electrolito (par redox); d) Contraelectrodo (generalmente una película delgada de Pt o carbono grafito).

El principio de operación de una celda consiste en la captura de fotones de la radiación solar por parte del colorante, por esto que es importante que la molécula sensibilizadora tenga una absorción intensa en la región visible del espectro electromagnético donde la intensidad radiativa del sol es mayor. Acto seguido el colorante, que se encuentra adsorbido en el fotoelectrodo (generalmente TiO_2 nanoestructurado), es excitado promoviendo un electrón de su nivel lleno de electrones, llamado HOMO, a su primer nivel vacío, LUMO (Sánchez Bojorge et al., 2016).

Este electrón es la clave del proceso así que no deberemos perderlo de vista. Después, el electrón es transferido a la banda de conducción del TiO_2 mesoporoso que posee una gran área superficial lo que facilita la inyección de grandes cantidades de transportadores de carga. Este electrón es entonces transferido al óxido conductor transparente y transportado hacia un circuito externo hasta llegar al contraelectrodo, el cual transfiere el electrón al electrolito para que este último le regrese el electrón al colorante, es decir, lo regenere y con esto el colorante pueda absorber otro fotón del medio y comenzar el ciclo de nuevo (Jiawei G., Jing L., 2012).

Figura 36. Esquema de funcionamiento de una DSSC (Sánchez Bojorge et al., 2016).



4.4.1.2 PRINCIPALES SENSIBILIZADORES DE LUZ EN DSSC

Algunas características importantes que deben tener los sensibilizadores de luz en DSSC son: absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético, coeficiente de extinción molar alto, estabilidad química y afinidad por el semiconductor inorgánico. Entre los sensibilizadores que han sido explorados para su empleo en DSSC se encuentran complejos metálicos de rutenio, osmio, cobre y otros metales, también encontramos moléculas altamente conjugadas como las porfirinas y ftalocianinas. Adicionalmente, se han estudiado un sinnúmero de colorantes orgánicos como indoles, cumarinas, tiofenos, carbazoles, triarilaminas, etc. De estos estudios las porfirinas han destacado por presentar altas eficiencias de conversión solar. Estas moléculas orgánicas llaman la atención por su semejanza con la clorofila, son estructuras rígidas compuestas de varias unidades de pirrol (Sánchez Bojorge et al., 2016).

La porfirina ha atraído una gran atención debido a su papel natural en la fotosíntesis y la relativa facilidad con la que los grupos funcionales pueden unirse a su estructura básica (S. Rai, 2007); (L. Flamigni, B. Ventura, M. Tasior, 2007); (J. Wienke, 1999). Además, su nivel de orbital molecular desocupado más bajo inherente (LUMO) está situado por encima de la banda de conducción del dióxido de titanio, y su nivel de orbital molecular ocupado más alto (HOMO) está por debajo del par redox de la solución de electrolito requerida para la separación de carga en el tinte semiconductor - superficie de electrolito, lo que lo convierte en un buen grupo donante (T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, 2012); (W.M. Campbell, A.K. Burrell, D.L. Officer, 2004).

4.4.2 LINKERS UTILIZADOS EN LA INVESTIGACIÓN

Se utilizaron cálculos de AM1 (método semiempírico) cálculos para seleccionar un determinado número de análogos de porfirina que se utilizarán para DSSC como sensibilizadores. Comparando con un tinte con una eficiencia de celda solar conocida, se identifican análogos candidatos que son ideales para DSSC y someterlos a cálculos más altos y costosos. Este estudio buscó determinar la forma más rápida de cribar un gran número de análogos de porfirina determinando el comportamiento de carga separada según la orientación espacial orbital de frontera, la brecha HOMO-LUMO y el orbital molecular de frontera donador-aceptor (Balanay et al., 2007).

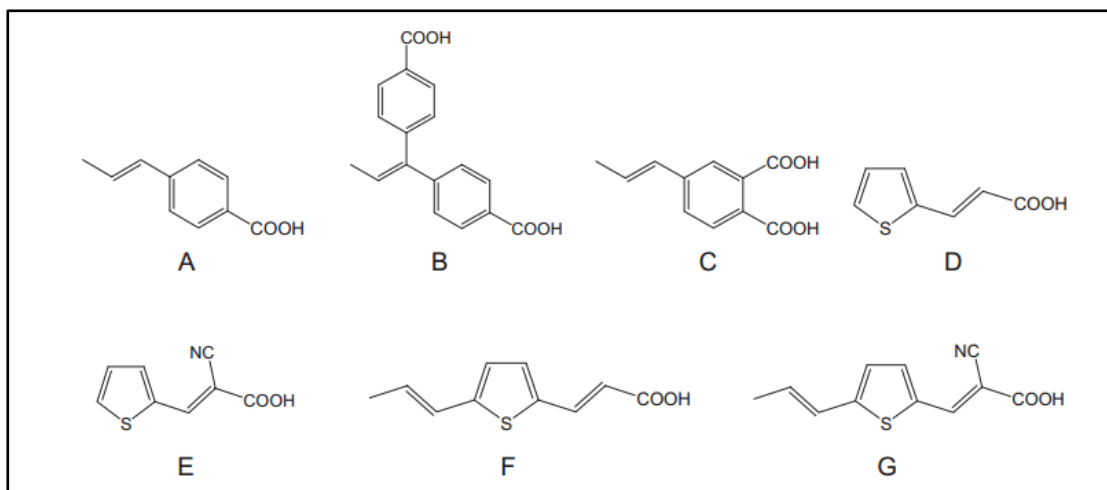


Figura 37. Estructuras de los sensibilizadores ocupados en la investigación para aumentar la eficiencia de absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético en moléculas de zinc-porfirina (Balanay et al., 2007).

Se diseñaron siete sensibilizadores eficientes basados en la estructura de zinc -porfirina para celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC). Las geometrías, propiedades electrónicas, eficiencia de captación de luz (LHE) y espectros de absorción electrónica de estos sensibilizadores se estudian utilizando cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) y la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) (Karthikeyan & Lee, 2013).

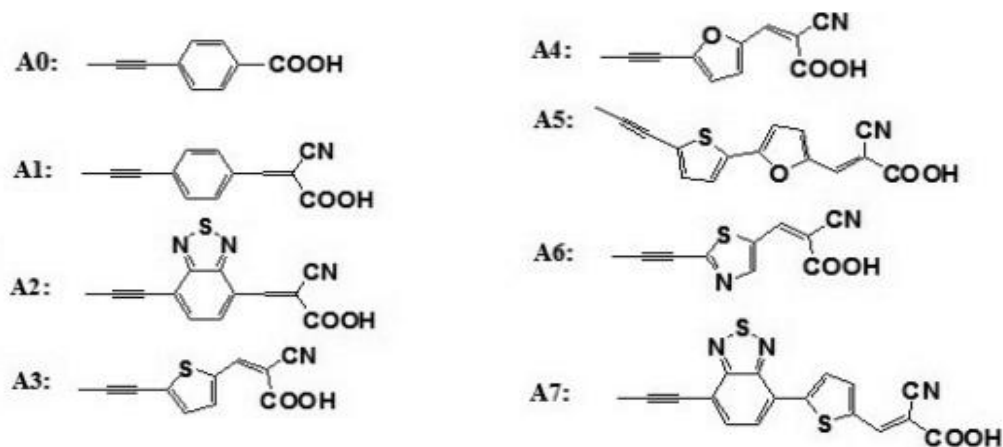


Figura 38. Los nuevos sensibilizadores de zinc-porfirina (Karthikeyan & Lee, 2013).

4.4.2.1 Sensibilizadores de zinc-porfirina

Encontramos que los sensibilizadores diseñados tienen menor energía HOMO-LUMO con bandas de absorción ampliadas y desplazadas al rojo (300-1100 nm) que tienen un alto coeficiente de extinción molar en comparación con el mejor sensibilizador conocido hasta ahora (YD2-o-C8) (Karthikeyan and Lee, 2013).

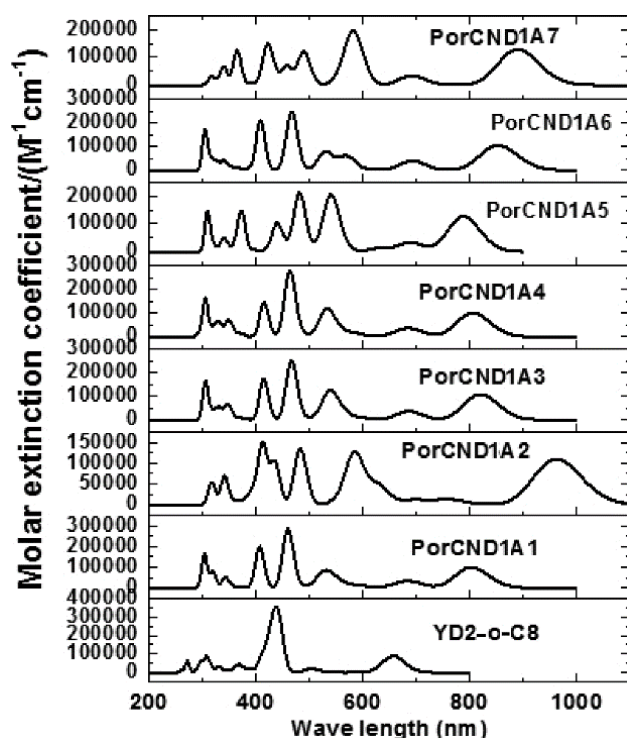


Figura 39. Espectros de absorción calculados de nuevos colorantes (Karthikeyan & Lee, 2013).

La **Figura 39** muestra que todos los nuevos sensibilizadores tienen una excelente absorción en la región visible al infrarrojo cercano con altos coeficientes de extinción molar (Karthikeyan & Lee, 2013).

La contribución de los grupos de anclaje del nuevo sensibilizador a LUMO es del 18-28 %, mientras que el mejor sensibilizador conocido hasta ahora YD2-o-C8 contribuyó con el 2 %. Por lo tanto, podemos anticipar que los nuevos sensibilizadores de zinc-porfirina tienen más acoplamiento electrónico con la superficie de TiO_2 y serían más favorables para la inyección de electrones en la superficie de TiO_2 que el mejor sensibilizador YD2-o-C8 conocido hasta ahora. Los valores de Light Harvesting Efficiency (LHE) de los nuevos tintes están en el rango de 79 a 97 % (Karthikeyan & Lee, 2013).

Resulta un tema de investigación interesante en el ámbito de la energía solar fotovoltaica y la búsqueda de nuevos materiales no contaminantes que puedan igualar o superar la eficiencia de conversión de energía en comparación a las celdas de silicio (Karthikeyan & Lee, 2013).

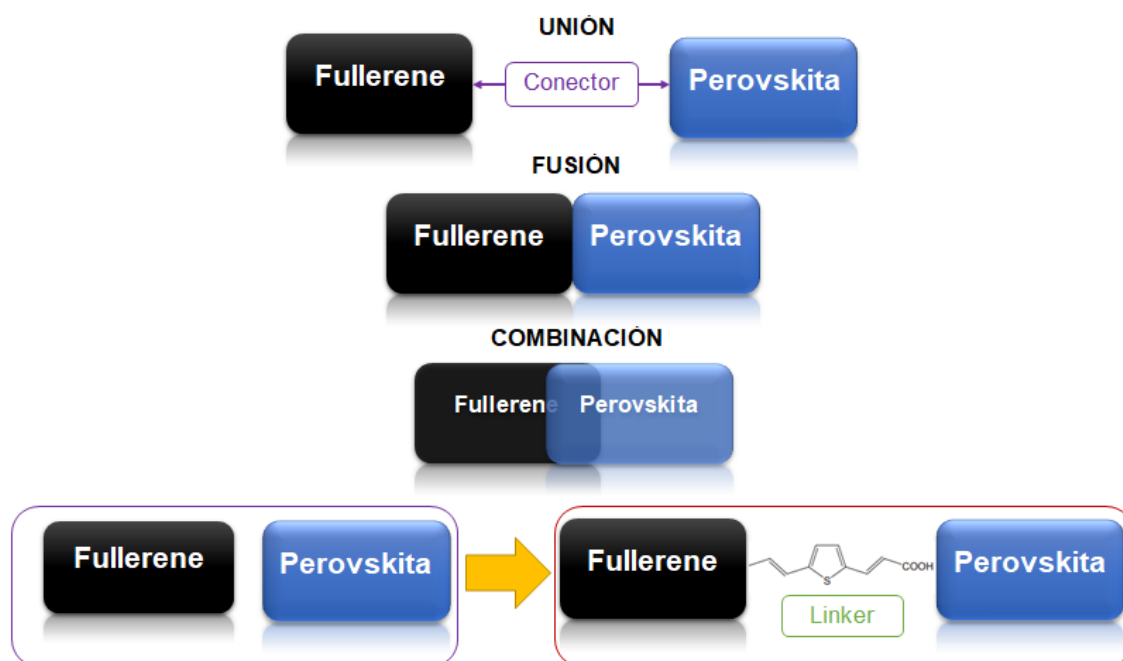


Figura 40. Diagrama de estrategias para la síntesis del sistema Fullerene – Perovskita.

Se pretende utilizar un sensibilizador de este tipo como unión entre los fullerenos y la superficie de perovskita como material transportador de energía. La estrategia de unión implica la adición de grupos funcionales que permitan conectar ambos sistemas moleculares (fullereno – PVS), aumentando el peso molecular del compuesto resultante. Sin embargo, esta estrategia ofrece la posibilidad de conectar los fragmentos de las moléculas originales de forma que mantengan su actividad inicial y sus interacciones electrónicas entre ambas. Para esta investigación se optó por utilizar al linker como puente transportador de energía.

Capítulo 5

Metodología

5.1 Introducción a Gaussian 09

5.1.1 ¿Qué es Gaussian 09?

Gaussian 09 es producido por Gaussian Inc., es un sistema de programas conectados para ejecutar una variedad de cálculos de estructura electrónica. Es capaz de predecir muchas propiedades moleculares y reacciones químicas, incluyendo:

- Energías y estructuras moleculares.
- Energías y estructuras de estado de transición.
- Frecuencias vibracionales.
- Espectros infrarrojo y Raman.
- Propiedades termodinámicas.
- Energías de reacción y de enlace.
- Trayectorias de reacción.
- Orbitales moleculares.
- Cargas atómicas.
- Apantallamiento en resonancia magnética nuclear y susceptibilidad magnética.
- Afinidades electrónicas y potenciales de ionización.
- Polarización e hiperpolarización.
- Potenciales electrostáticos y densidades electrónica.

5.1.2 ¿Para qué sirve Gaussian 09?

Gaussian 09 está diseñado para estudiar sistemas en fase gaseosa, sólida y en solución, en el estado fundamental y estados excitados; lo que permite explorar áreas de interés químico como efectos del sustituyente, mecanismos de reacción, superficies de energía potencial, energías de excitación, etc. La utilización de Gaussian 09 se encuentra explicado con detenimiento en el apartado **8.1 del Apéndice 1)** explicando de manera general y concisa la utilización del software como herramienta de construcción, cálculos y visualización.

5.2 Determinación del método y base computacional para la investigación

Inicia el proceso de comparación entre diferentes métodos computacionales para un cálculo de energía simple “single point” (Es un cálculo de energía sin modificar la estructura y/o posición de los átomos) en una molécula C_{60} identificando su acercamiento de cada método utilizado con los datos experimentales como referencia.

Se utiliza una tabla para identificar el nombre del método que se va a emplear y una serie de columnas vacías para el posterior llenado de información con el resultado del single point de cada método computacional.

Tabla 2. Optimización del Fullerenos C_{60} utilizando el método DFT con distintos funcionales: # *****/3-21G.

Optimización del fullereno C_{60} utilizando el método DFT con distintos funcionales: # *****/3-21G									
Nombre de la molécula	Funcionales (DFT)	Optimización							
		HOMO	LUMO	Δ H-L	Δ H-L (eV)	C-C (Å)	C=C (Å)	Método	Tiempo CPU
Fullereno C_{60}	B3LYP	-0.239	-0.131	0.108	2.940	1.460	1.391	Hybrid	1 horas 41 minutos 21.8 segundos.
	PBEPBE	-0.221	-0.155	0.067	1.811	1.465	1.401	GGA	55 minutos 13.9 segundos.
	wB97XD	-0.310	-0.079	0.230	6.262	1.456	1.381	Hybrid-correction	1 horas 21 minutos 49.9 segundos.
	M062X	-0.287	-0.111	0.176	4.781	1.460	1.385	Meta-GGA	1 horas 42 minutos 33.3 segundos.
	HSEH1PBE	-0.240	-0.148	0.092	2.517	1.454	1.387	Hybrid	1 horas 31 minutos 0.5 segundos.
	CAMB3LYP	-0.284	-0.094	0.190	5.171	1.455	1.380	Hybrid-correction	1 horas 17 minutos 59.2 segundos.
	PBE1PBE	-0.254	-0.136	0.118	3.218	1.455	1.387	GGA+25 % HF	1 horas 14 minutos 0.3 segundos.
	HF	-0.306	-0.023	0.283	7.698	1.453	1.367	ab initio	33 minutos 52.7 segundos.
	Experimental					1.467(21) Å	1.355(9) Å	Experimental	

Obtención de resultados experimentales del artículo “The Structure of the C₆₀ Molecule: X-Ray Crystal Structure Determination of a Twin at 110 K” Escrito por LIU, S., LU, Y.-J., KAPPES, M. M., & IBERS, J. A. en el año 1991.

Se muestran las aproximaciones a los Orbitales Moleculares (MOs) de importancia para nuestro estudio: HOMO (Orbital Molecular ocupado más Alto) y LUMO (Orbital Molecular vacante más Bajo) con dichos valores podemos conocer el Δ HOMO – LUMO que al multiplicarlo por 27.2114 nos da la energía en eV.

En dicho cuadro se hace la comparación de los datos se obtenidos de la herramienta de visualización del software de Gaussian y se muestra la aproximación que tienen distintos niveles de metodología computacional DFT con la prueba experimental del fullereno, tales pruebas experimentales nos dan entre otros datos, la distancia entre átomos (C-C) y (C=C). Por último, se agregó una columna donde se muestra el tiempo de cómputo requerido para cada operación

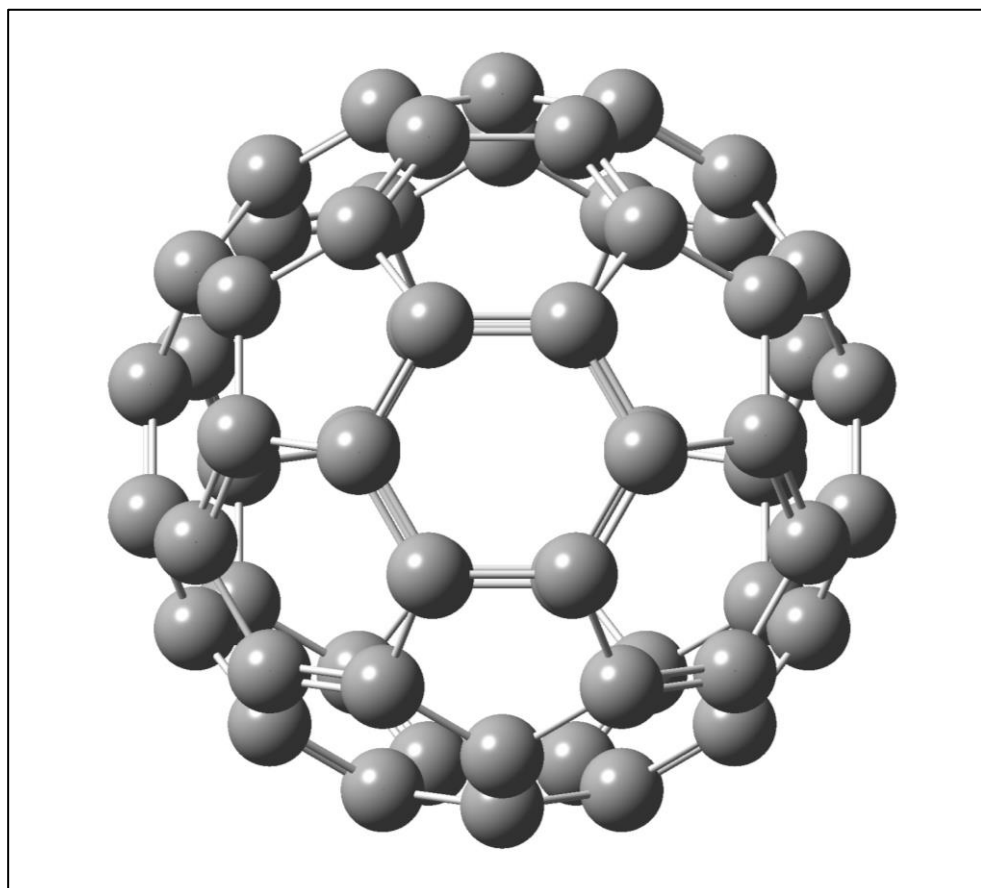


Figura 41. Imagen de la molécula del fullereno C₆₀.

Se realizaron otras 2 comparaciones de métodos computacionales tomando como referencia datos experimentales, justificando el uso del método DFT B3LYP y la base 6-311G; amboa mostrados en el **apéndice 5)** en el apartado **8.5**.

5.3 Optimización de linkers y fullerenos

5.3.1 Primera serie de linkers

Recibimos una primer serie de oligo-moléculas de enlace (linkers) utilizadas por colegas computacionales como sensibilizadores eficientes basados en estructuras de zinc-porfirina para su implementación en células solares sensibilizadas con colorante (Balanay et al., 2007) (Karthikeyan & Lee, 2013); sin embargo, nos resultan de interés por sus propiedades electrónicas y su posible interacción exitosa con un fullereno o quasi fullereno.

Todas las optimizaciones de geometría de este punto en adelante se realizaron con el funcional B3LYP, que combina el intercambio Hartree-Fock exacto con el funcional de correlación de “Lee, Yang y Parr” que incluye los efectos de correlación más importantes (A.D., 1993). Todos los cálculos se realizaron utilizando el conjunto de bases 6-311G (Petersson G.A., 1991); (Petersson G.A., Bennett A., Tensfeldt T.G., Al-Laham M.A., 1988) y se extiende la base con una función de polarización (d,p) que corresponde:

- A cada átomo diferente del hidrógeno se le añaden orbitales d (ó f).
- A cada átomo de hidrógeno se le añade un conjunto de orbitales 2p.

Teniendo en cuenta que cuanto mejor sea la función base menor será el número de funciones requeridas para alcanzar el mismo nivel de precisión; entonces, se ocupa menos tiempo de cómputo con una selección más específica. Este nivel de teoría B3LYP / 6-311G (d,p) se decide con base a comparación de métodos y bases vistos anteriormente, además que; ha sido ampliamente utilizado para el estudio experimental de formas alotrópicas de carbono, prediciendo con éxito las geometrías observadas experimentalmente (Adjizian Jean-Joseph, Vlandas Alexis, , 2016); (Alcamí M., Sánchez G., Díaz-Tendero S. , Wang Y., 2007); (Zdeneřk Slanina, Xiang Zhao, 1998); (Salcedo R., 1998).

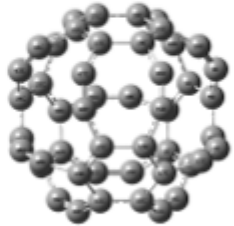
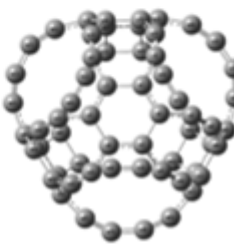
B3LYP / 6-311G (d,p) Opt Freq

Ahora que se ha decidido por el método adecuado y la base apropiada a nuestras necesidades, se procede a correr los cálculos de optimización y frecuencia de cada Linker y adicionalmente se optimizan estructuras de jaula cerrada (fullerenos) con la particularidad de que para esta investigación además del fullereno simple (C₆₀); se optimizan quasi-fullerenos (estructuras de carbono de jaula cerrada que presentan distintas configuraciones en forma de anillos).

La optimización de moléculas con ayuda de los recursos computacionales que ofrece Miztli (Supercomputadora de alto rendimiento) accediendo remotamente desde una terminal Linux; se encuentra explicado en el apartado **8.2 del Apéndice 2)** mostrando a detalle cada parte del código utilizado en la ejecución de cálculos.

A continuación, se muestran las tablas “de entrada” de cada sistema utilizado; donde se muestra la clasificación de molécula que se está utilizando, la nomenclatura utilizada para identificarlo y la imagen de la estructura sin optimizar.

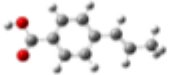
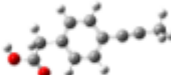
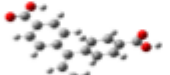
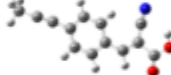
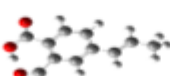
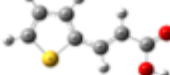
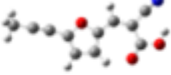
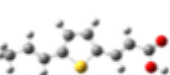
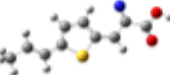
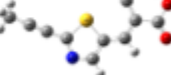
Tabla 3. Representación gráfica de las estructuras optimizadas del quasi-fullereno C42-q, C48-q y C60-q.

<i>Optimización y frecuencia de los quasi-fullerenos utilizando el método DFT con la función base: # B3LYP/6-311G(d,p)</i>		
Clasificación	Nombre de la molécula	Imagen de la molécula
Quasi-fullerenos	C ₄₂ _q	
	C ₄₈ _q	
	C ₆₀ _q	

Una vez optimizados los linkers y quasi fullerenos, se desea obtener los archivos de salida de cada uno:

- **archivo.log** Archivo de texto donde se recaba toda la información de la optimización del sistema, aquí se va a encontrar la información que necesitamos referida a los orbitales moleculares (HOMO, LUMO, gap electrónico).
- **archivo.fchk** Con este archivo es posible visualizar los resultados y orbitales en variedad de software alternativos de Gaussian 09 y hacer la recolección de información más gráfica, entendible e interactiva.

Tabla 4. Representación gráfica de la primer serie (propuesta) de estructuras de enlace (linkers) sin optimizar y la nomenclatura asignada para su identificación.

Optimización y frecuencia de la primer serie de linkers utilizando el método DFT con la función base: # B3LYP/6-311G(d,p)					
Clasificación	Nombre de la molécula	Opt y Freq Imagen de la molécula	Clasificación	Nombre de la molécula	Opt y Freq Imagen de la molécula
Primer serie de linkers	Linker A		Primer serie de linkers	Linker A0	
	Linker B			Linker A1	
	Linker C			Linker A2	
	Linker D			Linker A3	
	Linker E			Linker A4	
	Linker F			Linker A5	
	Linker G			Linker A6	
				Linker A7	

Una vez obtenidos los orbitales moleculares de cada molécula del archivo.log, se representan sus valores en Unidades atómicas (Hartrees); unidad de energía que arroja por default el software de Gaussian, posteriormente se calcula el valor de Δ HOMO-LUMO (Mejor conocido en la literatura como gap electrónico).

La unidad de energía que nos interesa para comprender la interacción son los electronvolts (eV); para obtener dichas unidades, se agrega una columna donde se muestra el gap electrónico convertido a eV. La conversión y multiplicación se muestra en el apartado **8.4.2 del Apéndice 4)**

Por último, se agrega una columna donde se muestran las frecuencias imaginarias que llegaran a tener los cálculos, Se debe llevar a cabo el trabajo de frecuencia (Freq), ya que las frecuencias se usan para comprobar si la geometría optimizada es de mínima energía (no tiene frecuencias imaginarias/negativas) o un estado de transición (una frecuencia imaginaria/negativa). Importante para la investigación que los sistemas no tengan frecuencias imaginarias; de ser así, las moléculas se descartan.

Tabla 5. Vista general de los resultados obtenidos en la optimización linkers (primer serie) y quasi fullerenos.

<i>Optimización y frecuencia de linkers y quasi-fullerenos utilizando el método DFT con la función base: # B3LYP/6-311G(d,p)</i>						
Clasificación	Nombre de la molécula	Opt Freq				Freq Im
		HOMO	LUMO	Δ HOMO-LUMO	Δ H-L (eV)	
Primer serie de linkers	Linker A	-0.235	-0.067	0.168	4.571	0
	Linker B	-0.244	-0.073	0.171	4.652	0
	Linker C	-0.247	-0.092	0.155	4.223	0
	Linker D	-0.237	-0.082	0.155	4.230	0
	Linker E	-0.252	-0.108	0.144	3.921	0
	Linker F	-0.216	-0.084	0.132	3.597	0
	Linker G	-0.210	-0.089	0.121	3.283	0
	Linker A0	-0.300	-0.037	0.263	7.158	0
	Linker A1	-0.248	-0.113	0.136	3.690	0
	Linker A2	-0.246	-0.129	0.117	3.176	0
	Linker A3	-0.241	-0.116	0.125	3.400	0
	Linker A4	-0.238	-0.111	0.127	3.450	0
	Linker A5	-0.221	-0.114	0.108	2.927	0
	Linker A6	-0.253	-0.122	0.131	3.564	0
	Linker A7	-0.229	-0.128	0.100	2.725	0
Quasi-fullerenos	C ₄₂ -q	-0.223	-0.126	0.097	2.648	0
	C ₄₈ -q	-0.230	-0.137	0.094	2.549	0
	C ₆₀ -q	-0.215	-0.160	0.055	1.503	0

5.3.2 Segunda serie de linkers

Se recibe una segunda serie de linkers (propuesta) con el que se hizo todo el procedimiento anterior mostrando en una tabla de Excel la interacción de los nuevos linkers con los quasi-fullerenos anteriores (C₄₂-q, C₄₈-q y C₆₀-q) agregando en esta ocasión una serie de sistemas dopados del quasi-fullereno C₄₈ (Aluminio, Boro, Silicio, Nitrógeno y Fósforo) **Tabla 8**. Y para la segunda tabla de interacción de los nuevos linkers; se ocupa el fullereno C₆₀ y una serie de sistemas dopados del fullereno C₆₀ (Aluminio, Boro, Silicio, Nitrógeno y Fósforo) **Tabla 9**.

El dopaje de moléculas (fullereno y quasi-fullerenos) se explica en el apartado 5.4, específicamente para el fullereno C₆₀ es el sub-apartado 5.4.2 y para el quasi-fullereno C₄₈ es el sub-apartado 5.4.4. Explicando de manera visual el punto de interacción ideal para el dopaje.

Mostrando a continuación, las tablas “de entrada” de cada clasificación utilizada en esta segunda fase; donde se muestra la nomenclatura utilizada para identificar cada molécula y la imagen de la estructura sin optimizar. También los resultados de las optimizaciones de cada molécula propuesta, representados en tablas con la misma estructura de la **Tabla 5**.

Tabla 6. Representación gráfica de las estructuras optimizadas del quasi-fullereno C_{48} y el fullereno C_{60} dopados con Aluminio, Boro, Nitrógeno, Fósforo y Silicio.

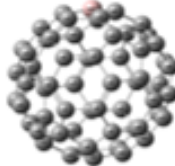
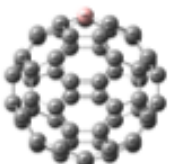
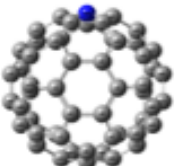
Optimización y frecuencia del quasi-fullereno C_{48_q} y fullereno C_{60} dopados (Al, B, N, P y Si) utilizando el método DFT con la función base: # B3LYP/6-311G(d,p)					
Clasificación	Nombre de la molécula	Imagen de la molécula	Clasificación	Nombre de la molécula	Imagen de la molécula
Quasi-fullereno C_{48} dopado	$C_{48_q_Al}$		Fullerenos Dopados	C_{60_Al}	
	$C_{48_q_B}$			C_{60_B}	
	$C_{48_q_N}$			C_{60_N}	
	$C_{48_q_P}$			C_{60_P}	
	$C_{48_q_Si}$			C_{60_Si}	
			Fullereno	C_{60}	

Tabla 7. Representación gráfica de la segunda serie de moléculas de enlace (nuevos linkers) sin optimizar y la nomenclatura asignada para su identificación.

