

SEP

SES

Tec N M

# **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

## **“MODELAMIENTO MOLECULAR ENTRE ESTRUCTURAS DE CARBÓN Y PLAGUICIDAS DDE”**

### **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

**MTRA. YASMINNE CRISTAL ESQUIVEL AGUILAR**

**No. de Control: 9428D0269**

DIRECTOR :

**DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ**

CO-DIRECTORA:

**DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, DICIEMBRE 2019.

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, **06/diciembre/2019**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-395-1136/2019

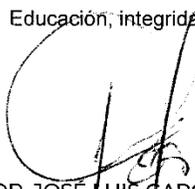
C. YASMINNE CRISTAL ESQUIVEL AGUILAR  
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTORA EN  
CIENCIAS AMBIENTALES  
P R E S E N T E

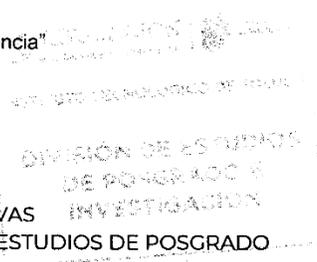
De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado "MODELAMIENTO MOLECULAR ENTRE ESTRUCTURAS DE CARBÓN Y PLAGUICIDAS DDE.", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

" Educación, integridad y ciencia"

  
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN



JLGR/IMAB

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, **2/diciembre/2019**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN**  
DEPI-395-1127/2019

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión revisora designada para analizar la tesis denominada "MODELAMIENTO MOLECULAR ENTRE ESTRUCTURAS DE CARBÓN Y PLAGUICIDAS DDE", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico Doctorado en Ciencias Ambientales presenta la C. YASMINNE CRISTAL ESQUIVEL AGUILAR con número de control 9428D0269 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE  
"Educación, integridad y ciencia"

  
DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ  
DIRECTOR DE TESIS

  
DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES  
CODIRECTORA DE TESIS

  
DR. IRINEO PEDRO ZARAGOZA RIVERA  
REVISOR DE TESIS

  
DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO  
REVISOR DE TESIS

  
DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS  
MARTÍNEZ  
REVISOR DE TESIS

  
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
REVISOR DE TESIS

## **Agradecimientos**

Doy gracias a Dios por permitirme culminar esta etapa profesional y por todos los conocimientos y eventos memorables que he vivido durante este tiempo.

Agradezco el apoyo de CONACyT por la beca número 594828 otorgada durante el periodo del programa de Doctorado en Ciencias Ambientales y por facilitar las instalaciones de centro de cómputo del área de Posgrado e Investigación al Instituto Tecnológico de Toluca.

De manera muy especial y con una gran admiración al Dr. Horacio Pacheco Sánchez agradezco infinitamente por el tiempo dedicado a la dirección, paciencia e invaluable consejos para la culminación de este trabajo de investigación y a la Dra. Genoveva García por su acompañamiento, orientación, apoyo y calidad humana durante este logro académico.

De igual manera agradezco al Dr. Celso Hernández Tenorio, Dr. Irineo Pedro Zaragoza Rivera, al Dr. Francisco Javier Illescas Martínez y al Dr. José Luis García Rivas por la revisión, orientación y consejos en este trabajo de tesis.

A mis compañeros y amigos del ITT, y de manera muy especial a mis compañeros de modelamiento molecular Frank, Luis, Rosario, Lucero, Karen, Esther y a todos aquellos que me brindaron su apoyo y no se mencionan en este apartado también mi agradecimiento.

A mis padres y a mi abuelo a quienes amo profundamente, a mí amado esposo Jorge Enrique y a mis hijos Emanuel, Kike y Ana quienes me dan fortaleza y apoyo incondicional. De igual manera a mis hermanos Jorge, Jesús y Yenni por su cariño y apoyo infinito.

## Resumen

El *DDE* como metabolito del pesticida *DDT* ha tenido un efecto ambiental negativo que causa enfermedades en los seres vivos por su nivel de toxicidad, ante esto es necesario analizar alternativas de solución tales como generar materiales que permitan eliminarlo o minimizar su efecto. El modelado molecular es una herramienta computacional utilizada para diseñar nuevos materiales y la predicción de sus propiedades, en este caso que ayuden a su remoción en fase acuosa. Para la creación de nuevas estructuras de carbono se realizaron optimizaciones geométricas, pozos de potencial, así como la densidad electrónica de las estructuras generadas de carbono tipo carbino ( $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ) y de la molécula *DDE* ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) para la determinación de sus propiedades estructurales y de reactividad, facilitando la orientación de como colocar las moléculas para sus interacciones en *DFT* y dinámica molecular, con el propósito de analizar el sistema de adsorción.

Se iniciaron las interacciones con una estructura simple donde involucraba solo una molécula de cada una de ellas para lo cual se utilizó *DMol<sup>3</sup>* de Materials Studio BIOVIA, con una metodología basada en la teoría de funcionales de densidad *DFT/GGA/PW91*, spin no restringido; a nivel de campo autoconsistente (SFC), con base *DND* y base atómica 6-31G\*. Obteniendo con ello los orbitales de frontera HOMO y LUMO, que ayudaron en el cálculo de las propiedades de reactividad tales como el potencial químico  $\mu$ , la dureza  $\eta$ , la suavidad química  $S$  y la electrofilicidad  $\omega$ .

Dichos datos permitieron la selección de la estructura de carbono  $C_{14}$ , que fue utilizada para la adsorción del *DDE* así como la posición y orientación en dichas moléculas. En un inicio se realizó la interacción de una sola molécula de *DDE* y otra  $C_{14}$  obteniendo un pozo de potencial de 111.37 kcal/mol referente a una quimisorción. A las interacciones de  $C_{14}$  y *DDE* se le agregaron moléculas de  $H_2O$  lo que se observó que el carbino se inserta en la molécula de *DDE* así como las moléculas de agua, cambiando su configuración química, indicando una quimisorción.

Posteriormente se aumentaron las moléculas *DDE* y  $C_{14}$ , para su interacción o comportamiento en dinámica molecular con el módulo Forcite de BIOVIA Materials Studio basados en la mecánica clásica de Newton, colocándolas en sistema de simulación, con un campo de fuerza universal, condiciones periódicas en coordenadas cartesianas, iniciando con ensamble *NVE* y posteriormente *NVT*. Se inicio con 24 moléculas de  $C_{14}$ , 3 *DDE* donde se observó que se formaron agregados que adsorbieron el *DDE*.

Posteriormente se aumentó el sistema a 125 moléculas de *DDE* y 250 moléculas de  $C_{14}$  distribuidas en un sistema formada de tres cajas ( $125C_{14} | 125DDE | 125C_{14}$ ). Los resultados mostraron que la orientación: carbino frontal ( $F_C$ ), *DDE* frontal ( $F_{DDE}$ ), rotación vertical de carbino ( $R_{vc}$ ); con arreglos ( $F_C | F_{DDE} | F_C$ ) para la caja de simulación I y ( $R_{vc} | F_{DDE} | R_{vc}$ ) para la caja de simulación II, permitieron la creación de agregados, favorecidos por las interacciones de los orbitales HOMO y LUMO calculados en *DFT*. El comportamiento de las isotermas de los sistemas I y II reflejaba el tipo Lagmuir que está relacionado con la quimisorción en lugares específicos del adsorbente. En los sistemas I y II, las funciones de distribución radial mostraron que a distancias cercanas al *DDE*, se encuentran moléculas  $C_{14}$ , así como el comportamiento de los perfiles de concentración mostrando este tipo de adsorción.

Después de la dinámica molecular del sistema I se tomaron algunas moléculas cercanas de 3*DDE* y 7 $C_{14}$ , colocadas en *DFT /GGA/PW91* para realizar su interacción electrónica, resultando un comportamiento de inserción de las moléculas de  $C_{14}$  a las moléculas de *DDE*, rompiendo las estructuras moleculares de *DDE* por medio de una adsorción química esperando cambiar el efecto dañino de esta molécula.

## **Abstrac**

A *DDE* metabolite of the pesticide *DDT* has had a negative environmental effect that causes diseases in living beings due to its level of toxicity, before this it is necessary to analyze alternative solutions such as generating materials that allow to eliminate it or minimize its effect. Molecular modeling is a computational tool used to design new materials and to predict their properties, in this case that help their removal in aqueous phase. Geometric optimizations, potential wells, as well as the electronic density of the structures generated of carbyne-type carbon ( $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ) and the molecule were performed for the creation of new carbon structures and the *DDE* ( $C_4H_8Cl_4$ ) molecule for the determination of their structural and reactivity properties, facilitating the orientation of how to place molecules for their interactions in and Molecular Dynamics, for *DFT* the purpose of analyzing the adsorption system.

Interactions were initiated with a simple structure involving only one molecule of each of them for which it was used from Materials Studio *DMol<sup>3</sup>* BIOVIA, with a methodology based on the theory of density functional *DFT/GGA/PW91*, unrestricted spin; self-consistent level (SFC), with atomic base *DND* and base 6-31G\*, thereby obtaining the HOMO and LUMO border orbitals, which helped in it to calculate the reactivity properties such as chemical potential  $\mu$ , hardness  $\eta$ , softness  $S$  and electrophilicity  $\omega$ .

This data allowed the selection of the carbon structure  $C_{14}$ , which was used for adsorption *DDE* as well as the position and orientation, at first the interaction between a single *DDE* molecule and another  $C_{14}$ , obtaining a potential well of 111.37 kcal/mol concerning a quimisorption. To the interactions of  $C_{14}$  and *DDE*,  $H_2O$  molecules were added, which observed that the carbine is inserted into the *DDE* molecule as well as the water molecules, changing its chemical configuration, indicating a chemisorption.

Subsequently the *DDE* and  $C_{14}$ , molecules were increased for interaction or behavior in molecular dynamics with the Forcite module of BIOVIA Materials Studio based on the classical mechanics of Newton, placing them in simulation system, with a universal force field, periodic conditions in Cartesian coordinates, starting with assemble *NVE* and *NVT*.

The results showed that the orientation: frontal carbyne ( $F_C$ ), frontal  $DDE$  ( $F_{DDE}$ ), vertical rotation of carbino ( $R_{vc}$ ); with arrangements ( $F_C | F_{DDE} | F_C$ ) for simulation box I and ( $R_{vc} | F_{DDE} | R_{vc}$ ) for simulation box II, with the amount of 125  $DDE$  molecules and 250  $C_{14}$  molecules with arrangement ( $125C_{14}|125DDE|125C_{14}$ ), allowed the creation of aggregates, favored HOMO and LUMO orbitals the interactions of the calculated in  $DFT$ . In addition, the behavior of the isothermal systems I and II reflected the Lagmuir type that is related to chemisorption at specific sites of the adsorbent. The radial distribution functions showed that at distances close to the  $DDE$ ,  $C_{14}$  molecules are found, as well as the behavior of the concentration profiles showing this type of adsorption.

After the molecular dynamics of system I, some nearby  $3DDE$  y  $7C_{14}$  molecules were taken, placed in  $DFT /GGA/PW91$  to perform their electronic interaction, resulting in an insertion behavior of  $C_{14}$  molecules to  $DDE$  molecules, breaking the molecular structures of  $DDE$  through chemical adsorption hoping to change the harmful effect of this molecule.

## Índice

|  |     |
|--|-----|
| <b>Resumen</b>   | I   |
| <b>Abstrac</b>   | III |
| <b>Introducción</b>  | 1   |
| <b>1. Fundamentos</b>  | 7   |
| 1.1. Plaguicida Organoclorado <i>DDT</i> .   | 7   |
| 1.2. Degradación del compuesto organoclorado <i>DDT</i> .                          | 10  |
| 1.2.1. Efectos adversos del <i>DDT</i> y sus metabolitos <i>DDE</i> y <i>DDD</i> . | 11  |
| 1.3. Compuesto organoclorado <i>DDE</i> .  | 12  |
| 1.4. Características del carbón.   | 13  |
| 1.4.1. Formas alotrópicas de carbón.   | 14  |
| 1.4.2. Carbino: polinileno y cumuleno.   | 18  |
| 1.5 Simulaciones Moleculares.  | 20  |
| 1.5.1. Teoría de funcionales de la densidad ( <i>DFT</i> ).                        | 20  |
| 1.5.2. Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.                           | 22  |
| 1.5.3. Aproximación de Born–Oppenheimer.   | 23  |
| 1.5.4. Teoría de Hartree-Fock.   | 25  |
| 1.5.5. Teoría de Tomas-Fermi-Dirac.  | 26  |
| 1.5.6. Teoría de Hohenberg y Kohn.   | 27  |
| 1.5.7. Teoría de Kohn y Sham.  | 28  |
| 1.5.8. Interacciones de intercambio y correlación.                                 | 30  |
| 1.5.9. Funcional Perdew y Wang de 1991.GGA (PW91).                                 | 32  |
| 1.6. Optimización geométrica y pozo de potencial.                                  | 33  |
| 1.7. Adsorción: quimisorción y fisorción.  | 35  |
| 1.8. Energía de adsorción.   | 37  |
| 1.9. Orbitales moleculares HOMO y LUMO.  | 37  |
| 1.10. Banda GAP e índices de reactividad.  | 38  |
| 1.11. Densidad electrónica y potencial electrostático.                             | 40  |
| 1.12. Dinámica molecular.  | 42  |

|   |           |
|---|-----------|
| 1.12.1. Etapas de una dinámica molecular.   | 46        |
| 1.12.2. Algoritmo de Verlet.  | 47        |
| 1.13. Isoterma de adsorción y perfiles de concentración.                                      | 52        |
| 1.14. Función de distribución radial.   | 54        |
| 1.15. Efecto Janh Teller.   | 55        |
| 1.16. Aromaticidad.   | 55        |
| <b>2. Metodología</b>   | <b>57</b> |
| <b>3. Resultados de simulaciones moleculares en DFT</b>                                       | <b>61</b> |
| 3.1. Creación de estructuras de carbón con cadenas lineales $C_n$ .                           | 61        |
| 3.2. Interacción entre nuevas estructuras: anillos de $C_{14}$ .                              | 66        |
| 3.3. Parámetros de reactividad de anillos $C_{14}$ .  | 71        |
| 3.4. Densidad electrónica y potencial electrostático.   | 79        |
| 3.5. Creación de anillos de carbón de $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{16}, C_{18}$ y $C_{20}$ . | 80        |
| 3.6. Modelamiento de la molécula <i>DDE</i> y análisis de reactividad.                        | 88        |
| 3.7. Interacciones de moléculas de <i>DDE</i> y $H_2O$ .                                      | 89        |
| 3.8. Interacciones entre el carbino $C_{14}$ y <i>DDE</i> .                                   | 90        |
| 3.9. Interacciones de <i>DDE</i> con moléculas de $H_2O$ y carbino $C_{14}$ .                 | 92        |
| <b>4. Resultados de simulaciones con dinámica molecular</b>                                   | <b>94</b> |
| 4.1 Interacciones de anillos de $C_{14}$ con moléculas de $H_2O$ y <i>DDE</i>                 | 94        |
| 4.2 Interacciones de 250 $C_{14}$ y 125 <i>DDE</i> en cajas de simulación molecular.          | 99        |
| 4.3 Resultados de función de distribución radial $g(r)$ .                                     | 106       |
| 4.4 Resultados de isoterma de Lagmuir .   | 109       |
| 4.5 Resultados de perfiles de concentración.  | 111       |
| 4.6. Interacciones en <i>DFT</i> de moléculas tomada de la dinámica molecular.                | 115       |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| <b>5. Conclusiones</b> | 122 |
| <b>6. Referencias</b>  | 123 |

### Relación de figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1. <i>DDT</i> ( $C_{14}H_9Cl_5$ ).  | 10 |
| Figura 1.2. Degradación del <i>DDT</i> ( $C_{14}H_9Cl_5$ ) a <i>DDE</i> ( $C_{14}H_8Cl_4$ ).   | 10 |
| Figura 1.3. <i>DDE</i> ( $C_{14}H_8Cl_4$ ).  | 12 |
| Figura 1.4. Formas alotrópicas del carbono.  | 14 |
| Figura 1.5. Estructura laminar del grafito.  | 15 |
| Figura 1.6. Grafeno.   | 16 |
| Figura 1.7. Furellenos.  | 17 |
| Figura 1.8. Nanotubos de carbono.  | 18 |
| Figura 1.9. Espectro Raman en la identificación de tipos de carbinos.  | 19 |
| Figura 1.10. Carbino polinileno o tipo acetilénico.  | 19 |
| Figura 1.11. Representación gráfica de puntos críticos.  | 34 |
| Figura 1.12. Pozo de potencial.  | 35 |
| Figura 1.13. Pozos de potencial de una fisorción y una quimisorción.   | 36 |
| Figura 1.14. Representaciones de una superficie de densidad de una molécula.   | 41 |
| Figura 1.15. El potencial de Lennard-Jones.  | 44 |
| Figura 1.16. Condiciones periódicas.   | 46 |
| Figura 1.17. Isoterma de Langmuir.   | 53 |
| Figura 1.18. Función de distribución radial $g(r)$ .   | 54 |
| Figura 2.1. Metodología en <i>DFT</i> .  | 59 |
| Figura 2.2. Metodología en dinámica molecular.   | 60 |
| Figura 3.1. Tres anillos de carbón con un átomo de Ni en el anillo central, b) optimización geométrica c) conectividad.                          | 61 |
| Figura 3.2. a) Dos cadenas lineales $3C$ con enlaces $C - C$ , b) optimización geométrica, c) estructura de salida con enlaces $-C \equiv C -$ . | 63 |
| Figura 3.3. a) Cadena $7C$ enlaces $C - C$ , b) dos cadenas $7C$ enlaces $C - C$ .   | 64 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.4. Estructura de salida después de la optimización sin conectividad. b) estructura de salida carbino con enlaces $-C \equiv C-$ , con conectividad.   | 65 |
| Figura 3.5. a) Cuatro cadenas lineales $C-C$ , b) dos carbinos con enlaces $-C \equiv C-$ , optimización geométrica. c) conectividad. d) pozo de potencial entre los dos carbinos.                           | 66 |
| Figura 3.6. a) Seis cadenas lineales con enlaces $C-C$ , b) Tres carbinos con enlaces $-C \equiv C-$ , después de la optimización geométrica, c) conectividad, d) pozo de potencial entre los tres carbinos. | 69 |
| Figura 3.7. a) Ocho cadenas lineales con enlaces $C-C$ , b) cuatro carbinos con enlaces $-C \equiv C-$ , optimización geométrica, c) conectividad y d) pozo de potencial.                                    | 70 |
| Figura 3.8. a) Orbital molecular HOMO, orbital molecular LUMO y orbital molecular HOMO-LUMO: a) un aro, b) dos anillos, c) tres anillos, d) cuatro anillos, de carbinos.                                     | 72 |
| Figura 3.9. Bandas $GAP^K$ y $GAP^{BS}$ .  | 74 |
| Figura 3.10. Análisis de banda GAP, estudios de Xiao y Li, (2015).   | 74 |
| Figura 3.11. Banda GAP y densidad de estados.  | 78 |
| Figura 3.12. Densidad electrónica de: a) un aro, b) dos anillos, c) tres anillos, d) cuatro anillos, de carbinos.  | 79 |
| Figura 3.13. Cadenas de carbon $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$ (estructura in) optimización geométrica y conectividad (estructura out).   | 81 |
| Figura 3.14. Longitud de enlace $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$ .   | 82 |
| Figura 3.15. Orbital Molecular HOMO, Orbital Molecular LUMO y HOMO-LUMO $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$ .   | 85 |
| Figura 3.16. Mapa de densidad electrónica y potencial electrostático.  | 87 |
| Figura 3.17. a) 80-81-HOMO-LUMO, b) 80-81-HOMO-LUMO, (modo puntos), c) densidad electrónica.   | 88 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 3.18. a) Molécula de <i>DDE</i> con 30 moléculas de agua estructura inicial, b) optimización geométrica, estructura de salida | 89  |
| Figura 3.19. a) Estructura inicial de carbono y una molécula de <i>DDE</i> , b) después de la optimización geométrica.               | 90  |
| Figura 3.20. Pozo de potencial interacción <i>DDE</i> y $C_{14}$ .   | 91  |
| Figura 3.21. a) Estructura inicial de carbono y una molécula de <i>DDE</i> , b) después de la optimización geométrica.               | 91  |
| Figura 3.22. a) Estructura inicial $C_{14}$ , ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) y $2H_2O$ , b) después de la optimización geométrica.              | 92  |
| Figura 3.23. a) Estructura inicial $C_{14}$ , ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) y $4H_2O$ , b) después de la optimización.                         | 93  |
| Figura 4.1. a) Caja de simulación de 24 $C_{14}$ , b) después de la dinámica molecular.  | 95  |
| Figura 4.2. a) Caja de simulación de 24 $C_{14}$ y 100 $H_2O$ , b) después de la dinámica molecular.                                 | 95  |
| Figura 4.3. a) Caja de simulación de 24 $C_{14}$ y 3 <i>DDE</i> , b) después de la dinámica molecular.                               | 96  |
| Figura 4.4. Función de distribución radial 24 anillos $C_{14}$ , 3 <i>DDE</i> .  | 97  |
| Figura 4.5. a) Grupo de 24 $C_{14}$ y 2 <i>DDE</i> b) optimización geométrica.   | 97  |
| Figura 4.6. a) Sistema de 24 $C_{14}$ , 3 <i>DDE</i> , 50 $H_2O$ .   | 98  |
| Figura 4.7. a) Grupo de 22 $C_{14}$ , 3 <i>DDE</i> , 20 $H_2O$ b) optimización geométrica.   | 99  |
| Figura 4.8. a) Caja de simulación de $C_{14}$ , b) caja de simulación <i>DDE</i> .   | 100 |
| Figura 4.9. Cajas de simulación para la formación de los sistemas.   | 100 |
| Figura 4.10. Sistema I ( $F_c   F_{DDE}   F_c$ ), 125 $C_{14}   125DDE   125C_{14}$ .  | 101 |
| Figura 4.11. Dinámica molecular, sistema I ( $F_c   F_{DDE}   F_c$ ), 125 $C_{14}   125DDE   125C_{14}$ .                            | 102 |
| Figura 4.12. Sistema II ( $R_{vc}   F_{DDE}   R_{vc}$ ), 125 $C_{14}   125DDE   125C_{14}$ .   | 102 |
| Figura 4.13. Dinámica molecular, sistema II ( $R_{vc}   F_{DDE}   R_{vc}$ ), 125 $C_{14}   125DDE   125C_{14}$ .                     | 103 |
| Figura 4.14. Sistema III ( $F_c   F_{DDE}   R_{hc}$ ), 125 $C_{14}   125DDE   125C_{14}$ .   | 104 |
| Figura 4.15. Dinamica molecular sistema III ( $F_c   F_{DDE}   R_{hc}$ ), 125 $C_{14}   125DDE   125C_{14}$ .                        | 104 |
| Figura 4.16. Sistema IV ( $F_{DDE}   R_{vc}   R_{vc}$ ) 125 <i>DDE</i>   125 $C_{14}$   125 $C_{14}$ .                               | 105 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.17. Dinámica molecular sistema IV ( $F_{DDE R_{vc} R_{vc}}$ ) $125DDE   125C_{14}   125C_{14}$ . | 105 |
| Figura 4.18. Función de distribución radial $g(r)$ , sistema I.   | 106 |
| Figura 4.19. Función de distribución radial $g(r)$ , sistema II   | 107 |
| Figura 4.20. Función de distribución radial $g(r)$ , sistema III.   | 108 |
| Figura 4.21. Función de distribución radial $g(r)$ , sistema IV   | 108 |
| Figura 4.22. Isotermas de adsorción de los sistemas I, II, III y IV.                                      | 110 |
| Figura 4.23. Perfil de concentración del sistema I.   | 112 |
| Figura 4.24. Perfil de concentración del sistema II   | 113 |
| Figura 4.25. Perfil de concentración del sistema III  | 114 |
| Figura 4.26. Perfil de concentración del sistema IV.  | 114 |
| Figura 4.27. $3DDE$ y $7C_{14}$ , a) tipo CPK, b) tipo bola y palo.                                       | 115 |
| Figura 4.28. Optimización geométrica de $3DDE$ y $7C_{14}$ (72 iteraciones).                              | 116 |
| Figura 4.29. Grupo A de $3DDE$ y $7C_{14}$ (72 iteraciones).  | 117 |
| Figura 4.30. Grupo B de $3DDE$ y $7C_{14}$ (72 iteraciones).  | 118 |
| Figura 4.31. Optimización geométrica de $3DDE$ y $7C_{14}$ (100 iteraciones).                             | 119 |
| Figura 4.32. Grupo A, subgrupos A1 y A2 de $3DDE$ y $7C_{14}$ (100 iteraciones).                          | 120 |
| Figura 4.33. Grupo B, subgrupos A1 y A2 de $3DDE$ y $7C_{14}$ (100 iteraciones).                          | 121 |