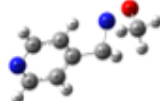
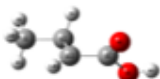
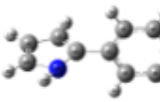
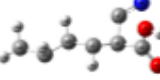
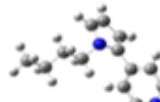
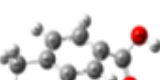
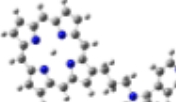
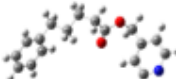
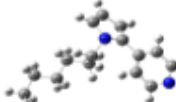
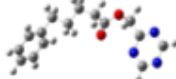
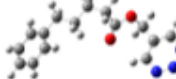
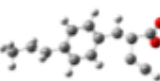
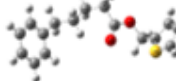
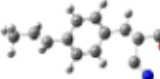
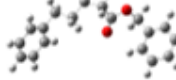
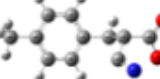
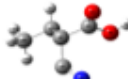
Optimización y frecuencia de la segunda serie de linkers utilizando el método DFT con la función base: # B3LYP/6-311G(d,p)				
Clasificación	Nombre de la molécula	Opt Freq	Nombre de la molécula	Opt Freq
		Imagen de la molécula		Imagen de la molécula
Segunda serie de linkers	Amol		Linker 5	
	Bmol		Linker 6	
	Bmol_Butyl		Linker 7	
	Bmol_Butyl_P		Py_BzButyl_1N	
	Bmol_Hexyl		Py_BzButyl_3Na	
	Bmol_Methyl		Py_BzButyl_3Nb	
	Linker 1		Py_BzButyl_S	
	Linker 2		Py_BzButyl_X	
	Linker 3		Py_CBzM	
	Linker 4			

Tabla 8. Vista general de los resultados obtenidos en la optimización linkers (segunda serie) y quasi fullerenos dopados.

Optimización y frecuencia de la segunda serie de linkers y quasi-fullerenos utilizando el método DFT con la función base: # B3LYP/6-311G(d,p)						
Clasificación	Nombre de la molécula	Opt Freq				Freq Im
		HOMO	LUMO	Δ HOMO-LUMO	Δ H-L (eV)	
Segunda serie de linkers	Amol	-0.256	-0.067	0.189	5.141	0
	Bmol	-0.217	-0.046	0.170	4.633	0
	Bmol_Butyl	-0.213	-0.041	0.172	4.675	0
	Bmol_Butyl_P	-0.201	-0.152	0.049	1.328	0
	Bmol_Hexyl	-0.214	-0.041	0.173	4.717	0
	Bmol_Methyl	-0.214	-0.042	0.172	4.675	0
	Linker 1	-0.221	-0.088	0.133	3.627	0
	Linker 2	-0.237	-0.104	0.133	3.627	0
	Linker 3	-0.253	-0.100	0.153	4.159	0
	Linker 4	-0.293	-0.085	0.208	5.649	0
	Linker 5	-0.280	-0.049	0.231	6.273	0
	Linker 6	-0.232	-0.151	0.081	2.209	0
	Linker 7	-0.260	-0.053	0.206	5.615	0
	Py_BzButyl_1N	-0.244	-0.043	0.201	5.472	0
	Py_BzButyl_3Na	-0.243	-0.066	0.178	4.834	0
	Py_BzButyl_3Nb	-0.245	-0.083	0.163	4.425	0
	Py_BzButyl_S	-0.242	-0.028	0.214	5.812	0
	Py_BzButyl_X	-0.242	-0.022	0.220	5.999	0
	Py_CBzM	-0.243	-0.006	0.237	6.436	0
Quasi-fullerenos	C ₄₂ _q	-0.223	-0.126	0.097	2.648	0
	C ₄₈ _q	-0.230	-0.137	0.094	2.549	0
	C ₆₀ _q	-0.215	-0.160	0.055	1.503	0
Quasi-fullereno C ₄₈ dopado	C ₄₈ _q_Al	-0.219	-0.167	0.052	1.423	0
	C ₄₈ _q_B	-0.222	-0.176	0.046	1.253	0
	C ₄₈ _q_N	-0.202	-0.149	0.052	1.418	0
	C ₄₈ _q_P	-0.216	-0.161	0.056	1.518	0
	C ₄₈ _q_Si	-0.222	-0.139	0.083	2.268	0

Tabla 9. Vista general de los resultados obtenidos en la optimización linkers (segunda serie) y fullerenos dopados.

Optimización y frecuencia de la segunda serie de linkers y fullereno C ₆₀ dopado (Al, B, N, P, Si) utilizando el método DFT con la función base: # B3LYP/6-311G(d,p)						
Clasificación	Nombre de la molécula	Opt Freq				Freq Im
		HOMO	LUMO	Δ HOMO-LUMO	Δ H-L (eV)	
Segunda serie de linkers	Amol	-0.256	-0.067	0.189	5.141	0
	Bmol	-0.217	-0.046	0.170	4.633	0
	Bmol_Butyl	-0.213	-0.041	0.172	4.675	0
	Bmol_Butyl_P	-0.201	-0.152	0.049	1.328	0
	Bmol_Hexyl	-0.214	-0.041	0.173	4.717	0
	Bmol_Methyl	-0.214	-0.042	0.172	4.675	0
	Linker 1	-0.221	-0.088	0.133	3.627	0
	Linker 2	-0.237	-0.104	0.133	3.627	0
	Linker 3	-0.253	-0.100	0.153	4.159	0
	Linker 4	-0.293	-0.085	0.208	5.649	0
	Linker 5	-0.280	-0.049	0.231	6.273	0
	Linker 6	-0.232	-0.151	0.081	2.209	0
	Linker 7	-0.260	-0.053	0.206	5.615	0
	Py_BzButyl_1N	-0.244	-0.043	0.201	5.472	0
	Py_BzButyl_3Na	-0.243	-0.066	0.178	4.834	0
	Py_BzButyl_3Nb	-0.245	-0.083	0.163	4.425	0
	Py_BzButyl_S	-0.242	-0.028	0.214	5.812	0
	Py_BzButyl_X	-0.242	-0.022	0.220	5.999	0
	Py_CBzM	-0.243	-0.006	0.237	6.436	0
Fullereno C ₆₀ dopado	C ₆₀ _Al	-0.211	-0.160	0.051	1.377	0
	C ₆₀ _B	-0.223	-0.175	0.048	1.293	0
	C ₆₀ _N	-0.183	-0.143	0.040	1.097	0
	C ₆₀ _P	-0.205	-0.153	0.052	1.414	0
	C ₆₀ _Si	-0.227	-0.148	0.079	2.150	0
Fullereno	C ₆₀	-0.235	-0.135	0.101	2.739	0

Los métodos de la química computacional permiten evaluar las propiedades electrónicas de un sistema molecular y determinar si es un posible material con alta eficiencia opto-electrónicas, esto dependerá de muchos factores; como la fuerza donadora y aceptora de los sustituyentes, su posición en el sistema molecular, la asimetría del sistema y de la alta conjugación que se tenga, pero además por medio de esta herramienta se puede indagar sobre las propiedades espectroscópicas, estructurales y moleculares de los sistemas. Esto es un tema de sumo interés en el campo tecnológico, ambiental y particularmente en la investigación química debido a la cantidad de compuesto a los que se puede llegar por medio de la síntesis orgánica. (Fernández Vega et al., 2018)

La síntesis teórica de moléculas (fullereno – linker) ocupa los datos de HOMO del linker y LUMO del fullereno optimizado en una operación de Δ HOMO-LUMO para conocer la brecha de energía que existe en la interacción.

Tabla 10. Síntesis teórica de moléculas (fullereno – linker) utilizando el factor de conversión 27.2114 de Hartree a electron volts.

Nombre de la molécula	Opt Freq				Freq Im	C ₆₀ _Al	C ₆₀ _B
	HOMO	LUMO	Δ HOMO-LUMO	Δ H-L (eV)		donador-aceptor	donador-aceptor
Amol	-0.256	-0.067	0.189	5.141	0	=(S24-C5)*27.2114	2.191
Bmol	-0.217	-0.046	0.170	4.633	0	1.527	1.125
Bmol_Butyl	-0.213	-0.041	0.172	4.675	0	1.430	1.028
Bmol_Butyl_P	-0.201	-0.152	0.049	1.328	0	1.092	0.690
Bmol_Hexyl	-0.214	-0.041	0.173	4.717	0	1.469	1.066
Bmol_Methyl	-0.214	-0.042	0.172	4.675	0	1.462	1.060
Linker 1	-0.221	-0.088	0.133	3.627	0	1.652	1.249
Linker 2	-0.237	-0.104	0.133	3.627	0	2.081	1.678
Linker 3	-0.253	-0.100	0.153	4.159	0	2.515	2.112
Linker 4	-0.293	-0.085	0.208	5.649	0	3.604	3.201
Linker 5	-0.280	-0.049	0.231	6.273	0	3.253	2.850
Linker 6	-0.232	-0.151	0.081	2.209	0	1.943	1.540
Linker 7	-0.260	-0.053	0.206	5.615	0	2.698	2.296
Py_BzButyl_1N	-0.244	-0.043	0.201	5.472	0	2.270	1.867
Py_BzButyl_3Na	-0.243	-0.066	0.178	4.834	0	2.256	1.853
Py_BzButyl_3Nb	-0.245	-0.083	0.163	4.425	0	2.313	1.911
Py_BzButyl_S	-0.242	-0.028	0.214	5.812	0	2.216	1.813
Py_BzButyl_X	-0.242	-0.022	0.220	5.999	0	2.228	1.826
Py_CBzM	-0.243	-0.006	0.237	6.436	0	2.239	1.837
C ₆₀ _Al	-0.211	-0.160	0.051	1.377	0	1.377	0.975
C ₆₀ _B	-0.223	-0.175	0.048	1.293	0	1.696	1.293

De acuerdo con la investigación de los autores Karthikeyan & Lee, donde consideran que las brechas electrónicas con mejores resultados para el aumento de la eficiencia de conversión de energía. Mostrando resultados de brechas electrónicas (Δ HOMO-LUMO) que van desde los 2.31 eV hasta los 2.74 eV afirmando que “... la brecha HOMO-LUMO más pequeña indica una mayor eficiencia de conversión foto-eléctrica.” dicha tendencia se explica de la siguiente forma:

Supongamos que el HOMO del sensibilizador es lo suficientemente menor que el potencial redox del electrolito y el LUMO es lo suficientemente mayor que la banda de conducción

de la partícula aceptora, lo que indica que el voltaje de circuito abierto V_{oc} de la celda solar no se verá influenciado por las variaciones HOMO, LUMO. Con la disminución de la brecha HOMO-LUMO, se absorberían más fotones en el lado de longitud de onda más larga para excitar los electrones hacia el orbital molecular desocupado, lo que aumenta la densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} y aumenta la eficiencia de conversión de la celda solar.

Tomando en cuenta lo antes mencionado, se decide por utilizar como referencia un Band gap de máximo 2 eV (Ideal para el aumento en la eficiencia de conversión) y un mínimo de 0.5 eV, quedando así dentro del rango de los 300 – 800 nm referentes al espectro de luz visible; también, lo suficientemente bajo para considerarse un semiconductor adecuado como material transportador en la perovskita.

Se procede a marcar en una tabla los sistemas que arrojan valores aproximados a 2 eV para su posterior optimización. Se muestra en la parte superior el fullereno (fungiendo como aceptor), el cual interaccionará con el linker n.

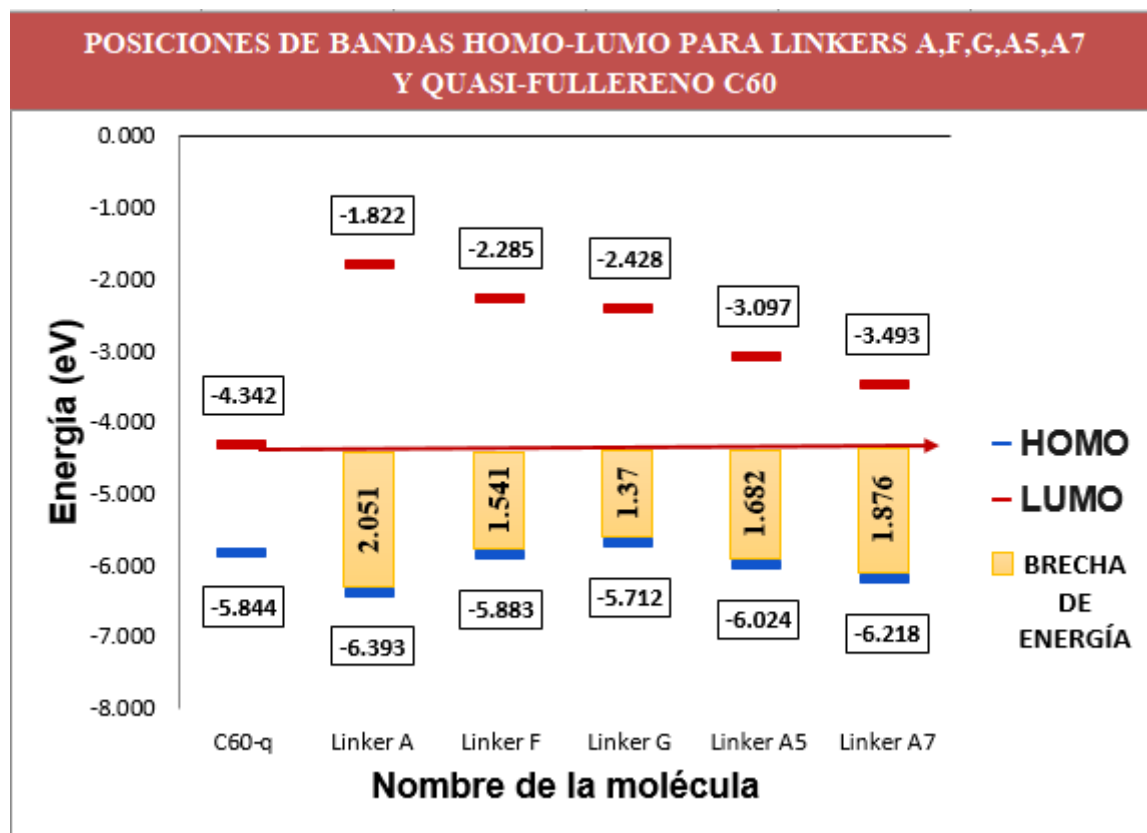
Los datos remarcados se separan del resto para identificarlos en una tabla mostrando los orbitales moleculares HOMO y LUMO y el gap de energía en unidades atómicas (eV), el fullereno fungiendo como aceptor y los posibles linkers que dan valores aproximados a 2 eV en la interacción de ambos (Ver **Tabla 11**).

Y por último, se procede a representar en una gráfica los valores de la brecha energética que existe entre el HOMO y LUMO de cada molécula mostrando en el eje de las x el nombre de cada molécula de interés, y en el eje de las y los valores de la energía del HOMO y LUMO en eV (ver en la **Figura 42**).

Tabla 11. Datos de HOMO y LUMO del fullereno C_{60} con los posibles linkers (valores aproximados a 2 eV) para la síntesis teórica de moléculas.

Nombre	HOMO	LUMO	donador-aceptor
C_{60-q}	-5.844	-4.342	L(d)-H(a)
Linker A	-6.393	-1.822	2.051
Linker F	-5.883	-2.285	1.541
Linker G	-5.712	-2.428	1.370
Linker A5	-6.024	-3.097	1.682
Linker A7	-6.218	-3.493	1.876

Figura 42. Posiciones de banda HOMO y LUMO mostrando la brecha de energía entre el “Orbital Molecular Más Bajo” del quasi - fullereno y el “Orbital Molecular Más Alto” de cada linker.



5.4 Obtención de sitios de interacción

Una vez obtenidos los linkers que se buscará hacer interaccionar con los respectivos fullerenos; resta saber el punto de unión de dichas moléculas para su posterior construcción en conjunto desde un programa de visualización. El proceso de unión de un linker a una molécula de jaula cerrada empieza por identificar el extremo al cual se le pueda desprotonar (La desprotonación es un término químico y refiere a la eliminación de un protón, hidrón o catión de hidrógeno) seleccionando al tetraedro de carbono en la mayoría de los casos.

A continuación, se muestra a detalle el proceso de desprotonación de algunos linkers y siguiente, la identificación por simetría de puntos de interacción de cada fullereno utilizado en la investigación.

También se muestra una imagen del sistema objetivo construido en un visualizador molecular que se quiere lograr para cada fullereno – linker compatibles teóricamente; para su posterior optimización con el método y base antes propuesto.

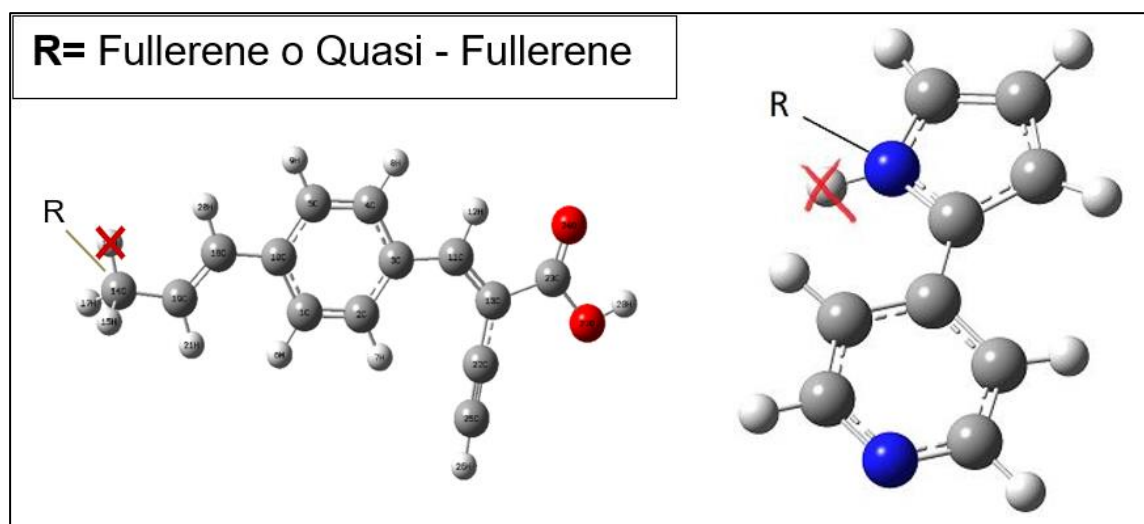


Figura 43. Desprotonación de oligomoléculas de enlace para su interacción con fullerenos.

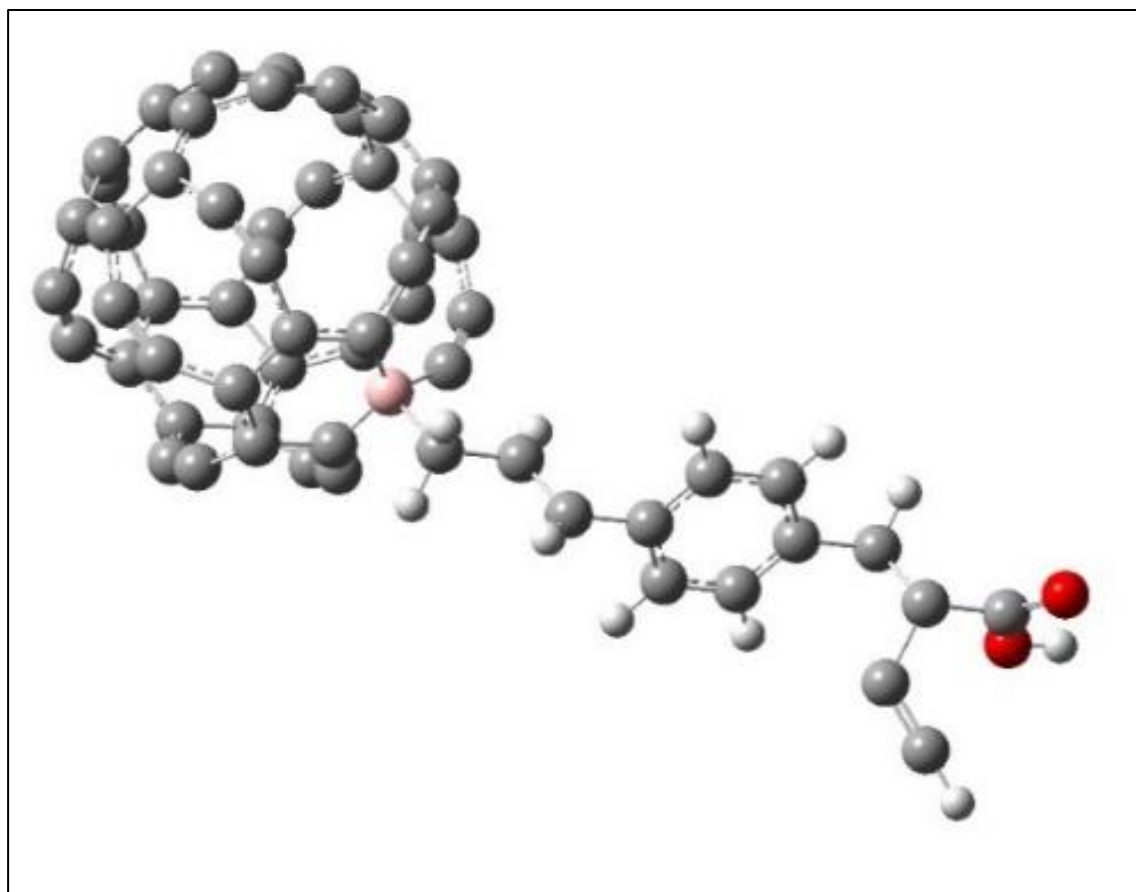
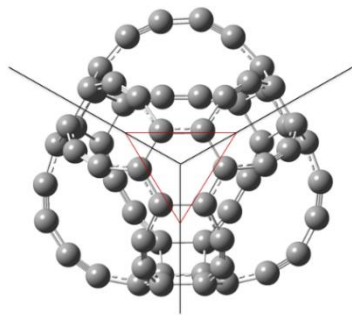


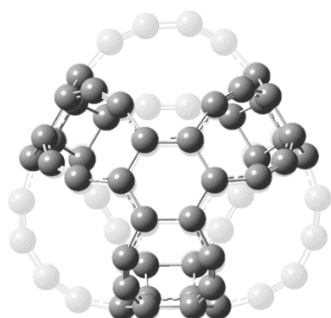
Figura 44. Representación gráfica de la interacción deseada fullerene – linker.

Se procede a identificar las simetrías de cada molécula de jaula cerrada y seleccionar los átomos de carbono que sirven como puntos de unión. A continuación, se ilustra la obtención de los sitios de interacción de cada fullereno y quasi – fullereno respecto a sus simetrías moleculares:

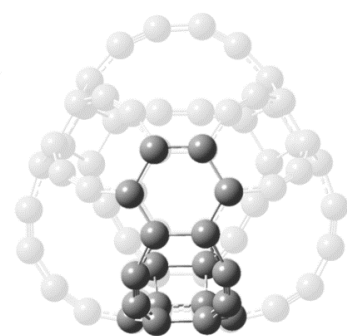
5.4.1 Simetría del Quasi fullereno C_{60-q}



1.- Se identifica la simetría del quasi - fullereno dividiendo en 3 ejes que poseen el mismo número de átomos de carbono en el espacio.



2.- Se desprecian los ramales de la molécula los cuales son ineficientes en la unión de sistemas y sólo se toma en cuenta las estructuras principales del quasi – fullereno.



3.- Se toma una de las 3 estructuras simétricas centrales y se procede a desdoblarla para identificar más fácilmente los sitios de interacción.

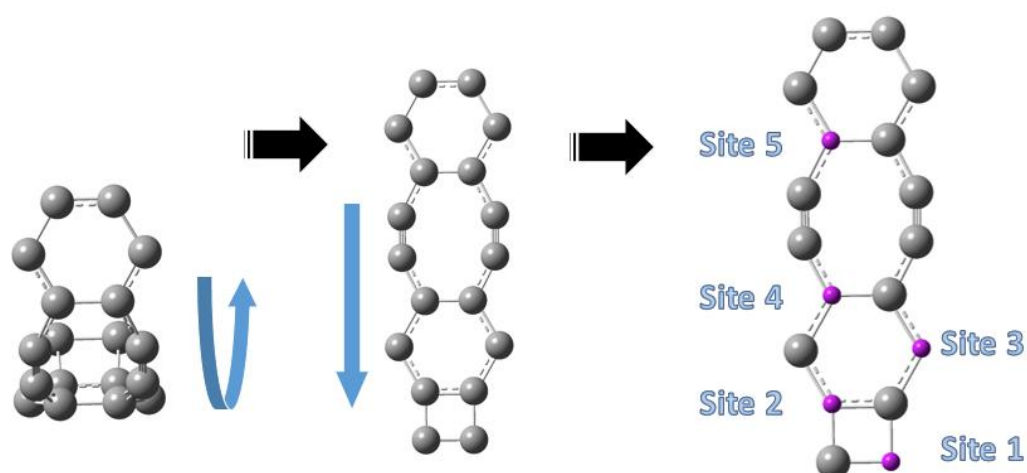
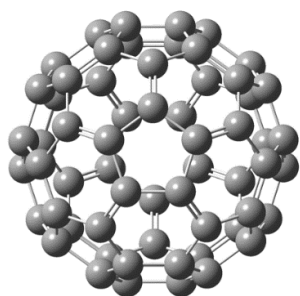
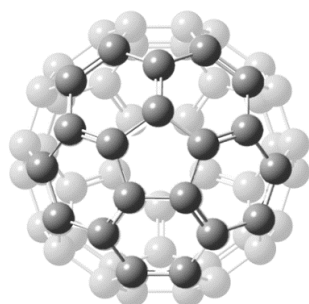


Figura 45. Sitios de interacción para el quasi – fullereno C_{60-q} (identificando 5 posibles puntos de unión).

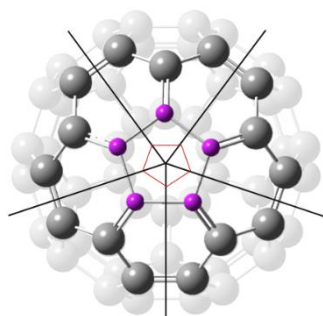
5.4.2 Simetría del Fullerenio C_{60}



1.- Se posiciona al fullereno C_{60} centrado a cualquier pentágono de la estructura optimizada.



2.- Se toma la estructura “pentágono aislado rodeado por 5 hexágonos” (estructura que puedes obtener de cualquier punto del fullereno C_{60}) y se desprecia el resto de la molécula para la interpretación simétrica.



3.- Se forman 5 ejes de simetría los cuales representan una homogeneidad simétrica en toda la estructura; esto quiere decir que se puede tomar cualquier carbono del fullereno para su dopaje o interacción.

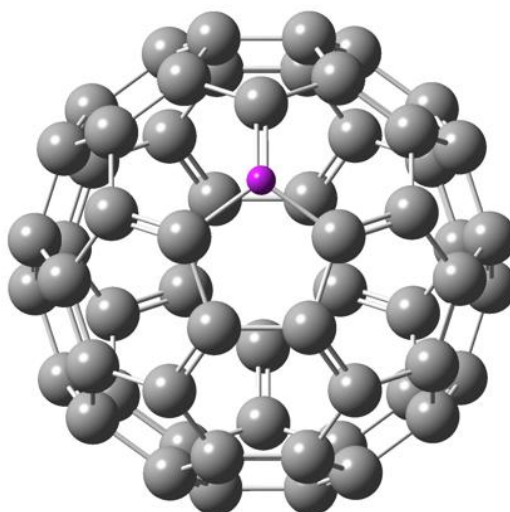
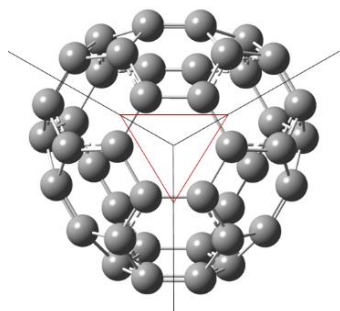
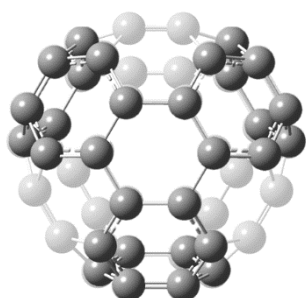


Figura 46. Sitio de dopaje (Al, B, N, P, Si) e interacción del fullereno C_{60} .

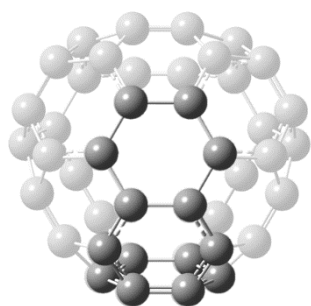
5.4.3 Simetría del Quasi Fullereno C_{42-q}



1.- Se identifica la simetría del quasi - fullereno dividiendo en 3 ejes que poseen el mismo número de átomos de carbono en el espacio.



2.- Se desprecian los ramales de la molécula los cuales son inefficientes en la unión de sistemas y sólo se toma en cuenta las estructuras principales del quasi - fullereno.



3.- Se toma una de las 3 estructuras simétricas centrales y se procede a desdoblarla para identificar más fácilmente los sitios de interacción.

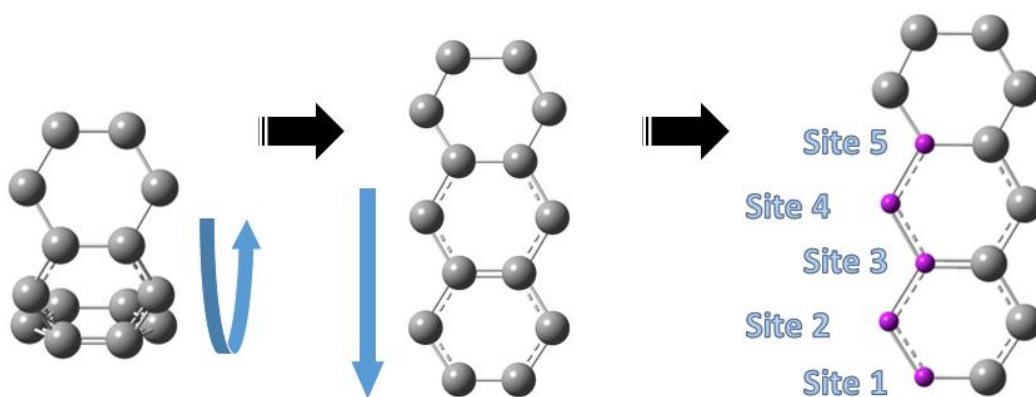
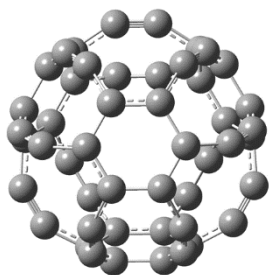
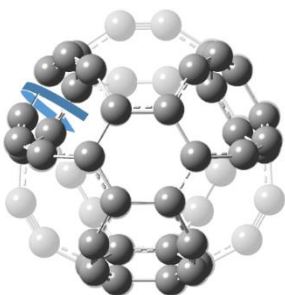


Figura 47. Sitios de interacción para el quasi - fullereno C_{42-q} (identificando 5 posibles puntos de unión).

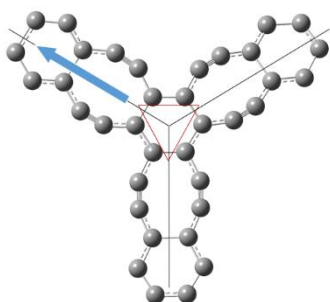
5.4.4 Simetría del Quasi Fullerenio C_{48-q}



1.- Se posiciona a cualquier hexágono del fullereno C_{48-q} centrado para identificar sus respectivos ejes de simetría.



2.- Se desprecian los ramales de la molécula los cuales son ineficientes en la unión de sistemas y sólo se toma en cuenta las estructuras principales del quasi – fullereno.



3.- Se desdobra la estructura principal y se pueden observar los 3 ejes de simetría que posee el quasi fullereno C_{48-q} . Por simetría sólo hay un sitio de interacción y puede ser cualquier carbono del hexágono situado al centro del eje.