## Relación de Tablas

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1.1. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad.                 | 8  |
| Tabla 1.2. Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad. | 8  |
| Tabla 1.3. Clasificación de los plaguicidas, según la familia química.          | 9  |
| Tabla 1.4. Ejemplos de toxicidad de algunos plaguicidas.                        | 11 |
| Tabla 1.5. Propiedades del compuesto organoclorado $DDE$ .                      | 12 |
| Tabla 1.6. Resumen de la hibridación del carbono.                               | 14 |
| Tabla 1.7. Funcionales de intercambio y funcionales de correlación.             | 32 |

|   |    |
|---|----|
| Tabla 3.1. Características de los dos anillos $C_{14}$ , sin agente activante y con agente activante. Distancia en Å, área Å <sup>2</sup> . | 66 |
| Tabla 3.2. Análisis de 2, 3 y 4 pares de cadenas lineales de 7C colocados paralelamente.  | 71 |
| Tabla 3.3. Parámetros de reactividad de 1 hasta 4 anillos.  | 73 |
| Tabla 3.4. Características de carbinos $C_n$  | 84 |
| Table 3.5. Índices de reactividad carbinos $C_n$ .  | 86 |
| Tabla 3.6. Índices de reactividad del DDE.  | 89 |

Listado de producción científica:

Esquivel., Y. C., Pacheco, J. H., García G. (2019). DFT Study About Adsorption of a  $C_{14}$  Carbon Ring on An Organochlorinated DDE Compound. *Am J Biomed Sci & Res*.  
ISSN:2642-17-47

# DFT Study About Adsorption of a C<sub>14</sub> Carbon Ring on An Organochlorinated DDE Compound

Yasminne C Esquivel Aguilar, Juan H Pacheco Sánchez\*, Genoveva García Rosales

TecNM / Instituto Tecnológico de Toluca, Mexico

\*Corresponding author: Juan H Pacheco-Sánchez, TecNM / Technological Institute of Toluca, Av. Tecnológico s / n, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, 52149 Mexico.

To Cite This Article: Juan H Pacheco-Sánchez. DFT Study About Adsorption of a C<sub>14</sub> Carbon Ring on An Organochlorinated DDE Compound. Am J Biomed Sci & Res. 2019 - 2(3). AJBSR.MS.ID.000581. DOI: 10.34297/AJBSR.2019.02.000581

Received: March 26, 2019 | Published: April 08, 2019

## Abstract

DFT study about adsorption of one C<sub>14</sub> carbon ring molecule on an organochlorinated DDE (Dichlorodiphenyldichloroethylene) compound has been developed by taking DDE as a metabolite of DDT (Dichlorodiphenyltrichloroethane) pesticide, which has had negative environmental effects causing diseases in living beings (including human beings), so it is necessary to analyze alternative models allowing to remove this pollutant in order to minimize its effect. Molecular modeling is a computational alternative that will allow geometry optimization of DDE and calculation of its reactivity properties, for which DMol<sub>3</sub> of Materials Studio is used. The latter uses Density Functional Theory (DFT) methodology based on GGA/PW91 functional, spin non restricted; at the level of self-consistent field electron (SFC), with DND basis, and valence atomic basis 6-31G\*.

The properties of reactivity such as chemical potential, electronegativity, hardness and chemical softness and Fukui indexes yielded data that will allow molecular interactions between C<sub>14</sub> carbon rings and DDE to help its adsorption and thus minimize the damage caused by this organochlorine compound. Taking C<sub>14</sub> carbon ring as activated carbon structure, and adsorbing it on DDE molecule, it is observed that placing such structures in a certain orientation where HOMO and LUMO of both DDE and carbon complement each other to achieve adsorption, because of the reactivity study in DFT.

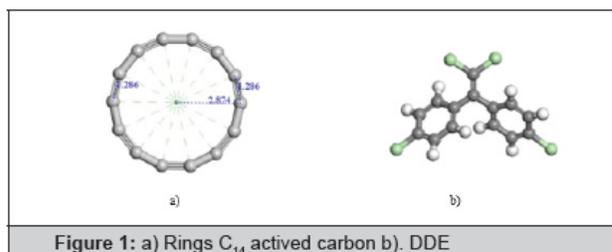
**Keywords:** DFT; Geometry optimization; Activated carbon; DDE

## Introduction

The aim in this case is to get a DFT study on the interaction between a C<sub>14</sub> activated carbon ring and an organochlorinated DDE (Dichlorodiphenyldichloroethylene) compound for its possible adsorption, in order to increase DDE compound. The latter is a metabolite of DDT (Dichlorodiphenyltrichloroethane) pesticide, with negative environmental effects causing diseases in human beings. DDE as DDT degradation loses its insecticidal action but is still harmful to health accumulating it in the fatty tissue of living organisms such as humans. In view of this, the World Health Organization (WHO) classified it as a persistent organochlorine compound based on the danger or degree of toxicity from one or multiple exposures in a relatively short period of time [1]. Consequently, it is necessary to analyze alternative models allowing to remove this pollutant to minimize its effect.

DDE (Dichlorodiphenyldichloroethylene) C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> is a product of degradation of the DDT [2], and the most important chlorinated hydrocarbon insecticide ever marketed, was widely and extensively used in the 1940's and 1950's to control insects for protection of both agriculture and human health. It is the most stable metabolite of the organochlorine insecticide and has been identified as having

estrogenic activity [3]. For removal of DDE, an economical and simple method is adsorption [4]. Adsorption is a process in which the atoms on a solid surface, attract and retain molecules from other compounds [5]. It is necessary to make contributions to help the search of materials improvement to reduce this toxic compound [6]. This research has focused in the interaction between carbyne type (-C≡C-...-C≡C-) C<sub>14</sub> ring structure, and DDE (2, 2 - bis (p - clorofenil) - 1, 1 - dicloroetileno), (Figure 1), showing characteristics allowing adsorption phenomenon to appear.



One of the carbon properties is that with atoms of the same element, it is possible to give place to different allotropic forms of car-

bon materials: graphite, graphene, diamond, nanotubes, fullerenes, nanofoam and carbyne type rings by to mention some [7]. They are differentiated by the way in which the carbon atoms are structurally arranged, hence the chemical, physical and mechanical properties of each material arise. For this reason, both theoretical and experimental, a variety of studies have been carried out on how carbon structure geometry impacts in the properties of each material [8]. The adsorption as carbon property, is a process by which the atoms on a solid surface, attract and retain molecules of other compounds. These attraction forces are known as "Van Der Waals" forces (physisorption) [9]. Therefore, given that this is a phenomenon occurring on the surface, the greater the surface area available on a solid, the better adsorbent can be

On the interaction of DDE molecule with  $C_{14}$  carbon ring, reactivity properties of each one of them were estimated: chemical potential, chemical hardness and electrophilic index, considering the molecular orbitales HOMO and LUMO for the adsorption analysis by applying geometry optimization [10,11]. In addition, the GAP is also calculated using HOMO-LUMO energies [12]. Geometry optimization is an iterative procedure that tries to locate a minimum of energy by varying lengths and angles up to equilibrium state where the molecular structures are in stable [13]. When atoms and molecules approach each other, intermolecular forces begin to emerge. At very short distances these are repulsion forces; however, as the separation increases, they change to be of attraction. These forces generate a well of asymmetric potential similar to that of Lennard-Jones, which shows the position of the minimum potential energy, indicating equilibrium distance and bond force magnitude of the potential well [14].

To calculate reactivity indexes by means of the formulas proposed by Koopams [15], the HOMO and LUMO energies of each  $C_{14}$  and DDE molecules have been obtained. HOMO (the highest occupied molecular orbital), is the occupied OM of greater energy and the first empty molecular orbital is the LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) which is of lower energy. The reactivity between two molecules increases according to the extent that the HOMO of one of them and the LUMO of the other are closer [16].

In the Density Functional Theory (DFT), the energy can be expressed in terms of electrons number  $N$ , and the external potential  $V$ , which provides a series of mathematical expressions that form a set of global and local quantities that allow to quantify the reactivity concept [17]. To study reactivity indexes of molecules, the following descriptors are calculated: Chemical potential  $\mu$  which measures the tendency of electrons to escape from the electronic cloud, chemical hardness  $\eta$  global ownership of the system that measures the resistance imposed by this to the change of its electronic distribution [18]. Similarly, the electronegativity  $\chi$  is calculated, a property that measures tendency of electrons to remain in balance system [19].

Fukui indexes are local reactivity indexes giving us information on the atoms of the molecule that have a greater tendency to lose or accept an electron, those who are more likely to suffer a nucleophilicity or electrophilicity attack [20]. These indexes represent the

sensitivity of the chemical potential  $\mu$  due to the change of electronic density when the number of electrons changes [21]. The electrophilicity  $\omega$  is associated with the energy of lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and measures reactivity towards a donor reagent. The nucleophilicity  $N$  is associated with the highest energy molecular orbital (HOMO) and measures reactivity towards an acceptor receptor [22]. The electrophilicity  $\omega$  scale allowed the classification of organic molecules as strong electrophiles with  $\omega > 1.5$  eV, moderate electrophiles with  $0.8 < \omega < 1.5$  eV and marginal electrophiles with  $\omega < 0.8$  eV [23].

Electronic density and electrostatic potential are important aspects in the reactivity, as shown on  $C_{14}$  and DDE molecules as these are generated by DMol<sup>3</sup> software, respectively; becoming in a useful application to predict reactivity of molecules on each point of the space. It allows to visualize the regions of the space towards which particles are attracted either positively or negatively (regions of either positive or negative electrostatic potential, respectively) [24].

### Methodology

In the analysis of the ground state for electronic structures on model systems, a variational procedure is used; in which the functional of the electronic energy is minimized with respect to the electronic density by means of Density Functional Theory DFT [25] on Dmol<sup>3</sup> developed by Delley [26], who used to achieve modeling and geometry optimizations, and the calculation of equilibrium distances and dissociation energy. For all electron calculations, a correlation functional proposed by Perdew-Wang in 1991 [27] using Generalized Gradient Approximations (GGA-PW91 level of theory) has been used for non-restricted spin, self-consistent field (SFC) with DND basis functions equivalent to 6-31G\* basis [28].

The reactivity indexes for a system of  $N$ -electrons with total energy  $E$  and external potential  $v(r)$  are defined as the first and second derivative of  $E$  regarding  $N$  with the following expressions [29]:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} = -\chi \quad (1)$$

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad (2)$$

The equations 1 and 2, for  $\mu$  and  $\eta$  respectively, are numerically determined by approximations based on finite differences of three points, as shown in the following expressions 3 and 4 [30], using the energies  $E_{LUMO}$  and  $E_{HOMO}$  for GAP ( $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) calculation [31]. The softness  $S$  is the inverse of  $\eta$  chemical hardness, and constitutes a useful concept on the prediction of chemical reactivity [32], as shown in the following expressions:

$$\mu \approx \frac{1}{2}(E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad (3)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (4)$$

$$S = 1/2 \eta \quad (5)$$

The electrophilicity index [33] is calculated by the expression:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (6)$$

## Results

It is modeled a closed structure of 14 carbon atoms, to which a geometry optimization is carried out. This allowed to obtain a

uniform ring type of 14 carbon atoms with alternating single- and triple-bonds, and bond length of 1.285 Å, as shown in (Figure 2), also with an approximate radius of 2.874 Å, a binding energy of -3830.310 kcal/mol, approximate perimeter of  $18.027 \pm 0.023$  Å, and an area of  $25.949 \text{ \AA}^2$ .

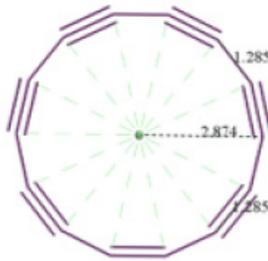


Figure 2: C<sub>14</sub> carbon atoms ring structure.

Table 1: Reactivity parameters the C<sub>14</sub>.

| Structure | EHOMO<br>(eV) | ELUMO<br>(eV) | Energía GAP | μ (eV) | η(eV) | s     | ω     |
|-----------|---------------|---------------|-------------|--------|-------|-------|-------|
| C14       | -6.196        | -3.437        | 2.759       | -4.816 | 1.379 | 0.362 | 8.409 |

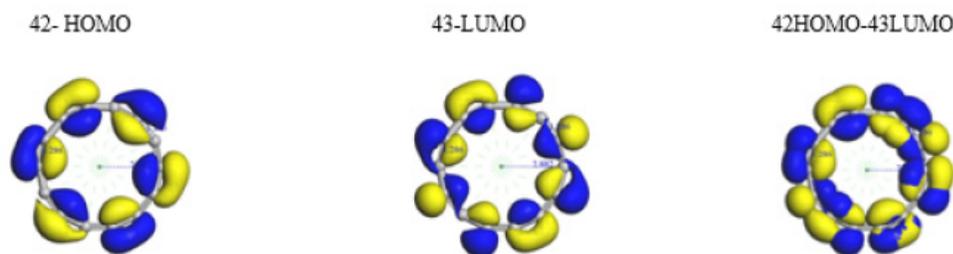


Figure 3: HOMO-LUMO C<sub>14</sub>.

In (Figure 3) it is represented the molecular orbital borders HOMO and LUMO of structure showing blue lobes positive and yellow lobes negative. Energies  $E_{\text{HOMO}}$  and  $E_{\text{LUMO}}$  of each structure, as well as the energy difference between HOMO and LUMO (or energy GAP), are shown in (Table 1). A large GAP energy difference corresponding to stable and low reactive systems ( $> 5 \text{ eV}$ ) is consid-

ered insulating, while with a small difference ( $< 0.5 \text{ eV}$ ) hopefully the system is not stable and highly reactive, and it is considered as conductor. In this structure the value is  $2.759 \text{ eV}$ , then it can be considered as a semiconductor [27] as in (Table 1) where the whole parameters are shown.

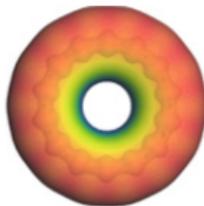


Figure 4: Electronic density and electrostatic potential.

The electrostatic potential maps on (Figure 4) allow to visualize how electrons are distributed in carbyne molecules, the red color indicates regions where electronic density is higher, while blue regions indicate lower electronic population. The intermediate states follow the order of the rainbow from the center up to the external border, according to a greater or lower presence of electrons,

and thus the green and yellow color close to the center border of the structure indicate a homogeneous electronic balance. Carbon atoms only possessing the same electronegativity should give an almost homogeneous electronic distribution, and there is no preferential place where electrons be circulating, but our map tells us that the external part of carbyne structure has major electronic density.

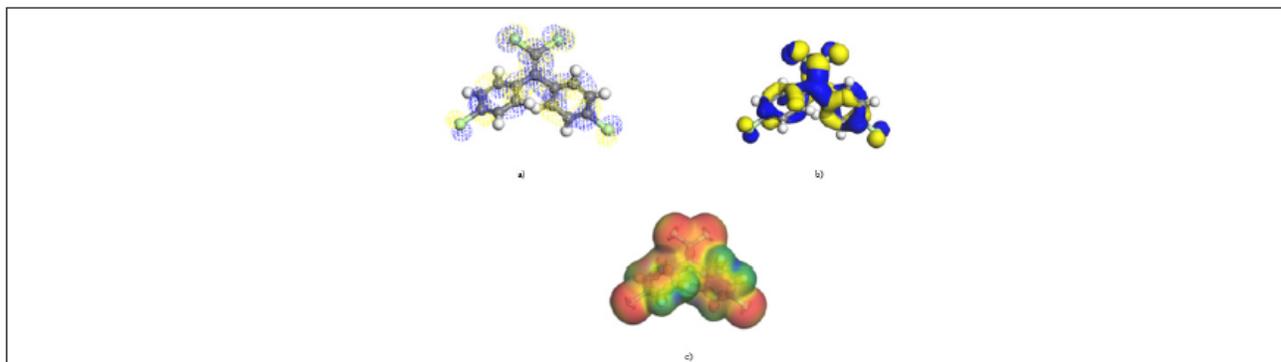


Figure 5: a) 80-81-HOMO-LUMO (dot mode), b) 80-81-HOMO-LUMO c) Electrostatic Potential.

**Table 2:** Reactivity parameters of  $C_{14}H_8C_{14}$ .

| Structure         | EHOMO<br>(eV) | ELUMO<br>(eV) | $\mu$ (eV) | $\eta$ (eV) | s    | $\omega$ |
|-------------------|---------------|---------------|------------|-------------|------|----------|
| $C_{14}H_8C_{14}$ | -4.445        | -2.363        | -3.5405    | 1.809       | 0.27 | 3.46     |

Likewise, the HOMO and LUMO energies of DDE are calculated as shown in (Figure 5) indicating the zones of greater reactivity. HOMO energy -4.445 eV and LUMO energy -4.363 eV (Table 2).

With the active zones of each analyzed structure, a reference is given about in which way DDE is accommodated, and the carbon

structure can be put it in a mode, that may be estimated in a sustained way that type of adsorption exists between the two molecules. (Figure 6a) shows the way in which the carbon structure with a DDE molecule is placed, and (Figure 6b) exhibits the final state of minimum energy, after achieving geometry optimization by means of SCF calculations.

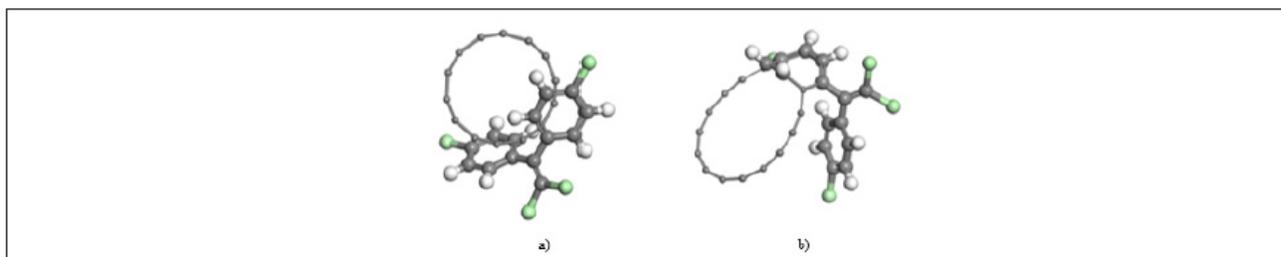


Figure 6: a) Initial structure of carbon and DDE molecules, b) Final structure after SCF geometry optimization.

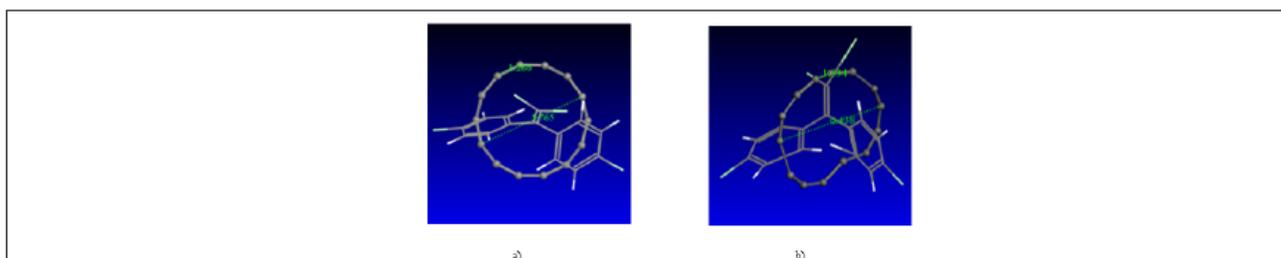


Figure 7: a) Initial structure of carbon and DDE molecules, b) Final structure after geometry optimization.

Interactions are also made by placing the DDE inside the carbyne ring as shown in (Figure 7). Geometry optimization is obtained and what observed is that only the carbyne ring is deformed.

## Conclusions

Using molecular modeling with DFT methodology in this work, it was observed adsorption capacity of  $C_{14}$  activated carbon, which is to depend of the orientation to be placed with respect to DDE molecules. When the HOMO and LUMO of these molecules are overlapped in some region, adsorption is achieved. With the map of the electrostatic potential it could be observed that in the structure of

the carbyne, the part having more electronic density is the external part, hence when placing the DDE molecule in the inside part of the ring there was no adsorption phenomenon only a deformed ring. The part with the most electronic DDE density is where the hydrogens are, then we put them outside the ring and DDE is added into the external part of the carbon structure.

For the prediction of reactivity, it is important to know the reactive sites of the molecular system to visualize specific parts where the adsorption phenomenon was given. DFT as a quantum theory based on electronic density, was useful in calculating the

reactivity indexes to justify why and how the interactions of the molecules  $C_{14}$  and  $C_{14}H_8Cl_4$ . The chemical potential  $\mu$  calculated in each of the molecules shows us the tendency of escaping of the electrons from a system in equilibrium, so that the electrons flow from the regions of high chemical potential towards regions of low potential,  $\mu(C_{14}) = -4.816$  eV y  $\mu(C_{14}H_8Cl_4) = -3.554$  eV, which tells us that there is a low and high potential, thus there would be the possibility of a molecule yielding or accepting electrons respectively. With regard to the resistance to modify the electronic distribution of each of the molecules, called  $\eta$  hardness, the following values were obtained  $\eta(C_{14}) = 1.379$  eV y  $\eta(C_{14}H_8Cl_4) = 1.809$  eV, which indicates that the DDE is more stable than the  $C_{14}$ , the electrophilicity  $\omega$  tells us when the system is subjected to an electrophilic attack, where the electrons involved come from the HOMO. The values of  $\omega(C_{14}) = 8.4$  eV and  $\omega(C_{14}H_8Cl_4) = 3.464$  eV show that they are strong electrophilic, since they are in the range of  $\omega > 1.5$  eV, stressing that  $C_{14}$  have the highest value, and it is more likely to attract electrons. The electrophilicity  $\omega$  is related with electronic affinity as they both measure the ability to accept electrons, but the electrophilicity  $\omega$  measures the energy decrease due to the maximum electron flow between donor and acceptor. These intrinsic properties of the molecules indicate the availability that an adsorption may exist. The adsorption allows a new molecule to be formed, so that the DDE ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) grows to  $C_{14}H_8Cl_4$  upon adsorption of the  $C_{14}$  carbon ring. This growth helps the human beings to eliminate it, since otherwise it can go to be stored in the fatty tissue with possible consequences to some disease.