Aluminio

Boro

Nitrógeno

Fósforo

Silicio

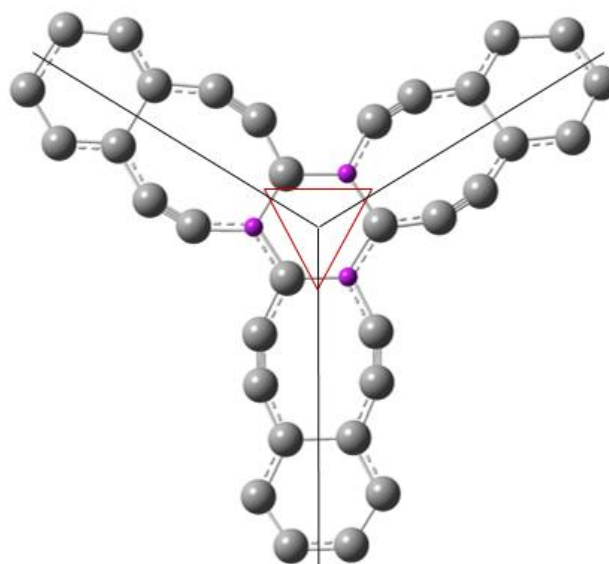
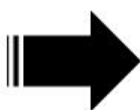


Figura 48. Sitio de dopaje e interacción para el fullereno C_{48-q} .

Capítulo 6

Resultados y discusiones

6.1 Resultados

6.1.1 CÁLCULOS EN GAUSSIAN 09

6.1.1.1 OPTIMIZACIÓN DE QUASI-FULLERENO Y LINKERS INDIVIDUALMENTE

Al inicio de la investigación contábamos con 34 oligo-moléculas de enlace (linkers) y 14 tipos de jaulas cerradas de carbón derivadas de C60, C60q, C42q, C48q. Posterior a realizar la primera optimización se encontraron 622 posibles combinaciones divididos en 311 de interacción “Donador-Aceptor” y los otros 311 de interacción “aceptor-donador”.

I. Selección “donador-aceptor”

Debido a que en las interacciones “aceptor-donador” se encontraron datos arriba de los 2 eV y llegando hasta valores de 6 eV fueron descartados, por lo que se tomó en cuenta en la selección de datos que las mejores interacciones se presentan cuando las jaulas cerradas de carbón aceptan los electrones que los linkers donan “donador-aceptor”.

Al tomar en cuenta el rango de 0.5 – 2 eV (rango experimental) en la primera revisión se seleccionaron 91 candidatos de los cuales en una segunda revisión se descartaron 17 con el fin de localizar los sistemas más interesantes, quedando así después de la primera optimización un total de 74 candidatos a posibles nuevos materiales. Esta investigación fue dividida para un mejor análisis por lo que 43 de los 74 candidatos pertenecen a los QF/FC60 (propios de este primer estudio) y los otros 31 corresponden al Full_C60 dopado de Al, B, N, P, Si, mismos que serán desarrollados posteriormente a esta investigación con la misma metodología.

II. Posiciones de bandas HOMO, LUMO, gap y sitios de interacción

A continuación, se enlistan en la siguiente tabla y gráfica los primeros 43 de un total de 74 candidatos los datos marcados en amarillo previamente seleccionados que arrojaron valores aproximados a 2 eV con su respectivo quasi-fullereno/full_C60 (fungiendo como aceptor) que está siendo interaccionado con el linker (fungiendo como donador), además se muestran los valores de los orbitales moleculares HOMO, LUMO y sus correspondientes brechas de energía en unidades atómicas [eV]. Así mismo se muestra el sitio de interacción que tiene cada quasi-fullereno/fullereno según sea el caso.

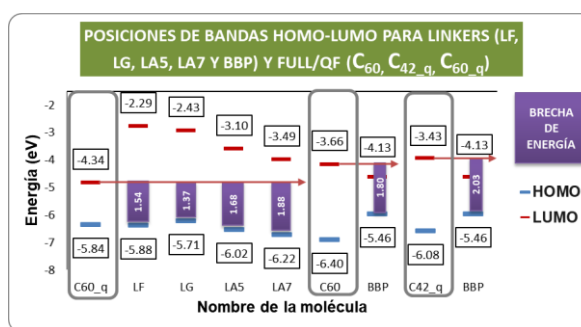
A) Registro de HOMO, LUMO, gap y sitios de interacción

Tabla 12. Selección de los 43 sistemas cuyos valores son aproximados a 2 eV, debido a que la interacción es entre D-A se toman los datos de LUMO de los QF/C60 y los datos de HOMO del linker con el fin de obtener las brechas energéticas, cada QF/C60 tiene un número de sitios de interacción en los cuales al desprotonar al linker se logra el enlace.

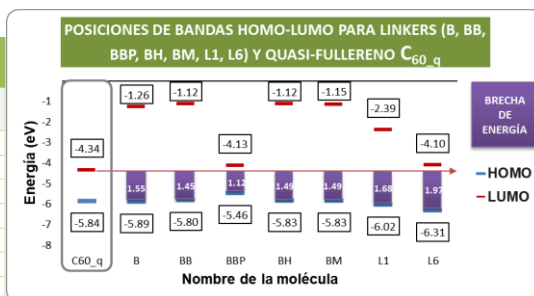
QF	Linker	HOMO	LUMO	donador-aceptor	No. de sitios (F/QF)
C ₆₀ _q	C ₆₀ _q	-5.844	-4.342	(LUMod-HOMOa)	-
	LF	-5.883	-2.285	1.541	5
	LG	-5.712	-2.428	1.370	5
	LA5	-6.024	-3.097	1.682	5
	LA7	-6.218	-3.493	1.876	5
C ₆₀	C ₆₀	-6.400	-3.661	(LUMod-HOMOa)	-
	BBP	-5.458	-4.129	1.796	1
C ₄₂ _q	C ₄₂ _q	-6.080	-3.432	(LUMod-HOMOa)	-
	BBP	-5.458	-4.129	2.026	5

B) Gráfica de Posiciones de bandas y brechas de energía

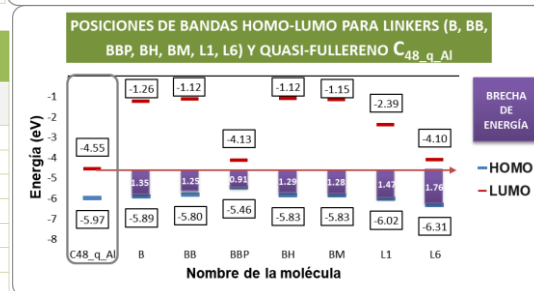
Figura 49. Las siguientes graficas muestran las posiciones de bandas H-L y sus respectivas brechas de energía de los 9 grupos de QF/C60 – linker formados.



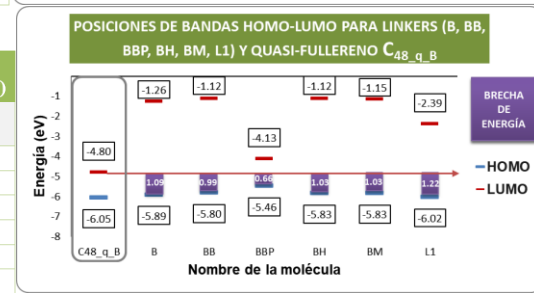
QF	Linker	HOMO	LUMO	donador- aceptor	No. de sitios (QF)
C ₆₀ _q	C60_q	-5.844	-4.342	(LUMod-HOMOA)	-
	B	-5.892	-1.260	1.551	5
	BB	-5.795	-1.120	1.454	5
	BBP	-5.458	-4.129	1.116	5
	BH	-5.834	-1.117	1.493	5
	BM	-5.827	-1.152	1.486	5
	L1	-6.017	-2.390	1.675	5
	L6	-6.308	-4.099	1.967	5



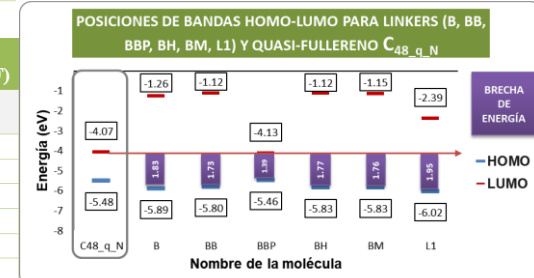
QF	Linker	HOMO	LUMO	donador- aceptor	No. de sitios (QF)
C ₄₈ _q_Al	C48_q_Al	-5.970	-4.547	(LUMod-HOMOA)	-
	B	-5.892	-1.260	1.345	1
	BB	-5.795	-1.120	1.248	1
	BBP	-5.458	-4.129	0.910	1
	BH	-5.834	-1.117	1.287	1
	BM	-5.827	-1.152	1.280	1
	L1	-6.017	-2.390	1.470	1
	L6	-6.308	-4.099	1.761	1



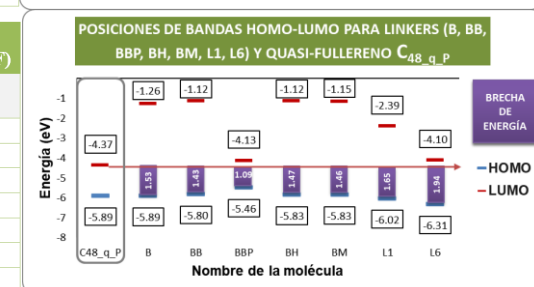
QF	Linker	HOMO	LUMO	donador- aceptor	No. de sitios (QF)
C ₄₈ _q_B	C48_q_B	-6.054	-4.801	(LUMod-HOMOA)	-
	B	-5.892	-1.260	1.091	1
	BB	-5.795	-1.120	0.994	1
	BBP	-5.458	-4.129	0.657	1
	BH	-5.834	-1.117	1.033	1
	BM	-5.827	-1.152	1.026	1
	L1	-6.017	-2.390	1.216	1



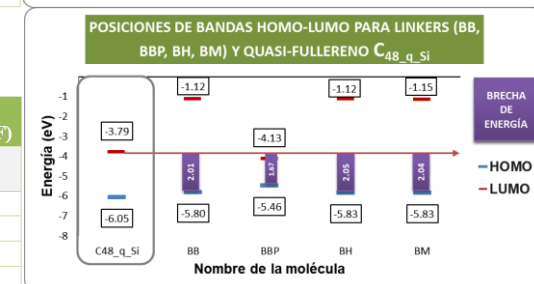
QF	Linker	HOMO	LUMO	donador- aceptor	No. de sitios (QF)
C ₄₈ _q_N	C48_q_N	-5.484	-4.066	(LUMod-HOMOA)	-
	B	-5.892	-1.260	1.826	1
	BB	-5.795	-1.120	1.729	1
	BBP	-5.458	-4.129	1.392	1
	BH	-5.834	-1.117	1.768	1
	BM	-5.827	-1.152	1.761	1
	L1	-6.017	-2.390	1.951	1



QF	Linker	HOMO	LUMO	donador- aceptor	No. de sitios (QF)
C ₄₈ _q_P	C48_q_P	-5.886	-4.368	(LUMod-HOMOA)	-
	B	-5.892	-1.260	1.525	1
	BB	-5.795	-1.120	1.428	1
	BBP	-5.458	-4.129	1.090	1
	BH	-5.834	-1.117	1.466	1
	BM	-5.827	-1.152	1.460	1
	L1	-6.017	-2.390	1.649	1
	L6	-6.308	-4.099	1.940	1



QF	Linker	HOMO	LUMO	donador- aceptor	No. de sitios (QF)
C ₄₈ _q_Si	C48_q_Si	-6.053	-3.785	(LUMod-HOMOA)	-
	BB	-5.795	-1.120	2.010	1
	BBP	-5.458	-4.129	1.672	1
	BH	-5.834	-1.117	2.049	1
	BM	-5.827	-1.152	2.042	1



6.1.1.2 OPTIMIZACIÓN DE LOS SISTEMAS QUASI-FULLERENO/FULLERENO(C₆₀) JUNTO CON LOS LINKERS.

Se hizo la unión correspondiente entre QF/F-linker para realizar un segundo cálculo de optimización, con el fin de obtener las sumas de energías electrónicas (EE) y energías de punto cero (ZPE) para obtener los sitios de interacción de menor energía y registrar los valores de Homo, Lumo, gap.

a) Suma de energías electrónicas y de punto cero (EE+ZPE)

Los resultados obtenidos en la optimización y frecuencia (Opt & Freq) de sistemas fullereno – linker con el nivel de teoría B3LYP / 6-311G (d,p), en primera estancia se ocupan los valores de EE + ZPE de cada interacción; para descartar los sitios con mayor energía en la suma y obtener el sistema más eficiente de unión.

A continuación, se registran los resultados obtenidos de la suma de energía electrónica (EE) más la energía de punto cero (ZPE), mismos que resultan de la optimización de los sistemas previamente seleccionados (unión linker# con C₆₀, C₆₀q, C₄₂q, C₄₈q-Al, B, N, P y Si).

Además, se resalta en amarillo el valor de menor energía en comparación con los diferentes puntos de interacción dependiendo la cantidad de sitios que posee cada sistema.

Para el caso del C₆₀q todos los “sitios 1” coincidieron en ser valores de menor energía. El C₆₀ por solo poseer un posible sitio de interacción se le considera el único y el más bajo valor, lo mismo sucede con el C₄₈-q dopado de Al, B, N, P y Si. Sin embargo, para el caso del C₄₈-q dopado con Al y N se descarta un sistema para cada uno (C₄₈q-AL/BM y C₄₈q-N/BH), debido a que se encontraron frecuencias imaginarias sin solución. Para el C₄₂-q el sitio de menor energía es el 3; y para el C₆₀-q_2da_serie (nombrados así por la unión de nuevos linkers con el C₆₀-q) se encontraron valores de menor energía en los sitios 1, 2 y 4. Los resultados mostrados a continuación se encuentran en unidades de kcal/mol. Conversión de unidades en el **anexo 2**.

Tabla 13. *Tabla de resultados de energías electrónicas y de punto cero expresados en kcal/mol de cada sitio de interacción (Selección de sitios cuya energía es menor) sumando la Energía electrónica (EE) y Energía de Punto Cero (ZPE) de cada sistema.*

Presentación de resultados C ₆₀ _q					
Suma de energías electrónicas y de punto cero, resultado de la optimización de linker# con quasi-fullereno C ₆₀ _q					
Sistema C ₆₀ _q	sitio_1	sitio_2	sitio_3	sitio_4	sitio_5
C ₆₀ _q/LF	-2020702.4	-2020698.9	-2020685.7	-2020694.6	-2020685.1
C ₆₀ _q/LG	-2054641.7	-2054639.0	-2054626.8	-2054637.5	-2054629.5
C ₆₀ _q/LA5	-2221430.4	-2221427.7	-2221415.1	-2221422.5	-2221413.0
C ₆₀ _q/LA7	-2540647.9	-2540645.6	-2540632.7	-2540640.3	-2540630.8

Presentación de resultados C ₆₀					
Suma de energías electrónicas y de punto cero, resultado de la optimización de linker# con fullereno C ₆₀					
Sistema C ₆₀			sitio_1		
C ₆₀ /BBP			-2414866.8		
Presentación de resultados C _{42_q}					
Suma de energías electrónicas y de punto cero, resultado de la optimización de linker# con quasi-fullereno C _{42_q}					
Sistema C _{42_q}	sitio_1	sitio_2	sitio_3	sitio_4	sitio_5
C _{42_q} /BBP	-1984020.6	-1984039.0	-1984064.4	-1984042.3	-1984015.2
Presentación de resultados C _{60_q} segunda serie de linkers					
Suma de energías electrónicas y de punto cero, resultado de la optimización de linker# con quasi-fullereno C _{60_q}					
Sistema C _{60_q}	sitio_1	sitio_2	sitio_3	sitio_4	sitio_5
C _{60_q} /B	-1720444.8	-1720443.6	-1720429.5	-1720436.3	-1720424.9
C _{60_q} /BB	-1819088.1	-1819083.4	-1819073.2	-1819080.0	-1819068.7
C _{60_q} /BBP	-2414172.5	-2414201.1	-2414158.3	-2414167.5	-2414155.1
C _{60_q} /BH	-1868402.9	-1868399.8	-1868387.9	-1868394.0	-1868384.9
C _{60_q} /BM	-1745109.6	-1745108.2	-1745094.6	-1745101.4	-1745091.6
C _{60_q} /L1	-1867185.4	-1867182.5	-1867170.3	-1867177.3	-1867168.3
C _{60_q} /L6	-1731939.7	-1731935.4	-1731942.5	-1731942.5	-1731930.6
Presentación de resultados C _{48_q_Al}					
Suma de energías electrónicas y de punto cero, resultado de la optimización de linker# con quasi-fullereno C _{48_q_Al}					
Sistema C _{48_q_Al}			sitio_1		
C _{48_q_Al} /B			-1561889.8		
C _{48_q_Al} /BB			-1660499.4		
C _{48_q_Al} /BBP			-2255599.4		
C _{48_q_Al} /BH			-1709815.4		
C _{48_q_Al} /BM			DESCARTADO		
C _{48_q_Al} /L1			-1708600.9		
C _{48_q_Al} /L6			-1573350.6		
Presentación de resultados C _{48_q_B}					
Suma de energías electrónicas y de punto cero, resultado de la optimización de linker# con quasi-fullereno C _{48_q_B}					
Sistema C _{48_q_B}			sitio_1		
C _{48_q_B} /B			-1425320.7		
C _{48_q_B} /BB			-1523942.5		
C _{48_q_B} /BBP			-2119044.2		
C _{48_q_B} /BH			-1573258.9		
C _{48_q_B} /BM			-1449966.5		
C _{48_q_B} /L1			-1572041.9		
Presentación de resultados C _{48_q_N}					
Suma de energías electrónicas y de punto cero, resultado de la optimización de linker# con quasi-fullereno C _{48_q_N}					
Sistema C _{48_q_N}			sitio_1		
C _{48_q_N} /B			-1443976.7		
C _{48_q_N} /BB			-1542645.2		
C _{48_q_N} /BBP			-2137744.2		
C _{48_q_N} /BH			DESCARTADO		
C _{48_q_N} /BM			-1468666.0		
C _{48_q_N} /L1			-1590742.8		

1

¹ Los sistemas marcados en rojo fueron descartados por poseer frecuencias imaginarias.

<i>Presentación de resultados C_{48_q_P}</i>	
Suma de energías electrónicas y de punto cero, resultado de la optimización de linker# con quasi-fullereno C _{48_q_P}	
Sistema C _{48_q_P}	sitio_1
C _{48_q_P} /B	-1623922.0
C _{48_q_P} /BB	-1722558.6
C _{48_q_P} /BBP	-2317656.2
C _{48_q_P} /BH	-1771876.8
C _{48_q_P} /BM	-1648577.3
C _{48_q_P} /L1	-1770656.2
C _{48_q_P} /L6	-1635403.8

<i>Presentación de resultados C_{48_q_Si}</i>	
Suma de energías electrónicas y de punto cero, resultado de la optimización de linker# con quasi-fullereno C _{48_q_Si}	
Sistema C _{48_q_Si}	sitio_1
C _{48_q_Si} /BB	-1690041.6
C _{48_q_Si} /BBP	-2285140.2
C _{48_q_Si} /BH	-1739358.9
C _{48_q_Si} /BM	-1616061.9

Selección de sitios de mínima energía

Se puede apreciar en las tablas de resultados de mínima energía; que, para obtener los valores de cada celda se restó a cada sitio el valor del sitio de menor energía (resaltado en amarillo en el apartado anterior), por lo cual podemos observar que para los sitios de menor energía el valor será cero. Los resultados mostrados a continuación se encuentran en unidades de kcal/mol, esto después de realizar la conversión de Hartrees que da por default Gaussian en el archivo de salida (output) a kcal/mol.

Tabla 14. *Tabla de resultados con la selección del sitio que presenta el valor de mínima energía mostrado en kcal/mol (resaltado en amarillo con valor cero).*

<i>Tabla de resultados de mínima energía C_{60_q}</i>					
Sistema C _{60_q}	sitio_1	sitio_2	sitio_3	sitio_4	sitio_5
C _{60_q} /LF_s1	0	3.472	16.628	7.799	17.287
C _{60_q} /LG_s1	0	2.668	14.845	4.179	12.135
C _{60_q} /LA5_s1	0	2.745	15.377	7.929	17.437
C _{60_q} /LA7_s1	0	2.328	15.191	7.557	17.113

<i>Tabla de resultados de mínima energía C₆₀</i>	
Sistema C ₆₀	sitio_1
C ₆₀ /BBP_S1	0

<i>Tabla de resultados de mínima energía C_{42_q}</i>					
Sistema C _{42_q}	sitio_1	sitio_2	sitio_3	sitio_4	sitio_5
C _{42_q} /BBP_s3	43.799	25.313	0	22.059	49.145

<i>Tabla de resultados de mínima energía C_{60_q} segunda serie de linkers</i>					
Sistema C_{60_q}	sitio_1	sitio_2	sitio_3	sitio_4	sitio_5
C_{60_q}/B_s1	0	1.142	15.325	8.501	19.859
C_{60_q}/BB_s1	0	4.733	14.932	8.114	19.389
C_{60_q}/BBP_s2	28.575	0	42.818	33.577	45.998
C_{60_q}/BH_s1	0	3.064	14.971	8.948	17.972
C_{60_q}/BM_s1	0	1.374	14.968	8.259	18.045
$C_{60_q}/L1_s1$	0	2.930	15.095	8.112	17.124
$C_{60_q}/L6_s4$	2.825	7.159	0.001	0	11.930

<i>Tabla de resultados de mínima energía $C_{48_q_Al}$</i>	
Sistema $C_{48_q_Al}$	sitio_1
$C_{48_q_Al}/B_s1$	0
$C_{48_q_Al}/BB_s1$	0
$C_{48_q_Al}/BBP_s1$	0
$C_{48_q_Al}/BH_s1$	0
$C_{48_q_Al}/BM_s1$	DESCARTADO
$C_{48_q_Al}/L1_s1$	0
$C_{48_q_Al}/L6_s1$	0

<i>Tabla de resultados de mínima energía $C_{48_q_B}$</i>	
Sistema $C_{48_q_B}$	sitio_1
$C_{48_q_B}/B_s1$	0
$C_{48_q_B}/BB_s1$	0
$C_{48_q_B}/BBP_s1$	0
$C_{48_q_B}/BH_s1$	0
$C_{48_q_B}/BM_s1$	0
$C_{48_q_B}/L1_s1$	0

<i>Tabla de resultados de mínima energía $C_{48_q_N}$</i>	
Sistema $C_{48_q_N}$	sitio_1
$C_{48_q_N}/B_s1$	0
$C_{48_q_N}/BB_s1$	0
$C_{48_q_N}/BBP_s1$	0
$C_{48_q_N}/BH_s1$	DESCARTADO
$C_{48_q_N}/BM_s1$	0
$C_{48_q_N}/L1_s1$	0

<i>Tabla de resultados de mínima energía C_{48_q_P}</i>	
Sistema C _{48_q_P}	sitio_1
C _{48_q_P} /B_s1	0
C _{48_q_P} /BB_s1	0
C _{48_q_P} /BBP_s1	0
C _{48_q_P} /BH_s1	0
C _{48_q_P} /BM_s1	0
C _{48_q_P} /L1_s1	0
C _{48_q_P} /L6_s1	0

<i>Tabla de resultados de mínima energía C_{48_q_Si}</i>	
Sistema C _{48_q_Si}	sitio_1
C _{48_q_Si} /BB_s1	0
C _{48_q_Si} /BBP_s1	0
C _{48_q_Si} /BH_s1	0
C _{48_q_Si} /BM_s1	0

b) Sistemas de interés (fullereno - linker)

Los resultados de la tabla anterior (**Tabla 14**) nos muestran los posibles sitios de interacción del sistema fullereno – linker; que pudieran o no, sintetizarse de manera exitosa con una superficie de perovskita obteniendo nuevos materiales candidatos a utilizarse en dispositivos que aprovechen la energía del sol.

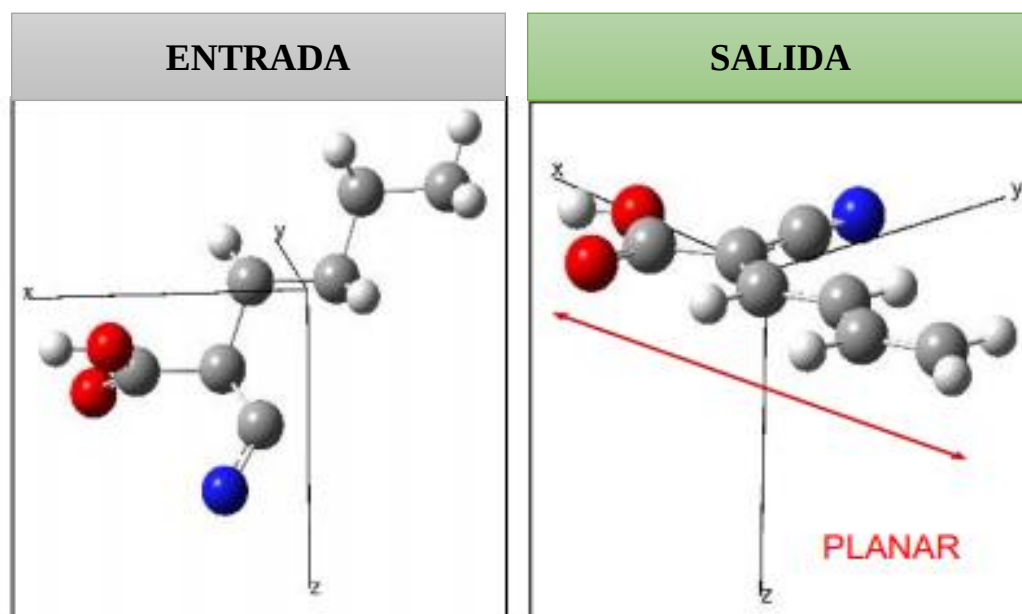


Figura 50. Representación de una estructura PLANAR a la salida de la optimización.

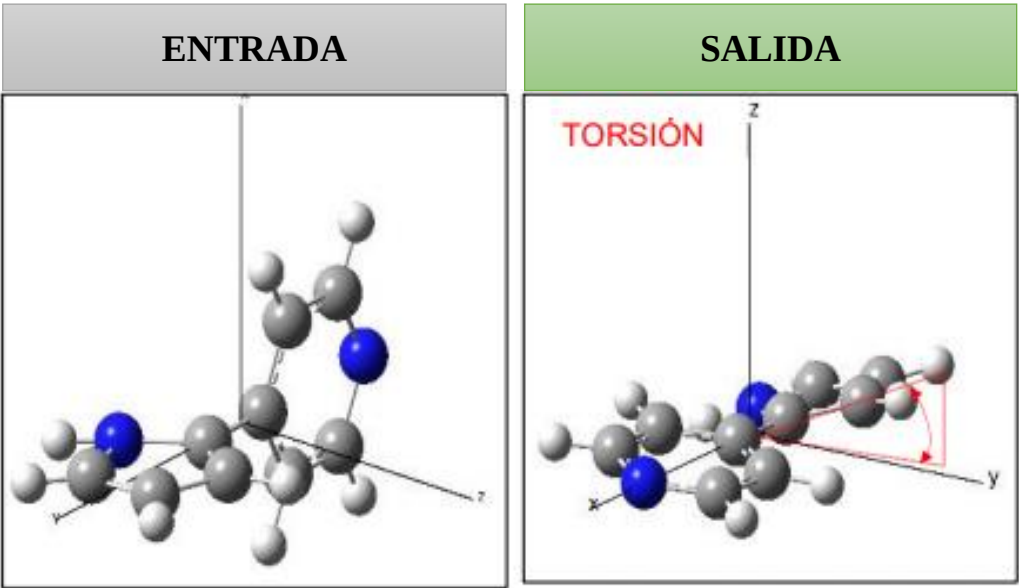
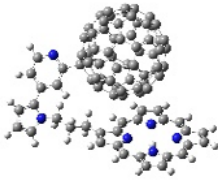
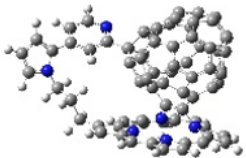


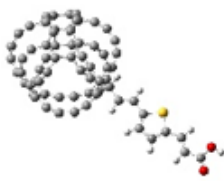
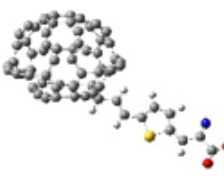
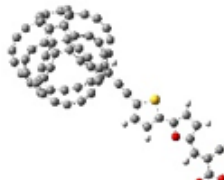
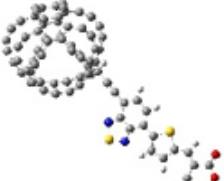
Figura 51. Representación de una estructura con ángulo de TORSIÓN a la salida de la optimización.

A continuación, se muestra una tabla de resultados finales (datos en eV) de la interacción fullereno – linker donde se muestran las aproximaciones a los Orbitales Moleculares (MOs) de importancia para nuestro estudio. También se muestran los datos del gap electrónico (Δ HOMO – LUMO), una columna donde se ilustra el resultado de la optimización de cada sistema; y por último, una columna donde se muestra si la estructura del linker después de la optimización refleja una estructura planar o con ángulo de torsión.

Tabla 15. Sistemas de interés (QF/F-Ln) mostrando: HOMO, LUMO, gap electrónico [eV], sitio de interacción, ilustración y ángulo.

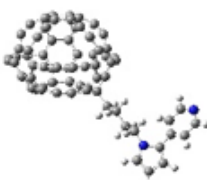
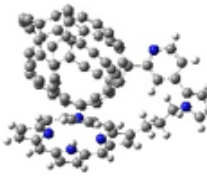
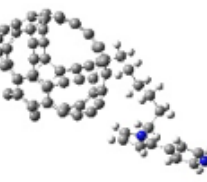
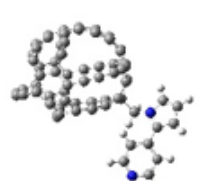
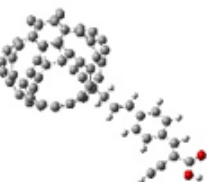
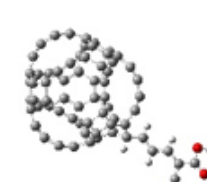
Sistemas de interés (quasi-fullereno - linker) mostrando: HOMO, LUMO, gap electrónico (eV), sitio de interacción, ilustración y ángulo.						
Sistema C ₆₀	HOMO	LUMO	gap	Sitio	Imagen	Ángulo
C ₆₀ -BBP	-4.907	-4.506	0.401	1		Torsión

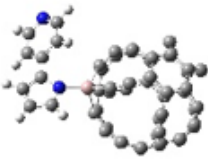
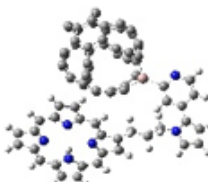
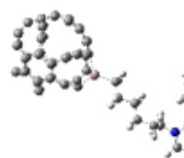
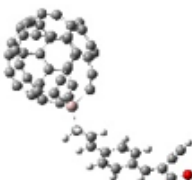
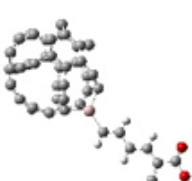
Descartado	Sistema C _{42-q}	HOMO	LUMO	gap	Sitio	Imagen	Ángulo
	C _{42-q} -BBP	-4.442	-3.546	0.896	3		Torsión

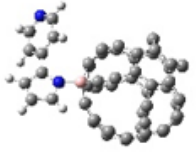
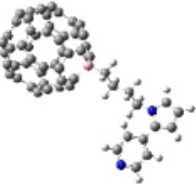
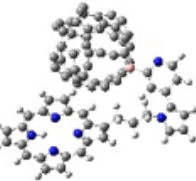
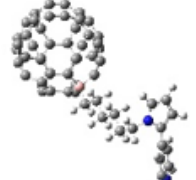
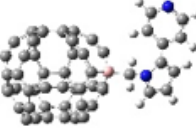
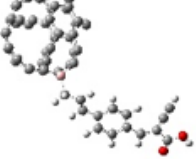
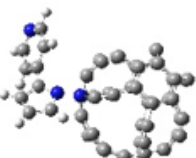
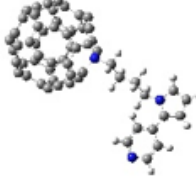
<i>Sistemas de interés (quasi-fullereno - linker) mostrando: HOMO, LUMO, gap electrónico (eV), sitio de interacción, ilustración y ángulo.</i>						
Sistema C _{60-q}	HOMO	LUMO	gap	Sitio	Imagen	Ángulo
C _{60-q} -LF	-5.686	-4.308	1.378	1		Planar
C _{60-q} -LG	-5.348	-4.304	1.044	1		Planar
C _{60-q} -L5	-5.761	-4.364	1.398	1		Planar
C _{60-q} -L7	-5.743	-4.345	1.398	1		Planar

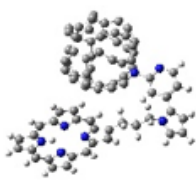
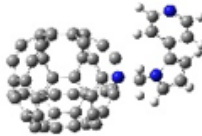
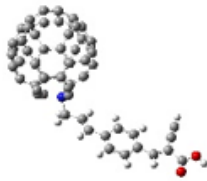
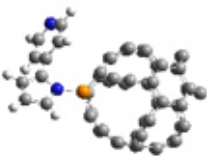
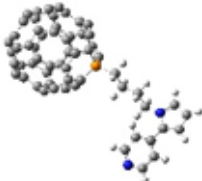
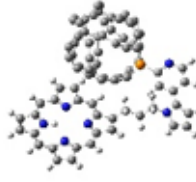
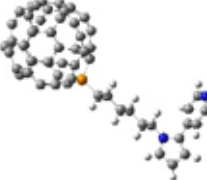
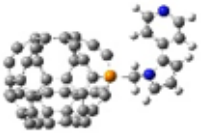
Los sistemas mostrados en rojo fueron descartados debido a que en el caso de los sistemas C_{48-q}_Al/BM y C_{48-q}_N/BM presentan frecuencias imaginarias. Para el caso del C_{42-q}/BBP y C_{60-q}/BBP, a pesar de terminar el cálculo y obtener los valores de HOMO, LUMO y gap es evidente la unión del linker con el mismo QF.