## References

- Yáñez L, OrtizPérez D, Batres LE, Borja-Aburto VH, Díaz-Barriga F (2002) Levels of dichlorodiphenyltrichloroethane and deltamethrin in humans and environmental samples in malarious areas of Mexico. *Environ Res* 88(3): 174-181.
- L Shen, F Wania (2005) Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides. *J Chem Eng Data* 50(3): 742-768.
- J Kim, Q Sun, Y Yue, K Sup Yoon, KY Whang, et al. (2016) 4,4'-Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and 4,4'-dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE) promote adipogenesis in 3T3-L1 adipocyte cell culture. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 131: 40-45.
- JL Figueiredo, MFR Pereira, MMA Freitas, JJM Órfão (1999) Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37(9): 1379-1389.
- D Duff, S Ross, D Vaughan (1988) Adsorption from solution. An experiment to illustrate the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Chemical Education* 65(9): 815-816.
- Battu RS, Singh PP, Joia BS, Karla RL (1989) Contamination of stored food and feed commodities from use of HCH and DDT in malaria control. *Sci Total Environ* 78: 173-178.
- X Bourrat (1998) Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 43-64.
- Lillo MADIC (1999) Fibras de carbón y carbones activado: Caracterización y aplicaciones en separación y almacenamiento de gases in Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, pp. 232.
- Peter W Atkins, Ronald S Friedman (2005) *Molecular Quantum Mechanics*. (4<sup>th</sup> edn), Oxford University Press, p. 72-80.
- JC Kotz, P Treichel, GC Weaver (2006) *Chemistry & Chemical Reactivity*. 6th Edition, 408.
- J Wiley, Sons (1976) *Fleming Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*.
- TM Krygowski (1993) Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of pi-electron systems. *J Chem Inf Comput Sci* 33(1): 70-78.
- HB Schlegel (1982) Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures. *Adv Chem Phys* 67: 249.
- JP Hansen, L Verlet (1969) Phase Transition of the Lennard-Jones System. *L Phys Rev* V184 N1.
- J Moncada, G Morán (2008) *Quim Nova*. 31:1255.
- RG Pearson (1986) Ionization potentials and electron affinities in aqueous solution. *J Am Chem Soc* 108(20): 6109-6114.
- RG Parr, Y Weitao (1989) *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, UK.
- Robert G Parr, László v Szentpály, Shubin Liu (1999) Electrophilicity Index. *J Am Chem Soc* 121(9): 1922-1924.
- RG Parr, RG Pearson (1983) Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105(26): 7512-7516.
- Fukui K (1982) The Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Angew Chem Int Ed Engl* 21(11): 801-876.
- P Pérez, LR Domingo, A Aizman, R Contreras (2009) The Electrophilicity Index in Organic Chemistry. In *Theoretical Aspects of Chemical* 19: 139-201.
- Robert G Parr, László v bSzentpály, Shubin Liu (1999) Electrophilicity Index. *J Am Chem Soc* 121(9): 1922-1924.
- Domingo LR, Aurell MJ, Pérez P, Contreras R (2002) Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene/dienophile pairs in Diels-Alder reactions. *Tetrahedron*, 58: 4417-4423.
- Vivas Reyes, Ricardo, Zapata, Jhon (2008) Estudio teórico de la reactividad de las conformaciones y configuraciones de los ácidos grasos omega-3 a través de descriptores moleculares de reactividad utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). *Rev Colomb Quim* 37(2): 145-160.
- Sierralta A, Lisboa O, Rodriguez L (2005) Density functional theory calculation for H2 dissociation on MoS2 and NiMoS cluster models. *J Mol Structure* 729: 91-97.
- B Delley (1990) An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *J Chem Phys* 92: 508.
- John P Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof (1997) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 77: 1396.
- J Baker, A Kessi, B Delley (1996) The Generation and Use of Internal Coordinates in Geometry Optimization. *J Chem Phys* 105(1): 192-212.
- Maynard AT, Huang M, Rice WG, Covell DG (1998) Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density-functional theory. *Proc Natl Acad Sci* 95(20): 11578-11583.
- Ji Martinez Araya, D Salgado Moran, J Glossman (2013) *Computational Nanochemistry Report on the Oxicams Conceptual DFT and Chemical Reactivity*. Chem 1: 9.
- RG Parr, RA Donnelly, M Levy, E Palke (1978) Electronegativity: The density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics* 68: 3801.
- PW Ayers, RG Parr (2000) Variational Principles for Describing Chemical Reactions: The Fukui Function and Chemical Hardness Revisited. *J Am Chem Soc* 122(9): 2010-2018.
- JL Gazquez, Andres Cedillo, Alberto Vela (2007) Electrodonating and electroaccepting powers. *J Phys Chem A* 111(10): 1966-1970.

## **Introducción**

Uno de los grandes retos en la actualidad es cómo enfrentar situaciones donde existen fenómenos que impactan directamente a problemas ambientales, un ejemplo son los plaguicidas como el (diclorodifeniltricloroetano) *DDT* que pueden estar presentes en el ambiente en altas concentraciones por vía aérea, consumo de agua y alimentos contaminados que pueden provocar enfermedades en los seres humanos [1].

Desde 1993 en el Acuerdo de Cooperación de América del Norte, comprometió a los tres países, México, Canadá y Estados Unidos a cooperar y a adoptar medidas para alcanzar el manejo sustentable de los plaguicidas, a través de acciones como la prevención de la contaminación, reducción de las fuentes generadoras y el control de contaminantes, incluyendo en la lista sustancias tóxicas como el *DDT* [2], donde en dicho acuerdo México sería el único de los tres países que fabricaría y emplearía el *DDT* para el control del mosquito transmisor del paludismo. Se estableció un plan a diez años para la reducción gradual del empleo del *DDT* con una primera fase para disminuir en un 80% dicho consumo para el año 2000. Por decisión de la Secretaría de Salud de México se suspendió totalmente la producción y su uso [3].

Aunque se restringió el uso de *DDT* en la agricultura en México, los estudios muestran que dos de sus metabolitos, el (dicloro-difenil-dicloro-etileno) *DDE* y el (dicloro-difenil-dicloro-etano) *DDD* se continúan encontrando en muestras ambientales, ya que a pesar de que organizaciones mexicanas como SEMARNAT, CONAGUA por mencionar algunas se encargan de la conservación y sustentabilidad del medio ambiente generando acuerdos, tratados y legislaciones, el uso de los plaguicidas sigue sin estar regulado y monitoreado de una manera efectiva, por lo que los daños a la salud y el medio ambiente siguen existiendo a causa de este plaguicida y sus metabolitos [4].

Durante las últimas décadas los investigadores han comenzado a considerar metodologías para la reducción o eliminación de estas sustancias utilizando el carbono como agente adsorbente [5], disminuyendo los efectos toxicológicos de los plaguicidas y sus metabolitos. Una de las características del carbono es que de solo átomos de este elemento se puede dar lugar a distintas formas alotrópicas de materiales llamados: grafito, grafeno, diamante, nanotubos, fullerenos, nanoespuma y carbino por mencionar algunos [6]. Se diferencian por la forma en que se acomodan estructuralmente los átomos de carbono, de ahí surgen las propiedades químicas, físicas y mecánicas de cada uno de los materiales. Por esta razón, tanto teórica como experimentalmente, se han realizado estudios de la geometría de estructuras de carbono para analizar cómo influye en sus propiedades [7].

En la actualidad aparte de la teoría y la experimentación se encuentran las simulaciones moleculares, las cuales se han transformado en una poderosa herramienta que permite modelar, predecir y comprender sistemas físicos y químicos [8]. La capacidad de obtener resultados útiles y concretos está estrechamente relacionada con la complejidad del modelo físico y el grado de precisión que se desea obtener, permite abarcar problemas complejos, y verificar la validez de las aproximaciones realizadas con los resultados teóricos y experimentales en diferentes áreas en este caso en el área ambiental.

Por lo antes mencionado, fue necesario y motivación para este trabajo de investigación la generación y el estudio de nuevas estructuras regulares de carbón  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ , el análisis de sus características estructurales [9] (efecto Janh Teller y aromaticidad), y su reactividad (potencial químico  $\mu$ , dureza  $\eta$ , suavidad  $S$  y electrifilicidad  $\omega$ ) tanto de los anillos de carbono como el *DDE* ( $C_{14}H_8Cl_4$ ), para lograr un sistema de adsorción de dicho contaminante. Gracias al análisis de reactividad se pudo seleccionar una estructura de carbono específica  $C_{14}$ , para ser parte del sistema de adsorción por modelamiento molecular y poder describir y analizar las interacciones de las moléculas de carbono *DDE* ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) en *DFT* y en dinámica molecular [10].

Para la construcción y el análisis las nuevas estructuras alotrópicas de carbono ( $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ) se utilizó el módulo de BIOVIA Materials Studio [11], *DFT/DMol<sup>3</sup>* con el funcional *GGA/PW91* [12], spin no restringido; a nivel all electrón de campo autoconsistente (*SFC*), con base *DND*, base atómica de valencia 6-31G\* a partir de cadenas lineales de carbono, iniciando con dos cadenas de tres átomos de carbono colocándolos en orientaciones cara a cara (face to face); posteriormente, se fue aumentando el número de átomos en las cadenas obteniendo estructuras de figuras geométricas regulares.

Las estructuras que se generaron fueron carbinos polinilenos cíclicos o anillos de tipo acetilénicos [13], los cuales contienen enlaces simples y triples alternadamente. A dichos anillos se les calculó las distancias de equilibrio, energías de equilibrio, pozos de potencial y densidad electrónica para poder determinar cuál estructura o anillo sería el adecuado para las interacciones con la molécula de *DDE*.

Inicialmente se propuso obtener las nuevas estructuras de carbono colocando un compuesto policíclico de tres anillos bencénicos y en el centro un agente activante Níquel (Ni) [14], que al realizar la optimización geométrica se obtuvo un anillo de 14 átomos tipo carbino acetilénico. El siguiente objetivo fue generar esta estructura acetilénica, pero sin agente activante solamente con su geometría inicial y su optimización geométrica, lo cual se realizó con cadenas lineales. Comenzando con dos cadenas de tres átomos de carbono cada una, de las cuales se obtuvo un anillo de seis átomos de carbono con enlaces triples y simples alternadamente. Posteriormente se aumentó a siete átomos de carbono en cada cadena para obtener la estructura de 14 átomos de carbono  $C_{14}$  sin agente activante.

La siguiente modelación fue colocar 4, 6 y 8 cadenas paralelamente, donde para cada una de ellas se obtuvo su optimización geométrica, que genero 2, 3 y 4 anillos alineados, a los cuales se calculó su curva de potencial reflejando un tamaño de pozo correspondiente a una fisisorción la cual indica que la alineación de los anillos se debe a una fuerza de Van der Waals [15].

A las estructuras de 1, 2, 3 y 4 anillos se les calcularon las energías de los orbitales de frontera HOMO y LUMO, para obtener el cálculo la banda GAP y los índices de reactividad por la aproximación de Koopmans [16], indicando que, por el valor de GAP en todas las estructuras de 1, 2, 3 y 4 anillos tienen un comportamiento de semiconductor [17].

Con respecto a los índices de reactividad, la estructura de 1 anillo resultó con menor potencial químico  $\mu$ , mayor dureza  $\eta$ , menor suavidad  $S$ , y mayor electrofilicidad  $\omega$ , respecto a las otras estructuras, indicando que tiene mayor estabilidad cuando se satura de electrones que provienen del medio exterior [18]. Aunque tiene menor potencial químico  $\mu$ , la diferencia entre las demás estructuras es poca, en el orden de 0.2eV, por lo que al tener que seleccionar que tipo de estructura sería la indicada para realizar la adsorción del compuesto organoclorado *DDE*, se propuso la de un anillo  $C_{14}$ .

En la creación de las estructuras tipo carbino acetilénico con mayor y menor número de átomos de carbono ( $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$ ) se utilizó la misma metodología que se utilizó para crear  $C_{14}$  con cadenas lineales de carbono. A estas estructuras se les realizó un análisis de geometría, nivel de aromaticidad (HOMA) [19], tipo de simetría, cálculos de HOMO y LUMO, banda GAP e índices de reactividad. Los cuales debido a la banda GAP indican que todas las estructuras tienen comportamiento semiconductor [20]. Con respecto a los índices de reactividad nos ayudaron a observar el potencial químico  $\mu$ , dureza  $\eta$ , suavidad  $S$  y la electrofilicidad  $\omega$  de cada una de las estructuras.

A las moléculas  $C_{14}$  y *DDE* se le calculó el mapa de potencial electrostático y la densidad electrónica, los cuales permitieron visualizar cual era la zona con mayor presencia de electrones, en este caso fue la parte externa del  $C_{14}$ , lo que nos ayudaría a determinar en qué parte de  $C_{14}$  se colocaría la molécula de *DDE* para las interacciones en *DFT*.

En un inicio se realizó la interacción de una sola molécula de *DDE* y otra  $C_{14}$  obteniendo un pozo de potencial de 111.37 kcal/mol referente a una quimisorción [21]. A las interacciones de  $C_{14}$  y *DDE* se le agregaron moléculas de  $H_2O$  lo que se observó que el carbino se inserta en la molécula de *DDE* así como las moléculas de agua, cambiando su configuración química, indicando una quimisorción [22].

Para sistemas complejos con mayor número de moléculas de anillos de carbón  $C_{14}$  y *DDE* ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) posicionados dentro de una caja de simulación se empleó el módulo BIOVIA Forcite de Materials Studio para la Dinámica Molecular con campo de fuerza universal, en condiciones periódicas y coordenadas cartesianas, iniciando con ensamble microcanónico *NVE* y posteriormente un ensamble canónico *NVT*, basados en la mecánica clásica de Newton [23].

Se iniciaron las interacciones en una caja de simulación con 24 moléculas de  $C_{14}$  y 3*DDE*, donde se observó que se formaron agregados que adsorbieron el *DDE*. Posteriormente se aumentó el sistema a 125 moléculas de *DDE* y 250 moléculas de  $C_{14}$  distribuidas en un sistema formada de tres cajas ( $125C_{14} | 125DDE | 125C_{14}$ ). Del sistema anterior se formaron cuatro sistemas I, II, III y IV, con diferentes orientaciones de las moléculas: carbino frontal ( $F_c$ ), *DDE* frontal ( $F_{DDE}$ ), rotación vertical de carbino ( $R_{vc}$ ) y rotación horizontal de carbino ( $R_{hc}$ ). El sistema I con arreglo ( $F_c | F_{DDE} | F_c$ ), el sistema II con arreglo ( $R_{vc} | F_{DDE} | R_{vc}$ ), el sistema III con arreglo ( $F_c | F_{DDE} | R_{hc}$ ) y el sistema IV con arreglo ( $F_{DDE} | F_{vc} | F_{vc}$ ), permitieron la creación de agregados, favorecidos por las interacciones de los orbitales HOMO y LUMO calculados en *DFT*.

Además, el comportamiento de las isothermas de los sistemas I y II reflejó una isoterma tipo Langmuir, que está relacionado con la quimisorción en lugares específicos del adsorbente [24]. Las funciones de distribución radial de estos sistemas mostraron que a distancias cercanas al *DDE*, se encuentran moléculas  $C_{14}$ , así como el comportamiento de los perfiles de concentración mostrando este tipo de adsorción [25].

La dinámica molecular consiste en movimientos de las moléculas en la caja de simulación, donde para que cada movimiento sea aceptado en una nueva posición debe existir una estabilización en la energía del sistema [26]. Los movimientos de las moléculas en los sistemas de simulación se visualizaron en la representación gráfica y animación del software, permitiendo observar cómo se adsorben las moléculas de *DDE* por medio de las estructuras  $C_{14}$  justificadas con el análisis de las isothermas de adsorción Langmuir, las funciones de distribución radial  $g(r)$  [27] y en los perfiles de concentración. Las cuales mostraron que existe una quimisorción en lugares específicos (microporos) del adsorbente (moléculas de carbono)  $C_{14}$  y *DDE* [28].

En la dinámica molecular del sistema I con arreglo ( $F_c | F_{DDE} | F_c$ ) se tomaron algunas moléculas cercanas de  $3DDE$  y  $7C_{14}$ , colocadas en *DFT /GGA/PW91* para realizar su interacción electrónica, resultando un comportamiento de inserción de las moléculas de  $C_{14}$  a las moléculas de *DDE*, rompiendo las estructuras moleculares de *DDE* por medio de una adsorción química esperando cambiar el efecto dañino de esta molécula.

## **1. Fundamentos**

El término "plaguicida" es una palabra compuesta que comprende todos los productos químicos utilizados para destruir las plagas o controlarlas. El volumen y la calidad de la producción alimenticia se ven deteriorados por la gran variedad de plagas insectívoras y herbáceas, por lo que es un factor decisivo la aplicación de plaguicidas para combatir dichas plagas. Por desgracia, los beneficios aportados por la química han ido acompañados de una serie de perjuicios, algunos de ellos tan graves que ahora representan una amenaza para la supervivencia a largo plazo de importantes ecosistemas e importantes consecuencias en la salud humana [29].

### **1.1 Plaguicidas organoclorados *DDT*.**

El código internacional de conducta sobre la distribución y uso de plaguicidas de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) establece que un plaguicida es la sustancia o mezcla de ellas, destinada a prevenir, destruir o controlar plagas [30]. Los plaguicidas sintéticos surgen entre 1930 y 1940 como resultado de investigaciones enfocadas al desarrollo de armas químicas que originalmente fueron probadas en insectos. Al paso de algunos años se han hecho evidentes los efectos indeseables de los plaguicidas sobre la salud del ser humano y sobre el medio ambiente, independientemente de sus beneficios son sustancias químicas deliberadamente tóxicas.

Uno de los primeros plaguicidas es el diclorodifeniltricloroetano (*DDT*) que fue sintetizado por Zeidler en 1874, y sus propiedades insecticidas fueron descritas por Paul Müller hacia 1939, por lo que se considera antropogénico. El *DDT* se utilizó por primera vez durante la Segunda Guerra Mundial para proteger a los soldados estadounidenses contra enfermedades (malaria, tifo y paludismo) y se comercializó en los EE. UU. en 1945 [31].

Los plaguicidas se clasifican en función de algunas de sus características principales, como son la toxicidad, la vida media, la estructura química y su uso [32]. En 1978, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció una clasificación basada en su peligrosidad o grado de toxicidad aguda, definida ésta como la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo

a la salud a través de una o múltiples exposiciones, en un período de tiempo relativamente corto, como se muestra en la tabla 1.1. La toxicidad se mide a través de la dosis letal media ( $DL_{50}$ ) o de la concentración letal media ( $CL_{50}$ ) [33].

Tabla 1.1. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad.

| Clase      | Toxicidad                 | Plaguicida         |
|------------|---------------------------|--------------------|
| <b>IA</b>  | Extremadamente peligrosos | paratión, dieldrín |
| <b>IB</b>  | Altamente peligrosos      | eldrín, dicloros   |
| <b>II</b>  | Moderadamente peligrosos  | DDT, clordano      |
| <b>III</b> | Ligeramente peligrosos    | malatión           |

Por su vida media, los plaguicidas se clasifican en permanentes, persistentes, moderadamente persistentes y no persistentes, como se muestra en la tabla 1.2 [34]. De acuerdo con su estructura química se clasifican en diversas familias que incluyen desde los compuestos organoclorados y organofosforados hasta compuestos inorgánicos como se muestra en la tabla 1.3 [35].

Tabla 1.2. Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad.

| Persistencia              | Toxicidad                 | Plaguicida  |
|---------------------------|---------------------------|---|
| No Persistente            | 1 hasta 12 semanas        | Malatión, diazinón, carbarilo, diametrín                |
| Moderadamente Persistente | De 1 a 18 meses           | Paratión, lannate                                       |
| Persistente               | De varios meses a 20 años | DDT, aldrín, dieldrín                                   |
| Permanentes               | Indefinidamente           | Productos hechos a partir de mercurio, plomo, arsénico. |

Los plaguicidas organoclorados son compuestos sintéticos ampliamente utilizados, cuya estructura química corresponde a los hidrocarburos clorados [36], lo que les confiere una alta estabilidad física y química donde además de su cloro, algunos de ellos poseen oxígeno o azufre, o ambos elementos en su estructura. Sus características tales como la baja solubilidad en agua, la elevada solubilidad en disolventes orgánicos y resistencia al ataque de microorganismos, permiten comprender el efecto que causan en el ambiente y en los seres vivos, acumulándose en el tejido graso de los organismos vivos, condicionando que la persistencia de estos plaguicidas en el ambiente sea elevada [37].

Tabla 1.3. Clasificación de los plaguicidas, según la familia química.

| Familia Química                 | Plaguicidas                            |
|---------------------------------|--|
| <b>Organoclorados</b>           | <b>DDT, aldrín, endosulfán, endrín</b> |
| Organofosforados                | Bromophos, diclorvos, malatón          |
| Carbamatos                      | Carbaryl, methomyl, propoxur           |
| Tiocarbamatos                   | Ditiocarbamato, mancozeb, maneb        |
| Piretroides                     | Cypermetrín, fenvalerato, permetrín    |
| Compuestos orgánicos del estaño | Cyhexatin, dowco, plictrán             |

En la clasificación según su estructura química de los plaguicidas organoclorados, se encuentra el *DDT* (DicloroDifenilTricloroetano),  $C_{14}H_9Cl_5$ , como se ilustra en la Figura 1.1, en el grupo de aromáticos clorados, el cual es prácticamente insoluble en el agua, a 25° C es moderadamente soluble en disolventes orgánicos, tales como hidrocarburos alifáticos, aromáticos, cetonas y alcoholes [38].

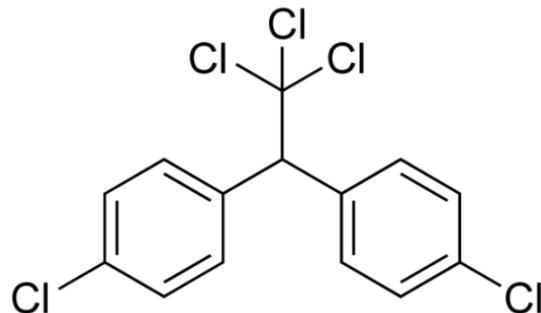


Figura 1.1. *DDT* ( $C_{14}H_9Cl_5$ ).

## 1.2 Degradación del plaguicida organoclorado *DDT*.

La degradación de los plaguicidas organoclorados tiene lugar mediante procesos químicos, físicos y microbiológicos. La degradación física del *DDT* se produce principalmente mediante su interacción con la luz ultravioleta, donde el *DDT* pierde *HCl*, como se muestra en la Figura 1.2, la degradación del *DDT* a *DDE*. El *DDE* (diclorodifenildicloroetileno),  $C_{14}H_8Cl_4$ , es un compuesto de menor toxicidad aguda careciendo de acción insecticida, pero aun así puede ser nocivo para la salud y el ambiente [39].

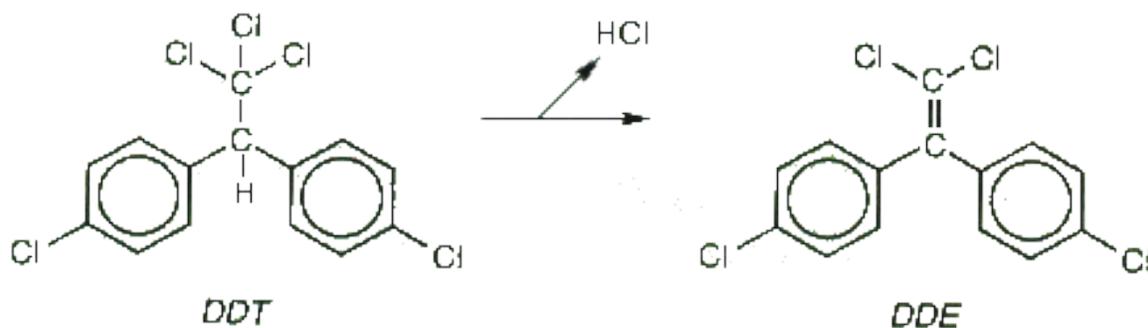


Figura 1.2. Degradación del *DDT* ( $C_{14}H_9Cl_5$ ) a *DDE* ( $C_{14}H_8Cl_4$ ).

### 1.2.1 Efectos adversos del *DDT* y sus metabolitos *DDE* y *DDD*.

Los efectos de los plaguicidas sobre las diversas formas de vida han sido clasificados como primarios y secundarios. El efecto primario es aquel donde el plaguicida actúa directamente sobre una especie dada, matándola o reduciendo principalmente en el uso agropecuario, ya que una parte de estos persiste en el medio después de ejercer su acción biológica contra el objetivo que se desea controlar [40]. El efecto secundario se encuentra en los desechos de la industria de síntesis o formulación de plaguicidas y el arrastre que depende de las condiciones climáticas (viento y temperatura), por lo que el plaguicida no actúa directamente sobre la especie, pero destruye su sustrato o su hábitat y la pone en peligro de desaparición. Los residuos de los plaguicidas organoclorados en suelos, agua, alimentos, aire o seres vivos, aún en pequeñísimas concentraciones constituyen una forma de contaminación del ambiente y a los humanos, como se muestra en la tabla 1.4. La desaparición de los residuos en los plaguicidas organoclorados es más lenta que los demás plaguicidas. Aun cuando se han regulado o en algunos países se han prohibido el uso de plaguicidas organoclorados, se han encontrado concentraciones de residuos de estos compuestos, disminuyendo continuamente de manera lenta, por lo que la contaminación persiste durante varios años [41].

Tabla 1.4. Ejemplos de toxicidad de algunos plaguicidas.

| Plaguicida                             | DL <sub>50</sub> Oral (mg/kg) | Toxicidad Humanos   | Toxicidad Ambiental                               |
|--|-------------------------------|---|---|
| <i>DDT</i><br><i>DDE</i><br><i>DDD</i> | 113-180                       | Hígado, riñón, sistema inmune.  | Tóxico para peces e invertebrados acuáticos, aves |
| Dieldrín                               | 37-87                         | Hígado, carcinógeno, neuroteratógeno, disruptor endocrino,                                      | Suelo, agua, plantas, organismos acuáticos        |
| Endosulfan                             | 18-160                        | Hígado, riñón, sangre, paratiroides carcinógeno, neuroteratógeno, disruptor endocrino, mutágeno | Suelo, agua, plantas, organismos acuáticos        |
| Lindano                                | 88-190                        | Hígado, riñón, páncreas neuroteratógeno, disruptor endocrino, sistema inmune.                   | Suelo, agua, plantas, organismos acuáticos        |

### 1.3 Compuesto organoclorado *DDE*.

Un compuesto organoclorado también llamado clorocarburo, hidrocarburo clorado o compuesto orgánico clorado es un compuesto químico orgánico, compuesto por una estructura por átomos de carbono, en el cual algunos átomos de hidrógeno unidos al carbono han sido remplazados por átomos de cloro, unidos por enlaces covalentes al carbono [42]. El *DDE* es un compuesto químico formado por la pérdida de *HCl* por deshidrohalogenación del *DDT*, dando lugar a un enlace doble en los átomos centrales de carbono como se muestra en la Figura 1.3, dándole más estabilidad que el *DDT*. Por su estructura química es clasificado como derivados halogenados de hidrocarburos aromáticos [43].