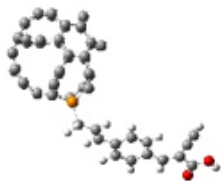
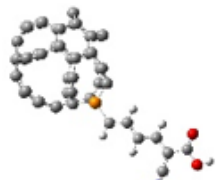
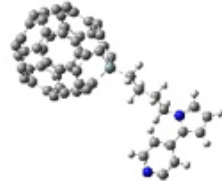
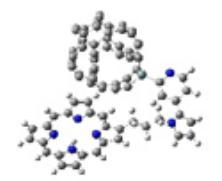
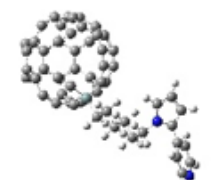
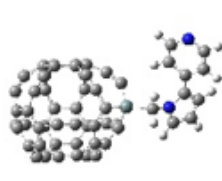
Por lo tanto, de los 43 sistemas, 4 de ellos fueron descartados por las razones antes mencionadas, lo cual nos deja un total de 39 posibles materiales que proponemos puedan sintetizarse de manera exitosa con una superficie de perovskita.

Sistema C _{60_q} _Segunda serie		HOMO	LUMO	gap	Sitio	Imagen	Ángulo
C _{60_q} -B		-5.778	-4.353	1.426	1		Torsión
C _{60_q} -BB		-5.683	-4.303	1.380	1		Torsión
Descartado	C _{60_q} -BBP	-5.343	-3.977	1.366	2		Torsión
	C _{60_q} -BH	-5.699	-4.321	1.379	1		Torsión
C _{60_q} -BM		-5.763	-4.365	1.398	1		Torsión
C _{60_q} -L1		-5.664	-4.284	1.380	1		Planar
C _{60_q} -L6		-5.800	-4.554	1.246	4		Planar

SISTEMA C _{48_q} _Al	HOMO	LUMO	gap	SITIO	IMAGEN	ÁNGULO
C _{48_q} _Al -B	-5.744	-4.796	0.948	1		Torsión
C _{48_q} _Al -BB	-5.715	-4.749	0.967	1		Torsión
C _{48_q} _Al -BBP	-5.435	-4.558	0.876	1		Torsión
C _{48_q} _Al -BH	-5.755	-4.695	1.060	1		Torsión
C _{48_q} _Al -BM	DESCARTADO					
C _{48_q} _Al-L1	-5.651	-4.772	0.879	1		Planar
C _{48_q} _Al-L6	-6.014	-4.876	1.138	1		Planar

Sistema C _{48_q_B}	HOMO	LUMO	gap	Sitio	Imagen	Ángulo
C _{48_q_B} -B	-5.867	-4.642	1.225	1		Torsión
C _{48_q_B} -BB	-5.737	-4.579	1.158	1		Torsión
C _{48_q_B} -BBP	-5.430	-4.376	1.054	1		Torsión
C _{48_q_B} -BH	-5.782	-4.493	1.288	1		Torsión
C _{48_q_B} -BM	-5.763	-4.655	1.108	1		Torsión
C _{48_q_B} -L1	-5.867	-4.580	1.287	1		Planar
Sistema C _{48_q_N}	HOMO	LUMO	gap	Sitio	Imagen	Ángulo
C _{48_q_N} -B	-5.747	-3.686	2.061	1		Torsión
C _{48_q_N} -BB	-5.660	-3.650	2.010	1		Torsión

C _{48_q} _N-BBP	-5.358	-4.132	1.226	1		Torsión
C _{48_q} _N-BH	DESCARTADO					
C _{48_q} _N-BM	-5.707	-3.694	2.013	1		Torsión
C _{48_q} _N-L1	-5.569	-3.569	2.000	1		Planar
Sistema C _{48_q} _P	HOMO	LUMO	gap	Sitio	Imagen	Ángulo
C _{48_q} _P-B	-5.887	-3.725	2.162	1		Torsión
C _{48_q} _P-BB	-5.764	-3.674	2.091	1		Torsión
C _{48_q} _P-BBP	-5.467	-4.137	1.330	1		Torsión
C _{48_q} _P-BH	-5.711	-3.623	2.089	1		Torsión
C _{48_q} _P-BM	-5.848	-3.759	2.089	1		Torsión

C _{48_q} _P-L1	-5.721	-3.623	2.097	1		Planar
C _{48_q} _P-L6	-5.813	-4.966	0.847	1		Planar
Sistema C_{48_q}_Si	HOMO	LUMO	gap	Sitio	Imagen	Ángulo
C _{48_q} _Si-BB	-5.920	-4.476	1.444	1		Torsión
C _{48_q} _Si-BBP	-5.439	-4.253	1.187	1		Torsión
C _{48_q} _Si-BH	-5.872	-4.404	1.468	1		Torsión
C _{48_q} _Si-BM	-6.006	-4.584	1.422	1		Torsión

6.1.2 CALCULOS EN FHI_AIMS

c) Cálculo de single point en FHI_aims para quasi-fullerenos enlazados y perovskita híbrida

Cuando los sistemas moleculares son grandes (como lo puede ser la superficie de perovskita), el reto de hace mayor. Por ello, es necesario en este punto de la investigación utilizar un software diferente que permita la optimización de superficies con condiciones periódicas: se utilizará el código computacional Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations (FHI-aims); Es un paquete de programas informáticos para la ciencia de los materiales computacionales basado en los primeros principios de la mecánica cuántica. Utiliza la teoría funcional de la densidad (DFT) y la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos para simular las propiedades químicas y físicas de átomos, moléculas, nanoestructuras, sólidos y superficies.

Los sistemas periódicos; utilizan las ecuaciones de Kohn-Sham para su resolución. El cual nos ayuda a describir el comportamiento de los materiales.

Para la continuación de la investigación se calcula la energía de un solo punto de cada sistema en el código computacional FHI-aims instalado en las supercomputadoras de la UNAM, accediendo vía remota desde una terminal Linux.

Se compararon los valores de HOMO, LUMO y gap de los sistemas (QF/F-Ln) con los valores de la perovskita con modelo de superficie con capa orgánica **PVS_O** [Carbón (C), Hidrógeno (H), Nitrógeno (N) y Yodo (I)] y otra con capa metálica **PVS_M** [yodo (I) y plomo (Pb)]. Se observó que la PVS_M tiene una posición de LUMO más negativo que la de PVS_O y que la brecha de energía de la PVS con capa metálica es menor, por lo tanto, se seleccionó el modelo de superficie con capa metálica con el fin de interactuar con los sistemas QF/F-Ln siendo así los más favorables y con mayor probabilidad de encontrar un nuevo material.

A continuación, se muestran los modelos de superficie de PVS delimitando en rojo la superficie de interacción (Ver **Figura 52**) a la cual se van a anclar los sistemas QF – linker.

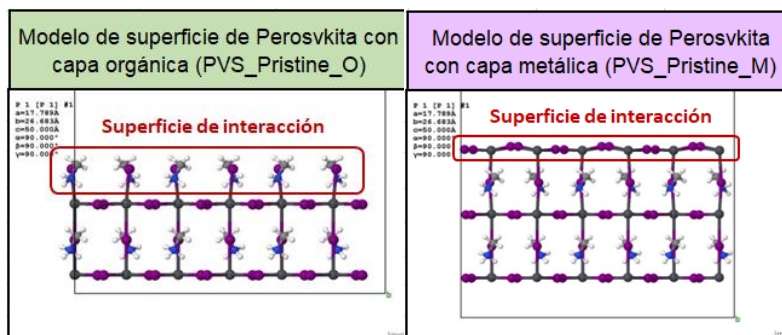


Figura 52. Modelos de superficie de PVS $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ orgánica (der) y metálica (izq).

La superficie de interacción, para fines prácticos; sólo se optimiza la partede limitada en rojo siendo la capa que nos interesa en la unión con los sistemas linkeados. El gap lo tenemos que modelar a partir de la primitiva. Los modelos de superficie sólo los usaremos para la interacción con los fullerenos.

Cálculo de energía de un solo punto en el código computacional FHI-aims para moléculas optimizadas QF – linker y perovskita con capa orgánica y metálica sin modificar la posición y estructura del sistema.

<i>Cálculo de single point en FHI_aims para quasi-fullerenos soportados en perovskita híbrida</i>			
SISTEMA	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap (eV)
PVS_Pristine_O	-5.295	-3.761	1.534
PVS_Pristine_M	-5.221	-4.431	0.791
C ₆₀ _q/LF	-5.078	-4.625	0.453
C ₆₀ _q/LG	-4.973	-4.886	0.087
C ₆₀ _q/LA5	-5.147	-4.696	0.451
C ₆₀ _q/LA7	-5.134	-4.681	0.453
C ₆₀ /BBP	-4.887	-4.843	0.044
C ₆₀ _q/B	-5.142	-4.706	0.436
C ₆₀ _q/BB	-5.081	-4.628	0.453
C ₆₀ _q/BH	-5.092	-4.632	0.460
C ₆₀ _q/BM	-5.144	-4.694	0.450
C ₆₀ _q/L1	-5.058	-4.603	0.455
C ₆₀ _q/L6	-5.469	-5.061	0.408
C ₄₈ q_AI/B	-5.474	-5.184	0.290
C ₄₈ q_AI/BB	-5.391	-5.125	0.265
C ₄₈ q_AI/BBP	-5.254	-5.090	0.164
C ₄₈ q_AI/BH	-5.369	-5.087	0.282
C ₄₈ q_AI/L1	-5.390	-5.121	0.270
C ₄₈ q_AI/L6	-5.855	-5.369	0.486

<i>Cálculo de single-point en FHI_aims para quasi-fullerenos soportados en perovskita híbrida</i>			
SISTEMA	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap (eV)
C₄₈ q_B/B	-5.520	-5.078	0.442
C₄₈ q_B/BB	-5.327	-5.032	0.294
C₄₈ q_B/BBP	-5.236	-5.035	0.201
C₄₈ q_B/BH	-5.296	-4.971	0.325
C₄₈ q_B/BM	-5.422	-5.086	0.335
C₄₈ q_B/L1	-5.505	-5.037	0.468
C₄₈ q_N/B	-5.373	-4.333	1.041
C₄₈ q_N/BB	-5.281	-4.295	0.986
C₄₈ q_N/BBP	-4.938	-4.100	0.838
C₄₈ q_N/BM	-5.323	-4.336	0.987
C₄₈ q_N/L1	-5.189	-4.212	0.976
C₄₈ q_P/B	-5.491	-4.359	1.132
C₄₈ q_P/BB	-5.379	-4.315	1.064
C₄₈ q_P/BBP	-5.000	-4.097	0.903
C₄₈ q_P/BH	-5.325	-4.263	1.062
C₄₈ q_P/BM	-5.460	-4.401	1.059
C₄₈ q_P/L1	-5.341	-4.269	1.072
C₄₈ q_P/L6	-5.604	-4.571	1.033
C₄₈ q_Si/BB	-5.247	-4.302	0.945
C₄₈ q_Si/BBP	-5.056	-5.042	0.014
C₄₈ q_Si/BH	-5.191	-4.250	0.941
C₄₈ q_Si/BM_s1	-5.339	-4.392	0.946

6.1.2.1 OPTIMIZACIÓN DE SISTEMAS QF-LINKER-PVS_M

Se realizó un tercer cálculo de optimización correspondiente al sistema completo (unión quasi-fullereno – linker – PVS_M) con el fin de obtener la energía total del mismo.

A partir de este apartado solo se analizan 20 sistemas de 39 debido a la gran cantidad de información, los otros 19 sistemas serán evaluados y analizados junto con los 31 sistemas correspondientes al fullereno C₆₀ Dopado de Al, B, N, P, Si en publicaciones de investigación científica posteriormente.

a) Energías de Adsorción

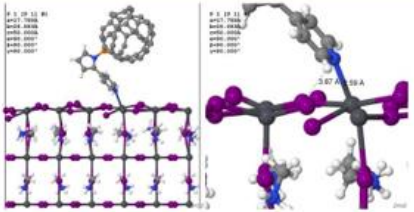
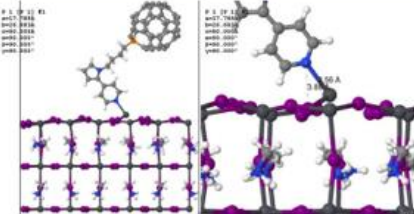
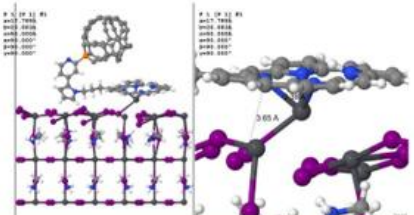
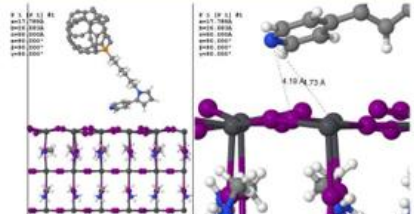
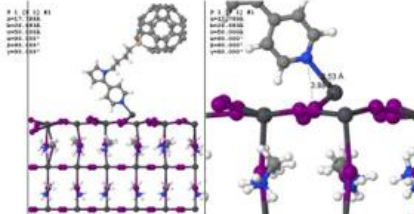
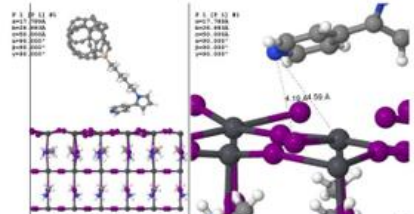
Para encontrar la Energía de adsorción (E_{Ad}) del sistema completo fue necesario realizar los cálculos de single point anteriores para conocer la energía del sistema QF-Ln (E_{Adsys}), la energía de la superficie de perovskita con capa metálica [PVS_Pristine_M, previamente seleccionada por sus propiedades ($E_{Surface}$)] y la energía total del sistema (QF-Ln-PVS_M) resultado del cálculo de optimización.

Tabla 16. La siguiente tabla muestra las energías de adsorción de los primeros 20 sistemas (QF-Ln-PVS) en electrón volts [eV].

Sistema	Optimización (PBE) [eV]			E_{Ad}
	E_{Adsys}	$E_{Surface}$	$E_{QF/F-Ln}$	
C _{60_q} -LF-PVS_M	-40269245.4	-40181590.5	-87653.8	-1.150
C _{60_q} -LG-PVS_M	-40270716.2	-40181590.5	-89124.9	-0.750
C _{60_q} -LA5-PVS_M	-40277948.6	-40181590.5	-96357.5	-0.574
C ₆₀ -BBP-PVS_M	-40286296.8	-40181590.5	-104703.9	-2.467
C _{60_q} -B-PVS_M	-40256180.5	-40181590.5	-74589.4	-0.612
C _{60_q} -BB-PVS_M	-40260458.2	-40181590.5	-78867.1	-0.650
C _{60_q} -BH-PVS_M	-40262596.8	-40181590.5	-81005.7	-0.566
C _{60_q} -BM-PVS_M	-40257250.7	-40181590.5	-75659.0	-1.193
C _{60_q} -L1-PVS_M	-40262544.3	-40181590.5	-80953.0	-0.760
C _{48_q} -Al-B-PVS_M	-40249323.3	-40181590.5	-67732.3	-0.570
C _{48_q} -Al-BB-PVS_M	-40253600.1	-40181590.5	-72008.5	-1.112
C _{48_q} -B-B-PVS_M	-40243385.7	-40181590.5	-61794.7	-0.501
C _{48_q} -B-BB-PVS_M	-40247663.1	-40181590.5	-66071.4	-1.176
C _{48_q} -P-B-PVS_M	-40252030.6	-40181590.5	-70438.8	-1.234
C _{48_q} -P-BB-PVS_M	-40256307.8	-40181590.5	-74716.3	-1.012
C _{48_q} -P-BBP-PVS_M	-40282112.1	-40181590.5	-100519.4	-2.264
C _{48_q} -P-BH-PVS_M	-40258445.9	-40181590.5	-76855.0	-0.473
C _{48_q} -Si-BB-PVS_M	-40254888.2	-40181590.5	-73296.7	-1.042
C _{48_q} -Si-BBP-PVS_M	-40280691.2	-40181590.5	-99099.8	-0.880
C _{48_q} -Si-BH-PVS_M	-40257026.3	-40181590.5	-75435.4	-0.466

b) Distancias entre QF-LN Y PVS

Tabla 17. Distancias obtenidas en Amstrongs desde N (átomo más cercano del linker) a los átomos de Yodo y Plomo de la PVS_M.

Sistema	Distancias		Imagen
	N - Yodo (Å)	N - Plomo (Å)	
C48_q_P-B-PVS_M	3.87 (N)	2.59 (N)	
C48_q_P-BB-PVS_M	3.83 (N)	2.56 (N)	
C48_q_P-BBP-PVS_M	3.65 (N)	2.38 (N)	
C48_q_P-BH-PVS_M	4.73 (N)	4.19 (N)	
C48_q_Si-BB-PVS_M	3.88 (N)	2.53 (N)	
C48_q_Si-BH-PVS_M	4.19 (N)	4.59 (N)	

Sistemas faltantes en el **apéndice 6)** en el apartado **8.6.**

6.2 Discusiones

6.2.1 Energía de adsorción

Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentren a su alrededor (Rendón, 2006).

Cuando una molécula es adsorbida sobre una superficie metálica la interacción que se produce puede ser a través de fuerzas de van der Waals o se puede establecer un enlace químico dando lugar a los procesos de fisorción o quimisorción, respectivamente (Rendón, 2006).

Independientemente del tipo de unión que se establezca entre el adsorbato y la superficie metálica, el hecho de que se produzca una interacción entre estas dos especies provoca una alteración de la estructura electrónica del adsorbato aislado y de los átomos de la superficie más próximos al sitio de adsorción, pudiendo tener lugar la aparición de nuevos estados electrónicos que son los estados superficiales del conjunto metal-adsorbato (Rendón, 2006).

Lo que se trata de obtener en la optimización de los sistemas QF – Ln – PVS_M es que haya una quimisorción entre la superficie de interacción y el Linker formando nuevos enlaces químicos que se encuentren en el rango superior a los **E_{ad} >= -0.415 eV** (Rendón, 2006) requeridos para que haya quimisorción.

Tabla 18. Datos obtenidos de Energía de Adsorción mostrados en eV de los 20 sistemas seleccionados.

Como podemos observar en la **Tabla 18** todos los sistemas forman enlaces fuertes con la PVS generando una Quimisorción exitosa.

A continuación, se grafican los valores de **E_{ads}** en esquema de colores mostrando en rojo los sistemas que tuvieron una menor energía de unión hasta el azul donde se muestran los sistemas que muestran una unión fuerte.

Sistema	E _{ads}
C ₄₈ _q_Si-BH-PVS_M	-0.466
C ₄₈ _q_P-BH-PVS_M	-0.473
C ₄₈ _q_B-B-PVS_M	-0.501
C ₆₀ _q-BH-PVS_M	-0.566
C ₄₈ _q_Al-B-PVS_M	-0.570
C ₆₀ _q-LA5-PVS_M	-0.574
C ₆₀ _q-B-PVS_M	-0.612
C ₆₀ _q-BB-PVS_M	-0.650
C ₆₀ _q-LG-PVS_M	-0.750
C ₆₀ _q-L1-PVS_M	-0.760
C ₄₈ _q_Si-BBP-PVS_M	-0.880
C ₄₈ _q_P-BB-PVS_M	-1.012
C ₄₈ _q_Si-BB-PVS_M	-1.042
C ₄₈ _q_Al-BB-PVS_M	-1.112
C ₆₀ _q-LF-PVS_M	-1.150
C ₄₈ _q_B-BB-PVS_M	-1.176
C ₆₀ _q-BM-PVS_M	-1.193
C ₄₈ _q_P-B-PVS_M	-1.234
C ₄₈ _q_P-BBP-PVS_M	-2.264
C ₆₀ -BBP-PVS_M	-2.467

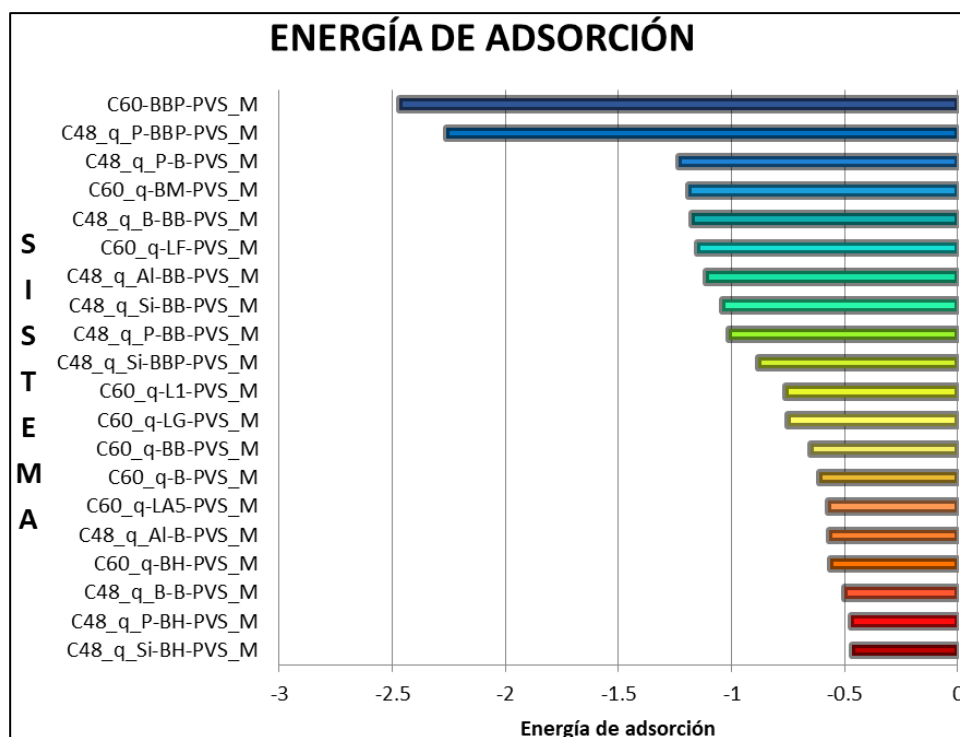


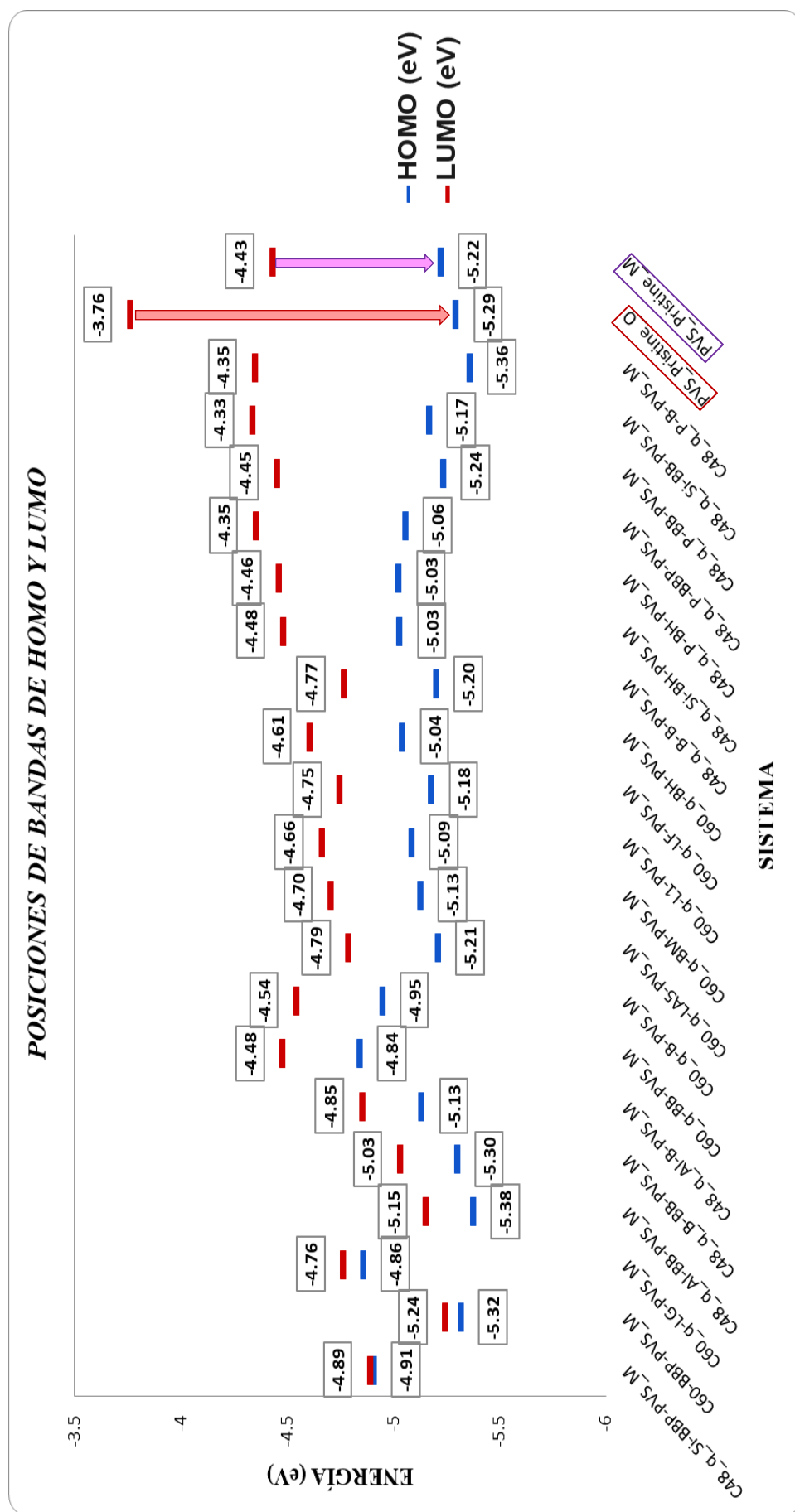
Figura 54. Energía de adsorción de los 20 sistemas candidatos.

6.2.2 Bandas de frontera HOMO y LUMO de los sistemas completos

Tabla 19. Resultados del cálculo de optimización mostrando: HOMO, LUMO, gap de los sistemas QF-LN-PVS_M comparandos con la PVS_M & PVS_O.

Sistema	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap (eV)
C48_q_Si-BBP-PVS_M	-4.907	-4.892	0.015
C60-BBP-PVS_M	-5.318	-5.245	0.073
C60_q-LG-PVS_M	-4.858	-4.764	0.094
C48_q_Al-BB-PVS_M	-5.376	-5.151	0.226
C48_q_B-BB-PVS_M	-5.300	-5.032	0.268
C48_q_Al-B-PVS_M	-5.134	-4.853	0.281
C60_q-BB-PVS_M	-4.841	-4.479	0.362
C60_q-B-PVS_M	-4.948	-4.543	0.405
C60_q-LA5-PVS_M	-5.210	-4.789	0.422
C60_q-BM-PVS_M	-5.127	-4.705	0.422
C60_q-L1-PVS_M	-5.085	-4.662	0.424
C60_q-LF-PVS_M	-5.179	-4.748	0.431
C60_q-BH-PVS_M	-5.043	-4.606	0.437
C48_q_B-B-PVS_M	-5.203	-4.765	0.437
C48_q_Si-BH-PVS_M	-5.030	-4.481	0.548
C48_q_P-BH-PVS_M	-5.026	-4.463	0.563
C48_q_P-BBP-PVS_M	-5.057	-4.352	0.705
C48_q_P-BB-PVS_M	-5.236	-4.451	0.785
C48_q_Si-BB-PVS_M	-5.169	-4.335	0.834
C48_q_P-B-PVS_M	-5.359	-4.348	1.011

Figura 55. Posiciones de banda HOMO y LUMO en electrón volts (eV) de los 20 sistemas Fullerene – linker y superficie de perovskita con capa metálica (PVS_Pristine_M) y orgánica (PVS_Pristine_O).



6.2.3 Espectro de luz visible

Figura 56. Brecha electrónica (Gap) en electrón volts (eV) de los 20 sistemas seleccionados **fullerene – linker – PVS_M**, en relación con el espectro de luz visible mostrado a la izquierda tomando en cuenta el rango de 400 – 800 nm.



Es importante destacar que teniendo en cuenta el rango objetivo que se formuló al principio de la investigación (0.5 – 2.74 eV) sólo 6 sistemas se encuentran dentro del rango de luz visible; en los espectros desplazados al rojo e infrarrojo.

6.2.4 Puntos clave de la investigación

Tabla 20. *Tabla de verificación de cuestionamientos principales en la investigación.*

No.	PUNTOS CLAVE EN LA INVESTIGACIÓN	APROBADO	NO APROBADO
I.	Los Quasi Fullerenos (QF) se pueden linkear con moléculas orgánicas ¿Es posible que un QF logre anclarse a los linkers propuestos?	☒	
II.	¿La unión entre QF-Ln presentan un comportamiento de semiconductor?	☒	
III.	¿El anclaje químico propone un material orgánico que está dentro del espectro de luz visible?	☒	
IV.	¿Los valores electrónicos de las estructuras de carbon (C_{60} y C_{48-q}) dopados con Al, B, N, P y Si presentarán mejor rendimiento que la molécula sin dopar?	☒	
V.	¿Las propiedades opto-electrónicas presentarán cambios significativos para cada sitio de interacción de los Fullerenos y Quasi Fullerenos?	☒	
VI.	¿De la síntesis molecular entre una superficie de perovskita híbrida ($CH_3NH_3PbI_3$) con estructuras de jaula cerrada (C_{60} , C_{60-q} , C_{48-q} , C_{42-q}) se obtendrán energías de adsorción deseables (quimisorción)? Manteniendo o mejorando los valores de HOMO, LUMO, GAP y SCF que tienen individualmente.	☒	
VII.	¿La optimización de los sistemas Fullerenos/Cuasi-fullereno – Linker – Perovskita arrojarán valores del Gap electrónico dentro del espectro de la luz visible en un rango de 0.5 – 2.74 eV?	☒	

6.2.5 ¿Por qué no se ocuparon los sistemas C₆₀ dopado?

Por fines prácticos se utilizaron 20 candidatos en la fase final de la investigación y también, por el tiempo de cómputo otorgado para esta investigación se redujo la cantidad de posibilidades totales.

Sin embargo, se ha otorgado una nueva licencia de computación de alto rendimiento para seguir con el estudio de estos materiales. Así se podrá comenzar con la optimización de los sistemas faltantes y posteriormente una nueva investigación teniendo como sujeto de estudio al Fullerenos C₆₀ Dopado con Al, B, N, P, y Si.

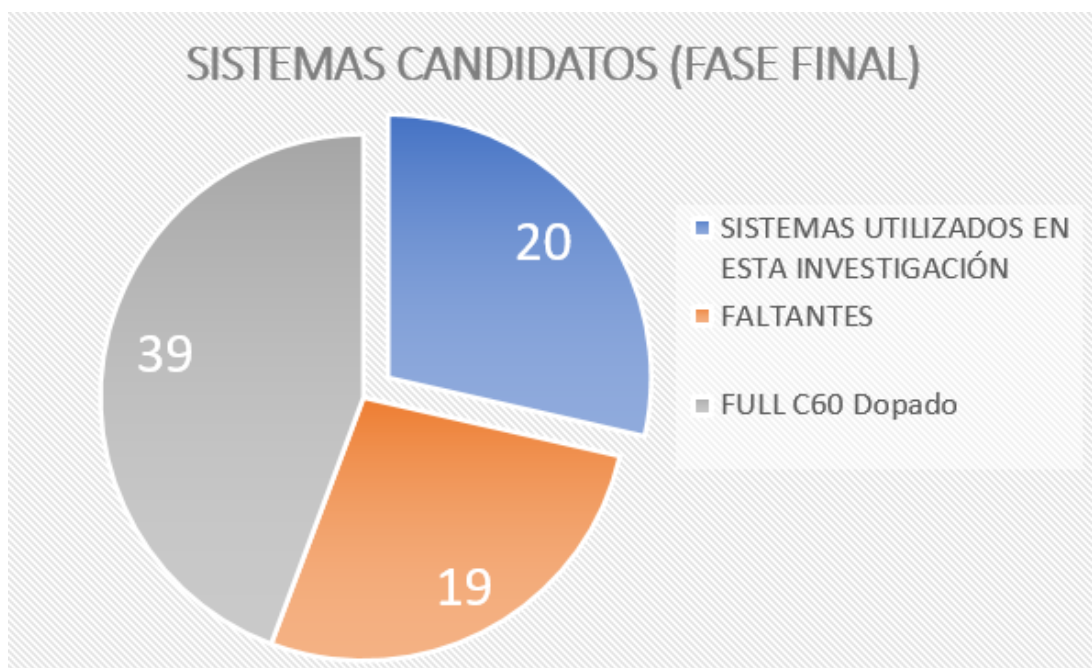


Figura 57. *Sistemas utilizados en la investigación (FASE FINAL) y sistemas que no fueron incluidos, pero que serán posteriormente estudiados.*

6.2.6 Sistemas candidatos a nuevo material

Se encontraron 6 sistemas candidatos a nuevos materiales (**Figura 58**) los cuales son: C48_q_P-B-PVS_M, C48_q_P-BB-PVS_M, C48_q_P-BBP-PVS_M, C48_q_P-BH-PVS_M, C48_q_Si-BB-PVS_M, C48_q_Si-BH-PVS_M; de los primeros 20 analizados, mismos que muestran resultados dentro del espectro de luz visible y en el intervalo para considerarse un material semiconductor arrojando valores con una brecha de energía (gap) de 0.548 eV y hasta 1.011 eV.

Se muestra en la **Figura 59** una parte del dispositivo fotovoltaico; mostrando las dos partes principales de conversión y almacenamiento de energía delimitando en la figura la función de cada molécula.

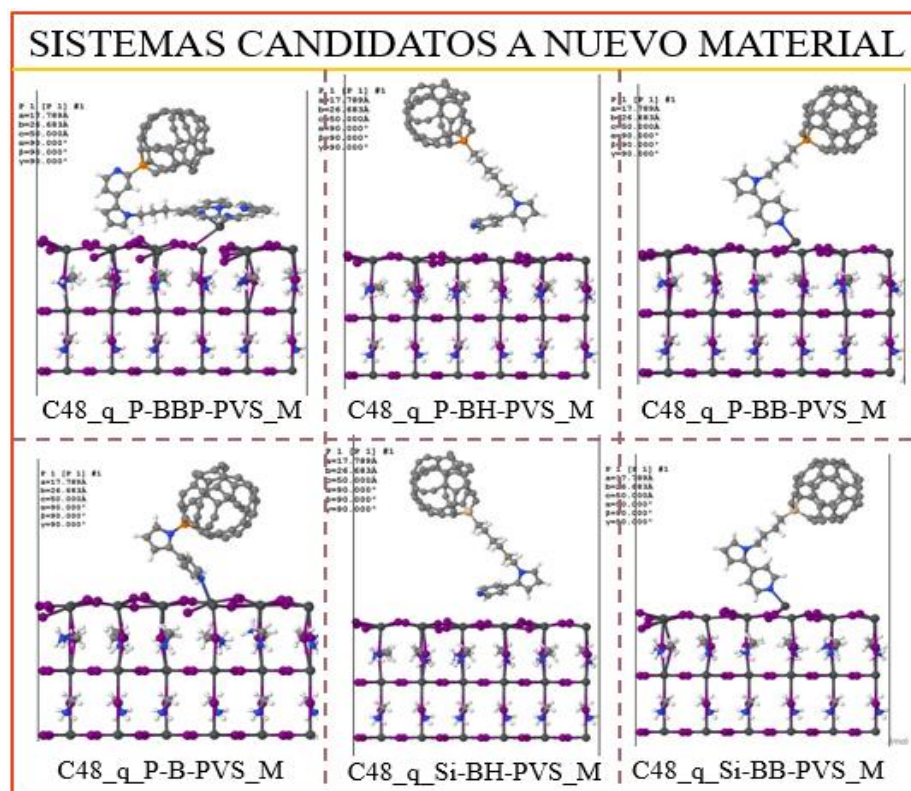


Figura 58. *Sistemas con resultados dentro del espectro de luz visible y en el intervalo para considerarse un material semiconductor candidatos a nuevo material fotovoltaico.*

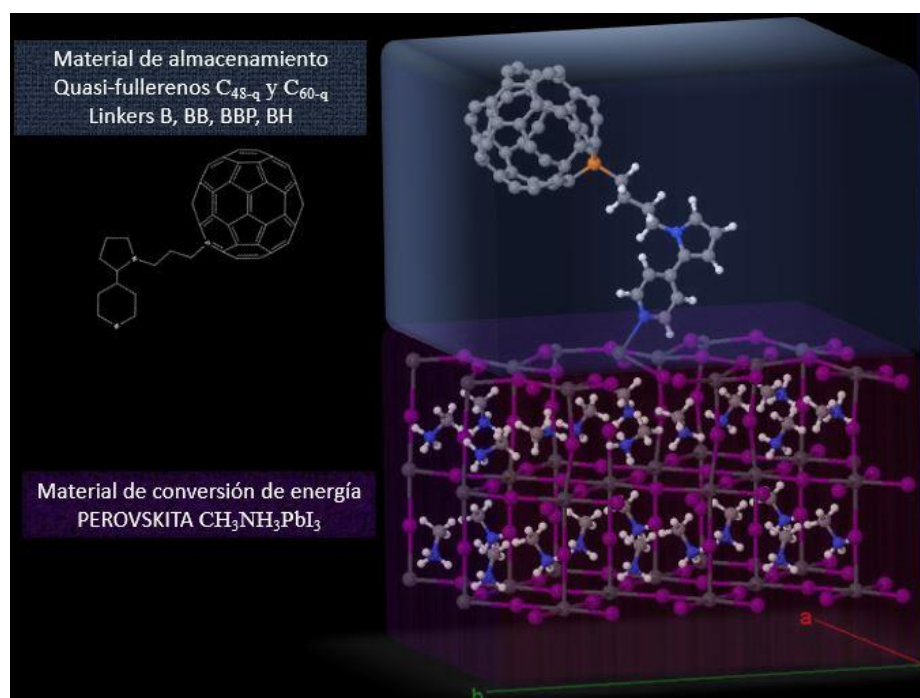


Figura 59. *Modelamiento de cada capa del sistema completo QF – Ln – PVS_M identificando el objetivo principal de cada material.*

6.3 Observaciones

Se observó que en las optimizaciones finales hubo ciertas estructuras (QF – linker) que no se anclaban a la PVS_M, por lo cual se considera necesario realizar un cálculo de densidad electrónica con el fin visualizar la mayor concentración de electrones en la molécula para sintetizarla con la PVS.

Se toma como ejemplo la molécula **C48_q_N-B** donde se puede observar que después de la optimización; la estructura no se unió con la superficie de la PVS_M.

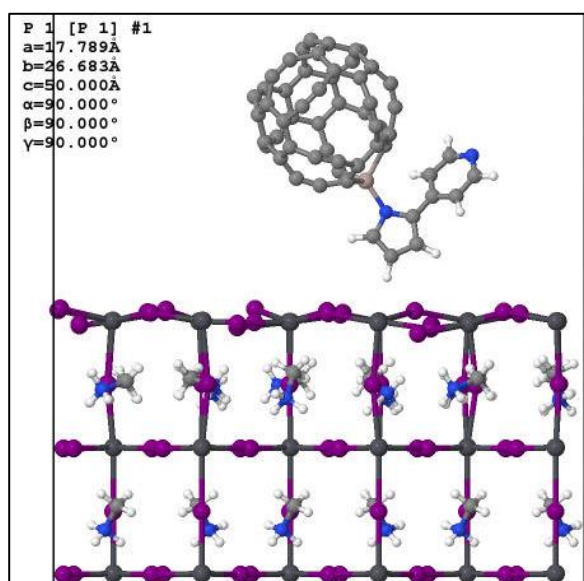
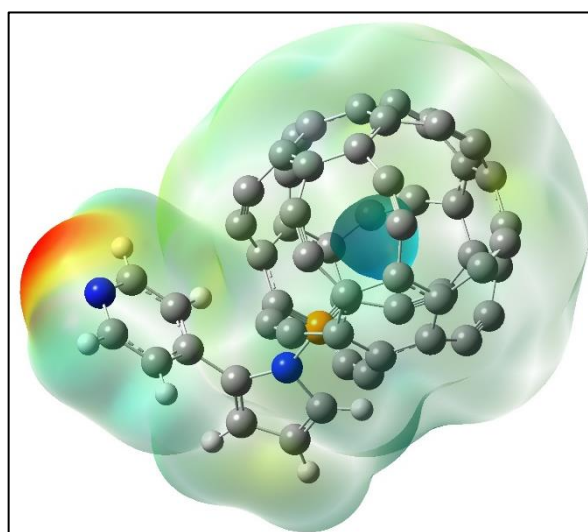


Figura 60. Vizualización en Jmol de la p.optimización del sistema **C48_q_N-B** con la **PVS_M**.

Esto pudo haber tenido un resultado diferente de haber hecho una visualización de la densidad electrónica del sistema **C48_q_N-B** en Gauss donde se muestra el punto de la molécula con mayor cantidad de electrones (**Figura 61**).

Figura 61. Densidad electrónica de la molécula **C48_q_P-B**, mostrando en rojo la mayor concentración de electrones en toda la estructura optimizada.



A continuación, se hace la distinción con el sistema **C48_q_P-B** correctamente posicionado; acercando su concentración mayor de electrones con la superficie de PVS.

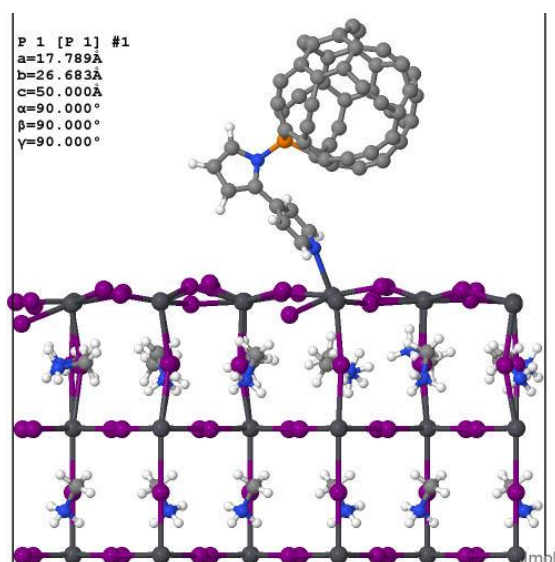


Figura 62. *Vizualización en Jmol de la optimización del sistema C48_q-P-B con la PVS_M.*

Identificando lo anterior resultó necesario para futuras investigaciones la visualización de la densidad electrónica como punto de partida en la construcción de los sistemas QF – linker – PVS_M.

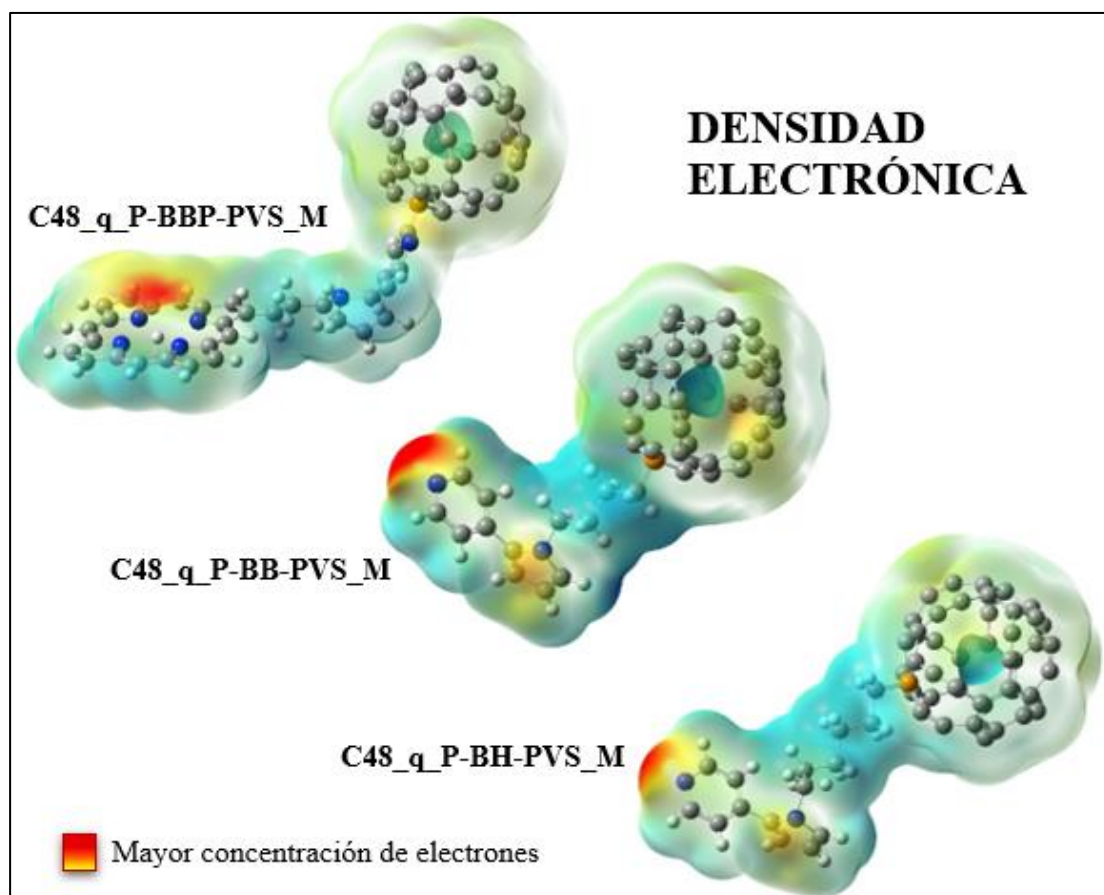


Figura 63. *Densidad electrónica de los sistemas C48_q-P-BBP-PVS_M, C48_q-P-BB-PVS_M y C48_q-P-BH-PVS_M.*

Capítulo 7

Conclusiones

7.1 Conclusiones generales

En esta investigación se ha llevado a cabo el estudio teórico de la difusión electrónica en la interfaz perovskita/carbono para aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía, para ello se ha empleado la Teoría Funcional de la Densidad (DFT): ocupando el método y base computacional #B3LYP/ 6-31G (d,p) para realizar los cálculos de Opt y Freq de geometrías en el programa Gaussian 09.

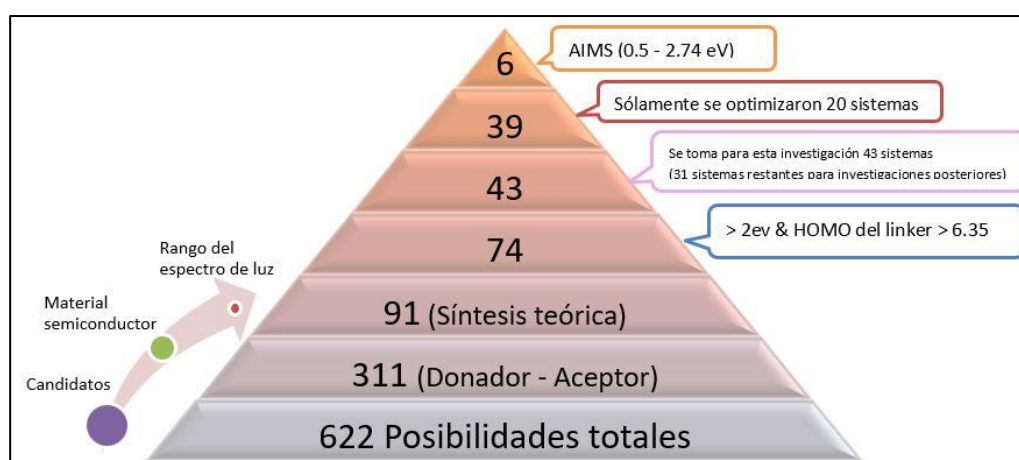


Figura 64. Panorama general de la investigación.

1) Primera optimización de estructuras.

A continuación, se explica a detalle el diagrama anterior (Panorama general de la investigación): debido a las buenas propiedades electrónicas presentes por separado de los linkers y las jaulas cerradas de carbón se realizó un primer cálculo de “optimización de geometría y frecuencias” de forma individual con el propósito de conocer la diferencia energética que existe entre el máximo de la banda de valencia (HOMO) y la mínima de la banda de conducción (LUMO) de las 34 oligo-moléculas de enlace (linkers) y de los 14 tipos de jaulas cerradas de carbón derivadas de C_{60} , C_{60} -q, C_{42} -q, C_{48} -q, dando un total de 622 posibilidades correspondientes a 311 datos de interacción “donador-aceptor” (El QF acepta los electrones que el linker dona) y los otros 311 de interacción “aceptor-donador” (el linker acepta los electrones que el QF dona), cabe mencionar que en la síntesis teórica se descartó la interacción A-D debido a que los valores del gap se encontraron arriba de 2 eV y hasta 6 eV, por lo que son superiores para considerarse dentro del grupo de los semiconductores (0.5 - 2 eV).

2) Síntesis aprobadas.

Para el primer registro se utilizó una primera serie de 15 linkers con C_{60} -q, C_{42} -q, C_{48} -q como donador-aceptor y viceversa, de esta primera combinación solo fueron seleccionados 5 valores de C_{60} -q (donador-aceptor) de un total de 90 combinaciones.

Para el segundo registro se utilizó una segunda tanda de 19 linkers con Full_ C_{60} _Al, Full_ C_{60} _B, Full_ C_{60} _N, Full_ C_{60} _P, Full_ C_{60} _Si y C_{60} como donador-aceptor y viceversa, de esta segunda combinación solo fueron seleccionados 39 valores (donador-aceptor) de un total de 228 combinaciones.

Para el tercer registro se utilizó la misma segunda serie de 19 linkers con C_{60} -q, C_{42} -q, C_{48} -q y C_{48} -q dopado con Al, B, N, P y Si como donador-aceptor y viceversa, de esta tercera combinación solo fueron seleccionados 47 valores (donador-aceptor) de un total de 304 combinaciones.

Por lo que de la sumatoria de los tres registros anteriores nos da un total de 91 combinaciones.

Por estadística de datos se había tomado como referencia a las moléculas sensibilizadoras de luz (linkers) de 0.5 eV, sin embargo, para tener un reporte más homogéneo y para que entraran todos los grados de tolerancia de los fullerenos dopados se tomaron valores entre 0.5 eV de nuestra estadística de datos y 2 eV el cual es un dato experimental con el fin de aumentar las posibilidades de encontrar sistemas linkers cuya interacción con los quasi-fullerenos y fullereno C_{60} sean las más estables, por lo que se descartaron 17 sistemas cuyos valores HOMO del donador (linker) superaban los 6.4 eV, obteniendo un total de 74 sistemas a optimizar de los cuales 43 sistemas moleculares correspondientes a los quasi-

fullerenos/fullereno C_{60} y 31 sistemas del fullereno C_{60} dopado con Al, B, N, P y Si cuya brecha energética cumplía con el rango planteado anteriormente.

3) Optimización de sistemas QF - linker.

Las jaulas cerradas de carbón tienen su propio número de sitios de interacción con relación a su geometría, para realizar la optimización de los 74 sistemas moleculares se enviaron un total de 158 cálculos con el fin de seleccionar la interacción cuyo sitio presenta el valor de mínima energía.

Los sistemas C48q_Al/BM y C48q_N/BM presentan frecuencias imaginarias; lo que significa que no es la geometría de mínima energía. Para el caso del C42q/BBP y C60q/BBP a pesar de terminar el cálculo y obtener los valores de HOMO, LUMO y gap se unió a sí misma la molécula (ver en **Figura 65**) por lo cual al interaccionar con la perovskita no habrá ningún tipo de asociación.

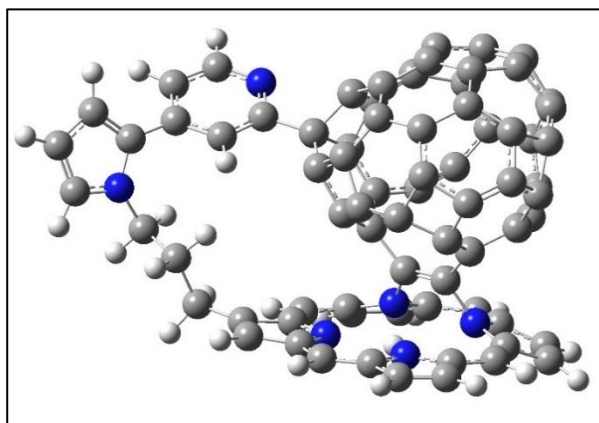


Figura 65. Sistema C42_q-BBP descartado por uniones así mismo.

Por lo tanto, de los 43 sistemas 4 de ellos fueron descartados por las razones antes mencionadas, lo cual nos deja un total de 39 posibles materiales que proponemos puedan sintetizarse de manera exitosa con una superficie de perovskita. Los otros 31 sistemas del fullereno C_{60} dopado serán analizados en posteriores trabajos dentro del grupo de investigación.

4) Optimización de sistemas QF-linker-perovskita.

Dado que al hablar de una unión de moléculas QF-linker-perovskita nos referimos a sistemas periódicos por el tamaño considerable de la estructura molecular se utilizó el código computacional FHI-aims, cabe señalar que solo se tomaron 20 sistemas en esta investigación para un mejor análisis de información, en el cual se llevaron a cabo los cálculos correspondientes de single point para obtener las energías de adsorción y se optimizó el sistema completo (QF-Ln-PVS) a fin de conocer los valores de HOMO, LUMO y gap electrónico.

Glosario

C₆₀ : Molécula esférica de 60 carbonos conformada por 12 pentágonos y 20 hexágonos comúnmente llamada en la comunidad científica como Fulleren o Fullerene.

DFT : La Teoría del Funcional de la Densidad, por sus siglas en inglés (Density Functional Theory).

FHI-AIMS : Simulaciones Moleculares Ab Initio del Instituto Fritz Haber, por sus siglas en inglés (Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations).

Freq : Esta palabra clave de tipo de cálculo calcula las constantes de fuerza y las frecuencias vibratorias resultantes. También se calculan las intensidades.

gap : Cuando nos referimos al gap (Traducción del inglés gap = brecha) Se hace mención a la diferencia de energía entre el HOMO y LUMO, específicamente es la energía de la banda prohibida.

HOMO : (Highest Occupied Molecular Orbital u Orbital Molecular ocupado más alto).Es el último orbital molecular que se encuentra doblemente ocupado. Indica donde se encuentra el par de electrones que más fácilmente puede perder o ceder la molécula.

Jsc : Densidad de corriente a cortocircuito (Jsc): Determinada por el máximo valor de corriente que difunde por el dispositivo en condiciones de circuito cerrado ($V = 0$, $R = 0$). Este valor está condicionado por la absorbanza de la perovskita, la inyección electrónica en la capa mesoporosa través de la interfase con la perovskita y la capacidad de los electrones y de los huecos para alcanzar el contacto antes de recombinar.

LUMO : (Lowest Unoccupied Molecular Orbital u Orbital Molecular vacante más bajo).Es el orbital de menos energía que se encuentra vacío. Indica el lugar donde más fácilmente la molécula aceptaría un par de electrones.

Optimización : Esta palabra clave solicita que se realice o se realizó una optimización de geometría. La optimización geométrica es un procedimiento que intenta hallar la configuración espacial de los núcleos de mínima energía de la molécula. El procedimiento calcula la función de onda y la energía a partir de la geometría inicial (entiéndase por geometría a una dada distribución espacial de los átomos en la molécula) y luego procede a buscar una geometría de menor energía. Esto se repite hasta que la geometría de menor energía es encontrada.

PVS : Perovskita

QF : Cuasi - Fullerenos

Quimisorción : La quimisorción es un tipo de adsorción que implica una reacción química entre la superficie y el adsorbato. Se generan nuevos enlaces químicos en la superficie del adsorbente.

SCF : (self consistent field) Campo autoconsistente, mayormente utilizado en Química computacional como la energía total del sistema.

Voc : Voltaje en circuito abierto (V_{oc}), Es la tensión máxima disponible en una celda solar, y esto se produce a corriente cero ($R = \infty$, $I = 0$).

Referencias

A. Nantalaksakul, A. Mueller, A. Klaukherd, C.J. Bardeen, S. T. (2009) *J. Am. Chem. Soc.* 131, p. 2727.

A.D., B. (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98(7), pp. 5648–5652.

Adjizian Jean-Joseph, Vlandas Alexis, Rio Jeremy, Jean-Christophe Charlier, P. C. E. (2016) Ab initio infrared vibrational modes for neutral and charged small fullerenes (C₂₀, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀ and C₆₀), *Phil. Trans. R. Soc. A*, p. 374. doi: 10.1098/rsta.2015.0323.

Alcamí M., Sánchez G., Díaz-Tendero S. , Wang Y., M. F. (2007) Structural patterns in fullerenes showing adjacent pentagons: C₂₀ to C₇₂, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, pp. 1329–1338. doi: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2007.311>.

Alcañiz, E. de J. (2001) Tema 1. La estructura electrónica de los átomos, in *Enlace químico y estructura de la materia*. Universidad de Alcalá, pp. 5–35. Available at: http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/EQEM/tema_1.pdf.

Alcañiz, E. de J. (2003a) Tema 3. Orbitales y enlaces químicos, in *Enlace químico y estructura de la materia*. Universidad de Alcalá, pp. 54–64. Available at: http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/EQEM/tema_3.pdf.

Alcañiz, E. de J. (2003b) Tema 4. Estructura de la materia (Sólidos), in *Enlace químico y estructura de la materia*. Universidad de Alcalá, pp. 65–85 83–86.

Alfurayj, I. A., Li, Z. and Burda, C. (2021) Interfaces and Interfacial Carrier Dynamics in Perovskites, *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(28), pp. 15113–15124. doi: 10.1021/acs.jpcc.1c01849.

- Balanay, M. P. et al. (2007) AM1 molecular screening of novel porphyrin analogues as dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(19), pp. 1775–1781. doi: 10.1016/j.solmat.2007.06.004.
- Blanco, M.C., Paz, S.A., Nassif, V.M., Guimpel, J.J., Carbonio, R. E. (2015) Synthesis and characterization of the new two-dimensional Heisenberg antiferromagnet double perovskite BaLaCuSbO₆, *Dalton Trans.*, pp. 44,10860-10866.
- Blanco Cecilia, Fuentes Valeria, C. R. (2015) Hablemos de Perovskitas, Universidad Nacional de Córdoba. Available at: <https://revistas.unc.edu.ar/index.php/Bitacora/article/view/12808>.
- Brian E. Hardin, H. J. S. and M. D. M. (2006) The renaissance of dye-sensitized solar cells, *Nature photonics*, pp. 6,162-169.
- Butler, D. (2008) *Nature* 454, p. 558.
- Cantudo, R. (2018) Introducción a Las Técnicas De Simulación Molecular Y Su Potencial Aplicación En El Ámbito De La Ingeniería Química. (Preliminary Approach To Molecular Simulation in the Field of Chemical Engineering). Universidad de Cantabria. Available at: <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/14847/411336.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- Cao, Y. et al. (2021) Recent advances in perovskite oxides as electrode materials for supercapacitors, *Chemical Communications*, 57(19), pp. 2343–2355. doi: 10.1039/d0cc07970g.
- Chavez, M. A. (2012) Introducción a la química computacional, notas de clase. 1a edn. México: Universidad Autónoma de Chihuahua.
- Cheong, S-W, Mostovoy, M. (2007) Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, *Nat Mater*, pp. 6,13-20.
- Cuevas, G.; Cortés, F. (2003) Introducción a la química computacional. 1st edn. México: Fondo de Cultura Económica.
- Díez, M.E.; Vera, R. (2018) Los conjuntos base de Gaussian 94. Available at: <http://www.cecalc.ula.ve/documentacion/tutoriales/gaussian/g94/node40.html#SECTI ON00063000000000000000>.
- Echegoyen, L. (2020) Serendipia en química: Historia del descubrimiento de los fullerenos y sus aplicaciones biomédicas y fotovoltaicas, American Chemical Society. Available at: <https://www.acs.org/content/acs/en/acs-webinars/spanish/fullerenos.html>.

Fernandez-Delgado, O. et al. (2021) The role of fullerene derivatives in perovskite solar cells: electron transporting or electron extraction layers?, *Journal of Materials Chemistry C*. doi: 10.1039/d0tc05903j.

Franco, D. G., Carbonio, R.E., Nieva, G. (2013) Magnetic Properties of the Double Perovskites LaPbMSbO_6 ($M = \text{Mn, Co, and Ni}$), *IEEE Trans. Magn*, pp. 49, 4594–4597.

Franco, D.G., Fuertes, V.C., Blanco, M.C., Fernández-Díaz, M.T., Sánchez, R.D., C. and R.E. (2012) Synthesis, structure and magnetic properties of $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$: A double perovskite with competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions, *J. Solid State Chem*, pp. 194, 385–391.

Fuertes, V.C., Blanco, M.C., Franco, D.G., De Paoli, J.M., Sánchez, R.D., Carbonio, R. E. (2011) Influence of the B-site ordering on the magnetic properties of the new $\text{La}_3\text{Co}_2\text{MO}_9$ double perovskites with $M = \text{Nb or Ta}$, *Materials Research Bulletin*, pp. 46, 62–69.

Glazer, A. M. (1972) The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites, *Acta Cryst*, pp. 3384–3392.

Goldschmidt, V. M. (1926) Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften*, pp. 14, 477–485.

Grätzel, M. (2014) The light and shade of perovskite solar cells, *Nat Mater*, 13(9), pp. 838 – 842.

Green, M. A. (1993) Silicon solar cells: evolution, high-efficiency design and efficiency enhancements, *Semicond Sci Technol*, 8(1), pp. 1–12.

Von Helden, Gert; Hsu, Ming-Teh; Kemper, P. R. (1991) Structures of carbon clusters ions from 2 to 60 atoms: Linears to rings to fullerenes, *The journal of chemical physics*, 95(5), p. 3835.

J. J. Britt, and C. F. (1993) Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency, *Appl Phys Lett*, 62, pp. 2851–2852.

J. Wienke, T. J. S. (1999) *J. Phys. Chem. B* 103, p. 2702.

J.S. Shaikh, N.S. Shaikh, A.D. Sheikh, S.S. Mali, A.J. Kale, P. Kanjanaboos, C.K. Hong, J. H. K. and P. S. P. (2017) Perovskite solar cells: In pursuit of efficiency and stability, *Materials y Desing*, 136, pp. 54–80.

Jensen, F. (2007) *Introduction to computational chemistry*. 2nd edn, John Wiley & Sons, Ltd. 2nd edn. doi: 10.1007/s00214-013-1372-6.