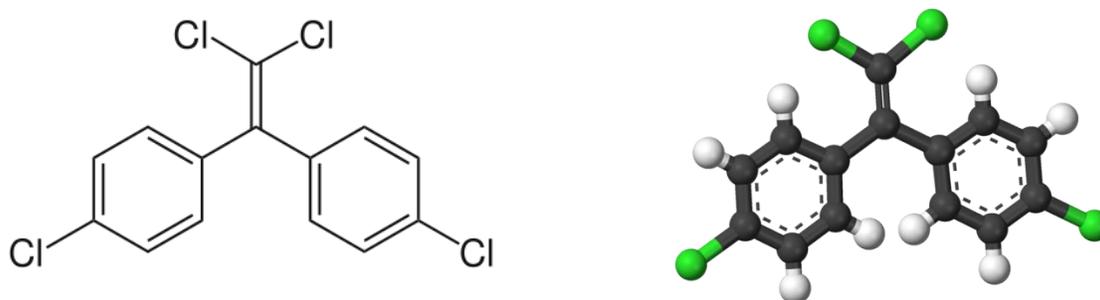


Figura 1.3. *DDE* ( $C_{14}H_8Cl_4$ ).

En la tabla 1.5 se muestran las propiedades del *DDE* indicando el nombre de IUPAC, la fórmula molecular, su masa molar, clasificación y su solubilidad

Tabla 1.5. Propiedades del compuesto organoclorado *DDE*.

| Propiedades       | <i>DDE</i>                              |
|-------------------|---|
| Nombre de IUPAC   | 1,1-bis-(4-clorofenil)-2,2-dicloroeteno |
| Nombre            | diclorodifenildicloroetileno            |
| Fórmula molecular | $C_{14}H_8Cl_4$                         |
| Masa molar        | 318.02 g/mol                            |
| Clasificación     | Organoclorado                           |
| Solubilidad       | 0.12mg/L (25°C)                         |

#### 1.4 Características de carbono.

El análisis de los compuestos orgánicos demostró que el carbono formaba parte de todos los compuestos orgánicos. A partir de este hecho, Kekulé sugirió que sería mejor designar la química orgánica como la química de los compuestos de carbono [44]. El gran número y la diversidad de los compuestos de carbono son una consecuencia de las características especiales que muestra dicho elemento, como los siguientes:

- a) La electronegatividad que presenta el átomo de carbono es una medida de la capacidad de un átomo para atraer a los electrones, esta característica permite al átomo de carbono combinarse con facilidad con otros átomos de carbono y formar enlaces covalentes en una serie infinita de formaciones [45].
- b) El carbono tiene un número atómico 6 y número de masa 12; en su núcleo tiene 6 protones y 6 neutrones y está rodeado por 6 electrones, distribuidos de la siguiente manera: dos en el nivel  $1s$ , dos en el nivel  $2s$  y dos en el nivel  $2p$ , representada su estructura electrónica (Figura 4) en orbitales como:  $(1s^2 2s^2 2p^2)$ . Su configuración electrónica en su estado natural es:  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z$  (estado basal) y en un estado excitado:  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  (estado excitado) [46].
- c) La tetravalencia del átomo de carbono debida a la promoción electrónica desde el orbital  $2s$  al orbital  $2p_z$ , obteniéndose 4 electrones desapareados en la última capa o nivel, así como el elevado valor de la energía del enlace simple C-C, 347 KJ/mol, permite explicar la tendencia del átomo de carbono para formar enlaces covalentes con otros átomos de carbono en largas cadenas y ciclos, este valor es el más alto de todas las energías de enlace homonucleares, exceptuando la del enlace hidrógeno-hidrógeno de 435 KJ/mol [47].
- d) El reducido volumen del átomo hace que los electrones de valencia estén fuertemente atraídos por el núcleo y posibilita la formación de enlaces dobles y triples donde su distancia de enlace, energía de enlace, hibridación y ángulo de enlace ya están determinados como se muestra en la tabla 1.6.

Tabla 1.6. Resumen de la hibridación del carbono.

| Enlace       | Distancia de | Energía de | Hibridación     | Ángulo de |
|--------------|--------------|------------|-----------------|-----------|
| Simple C – C | 1.54 Å       | 347 KJ/mol | sp <sup>3</sup> | 109.5°    |
| Doble C = C  | 1.35 Å       | 598 KJ/mol | sp <sup>2</sup> | 120°      |
| Triple C≡C   | 1.20 Å       | 812 KJ/mol | sp              | 180°      |

#### 1.4.1 Formas alotrópicas de carbono.

El carbono como sustancia simple se presenta en la naturaleza en variedades alotrópicas: diamante, amorfos, grafito y grafeno, constituidas por cristales formados por átomos de carbono unidos por enlaces covalentes. En los últimos años se han identificado nuevas variedades alotrópicas denominadas fullerenos, nanotubos, y ahora carbinos, ver Figura 1.4 [48].

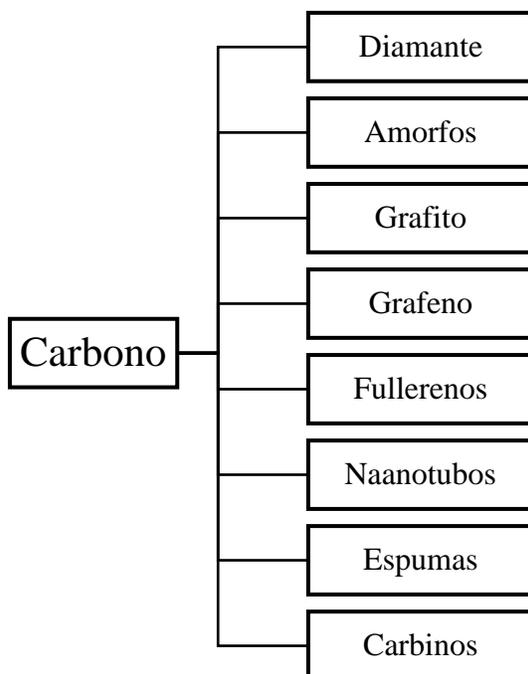


Figura 1.4. Formas alotrópicas del carbono.

El grafito es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono junto al diamante y los fullerenos. A presión atmosférica y temperatura ambiente es más estable el grafito que el diamante. Sin embargo, la descomposición del diamante es tan extremadamente lenta que sólo es apreciable a escala geológica. El carbono fue nombrado por Abraham Gottlob Werner en el año 1789 y el término grafito deriva del griego γραφειν (graphein) que significa escribir. También se denomina plumbagina y plomo negro [49].

El grafito se encuentra en yacimientos naturales y se puede extraer, pero también se produce artificialmente. En el grafito, cada átomo de carbono está enlazado a otros tres átomos formando una estructura hexagonal plana. Las capas hexagonales se unen entre sí por enlaces muy débiles (Figura 1.5) líneas punteadas lo cual les permite deslizarse unas sobre otras.

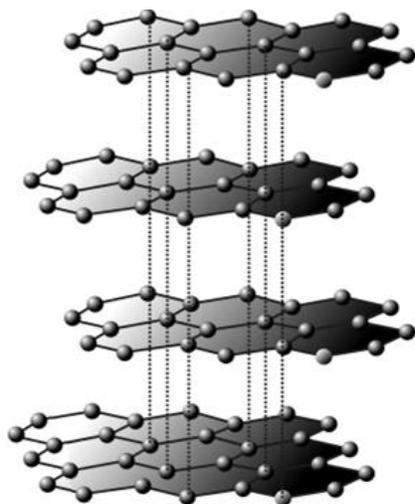


Figura 1.5. Estructura laminar del grafito (Anton, 2016).

El grafeno es una sustancia compuesta por carbono puro, con átomos organizados en un patrón regular hexagonal, similar al grafito. Es un alótropo del carbono un teselado hexagonal plano formado por átomos de carbono y enlaces covalentes que se generan a partir de la superposición de los híbridos  $sp^2$  de los carbonos enlazados (Figura 1.6).

Según las capas que lo conformen, el grafeno puede ser clasificado en tres tipologías: monocapa (1 capa), bicapa (2 capas), pocas capas (de 3 a 4 capas) y multicapa (entre 5 y 10 capas). Aunque sus propiedades están en función de su dimensionalidad, los cuatro tipos presentan un conjunto de propiedades comunes que permiten caracterizarlos como grafeno [50].

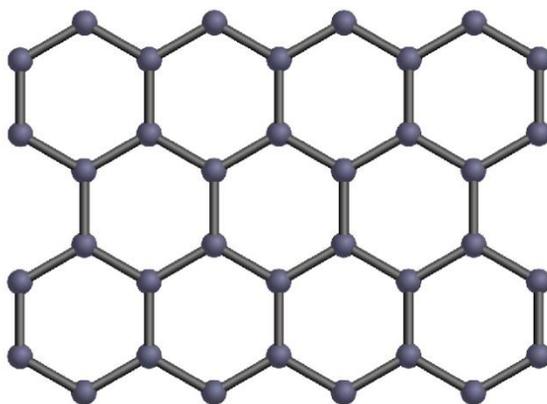


Figura 1.6 . Grafeno (Ruiz, 2017).

Los fullerenos son agrupamiento de átomos, siendo el más famoso el conocido como  $C_{60}$  descubierto en 1985 por H. Kroto, cuando intentaba estudiar la estructura de una molécula de carbono que existe en el espacio exterior. La investigación demostró que un modelo de 60 átomos era más fuerte y estable que el resto donde los átomos se colocaban en forma de esfera formando hexágonos y pentágonos, haciendo recordar a la forma de la cúpula del arquitecto Richard Buckminster Fuller, de ahí que se les dé el nombre de Fullerenos [51].

Una característica es el hecho de que los hexágonos y pentágonos coinciden siempre en 60 puntos (Figura 1.7). Los tamaños de los fullerenos oscilan entre los  $C_{30}$  y  $C_{1000}$ , teniendo una estructura muy simétrica, que hacen que sean extremadamente elásticos y estables. Gracias al diámetro interno del carbono, los fullerenos pueden alojar en su interior diferentes iones pequeños como los de helio, potasio, etc., existiendo también la posibilidad de que otros átomos se fijen al interior o exterior de las esferas [52].



Figura 1.7. Fullerenos (Yadav & Kumar, 2008).

Los Nanotubos de carbon (CNT's) fueron descubiertos en Japón por S. Iijima en 1991, durante los trabajos de investigación sobre fullerenos. Su estructura puede ser procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Debido al grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, muestran distinto diámetro y geometría interna. Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, están constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, (Figura 1.8), con una serie de propiedades, mecánicas, eléctricas y estabilidad química [53].

En los nanotubos sus propiedades dependen de los siguientes factores: número de capas concéntricas que posee, la manera en que fue enrollado y el diámetro del nanotubo. Su geometría y la mayoría de sus propiedades dependen de su diámetro y su ángulo charal, también llamado Helicidad, definidos por los índices de Hamada (n,m) [54].

Existen dos tipos de nanotubos: monocapa o nanotubos de capa única (SWNTs) y multicapa o nanotubos de capas múltiples (MWNTs): el monocapa es definido como un cilindro con un diámetro alrededor de 0.7-10.0 nm, aunque la mayoría de los nanotubos monocapa observados tienen diámetros de alrededor de menos de 2nm [55].

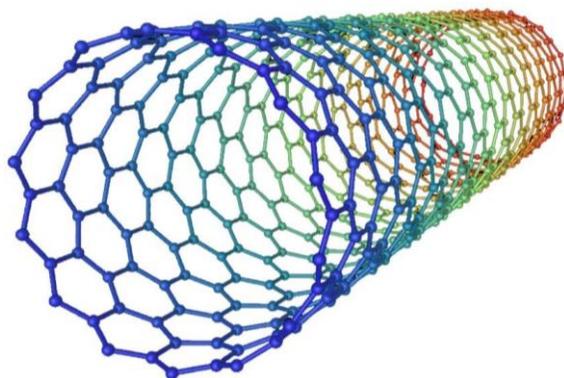


Figura 1.8. Nanotubos de carbono. Science Rol (2007).