- Jiawei Gong, Jing Liang, K. S. (2012) Review on dyes-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 16, 5848–5860.
- Karthikeyan, S. and Lee, J. Y. (2013) Zinc-porphyrin based dyes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry A*, 117(42), pp. 10973–10979. doi: 10.1021/jp408473k.
- Kenji Kakiage., Yohei Aoyama., Toru Yano., Keiji Oya., Toru Kyomen., M. H. (2015) Fabrication of a high-performance dye-sensitized solar cell with 12.8% conversion efficiency using organic silyl-anchor dyes, *Chemical Communications*, pp. 51, 6315–6317.
- Kenji Kakiage., Yohei Aoyama., Toru Yano., Takahiro Otsuka., Toru Kyomen., Masafumi Unno., M. H. (2014) An achievement of over 12 percent efficiency in an organic dye-sensitized solar cell, *Chemical Communications*, pp. 50, 6379–6381.
- Kobayashi, K.-I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K., Tokura, Y. (1998) Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, *Nature*, pp. 395, 677–680.
- Kubski, M. I. (2005) Introducción a LINUX, Universidad Nacional del Nordeste. Available at:
<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/245180/245180.pdf>
<https://hdl.handle.net/20.500.12380/245180>
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2011.03.003>
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2017.08.001>
<http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2014.12>
- L. Flamigni, B. Ventura, M. Tasior, D. T. G. (2007) *Inorg. Chim. Acta* 360, p. 803.
- LANCAD (2009) MIZTLI, Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD). Available at: <http://www.lancad.mx/?p=59>.
- Li, C. et al. (2019) Flexible perovskite solar cell-driven photo-rechargeable lithium-ion capacitor for self-powered wearable strain sensors, *Nano Energy*, 60(February), pp. 247–256. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.03.061.
- Li, Z., A. Kulkarni, S., P. Boiz, P., Shi, E., Cao, A., Fu, K., y otros (2014) Laminated Carbon Nanotube Networks for Metal Electrode-Free Efficient Perovskite Solar Cells, *American Chemical Society*, pp. 6797–6804.
- M. Khalaji, S. Bakhodaa, R. S. and H. H. (2018) Recent progress in perovskite solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(2), pp. 2812–2822.
- M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, D. H. L. A. W. Y. H.-B. (2016) Solar cell efficiency tables, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 24, pp. 3–11.

M.A Green, A. W. Y. H.-B. and H. J. S. (2014) The emergence of perovskite solar cells, *Nat Photo*, 8(7), pp. 506–514.

M.D. Archer, R. H. (2001) *Clean Electricity from PhotoVoltaics*, Imperial College Press. London.

Mandal, T.K., Abakumov, A.M., Lobanov, M.V., Croft, M., Poltavets, V.V., Greenblatt, M. (2008) Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of SrLaMnSbO6: A New B-Site Ordered Double Perovskite, *Chem. Mater.*, pp. 20,4653–4660.

Mittelbach, A.; Honle, W.; von Schnering, H. G. (1992) Optimization of the Production and Separation of Fullerenes, *Angewandte chemie*, 31(12), p. 1640.

Neville, I. (2001) *Química cuántica*. 5ta edn. Madrid: Pentice Hall.

Park., N. G. (2015) Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, *Mater Today*, 18(2), pp. 65–72.

Pena, M.A.; Fierro, J. L. G. (2001) Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chem. Rev.*, pp. 101, 1981–2018.

Petersson G.A., Bennett A., Tensfeldt T.G., Al-Laham M.A., S. W. A. (1988) A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements, *J. Chem. Phys.*, 89, pp. 2193–2218. doi: 10.1063/1.455064.

Petersson G.A., A.-L. M. A. (1991) A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms, *J. Chem. Phys.*, 94, pp. 6081–6090.

Ray, A. and Saruhan, B. (2021) Application of ionic liquids for batteries and supercapacitors, *Materials*, 14(11). doi: 10.3390/ma14112942.

Rocha, J. M. (2007). *Diseño Y Construcción De Dispositivos Fotocapacitivos Y Fotovoltaicos Con Base En Materiales Dendríticos Y Metalomacrocomplejos De Terpiridina Rutenio (II)*.

S. Rai, M. R. (2007) *Tetrahedron* 63, p. 2455.

Salcedo R., S. L. E. (1998) Electronic structure of C40 possible structure, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 422, pp. 245–252. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)00111-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-1280(97)00111-5).

Sánchez Bojorge, N. A., Rodríguez Valdez, L. M. and Zaragoza Galán, G. (2016) Celdas Solares Sencibilizadas Por Colorantes (CSSC), *Revista de la Facultad de Química de la UADY*, 1(1), pp. 2–7. Available at: -%0A54.

- Simon Mathew, Aswani Yella, Peng Gao, Robin Humphry-Baker, Basile F. E. Curchod, Negar Ashari-Astani, Ivano Tavernelli, Ursula Rothlisberger, Md. Khaja Nazzeruddin, M. G. (2014) Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nature Chemistry*, pp. 6, 242–247.
- Snaith., H. . (2013) Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells, *J. Phys Chem Lett*, 4(21), pp. 3623 – 3630.
- Sundholm, D., Wirz, L. N. and Schwerdtfeger, P. (2015) Novel hollow all-carbon structures, *Nanoscale*, 7(38), pp. 15886–15894. doi: 10.1039/c5nr04370k.
- T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. A. (2012) *Mater. Sci. Lett.* 21, p. 1013.
- Vasala, S., Karppinen, M. (2015) A₂B'B''O₆ perovskites: A review, *Progress in Solid State Chemistry*, pp. 43,1–36.
- Vasilievna, O. and Ortiz, U. (2002) La estructura del fullereno C 60 y sus aplicaciones, *Ciencia UANL*, V, pp. 475–479. Available at: <http://www.redalyc.org/pdf/402/40250407.pdf>.
- Wang, C. et al. (2021) Layered materials for supercapacitors and batteries: Applications and challenges, *Progress in Materials Science*, 118(October 2020), p. 100763. doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100763.
- Wang, H. et al. (2021) Synthesis and application of perovskite-based photocatalysts in environmental remediation: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 334, p. 116029. doi: 10.1016/j.molliq.2021.116029.
- W.M. Campbell, A.K. Burrell, D.L. Officer, K. W. J. (2004) *Coor. Chem. Rev.* 248, p. 1363.
- Yildirim, O. et al. (2020) Application of metal-organic frameworks and covalent organic frameworks as (photo)active material in hybrid photovoltaic technologies, *Energies*, 13(21). doi: 10.3390/en13215602.
- Young, D. (2001) *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons.
- Zaban A., Greenshtein M. y Bisquert J., *Chem. Phys. Chem.* 4 (2003) 859
- Zdeneřk Slanina, Xiang Zhao, E. O. sawa (1998) C₃₆ fullerenes and quasi-fullerenes: computational search through 598 cages, *Chem. Phys. Lett.*, 290, pp. 311–315.

Zhang, F., Yang, X., Wang, H., Cheng, M., Zhao, J., & Sun, L. (2014) Structure Engineering of Hole-Conductor Free Perovskite-Based Solar Cells with Low-Temperature-Processed Commercial Carbon Paste As Cathode, ACS Publications.

Zhang, L. et al. (2020) Halide Perovskite Materials for Energy Storage Applications, *Advanced Functional Materials*, 30(40). doi: 10.1002/adfm.202003653.

Zheng, L.A.; Lairson, B.M.; Barrera, E.V.; Shull, R. D. (2000) Formation of nonmagnetic thin films by dispersed fullerenes, *Applied Physics Letters*, 77(20), pp. 3242–3244.

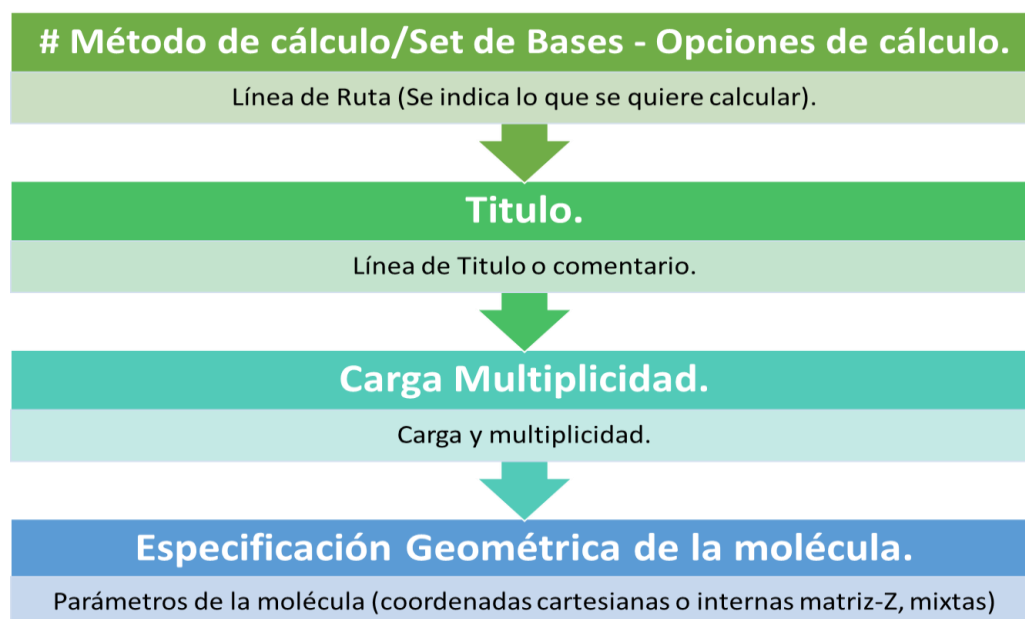
Apéndices

Apéndice 1)

8.1 Tutorial de Gauss View 5.0

8.1.1 ¿Cómo se genera un archivo de entrada?

Primero. Las partes de una entrada para hacer un cálculo en Gaussian 09.



8.1.2 ¿Cómo calculo una molécula en Gaussian?

Ejemplo. Para la molécula del Benceno (C_6H_6).

Figura 66. Imagen del Benceno.

Para calcular la molécula del Benceno (C_6H_6), el archivo de entrada tiene la extensión .com:

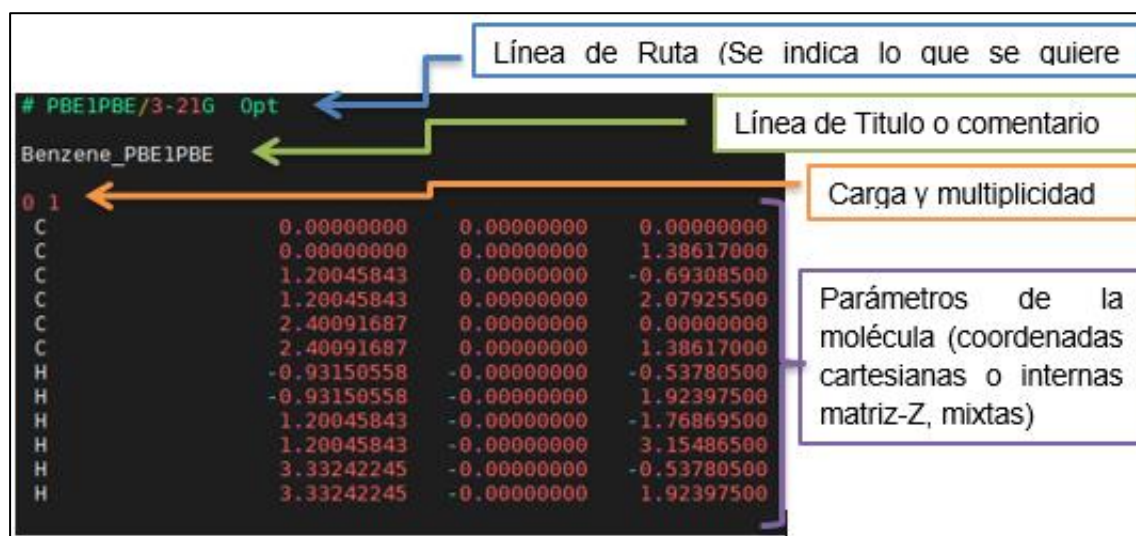
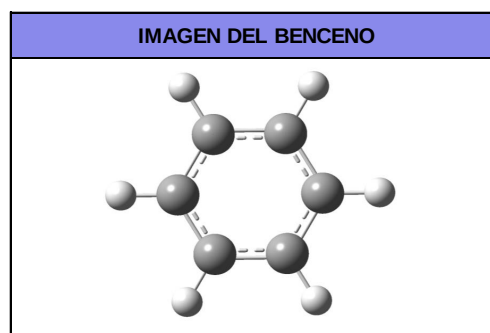


Figura 67. Archivo.com del Benceno.

Nótese que en este cálculo la molécula de Benceno se define en coordenadas cartesianas.

MÁS FORMATOS PARA LA GEOMETRÍA MOLECULAR.

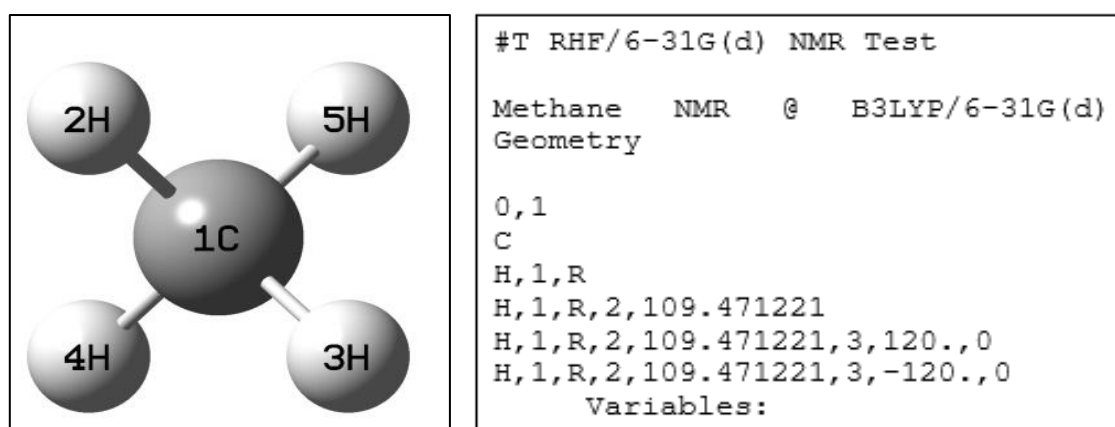


Figura 68. Molécula del metano (CH_4).

Nótese que en este cálculo la molécula de metano (CH_4) se define con una matriz-Z.

8.1.3 Leyendo una salida de Gaussian 09 (.log/.out)

1. Lo primero que encontraremos es una nota de registro, esto indica que el programa ha sido ejecutado.

```

Entering Link 1 = C:\G09W\l1.exe PID=      4152.

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2009,2010,
Gaussian, Inc. All Rights Reserved.

This is part of the Gaussian(R) 09 program. It is based on
the Gaussian(R) 03 system (copyright 2003, Gaussian, Inc.),
the Gaussian(R) 98 system (copyright 1998, Gaussian, Inc.),
the Gaussian(R) 94 system (copyright 1995, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 90(TM) system (copyright 1990, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 86(TM) system (copyright 1986, Carnegie Mellon
University), and the Gaussian 82(TM) system (copyright 1983,
Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered
trademark of Gaussian, Inc.

This software contains proprietary and confidential information,
including trade secrets, belonging to Gaussian, Inc.

This software is provided under written license and may be
used, copied, transmitted, or stored only in accord with that
written license.

The following legend is applicable only to US Government
contracts under FAR:

```

2. La versión de Gaussian que se ha utilizado, en este caso tenemos Gaussian 09 IA32W-G09RevB.01 y al final, la fecha de ejecución del trabajo 05-Oct-2020.

```

*****
Gaussian 09:  IA32W-G09RevB.01 12-Aug-2010
              05-Oct-2020
*****

```

3. Se indica la sección de ruta, el título y la especificación molecular proveniente de la entrada, indica la lectura, en este caso, del archivo Metano.com.

```

-----
# nmr=giao rhf/6-31g(d) geom=connectivity test
-----
Methane NMR @ B3LYP/6-31G(d) Geometry
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
C          0.          0.          0.
H          0.          0.          1.0935
H         1.03096     0.         -0.3645
H        -0.51548    -0.89284    -0.3645
H        -0.51548     0.89284    -0.3645

```

4. La orientación estándar, indica la geometría molecular en el sistema de coordenadas interno al programa. Le acompañan las constantes rotacionales, tipo de átomos (isótopos), cuenta el número de funciones base y gaussianas primitivas según el

tipo de base, y calcula la energía de repulsión internuclear (en Hartrees) y las simetrías-orbital iniciales.

Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	1	0	-0.631331	0.631331	0.631331
3	1	0	0.631331	-0.631331	0.631331
4	1	0	-0.631331	-0.631331	-0.631331
5	1	0	0.631331	0.631331	-0.631331

Rotational constants (GHZ): 157.2632839 157.2632839 157.2632839
 Standard basis: 6-31G(d) (6D, 7F)
 There are 8 symmetry adapted basis functions of A symmetry.
 There are 5 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.
 There are 5 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.
 There are 5 symmetry adapted basis functions of B3 symmetry.
 Integral buffers will be 262144 words long.
 Raffanetti 1 integral format.
 Two-electron integral symmetry is turned on.
 23 basis functions, 44 primitive gaussians, 23 cartesian basis functions
 5 alpha electrons 5 beta electrons
 nuclear repulsion energy 13.3924107010 Hartrees.
 NAToms= 5 NActive= 5 NUniq= 2 SFac= 4.00D+00 NATFMM= 50 NAOKFM=F
 Big=F
 One-electron integrals computed using PRISM.
 NBasis= 23 RedAO= T NBF= 8 5 5 5
 NBsUse= 23 1.00D-06 NBFU= 8 5 5 5
 Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
 ExpMin= 1.61D-01 ExpMax= 3.05D+03 ExpMxC= 4.57D+02 IAcc=1 IRadAn= 1
 AccDes= 0.00D+00
 HarFok: IExCor= 205 AccDes= 0.00D+00 IRadAn= 1 IDoV= 1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
 PoFCou: FMM=F IPFlag= 0 FMFlag= 100000 FMFlg1= 0
 NFxFlg= 0 DoJE=T BraDBF=F KetDBF=T FulRan=T
 Omega= 0.000000 0.000000 1.000000 0.000000 0.000000 ICntrl= 500 IOPCl= 0
 NMat0= 1 NMatS0= 1 NMatT0= 0 NMatD0= 1 NMtDS0= 0
 NMtDT0= 0
 IlCent= 4 NGrid= 0.
 Petite list used in PoFCou.
 Initial guess orbital symmetries:
 Occupied (A1) (A1) (T2) (T2) (T2)
 Virtual (A1) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2)

5. Energía electrónica autoconsistente en unidades atómicas, número de ciclos para alcanzarla, criterio de convergencia que suele ser del orden de 1E-08, relación de virial, evaluación del operador S2 (S es el operador de espín).

SCF Done:	E(RHF) = -40.1949069477	A.U. after 8 cycles
	Convrg = 0.2053D-08	-V/T = 2.0017

6. Análisis de población de densidad autoconsistente: obtiene los autovalores de los orbitales moleculares ocupados y virtuales, a partir de estas energías

autoconsistentes, hace una repartición de la carga neta de la molécula entre sus átomos.

Population analysis using the SCF density.

Orbital symmetries:
Occupied (A1) (A1) (T2) (T2) (T2)
Virtual (A1) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2)
(A1) (A1) (E) (E) (T2) (T2) (T2) (A1)

The electronic state is 1-A1.

Alpha occ. eigenvalues	--	-11.20975	-0.94054	-0.54365	-0.54365	-0.54365
Alpha virt. eigenvalues	--	0.25509	0.32508	0.32508	0.32508	0.73174
Alpha virt. eigenvalues	--	0.73174	0.73174	1.17555	1.17555	1.17555
Alpha virt. eigenvalues	--	1.23579	1.31131	1.94258	1.94258	2.57750
Alpha virt. eigenvalues	--	2.57750	2.57750	4.60401		

Condensed to atoms (all electrons):

		1	2	3	4	5
1 C	5.109103	0.387152	0.387152	0.387152	0.387152	0.387152
2 H	0.387152	0.525857	-0.025813	-0.025813	-0.025813	-0.025813
3 H	0.387152	-0.025813	0.525857	-0.025813	-0.025813	-0.025813
4 H	0.387152	-0.025813	-0.025813	0.525857	-0.025813	-0.025813
5 H	0.387152	-0.025813	-0.025813	-0.025813	0.525857	0.525857

Mulliken atomic charges:

1	
1 C	-0.657712
2 H	0.164428
3 H	0.164428
4 H	0.164428
5 H	0.164428

HOMO (pointing to -0.54365)
LUMO (pointing to 0.25509)
Cargas (pointing to Mulliken atomic charges)

7. Las componentes cartesianas del momento dipolar en la orientación estándar, y momentos de orden superior y energía **Núcleo-Núcleo**, **Electrón-Núcleo** y **Energía cinética**.

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

X=	0.0000	Y=	0.0000	Z=	0.0000	Tot=	0.0000
----	--------	----	--------	----	--------	------	--------

Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

XX=	-8.4028	YY=	-8.4028	ZZ=	-8.4028
XY=	0.0000	XZ=	0.0000	YZ=	0.0000

Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

XX=	0.0000	YY=	0.0000	ZZ=	0.0000
XY=	0.0000	XZ=	0.0000	YZ=	0.0000

Octapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**2):

XXX=	0.0000	YYY=	0.0000	ZZZ=	0.0000	XXY=	0.0000
XXY=	0.0000	XXZ=	0.0000	XZZ=	0.0000	YYZ=	0.0000
YYZ=	0.0000	XYZ=	-0.6700				

Hexadecapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**3):

XXXX=	-16.0489	YYYY=	-16.0489	ZZZZ=	-16.0489	XXXY=	0.0000
XXXZ=	0.0000	YYX=	0.0000	YYZ=	0.0000	ZZX=	0.0000
ZZZY=	0.0000	XXYY=	-4.8951	XXZZ=	-4.8951	YYZZ=	-4.8951
XXYZ=	0.0000	YYXZ=	0.0000	ZZXY=	0.0000		

N-N= 1.339241070102D+01 E-N=-1.197395423569D+02 KE= 4.012737048826D+01

Resumen del archivo de entrada y los resultados obtenidos en la ejecución del programa.

```
Test job not archived.

1|1|UNPC-PC8|SP|RHF|6-31G(d)|C1H4|PC9|05-Oct-2020|0||# nmr=giao
rhf/6-
31g(d) geom=connectivity test|Methane NMR @ B3LYP/6-31G(d)
Geometry||
0,1|C,0,0.,0.,0.|H,0,0.,0.,1.09349799|H,0,1.03095979,0.,-
0.36449934|H,
0,-0.51547989,-0.89283737,-0.36449934|H,0,-
0.51547989,0.89283737,-0.36
449934||Version=IA32W-G09RevB.01|State=1-A1|HF=-
40.1949069|RMSD=2.053e
-009|Dipole=0.,0.,0.|Quadrupole=0.,0.,0.,0.,0.,0.|PG=TD
[O(C1),4C3(H1)
]||@
```

Gaussian 09 tiene una colección interna de citas y pensamientos, que irán saliendo aleatoriamente en cada ejecución del programa. Además, entrega información de la fuente de la máquina y tiempo de CPU que toma al trabajo completarse y en la última línea, indica que el trabajo ha sido ejecutado exitosamente, de no aparecer, el programa envía un mensaje indicando el error.

```
WE STILL HAVE JUDGEMENT HERE,
THAT WE TEACH BUT BLOODY INSTRUCTIONS,
WHICH, BEING TAUGHT,
RETURN TO PLAGUE THE INVENTOR.
      MACBETH ACT I, SCENE VII
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 17.0 seconds.
File lengths (MBytes): RWF=          5 Int=          0 D2E=          0
Chk=          1 Scr=          1
Normal termination of Gaussian 09 at Mon Oct 05 18:46:17 2020.
```

Apéndice 2)

8.2 Optimización de moléculas en las supercomputadoras

La optimización de moléculas de alto consumo computacional requiere de la utilización de un hardware de alto rendimiento capaz de correr cálculos del software Gaussview 09 vía remota con ayuda de una terminal Linux.

Para el siguiente ejemplo se utiliza la molécula del benceno como demostración; siendo optimizado vía remota en la supercomputadora “Miztli” ubicada en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM. Utilizando el programa MovaXterm (Herramienta que emula una terminal Linux en sistemas Windows).

Se comienza por generar un archivo.com de la molécula del Benceno desde el programa de Gaussview para obtener las coordenadas espaciales de cada átomo en los ejes Z, X y Y. Buscando en la pestaña de “Results” en la ventana de herramientas, se procede a seleccionar la opción **View file** (Figura 69).

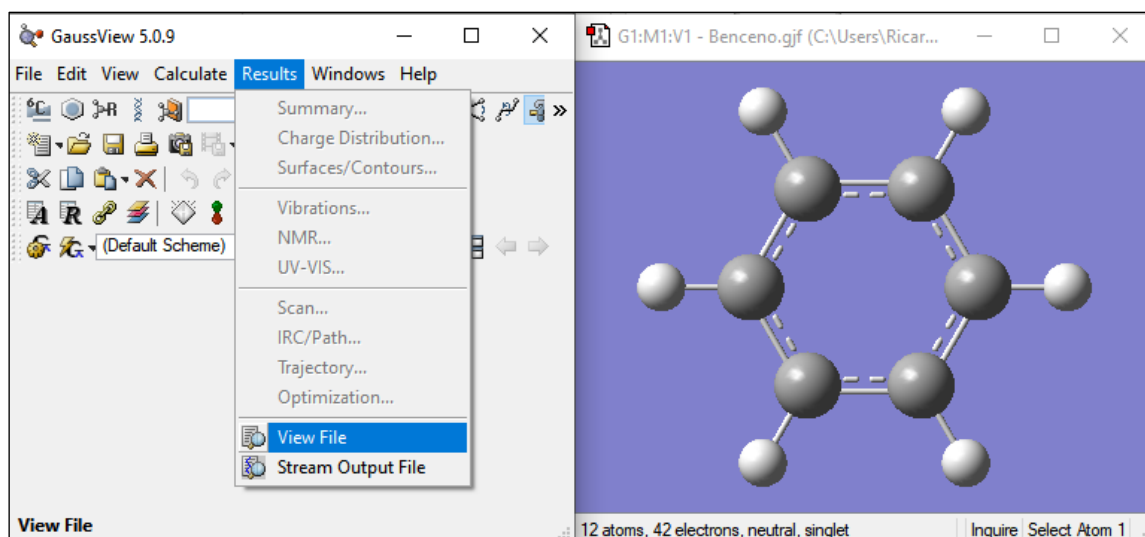


Figura 69. Obtención de las coordenadas del Benceno (C_6H_6) visto en el archivo de entrada generado al guardar el “archivo.com”.

Una vez seleccionada la opción se abrirá un documento de texto donde se muestran las opciones del cálculo como:

- La ruta del archivo de salida después del cálculo
- Método, base seleccionada y keywords de optimización, frecuencia y/o energía.
- Carga y multiplicidad
- **Coordenadas de cada átomo en los ejes Z, X y Y.**

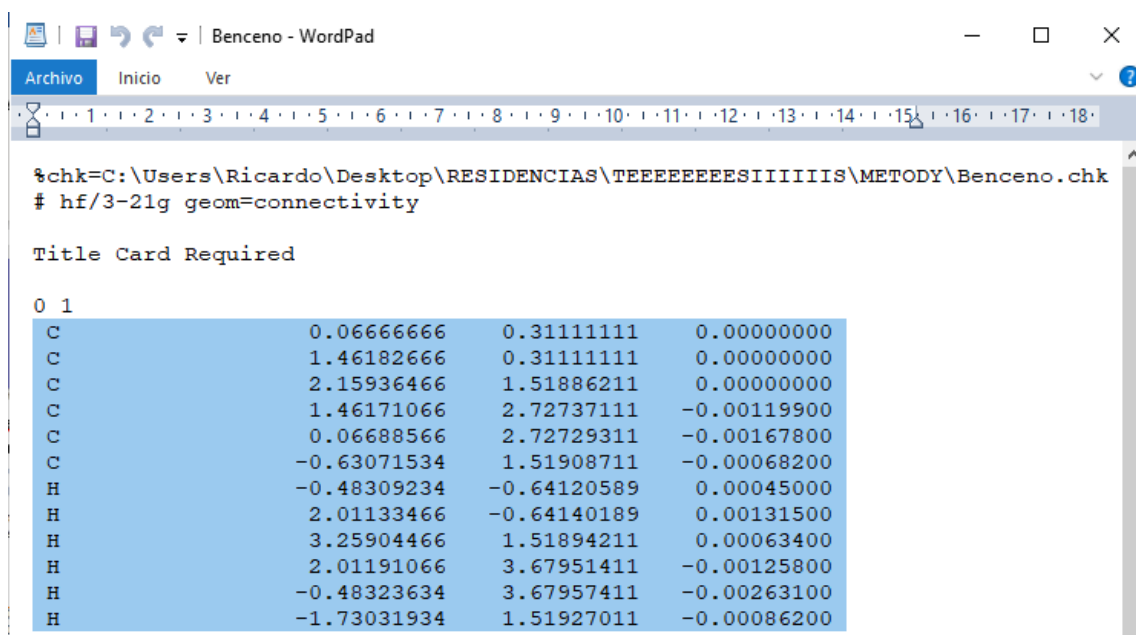


Figura 70. Vista del archivo.com del Benceno.

Se copia la información de las coordenadas; y ahora, es momento de crear los archivos de estrada en un archivo de texto de Linux junto con su activador (someter) en una carpeta independiente para cada cálculo.

```

%chk=Benceno.chk
%mem=2GB
%nproc=8
# B3LYP/6-31G(d,p) Opt Freq
Ejemplo_Benceno_C6H6
0 1
C      0.06666666  0.31111111  0.00000000
C      1.46182666  0.31111111  0.00000000
C      2.15936466  1.51886211  0.00000000
C      1.46171066  2.72737111 -0.00119900
C      0.06688566  2.72729311 -0.00167800
C      -0.63071534  1.51908711 -0.00068200
H      -0.48309234 -0.64120589  0.00045000
H      2.01133466 -0.64140189  0.00131500
H      3.25904466  1.51894211  0.00063400
H      2.01191066  3.67951411 -0.00125800
H      -0.48323634  3.67957411 -0.00263100
H      -1.73031934  1.51927011 -0.00086200
X      Y      Z

```

Para un cálculo que será ejecutado en la supercomputadora se debe agregar en una línea de código la memoria que podrá ser utilizada (2GB) y el número de procesadores destinados al cálculo (8 PROCESADORES).

Se le agrega un método computacional, una función base y el tipo de cálculo que se hará (en este caso optimización y frecuencia) antecedido por un gato #.

Se le agrega un título al cálculo que se va a hacer, dejando espacio antes y después del título

La carga y multiplicidad respectivamente.

Por último, se le dan un par de espacios al final de las coordenadas para especificar que el archivo.com termina allí.

Enseguida de la multiplicidad del cálculo se pegan las coordenadas de la molécula deseada.

Figura 71. Estructura interna de un archivo.com desde una terminal Linux.

Una vez teniendo el archivo de entrada.com se crea un script con el nombre de **someter** quien es el encargado de abrir el programa de Gauss View de las supercomputadoras y ejecutar el archivo.com deseado.

```

#!/bin/bash
#BSUB -q q_hpc
#BSUB -oo Benceno.log
#BSUB -eo Benceno.err
#BSUB -R "span[hosts=1]"
#BSUB -J C6H6
#BSUB -n 8

module load gaussian

export GAUSS_SCRDIR=/tmp/jmuns_g/jmuns/Scratch_Gaussian

g09 < Benceno.com

```

Por regla al ser un script ejecutable.

Es parte de la arquitectura que se asigna en cada proyecto.

Se van a generar 2 archivos al término:
Archivo.log donde se registran todos los datos interés como: Energy, Imaginary frequency, SCF, Thermochemistry, CPU, etc.
Archivo.err si hay algún error en el cálculo será mostrado en este archivo.

Programación específicamente para correr cálculos de Gaussian, además de favorecer la ejecución el cálculo en un nodo.

Figura 72. Archivo de ejecución someter.

```
#!/bin/bash
#BSUB -q q_hpc
#BSUB -oo Benceno.log
#BSUB -eo Benceno.err
#BSUB -R "span[hosts=1]"
#BSUB -J C6H6
#BSUB -n 8

module load gaussian

export GAUSS_SCRDIR=/tmpu/jmuns_g/jmuns/Scratch

g09 < Benceno.com
```

Se le asigna un nombre al cálculo (En esta ocasión se le nombra C6H6). De ayuda para identificar si hay más en cola.

Se le vuelve a poner el número de procesadores (debe ser el mismo que el archivo.com).

Se carga el módulo de Gaussian (abrir el software de Gauss View en la supercomputadora).

El directorio del scratch se requiere para los cálculos de estructura electrónica, ya que en el proceso se generan lista de resultados que se tienen que ir procesando y el scratch es el directorio donde se van generando estos archivos.

El comando g09 le dice al software de Gaussian que se ejecutará el siguiente archivo.com

Figura 73. Archivo de ejecución someter (Parte 2).

Una vez que se tienen los archivos de entrada (archivo.com & someter) se procede a darle los permisos con el comando \$ **chmod 777** sólo al archivo someter, y estamos preparados para correr el cálculo: Te sitúas en la carpeta principal del cálculo y ejecutas el comando \$ **bsub** < someter. Con todo lo anterior tenemos un cálculo corriendo en la supercomputadora “Miztli”.

```
[jmuns@mn328 Benceno]$ ls
Benceno.com someter
[jmuns@mn328 Benceno]$ bsub < someter
Job <39140> is submitted to queue <q_hpc>.
```

Figura 74. Archivos de entrada necesarios para correr un cálculo y código de ejecución.

Dentro de la lista de trabajos que están corriendo, se agregará el cálculo que mandamos y se le asigna un número de identificación, también el usuario que lo mandó, la arquitectura asignada, el número de procesadores, el nombre el trabajo o proyecto y la fecha de subida a Miztli.

```
[jmuns@mn328 Benceno]$ bsub < someter
Job <39142> is submitted to queue <q_residual>.
[jmuns@mn328 Benceno]$ bjobs
```

JOBID	USER	STAT	QUEUE	FROM_HOST	EXEC_HOST	JOB_NAME	SUBMIT_TIME
38313	jmuns	RUN	q_hpc	mn328	64*g2_256_3	SCF_3	Jun 14 19:54
38847	jmuns	RUN	q_hpc	mn328	64*g1	Efield_6	Jun 15 08:58
38850	jmuns	PEND	q_hpc	mn328		Efield_8	Jun 15 09:05
39142	jmuns	PEND	q_residual	mn328		C6H6	Jun 15 13:31

```
[jmuns@mn328 Benceno]$ bjobs
```

JOBID	USER	STAT	QUEUE	FROM_HOST	EXEC_HOST	JOB_NAME	SUBMIT_TIME
38313	jmuns	RUN	q_hpc	mn328	64*g2_256_3	SCF_3	Jun 14 19:54
38847	jmuns	RUN	q_hpc	mn328	64*g1	Efield_6	Jun 15 08:58
39142	jmuns	RUN	q_residual	mn328	8*g1	C6H6	Jun 15 13:31
38850	jmuns	PEND	q_hpc	mn328		Efield_8	Jun 15 09:05

Figura 75. Comando **\$ bjobs** para observar los proyectos que están corriendo actualmente y los que están en cola para correr en cuanto un nodo se desocupe.

Una vez transcurrido el tiempo de cálculo, se generan en la carpeta 3 archivos de salida (archivo.chk, archivo.log y archivo.err) que contienen información acerca de la molécula ya optimizada.

```
[jmuns@mn328 Benceno]$ ls
Benceno.chk Benceno.com Benceno.err Benceno.log someter
```

Figura 76. Archivo de entrada, de salida (terminando el cálculo de optimización en Miztli) y el archivo ejecutable someter.

Una vez obteniendo los archivos de salida, se va a trabajar principalmente con el archivo.log navegando con los comandos **\$ grep** y **\$ tail**.

```
[jmuns@mn328 Benceno]$ tail -n 13 Benceno.log

Life may have no meaning. Or even worse, it may have a
meaning of which I disapprove.
-- Ashleigh Brilliant
Job cpu time:      0 days  0 hours  2 minutes 26.6 seconds.
File lengths (MBytes):  RWf=    23 Int=    0 D2E=    0 Chk=    2 Scr=    1
Normal termination of Gaussian 09 at Tue Jun 15 13:31:36 2021.

PS:
Read file <Benceno.err> for stderr output of this job.
```

Figura 77. Comando **\$ tail** produce la última parte, o “cola”, de los archivos, imprimiendo por default las 10 últimas líneas del archivo.

Una de las premisas que te darán la seguridad de terminación correcta y sin errores está mostrada en la penúltima línea del archivo.log que dice “Normal termination of Gaussian” seguida de la fecha y hora exacta de término.

Se procede a indagar en el documento con palabras clave; según lo que se quiera mostrar en pantalla. Para el ejemplo se quiere mostrar en pantalla la energía total del sistema utilizando en comando **\$ grep** seguido de la palabra clave **SCF** (Self Consistent Field) y por último el archivo.log.

```
[jmuns@mn328 Benceno]$ grep SCF Benceno.log
SCF Done:  E(RB3LYP) = -232.257521848      A.U. after   11 cycles
              Population analysis using the SCF density.
SCF Done:  E(RB3LYP) = -232.258205509      A.U. after    9 cycles
              Population analysis using the SCF density.
SCF Done:  E(RB3LYP) = -232.258205509      A.U. after    1 cycles
              Population analysis using the SCF density.
[jmuns@mn328 Benceno]$
```

Figura 78. Comando **\$ grep** lee la entrada estándar (ej. SCF) e imprime las líneas que contengan coincidencias para la expresión regular.

Por último y más importante para la investigación, se requiere que no arrojen frecuencias imaginarias los sistemas optimizados. Y para ello se comprueba al final de cada cálculo la existencia de dichas frecuencias.

La existencia de frecuencias imaginarias se puede buscar desde la terminal de Linux buscando en el archivo de salida la palabra “imaginary” con el comando **\$ grep**.

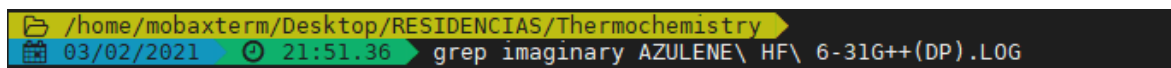


Figura 79. Búsqueda de frecuencias imaginarias a un archivo de salida de Gauss View.

Una vez realizada la búsqueda, en el caso de no encontrar frecuencias imaginarias; el código simplemente no mostrará nada en pantalla. De lo contrario se muestra en pantalla el número de FI que tiene el cálculo y la carga de dichas FI.

Se muestra la visualización en el caso de encontrar frecuencias imaginarias, posterior a un cálculo de optimización y frecuencia en la unión C48 – Linker.

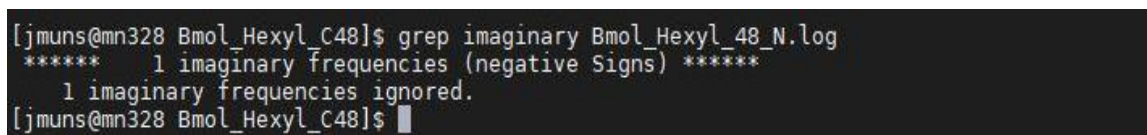


Figura 80. Búsqueda de frecuencias imaginarias a un archivo de salida de Gauss View (Arrojando 1 frecuencia imaginaria negativa).

Apéndice 3)

8.3 Visualización de los resultados obtenidos del cálculo realizado en Miztli

Se obtiene el **archivo.fchk** que permitirá observar por ejemplo la densidad molecular del benceno; con los comandos `$module load gaussian` y `$formchk` siendo utilizados desde Miztli de la siguiente forma:

```
[jmunsmn328 Benceno]$ module load gaussian
[jmunsmn328 Benceno]$ formchk Benceno.chk Benceno.fchk
Read checkpoint file Benceno.chk
Write formatted file Benceno.fchk
FChkPn: Coordinates translated and rotated.
FChkPn: Coordinates match /B/ after translation and rotation.
[jmunsmn328 Benceno]$ ls
Benceno.chk Benceno.com Benceno.err Benceno.fchk Benceno.log someter
```

Figura 81. Utilización de `$ module load gaussian` y `$ formchk` en Miztli.

Una vez ejecutado el código se crea un archivo de visualización con extensión `.fchk`, con el que se pueden observar las superficies y las cargas de la molécula en Gaussview (Figura 81). Teniendo un total de 6 elementos dentro de la carpeta del Benceno. Ahora se necesita mandar esta carpeta a un ordenador personal con el comando `$scp`; primero a la ruta raíz y después se descarga la carpeta desde el ordenador que contenga el software de Gaussian.

```
[jmunsmn328 Oliver]$ scp -r Benceno/ jms@mazatl.ier.unam.mx:/home/jms/Residencia_2020/Ejemplo
jms@mazatl.ier.unam.mx's password:
someter 100% 236 0.2KB/s 00:00
Benceno.err 100% 0 0.0KB/s 00:00
Benceno.fchk 100% 383KB 383.1KB/s 00:00
Benceno.log 100% 123KB 123.2KB/s 00:00
Benceno.com 100% 807 0.8KB/s 00:00
Benceno.chk 100% 1724KB 1.7MB/s 00:00
[jmunsmn328 Oliver]$
```

Figura 82. Comando `$ scp` utilizado para mandar datos a la ruta raíz del usuario.

```
[Ricardo.DESKTOP-49960E4] > scp -r jms@mazatl.ier.unam.mx:/home/jms/Residencia_2020/Ejemplo/Benceno /home/mobaxterm/Desktop/
jms@mazatl.ier.unam.mx's password:
someter 100% 236 3.6KB/s 00:00
Benceno.log 100% 123KB 781.5KB/s 00:00
Benceno.err 100% 0 0.0KB/s 00:00
Benceno.fchk 100% 383KB 928.6KB/s 00:00
Benceno.chk 100% 1724KB 740.1KB/s 00:02
Benceno.com 100% 807 12.4KB/s 00:00
```

Figura 83. Comando `$ scp` utilizado para descargar elementos de una ruta específica del usuario de Miztli a un ordenador personal.

Una vez descargados los elementos contenidos dentro de la carpeta “Benceno” podrás encontrarlos en la ruta escrita anteriormente y serán reconocidos automáticamente por el software Gaussview 5.0.

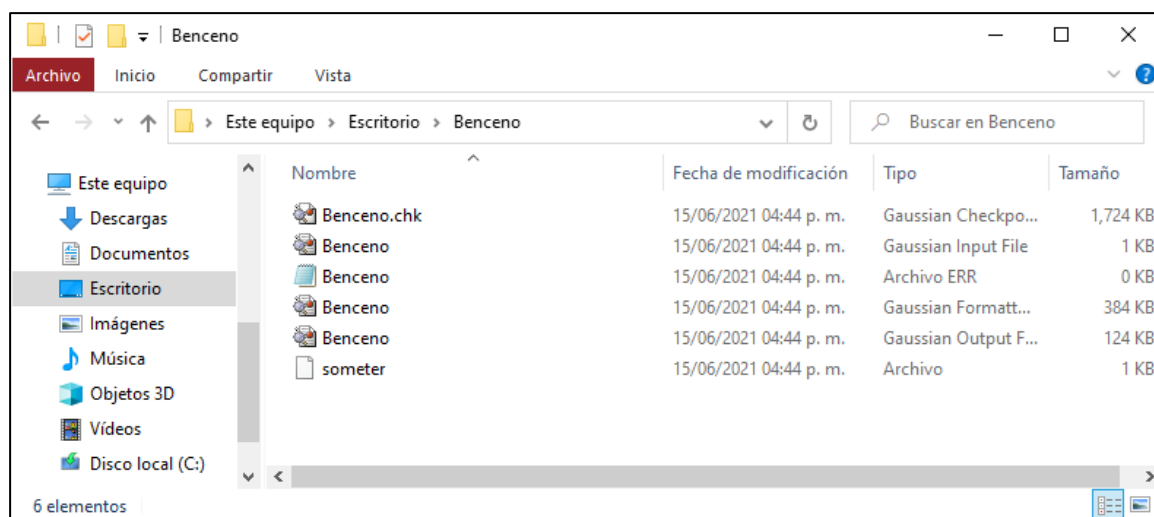


Figura 84. Carpeta descargada de Miztli donde se encuentran todos los archivos (Entrada, salida y script de ejecución)

Se necesitan abrir 2 archivos para la visualización de resultados, uno de extensión .log, en el que se encuentran datos importantes sobre la simulación y otro de extensión .fchk, con el que se pueden observar las superficies y las cargas de la molécula en Gaussview (**Figura 85**). Los resultados del .fchk son más visuales, mientras que los del .log necesitan interpretación por parte de un usuario. Los ficheros .log y .fchk son archivos que aparecen en la carpeta en la que se corre el archivo de entrada y se llaman como este archivo, pero con la extensión indicada.

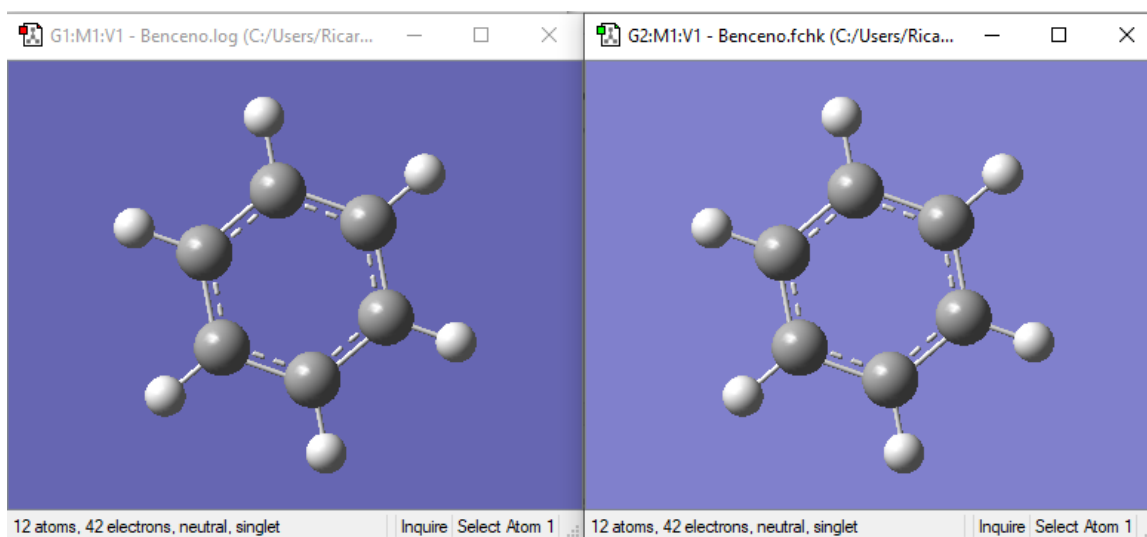


Figura 85. Visualización de las pantallas de resultados .log y .fchk.

Cuando se ha ejecutado el programa, según el tipo de trabajo seleccionado se pueden ver distintas ventanas de resultados. Al pulsar en el icono de “Results” en la barra de herramientas de GaussView aparecen las opciones que se ven en la **Figura 86**.

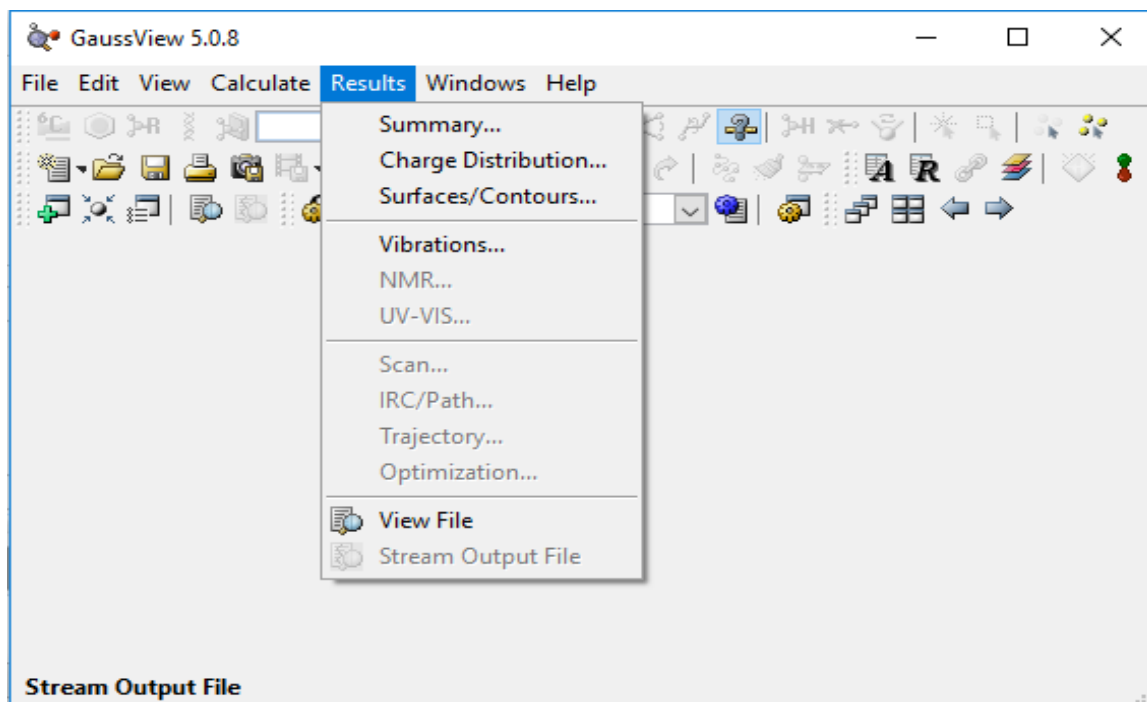


Figura 86. Opciones “Results” de GaussView.

Cada una de las opciones que ofrece Gaussian es explicada de manera general a continuación:

- Las ventanas Summary, Charge distribution y Surfaces/Contours están disponibles para cualquier cálculo.
- Vibrations se activa si se ha ejecutado un trabajo de frecuencia.
- NMR y UV-VIS se activan cuando se ejecuta el trabajo de NMR y de frecuencia, respectivamente.
- Scan e IRC solo se activan cuando se ha utilizado su comando.
- Optimization se activa cuando, tras realizar la optimización, se elige ver cada paso, de forma que se observa gráficamente cómo evoluciona la energía desde la geometría inicial hasta el punto optimizado, para ver esta función, al abrir el archivo .chk hay que activar Read Intermediates Geometries.
- View File y Stream Output File son los archivos de texto, el primero siempre está disponible mientras que el segundo se puede ver al abrir el .log. A modo de ejemplo en la Figura 46 se muestra la imagen de la opción Summary, con los resultados más básicos, donde se muestra la energía electrónica del sistema y otros datos relevantes.

La **Figura 87** trata de la página principal de los resultados, al pulsar sobre Summary se observa esta pantalla donde se muestra el nombre del archivo ejecutado, el tipo de archivo (.fchk o .log), en Calculation Type se muestra si se ejecutó un trabajo de frecuencia, optimización, etc. A continuación, el método (Calculation Method) y el conjunto de bases elegidos (Basis Set), así como la carga (Charge) y el spin (Spin). La Energía total es la energía electrónica de la molécula. Esta energía es la debida únicamente a las partículas de la molécula, y a partir de ella se conocerán las distintas propiedades termoquímicas mostradas a continuación.

G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

Ejemplo_Benceno_C6H6		
File Name	Benceno	
File Type	.log	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	RB3LYP	
Basis Set	6-31G(d,p)	
Charge	0	
Spin	Singlet	
E(RB3LYP)	-232.25820551	a.u.
RMS Gradient Norm	0.00009549	a.u.
Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	0.0001	Debye
Point Group	C1	
Job cpu time: 0 days 0 hours 2 minutes 26.6 seconds.		

Ok View File Save Data

Figura 87. Ventana de la opción Results/Summary de GaussView.

A los resultados del fichero .log se accede pinchando con el botón derecho y seleccionando Results, tal y como se observa en la **Figura 88**, hay dos opciones, View File y Stream Output File, que generan dos ficheros de salida en formato texto.

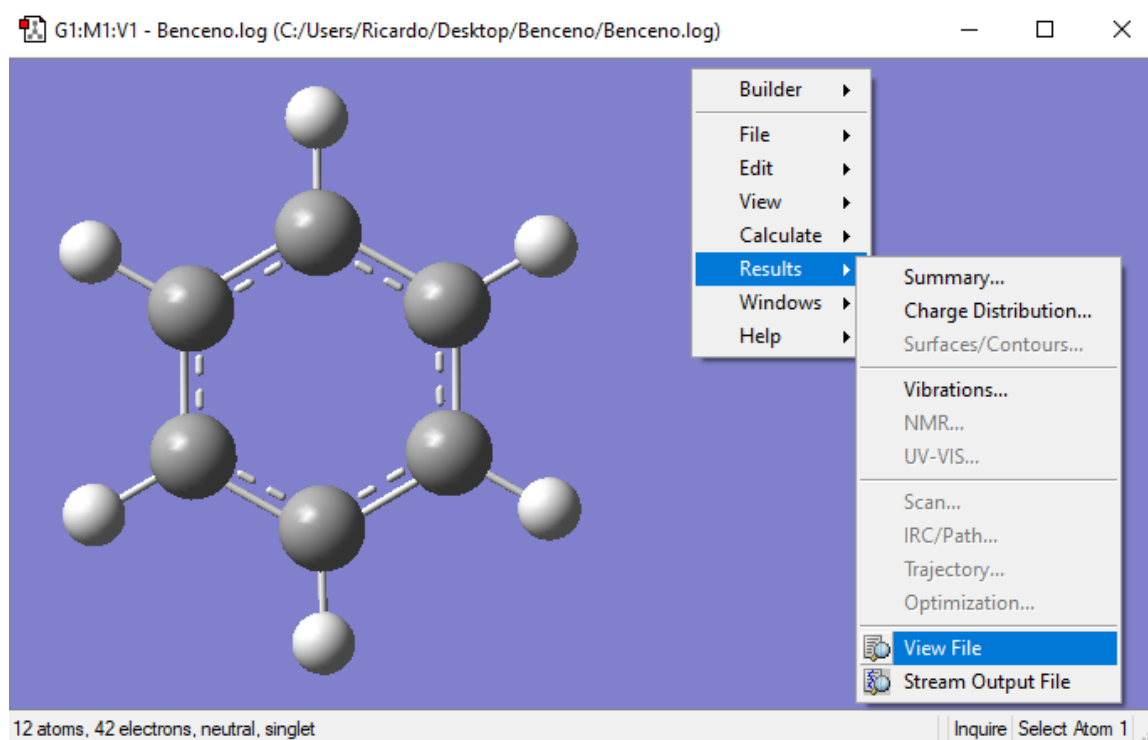


Figura 88. Fichero .log y opciones de salida de resultados.

De igual forma sucede con la pantalla .fchk pero en este caso solo permite la opción View File donde se muestran resultados de simulación. En el caso de este fichero es común visualizar los resultados en las otras opciones, como por ejemplo Charge Distribution, Surfaces/Contours, etc. Para mostrar estas opciones de resultados se va a trabajar a modo de ejemplo con una molécula de acetona y una molécula de benceno, una muy polar y otra poco polar. Una vez se realiza el trabajo de optimización y frecuencia se puede obtener la distribución de carga de la molécula (Charge Distribution).

La opción Charge distributions muestra la carga estimada en los átomos de la molécula mediante el análisis de población de mulliken. El análisis de población de mulliken consiste en, de manera matemática encontrar el número de electrones en un orbital atómico asociado a un átomo, y una vez conocido restarle la carga del núcleo, de forma que el valor obtenido es la carga electrónica en ese átomo. En la Figura 89 se muestra el análisis de distribución de carga de la molécula de acetona.

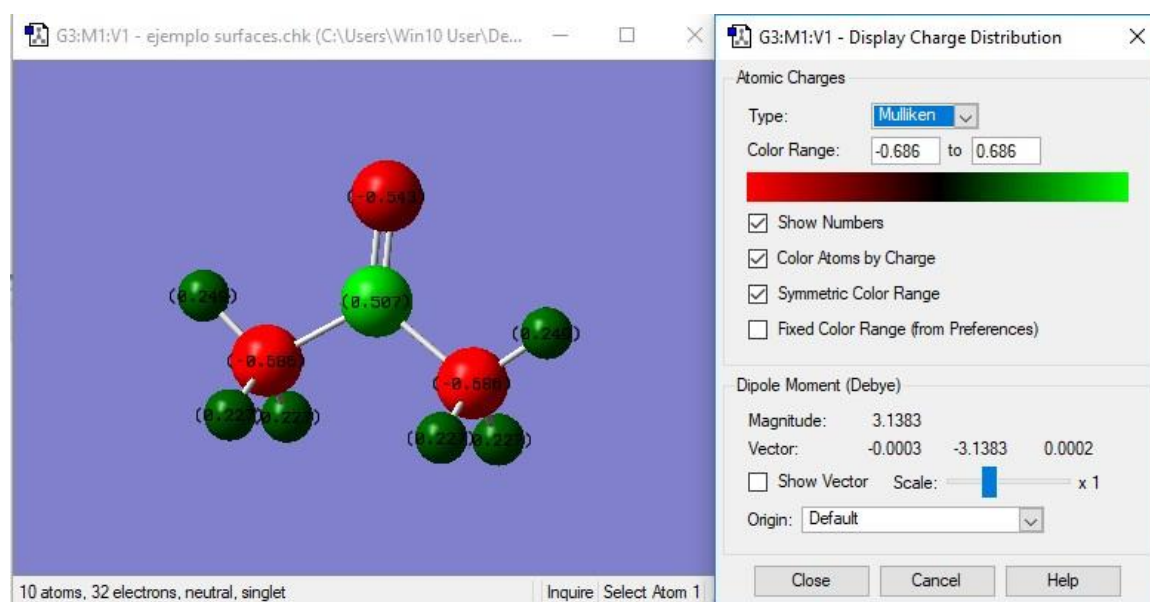


Figura 89. Display del resultado Charge Distribution para la acetona en el fichero .chk.

En la figura 56 los átomos están coloreados en función de su carga asignada, el rango de colores se muestra en la parte superior derecha, desde el rojo, más electronegativo, hasta el verde, el que tiene carga positiva. Como se observa en la Figura el resultado de este comando nos aporta una idea de que átomos tienen una carga más negativa y por tanto serían más vulnerables a una reacción con una zona cargada positivamente. La zona más electronegativa está en la posición del oxígeno, los carbonos de los lados también tienen una carga muy negativa, pero al estar rodeados por hidrógenos, la zona será menos electronegativa. De igual manera se obtendrá la distribución del benceno, mostrada en la Figura 90. En el caso del Benceno hay una carga negativa en el centro del anillo, mientras que los átomos de hidrógeno que lo rodean tienen las cargas positivas, estas cargas son menos fuerte, como se espera de una molécula apolar.

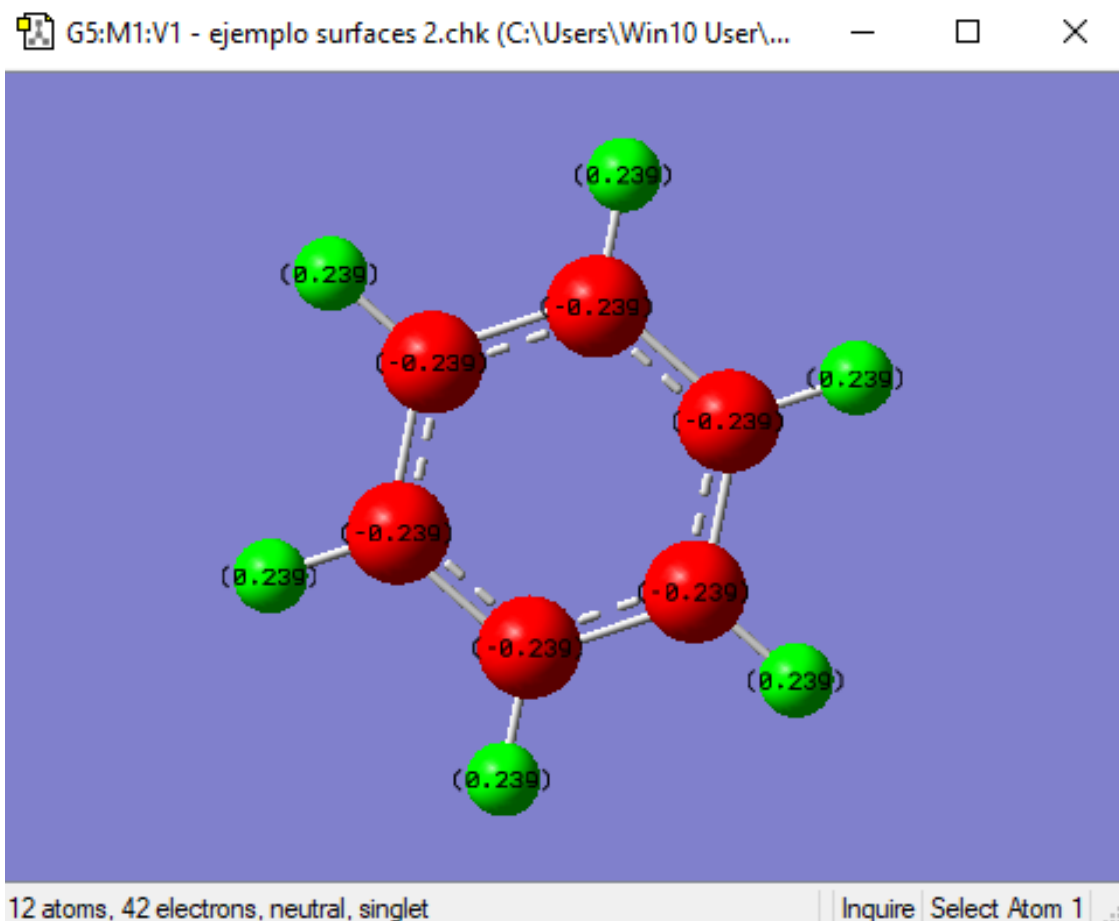


Figura 90. Display del resultado Charge Distribution para la molécula de benceno en el fichero .chk.

Los resultados relacionados con la carga de la molécula se pueden visualizar también cuando se trabaja con la superficie de densidad electrónica, opción Surfaces/Contours. En esta opción las superficies de densidad electrónicas dan información sobre las zonas que en una reacción son más susceptibles de ser atacadas por un protón o de ser atacadas por un nucleófilo.

En la **Figura 91** y **Figura 92** se observan estas superficies para el caso de las moléculas de acetona y benceno.

Para acceder a esta superficie en concreto, la más representativa para conocer las cargas, se debe entrar en Surfaces/contours y hacer los siguientes pasos.

- Cube actions => New Cube => Alpha density.
- Surface Actions => New Mapped surface => ESP.

En la **Figura 91** ve la superficie de densidad electrónica de la acetona, como se afirmó anteriormente, la zona más electronegativa se encuentra en la posición del oxígeno, mientras que, en las zonas de los carbonos laterales, se encuentra una carga neutra, como se muestra en el rango de color de la parte superior.

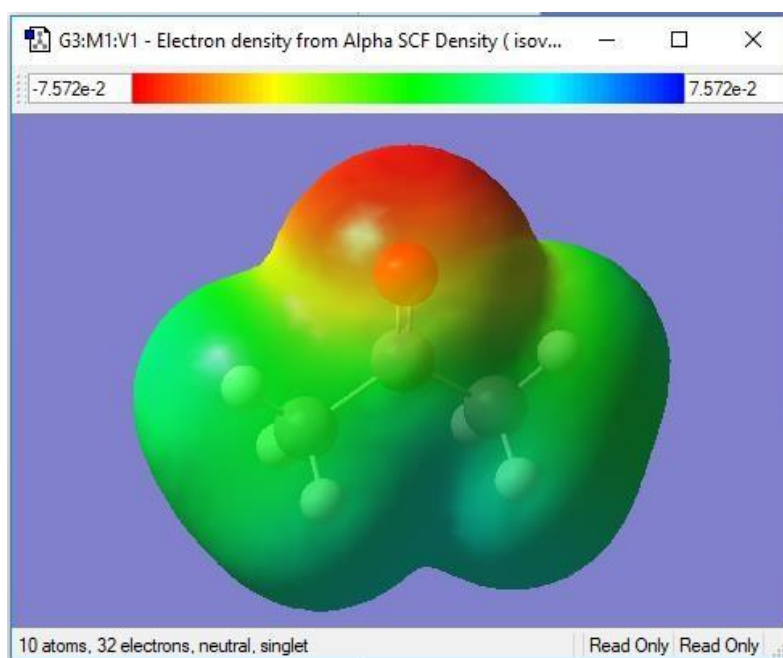


Figura 91. *Display del resultado Surface/Contours para la molécula de benceno en el fichero .chk.*

En la **Figura 92** se observa la superficie del benceno, como se esperaba por las cargas de los átomos mostradas en la **Figura 90**, tiene una zona central con una carga más electronegativa, pero la electronegatividad es mucho menos fuerte que en el caso de la acetona, de ahí que la molécula sea apolar. Esto quiere decir que la molécula será poco reactiva en cuanto a ser atacada por nucleófilos o a adoptar hidrógenos.

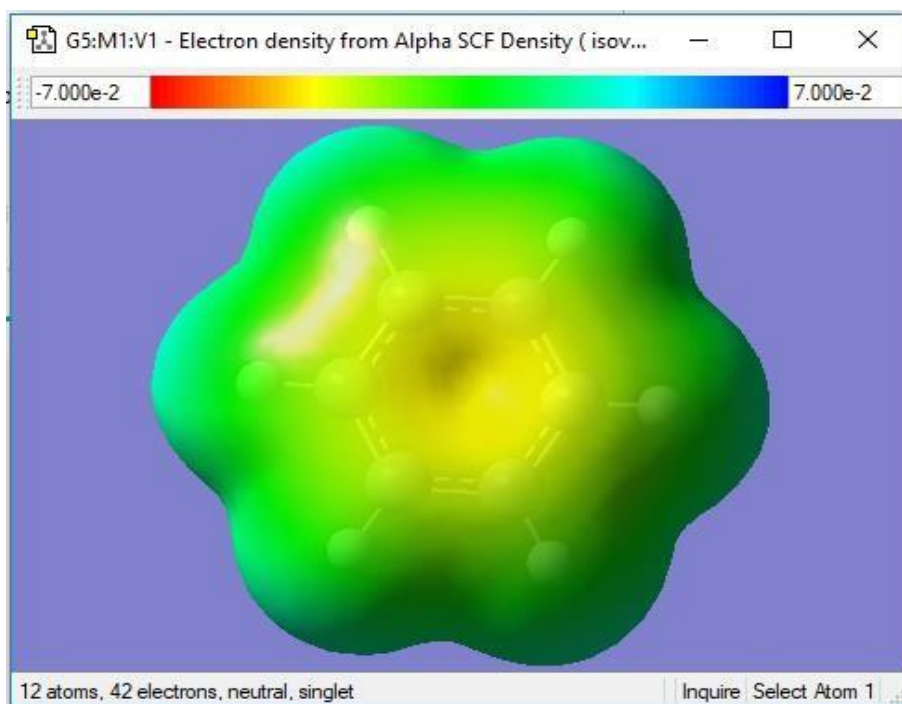


Figura 92. *Display del resultado Surface/Contours para la molécula de benceno en el fichero .chk.*

Apéndice 4)

8.4 Llenado de información EXCEL

8.4.1 Obtención de orbitales moleculares

Los orbitales HOMO y LUMO son parámetros de energía que determinan la forma en que la molécula interacciona con otras especies. También se les conoce como orbital de frontera ya que el HOMO se define como el orbital más externo con mayor energía quien ocupa por lo menos un electrón, es decir es el último orbital ocupado electrónicamente y actúa como un donador de electrones ya que tiende a dar los electrones que en él se encuentren. Por otra parte, el LUMO se define como el orbital de menor energía más interno desocupado, es decir, el primer orbital desocupado electrónicamente quien puede aceptar electrones. (Fernández Vega et al., 2018).

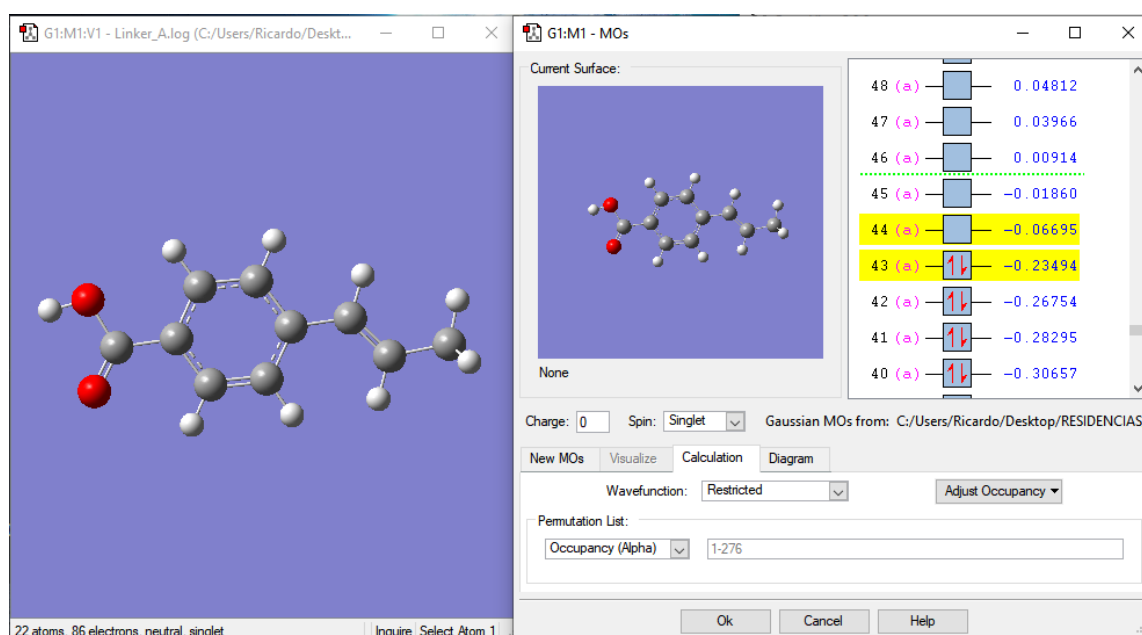


Figura 93. Representación del HOMO y LUMO de los orbitales moleculares Alpha de la molécula “Linker A” en el software Gauss View 5.0.

Cuando el sistema es de multiplicidad 1 (**Figura 93**) el número total de Orbitales Moleculares (MO, por sus siglas en inglés) es igual al número de funciones base. Por el contrario; cuando la multiplicidad es mayor, el número de total de MO es el doble del

número de funciones base. Esto es porque en una molécula con multiplicidad 1 los electrones se encuentran apareados y ubicados sólo en MO tipo alfa (cada MO permite hasta 2 electrones apareados); pero cuando la multiplicidad es mayor que 1 los electrones se ubican desapareados en dos tipos de MO: alfa y beta (por lo tanto, el número total de MO se duplica). Esto quiere decir que, para encontrar el MO de mínima energía se requiere hacer una operación cruzada de cada MO alfa y beta del sistema.

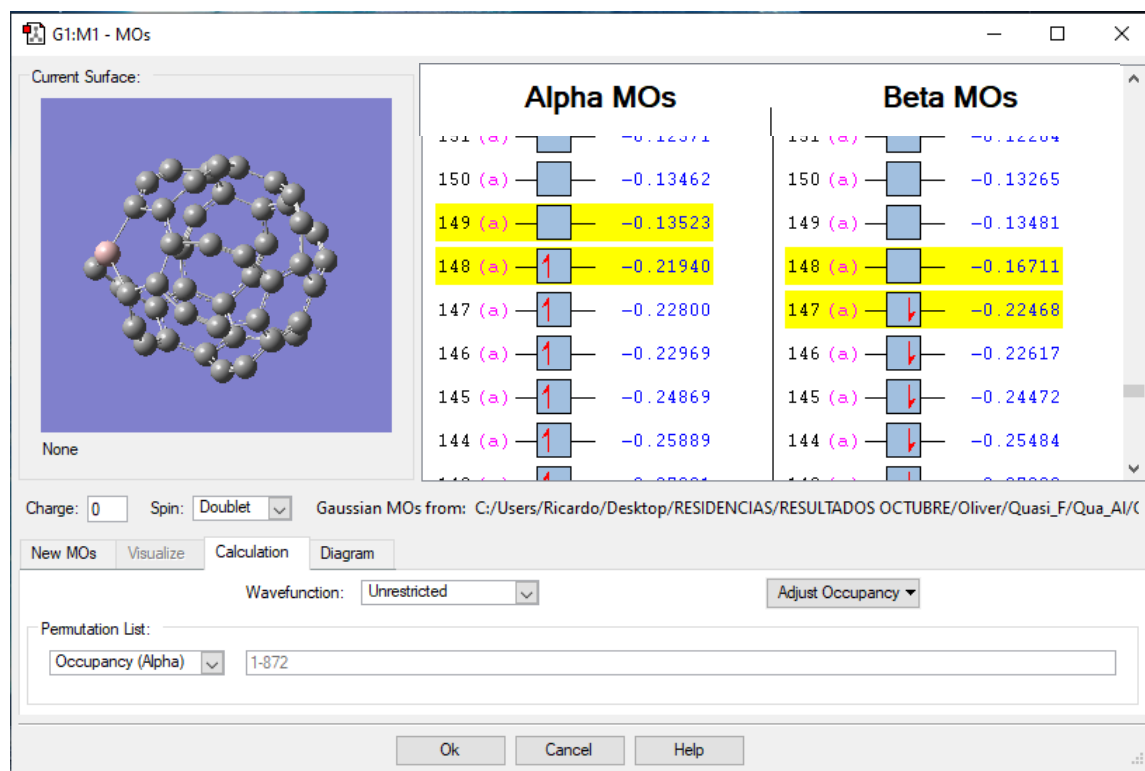


Figura 94. Obtención de los MOs Alpha y Beta de un archivo de salida con el software de visualización Gauss View 5.0.

Una vez obtenidos los datos se pasan a una tabla de Excel para el cálculo cruzado entre MOs, se compara entre las cuatro posibilidades de resta (Alpha – Alpha, Alpha – Beta, Beta – Beta, Beta – Alpha) el valor de mínima energía. Se marca el valor mínimo y se marcan los valores de HOMO y LUMO según sea el caso de cada molécula.

Determinación del Δ HOMO-LUMO con menor energía entre orbitales moleculares Alpha (α) y Beta (β)								
NOMBRE DE LA MOLÉCULA	Opt Freq & EmpiricalDispersion=GD3BJ							
	HOMO α	HOMO β	LUMO α	LUMO β	Δ H-L (α - α)	Δ H-L (α - β)	Δ H-L (β - β)	Δ H-L (β - α)
Full_AI	-0.21104	-0.22585	-0.12837	-0.16042	0.08267	0.09748	0.06543	0.05062
Full_B	-0.22274	-0.23195	-0.13415	-0.17521	0.08859	0.0978	0.05674	0.04753
Full_N	-0.18347	-0.23342	-0.13686	-0.14315	0.04661	0.09656	0.09027	0.04032
Full_P	-0.20533	-0.2329	-0.13477	-0.15336	0.07056	0.09813	0.07954	0.05197
Full_AI Empi	-0.2112	-0.22585	-0.12861	-0.16058	0.08259	0.09724	0.06527	0.05062
Full_B Empi	-0.22297	-0.23215	-0.13391	-0.17535	0.08906	0.09824	0.0568	0.04762
Full_N Empi	-0.18326	-0.23365	-0.13664	-0.14286	0.04662	0.09701	0.09079	0.0404
Full_P Empi	-0.20536	-0.2331	-0.13452	-0.15319	0.07084	0.09858	0.07991	0.05217
Linker 6	-0.23182	-0.28705	-0.06648	-0.15063	0.16534	0.22057	0.13642	0.08119
Bmol_Butyl_P	-0.20056	-0.20768	-0.09802	-0.15175	0.10254	0.10966	0.05593	0.04881

Figura 95. Determinación del Δ HOMO-LUMO de menor energía entre MO Alpha (α) y Beta (β).

Los valores obtenidos de HOMO y LUMO determinados por el mínimo energético son los que se muestran en la tabla principal (**Tabla 15**) para proceder a calcular el Gap electrónico y su conversión de este.

8.4.2 Conversión de Hartrees a electrón Volts

Optimización y Frecuencia de Linkers y Quasi-fullerenos utilizando el método DFT con la función base: # B3LYP/6-311G(d,p)						
Clasificación	NOMBRE DE LA MOLÉCULA	Opt Freq			Δ HOMO-LUMO (eV)	Freq Im
		HOMO	LUMO	Δ HOMO-LUMO		
	Linker A	-0.2349	-0.0670	=E6-D6	4.5712	0
	Linker B	-0.2438	-0.0728	0.1710	4.6523	0
	Linker C	-0.2474	-0.0922	0.1552	4.2227	0

Figura 96. Cálculo del valor Δ HOMO-LUMO.

Optimización y Frecuencia de Linkers y Quasi-fullerenos utilizando el método DFT con la función base: # B3LYP/6-311G(d,p)						
Clasificación	NOMBRE DE LA MOLÉCULA	Opt Freq			Δ HOMO-LUMO (eV)	Freq Im
		HOMO	LUMO	Δ HOMO-LUMO		
	Linker A	-0.2349	-0.0670	0.1680	=F6*27.2114	0
	Linker B	-0.2438	-0.0728	0.1710	4.6523	0
	Linker C	-0.2474	-0.0922	0.1552	4.2227	0

Figura 97. Conversión del Gap electrónico de Hartree a electron Volts.

Apéndice 5)

8.5 Comparación de métodos computacionales

Se comienza la comparativa con la molécula del benceno y una tabla para identificar el nombre del método que se va a utilizar y una serie de columnas vacías para el posterior llenado de información con el resultado del “single point” de cada método computacional. El cálculo de energía simple se realizó en ordenadores personales, puesto que el tamaño de la molécula y el tipo de cálculo favorecía a que cualquier ordenador sea capaz de procesar la información sin consumir muchos recursos computacionales. Obteniendo así los siguientes resultados para el benceno:

Tabla 21. Optimización del Benceno utilizando el método DFT con distintos funcionales: # ***** /3-21G.

Optimización del Benceno utilizando el método DFT con distintos funcionales: # ***** /3-21G								
NOMBRE DE LA MOLÉCULA	Funcionales (DFT)	Optimización						
		HOMO	LUMO	Δ HOMO-LUMO	C-H (Å)	C-C (Å)	Method	Time CPU
Benceno	B3LYP	-0.251	0.005	6.975	1.084	1.397	Hybrid	2 minutes 35.0 seconds
	PBEPBE	-0.222	-0.026	5.352	1.093	1.405	GGA	4 minutes 11.0 seconds
	wB97XD	-0.328	0.076	10.996	1.084	1.394	Hybrid-correction	7 minutes 35.0 seconds
	M062X	-0.303	0.043	9.411	1.084	1.396	Meta-GGA	2 minutes 21.0 seconds
	HSEH1PBE	-0.248	-0.004	6.648	1.085	1.394	Hybrid	8 minutes 21.0 seconds
	CAMB3LYP	-0.305	0.056	9.848	1.083	1.391	Hybrid-correction	7 minutes 56.0 seconds
	PBE1PBE	-0.263	0.010	7.430	1.085	1.395	GGA+25 % HF	0 minutes 38.0 seconds.
	HF	-0.339	0.151	13.338	1.072	1.395	ab initio	0 minutes 53.0 seconds.
	Experimental				1.08	1.34	Experimental	

Obtención de resultados experimentales del artículo “Bond lengths in benzene derivatives: Hybridization or resonance.” Escrito por Trotter J. Editorial: Tetrahedron 1960;8:13-22.

Se muestran las aproximaciones a los Orbitales Moleculares (MOs) de importancia para nuestro estudio, dados en el archivo de salida en la unidad de energía = **Hartree**.

Con dichos valores podemos conocer el Δ HOMO – LUMO que al multiplicarlo por 27.2114 (factor de conversión para pasar los Hartrees a electronvolts) nos da la energía en eV.

Tabla 22. Explicación de la obtención del gap electrónico (Δ HOMO-LUMO) en eV.

Optimización del Benceno utilizando el método DFT con distintos funcionales: # *****/3-21G								
NOMBRE DE LA MOLÉCULA	Funcionales (DFT)	Optimización						
		HOMO	LUMO	Δ HOMO-LUMO	C-H (Å)	C-C (Å)	Method	Time CPU
Benceno	B3LYP	-0.251	0.005	$=(E5-D5)*27.2114$	1.084	1.397	Hybrid	2 minutes 35.0 seconds
	PBEPBE	-0.222	-0.026	5.352	1.093	1.405	GGA	4 minutes 11.0 seconds

Esa energía de brecha se relaciona con la energía que puede atravesar un fotón a través de la absorción. Cuanto menor sea la brecha, menor será el fotón de energía requerido.

En dicho cuadro se hace la comparación en la aproximación que tienen distintos niveles de metodología computacional DFT con la prueba experimental del Benceno, tales pruebas experimentales nos dan entre otros datos, la distancia entre átomos (Carbono – Hidrógeno) y (Carbono – Carbono) en unidades atómicas = Amstrongs [Å].

Por último, se agregó una columna donde se muestra el tiempo de cómputo requerido para cada operación y con ello identificar el tiempo que necesita cada método para resolver sus respectivas ecuaciones. Permite comparar entre métodos; el costo computacional requerido para cada nivel teórico.

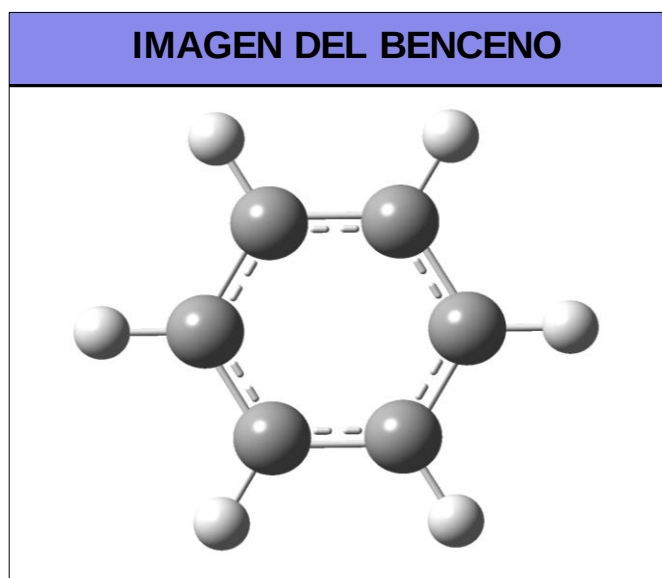


Figura 98. Imagen de la molécula del benceno C_6H_6 .

Ahora se hace la configuración de algunos cálculos de ab initio de mecánica cuántica para calcular la termoquímica, específicamente las entalpías y energías asociadas con el Naftaleno y uno de sus isómeros Azuleno.

Se usan diferentes niveles de teoría en este caso de semi-empírico, como un **AM1** hasta un ab initio como un campo auto consistente **HF** y terminando con un método de **DFT**. Calculando las entalpías asociadas en kilojulios por mol y el cambio de entalpía entre estos dos estados o isómeros mejor dicho te da el “ ΔH ”.

Con los datos conseguidos al final de cada cálculo ya podemos comparar cada uno con el resultado experimental y discutir los resultados del ejercicio.

Tabla 23. Comparación termoquímica entre el Naphthalene y Azulene utilizando diferentes métodos computacionales para cada uno.

TERMOQUÍMICA					
Model	Naftalina (Freq)		Azuleno (Freq)		ΔH
	a.u. (Hartree)	kcal/mol	a.u. (Hartree)	kcal/mol	
AM1	0.22	140.44	0.29	183.32	42.88
HF/3-21G	-381.05	-239,110.81	-380.97	-239,062.44	48.37
HF/6-31G	-383.05	-240,369.92	-382.98	-240,322.50	47.42
HF/6-311G++(d,p)	-383.27	-240,507.36	-383.20	-240,463.58	43.78
B3LYP/6-311G++(d,p)	-385.83	-242,114.59	-385.78	-242,079.08	35.52
Experimental					35.2 +/- 1.0

Obtención de resultados experimentales del artículo “Journal of chemical education” escrito por Karl Salter. Fue escrito en 1998, volumen 75, página 1341.

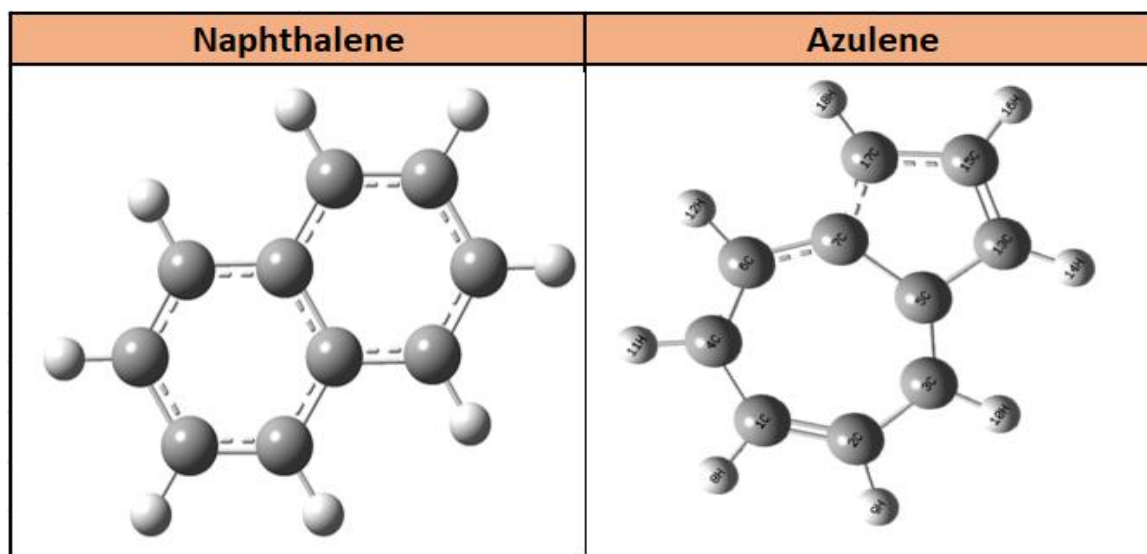


Figura 99. Imagen de las moléculas Naphthalene y Azulene.

Apéndice 6)

8.6 Distancias en la interacción QF-Ln-PVS

Tabla 24. Distancias en la interacción QF-Ln-PVS.

Sistema	Distancias	
	N - Yodo (Å)	N - Plomo (Å)
C ₆₀ _q-LF-PVS_M	3.96 (O)	2.52 (O)
C ₆₀ _q-LG-PVS_M	2.84 (H)	4.85 (H)
C ₆₀ _q-LA5-PVS_M	3.88 (O)	4.86 (O)
C ₆₀ -BBP-PVS_M	4.27 (N)	2.4 (N)
C ₆₀ _q-B-PVS_M	5.09 (N)	5.26 (N)
C ₆₀ _q-BB-PVS_M	3.42 (H)	4.67 (H)
C ₆₀ _q-BH-PVS_M	4.81 (N)	5.20 (N)
C ₆₀ _q-BM-PVS_M	3.99 (N)	2.54 (N)
C ₆₀ _q-L1-PVS_M	2.73 (H)	3.98 (H)
C ₄₈ _q_AI-B-PVS_M	3.61 (H)	5.01 (H)
C ₄₈ _q_AI-BB-PVS_M	3.71 (N)	2.55 (N)
C ₄₈ _q_B-B-PVS_M	3.29 (H)	3.72 (H)
C ₄₈ _q_B-BB-PVS_M	3.82 (N)	2.55 (N)
C ₄₈ _q_Si-BBP-PVS_M	5.28 (N)	4.23 (N)

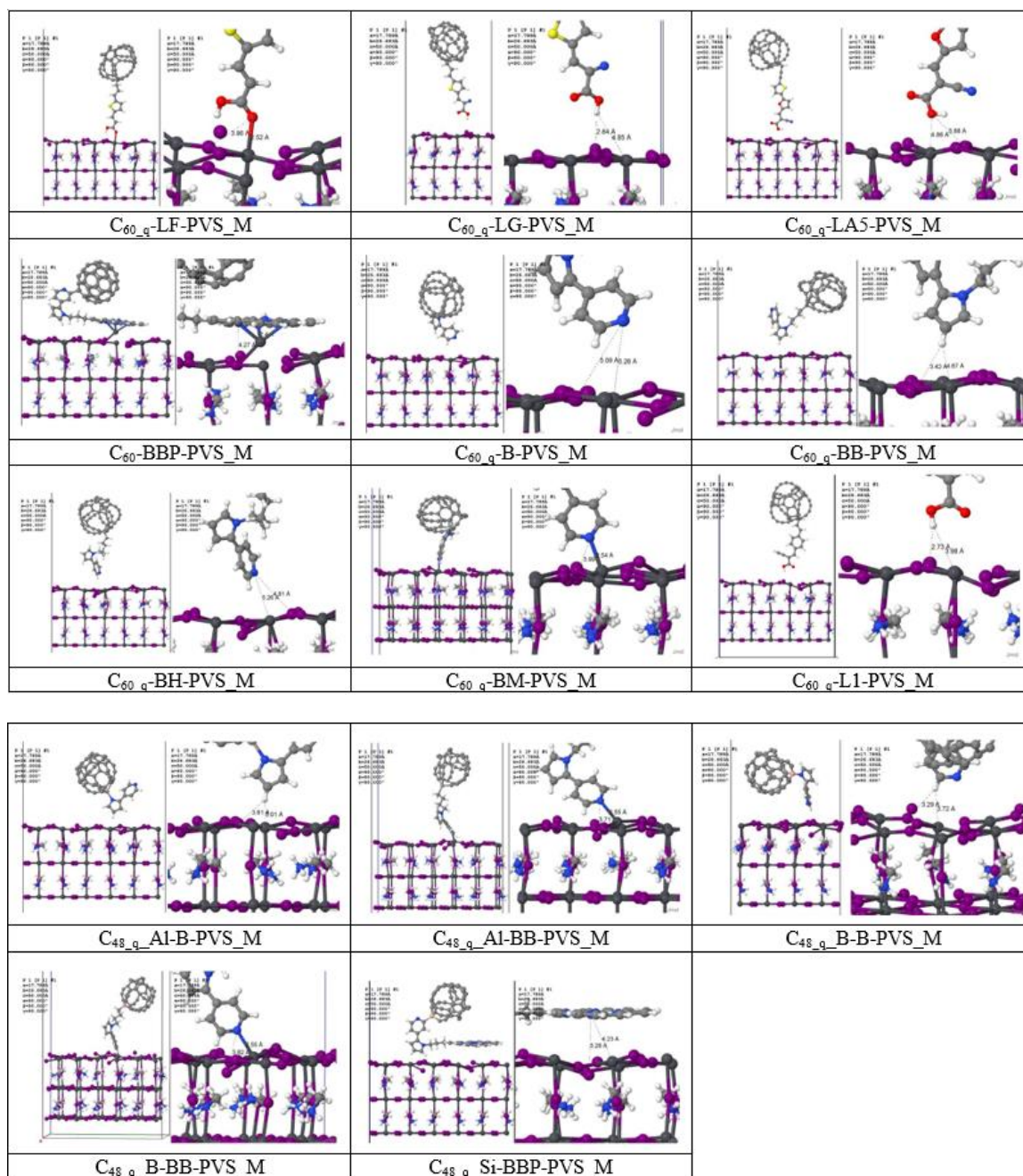


Figura 100. Distancias de los sistemas faltantes en la interacción QF – Ln – PVS_M.

Anexos

Anexo 1. Tabla periódica

1

H

1,0079

2

3

Li

6,941

4

Be

9,0122

11

Na

22,9898

12

Mg

24,3050

1

H

1,0079

número atómico

símbolo

masa atómica relativa

5

B

10,811

6

C

12,011

7

N

14,0067

8

O

15,9994

9

F

18,9984

10

Ne

20,1797

13

Al

26,9815

14

Si

28,055

15

P

30,9738

16

S

32,066

17

Cl

35,4527

18

Ar

39,948

19

K

39,0983

20

Ca

40,078

21

Sc

44,9559

22

Ti

47,88

23

V

50,9415

24

Cr

51,9961

25

Mn

54,9380

26

Fe

55,847

27

Co

58,9332

28

Ni

58,69

29

Cu

63,546

30

Zn

65,39

31

Ga

69,723

32

Ge

72,61

33

As

74,9216

34

Se

78,96

35

Br

79,904

36

Kr

83,80

37

Rb

85,4678

38

Sr

87,62

39

Y

88,9059

40

Zr

91,224

41

Nb

92,9064

42

Mo

95,94

43

Tc

(98)

44

Ru

101,07

45

Rh

102,9055

46

Pd

106,42

47

Ag

107,8682

48

Cd

112,411

49

In

114,82

50

Sn

118,710

51

Sb

121,75

52

Te

127,60

53

I

126,9045

54

Xe

131,29

55

Cs

132,9054

56

Ba

137,327

57–71

La–Lu

72

Hf

178,49

73

Ta

180,9479

74

W

183,85

75

Re

186,207

76

Os

190,2

77

Ir

192,22

78

Pt

195,08

79

Au

196,9665

80

Hg

200,59

81

Tl

204,3833

82

Pb

207,2

83

Bi

208,9804

84

Po

(209)

85

At

(210)

86

Rn

(222)

87

Fr

(223)

88

Ra

(226)

89–103

Ac–Lr

104

Rf

(261)

105

Db

(262)

106

Sg

(263)

107

Bh

(262)

108

Hs

(265)

109

Mt

(266)

57

La

138,9055

58

Ce

140,115

59

Pr

140,9076

60

Nd

144,24

61

Pm

(145)

62

Sm

150,36

63

Eu

151,965

64

Gd

157,25

65

Tb

158,9253

66

Dy

162,50

67

Ho

164,9303

68

Er

167,26

69

Tm

168,9342

70

Yb

173,04

71

Lu

174,967

89

Ac

(227)

90

Th

232,0381

91

Pa

231,0359

92

U

238,0289

93

Np

(237)

94

Pu

(244)

95

Am

(243)

96

Cm

(247)

97

Bk

(247)

98

Cf

(251)

99

Es

(252)

100

Fm

(257)

101

Md

(258)

102

No

(259)

103

Lr

(260)

Los números entre paréntesis indican el número másico del isótopo más estable de un elemento radiactivo (Alcañiz, 2003b).

Anexo 2. Tabla de conversión de unidades

La siguiente tabla muestra las unidades de conversión de energía más utilizadas en esta investigación.

Tabla de conversión de energía				
1 unidad=	Hartree	KJ mol ⁻¹	Kcal mol ⁻¹	eV
Hartree	1	2625,5	627,51	27,2114
KJ mol ⁻¹	3,8088x10 ⁻⁴	1	0,23901	1,0364x10 ⁻²
Kcal mol ⁻¹	1,5936x10 ⁻³	4,184	1	4,3363x10 ⁻²
eV	3,6749x10 ⁻²	96,485	23,061	1

Anexo 3. Nomenclatura de Unidades

La siguiente tabla muestra la nomenclatura de las unidades más utilizadas en esta investigación.

Nombre	Símbolo	Tipo de unidad
Constante de Planck	h	Constante física (mecánica cuántica)
ångström	Å	Longitud, l
electronvoltio	eV	Unidad de energía

Anexo 4. Comandos Linux

Comandos básicos de Linux y algunos usos		
Comando	Uso	Clasificación
pwd	Despliega la ruta del directorio	Navegación
cd	Cambia de subdirectorios	
ls	Lista los archivos y subdirectorios localizados dentro del subdirectorio actual	
mkdir	Crea directorios	
rmdir	Elimina subdirectorios	
cp	Copia archivos de un directorio a otro	Archivos
mv	Mueve archivos y subdirectorios	
rm	Borra archivos	
more	Permite ver el contenido de un archivo de texto	
file	Conocer tipo e información detallada de un archivo	

touch	Crea un archivo de texto vacío	Procesador de textos
vi	Permite ver y editar el archivo	
ssh	Permite la conexión vía remota con otro computador	Conexión a equipo remoto y manejo de archivos
scp	Copia archivos entre computadoras	
man	Ayuda y explicación detallada de comandos	Importantes
help	Guarda y muestra información sobre los comandos en bash	
date	Muestra la hora y la fecha del sistema	
uptime	Información sobre la hora actual, tiempo en marcha del sistema, número de usuarios conectados, etc.	
umount	Permite eliminar un sistema de archivos remoto	
free	Muestra la cantidad de memoria libre y usada que tiene el sistema.	
top	Información del estado del servidor, carga actual, número de días que lleva sin reiniciarse, etc.	
ps	Permite visualizar el estado de un proceso	

Anexo 4.1. Combinación de teclas útiles para la elaboración de un archivo

En la siguiente tabla se mencionan algunas combinaciones de teclas que permiten la navegación dentro del archivo, además de editar, borrar, guardar, escribir, etc.

Extras	Uso
i	Para editar se debe dar clic a la letra i minúscula
ESC	Sale del modo de edición
dd	Permite borrar toda la línea
X	Permite borrar hacia atrás
x	Permite borrar hacia el frente
:q	Permite guardar cambios y salir
:q!	Obliga a escribir y salir del documento
:w	Es para grabar los cambios
:wq	Grabar, guardar y cerrar el archivo
l,j,k,l	Para moverse dentro del archivo
Clear	Borra la pantalla del terminal