#### 1.4.2 Carbino: polinileno y cumuleno

Se calcularon las propiedades de otra forma de carbono, que es más fuerte y rígido que el grafeno, un material que se denomina carbino [56], que es una cadena lineal de átomos con hibridación  $sp$ , ya sea por enlaces triples y simples alternos ( $-C \equiv C-$ ) (polinileno) o por dobles enlaces consecutivos ( $=C=C=$ ) (policumuleno), encontrados en estudios espectroscópicos Raman, técnicas utilizadas para el estudio de materiales a base de carbón y para la identificación del carbino, (Figura 1.9), donde en una banda Raman de  $2100\text{ cm}^{-1}$  es generado por materiales ricos de carbinos, y de  $1200$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  materiales amorfos [57], donde confirman que el carbino es una estructura que solo tiene hibridación  $sp$ , por lo tanto es un sistema lineal [58].

Los carbinos más largos reportados hasta ahora consisten en 44 átomos de carbono contiguos con alternancia de simple y triple enlace [59]. Si caracterización física y química sigue en estudio, los primeros intentos de sintetizar largas cadenas de carbono  $sp$  fueron realizado por Bohlmann y Jones en la década de 1950 [60].

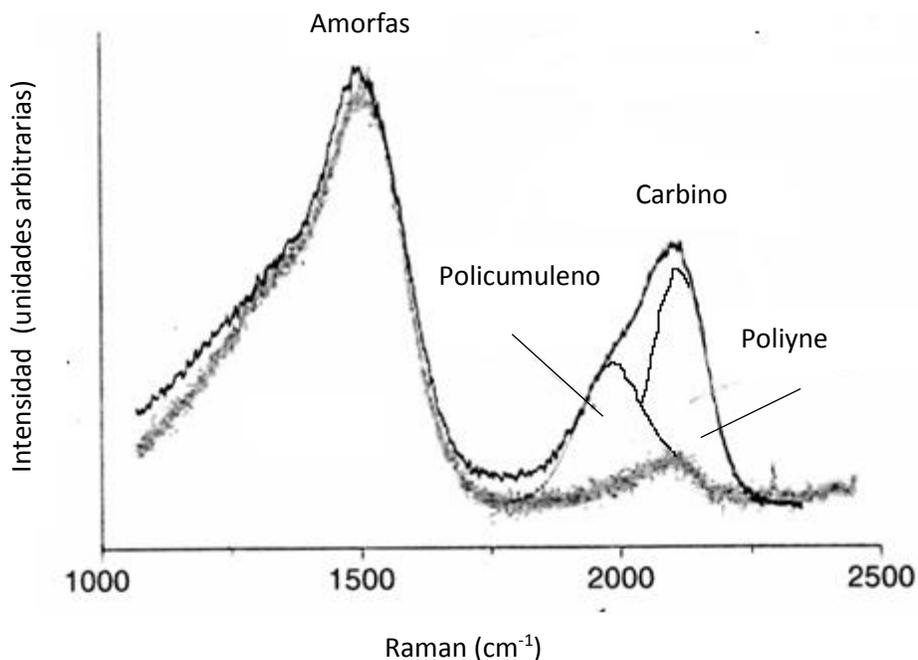


Figura 1.9. Espectro Raman en la identificación de tipos de carbinos.

Kaiser y Scriven [61] sintetizaron un ciclo-carbono de 18 átomos de carbón, Figura 1.10, de tipo polyynne con enlaces triples y simples alternadamente, con propiedades semiconductoras. Lo que resulta atractivo de la molécula es que se podría usar para construir dispositivos moleculares que funcionen sobre la base de la transferencia de un solo electrón [62].

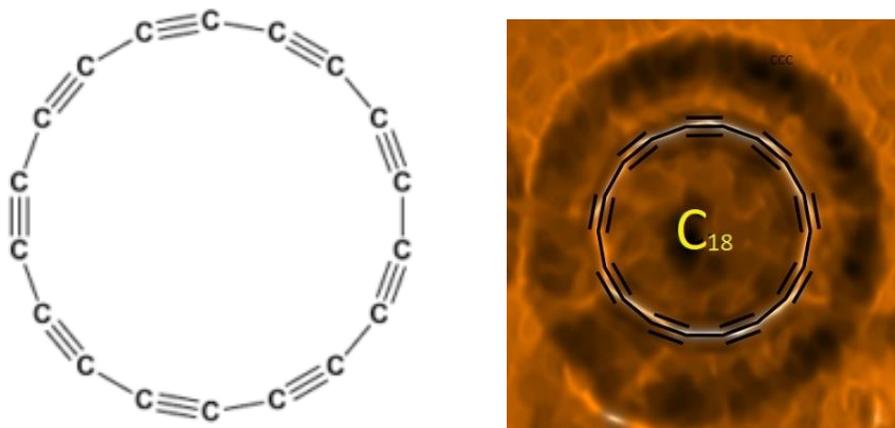


Figura 1.10. Carbino polinileno o tipo acetilénico.

## 1.5 Simulaciones Moleculares

La simulación molecular ha jugado un importante y creciente papel en áreas científicas. Su aplicación abarca desde el estudio de las propiedades termodinámicas de la materia al diseño de nuevos materiales o la síntesis de nuevos fármacos [63]. La razón de su importancia reside en la capacidad de la simulación como valiosa alternativa a los experimentos cuando las condiciones de interés son difíciles de conseguir (por ejemplo: temperaturas y presiones extremas). Mediante la simulación somos capaces de imaginar sistemas fisicoquímicos hipotéticos cuyas propiedades pueden facilitar gran cantidad de información en el caso específico de nuevos materiales y estructuras de carbono relacionadas con la adsorción.

En este trabajo de investigación se utilizó el software de BIOVIA Material Studio con los módulos de DMol<sup>3</sup> y Forcite, basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (*DFT*) y Dinámica Molecular, respectivamente [64].

### 1.5.1 Teoría de Funcionales de la Densidad (*DFT*)

La Teoría del Funcional Densidad, por sus siglas en inglés (*DFT*), es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica [65]. Es alternativo solo en el sentido de que no intenta calcular la función de onda molecular, sino que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular  $\rho$  y calcula la energía molecular de  $\rho$ .

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia permiten describir de forma exacta el comportamiento de sistemas pequeños, pero su capacidad de solución se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o analíticamente.

La *DFT* reformula el problema para trabajar con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de onda. Una ventaja es que la densidad es una función más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular en sistemas complejos, por ejemplo, la función de onda de un sistema de  $N$  electrones depende de  $N$  variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables y evita tratar con la función de onda cuya complejidad crece exponencialmente con el número de electrones [66].

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n) \leftrightarrow \rho(x, y, z) \quad 1.1$$

La Teoría de Funcionales de la Densidad postula que la densidad de estados electrónicos, tanto para el núcleo, como para los electrones se encuentra relacionada con el número total de electrones  $N$ , a partir de la normalización de la función de densidad electrónica:

$$\int \rho(r) dr = N \quad 1.2$$

Ante esto se propone escribir la energía como una suma de funciones que depende de  $\rho(r)$ ,

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad 1.3$$

donde  $T[\rho]$  es la energía cinética,  $V_{ne}[\rho]$  es la interacción núcleo-electrón y  $V_{ee}[\rho]$  es la interacción electrón-electrón, que se puede separar a su vez en una contribución de Coulomb  $J[\rho]$  y otra de intercambio  $K[\rho]$ .

### 1.5.2 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Para poder entender los beneficios y el uso de la Teoría de Funcional de la Densidad tenemos que partir de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [67].

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad 1.4$$

Para simplificar se escribe:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad 1.5$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad 1.6$$

Este operador  $\hat{H}$  incluye una serie de operaciones matemáticas que aplicadas a la función de una onda del sistema  $\Psi$  nos devuelve los valores propios de la energía de dicho sistema.

El Hamiltoniano de una molécula que contiene  $N$  núcleos y  $n$  electrones es:

$$\hat{H} = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad 1.7$$

donde  $M_{\alpha}$  es la masa del núcleo  $\alpha$ ,  $m$  es la masa del electrón,  $Z_{\alpha}$  es la carga del núcleo  $\alpha$ ,  $e$  es la carga del electrón,  $R_{\alpha\beta}$  es la distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $r_{i\alpha}$  es la distancia entre el núcleo  $\alpha$  y el electrón  $i$  y  $r_{ij}$  es distancia entre los electrones  $i$  y  $j$  [68].

El primer término de la ecuación 1.7 corresponde a la energía cinética nuclear, el segundo a la energía cinética electrónica, el tercero a la energía de repulsión nuclear, el cuarto a la energía de atracción electrón-núcleo y el último a la energía de repulsión electrónica. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo solo se puede resolver de forma exacta en el caso de sistemas simples. En caso de sistemas más complejos como las moléculas es necesario el empleo de aproximaciones.

### 1.5.3 Aproximación de Born–Oppenheimer

En una molécula los núcleos son mucho más pesados que los electrones. Los electrones se mueven mucho más rápido y recorren muchos “ciclos” de movimiento durante el tiempo en que los núcleos recorren una distancia muy corta y reajustan sus movimientos muy rápidamente al cambio de las coordenadas de los núcleos [69].

La aproximación de Born-Oppenheimer considera que, para describir el movimiento de los electrones, los núcleos se pueden considerar prácticamente “parados” o estacionarios en unas coordenadas determinadas, y puede describirse el movimiento electrónico en medio del campo eléctrico que crean los núcleos situados en unas coordenadas fijas [70]. Esta aproximación equivale a separar el movimiento electrónico del nuclear despreciando la energía cinética de los núcleos.

Expresando el Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger de la siguiente manera:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad 1.8$$

$$\hat{H} = E_{CN}(R) + E_{CE}(r) + V_{NN}(R) + V_{EE}(r) + V_{NE}(r, R) \quad 1.9$$

donde:

$E_{CN}$  = Energía cinética del núcleo

$E_{CE}$  = Energía cinética del electrón

$V_{NN}$  = Energía repulsiva núcleo - núcleo

$V_{EE}$  = Energía repulsiva núcleo - electrón

$V_{NE}$  = Energía atractiva electrón-electrón

Con la propuesta de Born-Oppenheimer se omite el primer término y el tercero, quedando la ecuación 1.9 de la siguiente forma:

$$\hat{H} = E_{CE}(r) + V_{EE}(r) + V_{NE}(r, R) \quad 1.10$$

Reescribiendo la ecuación 1.9 en la ecuación 1.10 queda expresada como:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 1.11$$

La ecuación 1.5 describe el movimiento de los electrones, cuando los núcleos están en posiciones fijas con coordenadas  $r$  y  $R$  respectivamente.

#### 1.5.4 Teoría de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock o del campo auto consistente, es un procedimiento iterativo para calcular la solución a la ecuación de Schrödinger, independiente del tiempo, aplicable a moléculas aisladas tanto en estado fundamental como excitado, tras haber aplicado la aproximación de Born-Oppenheimer.

La base de la teoría de Hartree-Fock es suponer que la función de onda de muchos cuerpos es un determinante de Slater de orbitales de una partícula, ecuación 1.12. Para un sistema de  $n$  electrones es

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} x_1(r_1) & x_2(r_1) & \dots & x_N(r_1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_1(r_N) & x_2(r_N) & \dots & x_N(r_N) \end{vmatrix} \quad 1.12$$

Esto garantiza la antisimetría de la función de onda y considera la energía de intercambio. Sin embargo, no considera efectos de correlación que no son despreciables [71]. La correlación electrónica es la interacción entre los electrones en la estructura electrónica de un sistema cuántico, a partir de esta suposición, se puede aplicar el principio variacional de mecánica cuántica.

El punto de partida para el cálculo Hartree-Fock es un conjunto de orbitales aproximados. Para un cálculo atómico, estos son típicamente los orbitales de un átomo hidrogenoide: un átomo con una carga nuclear cualquiera, pero con un sólo electrón. Para cálculos moleculares o cristalinos, las funciones de ondas iniciales son típicamente una combinación lineal de orbitales atómicos.

Una vez que se ha construido una función de onda inicial se elige un electrón. Se resume el efecto de todos los demás electrones, que se usa para generar un potencial. Esto da un electrón en un campo definido, para el que se puede resolver la ecuación de Schrödinger, dando una función de onda ligeramente diferente para este electrón.

Entonces, el procedimiento se repite para cada uno de los demás electrones, hasta completar un paso del procedimiento. De esta forma, con la nueva distribución electrónica se tiene un nuevo potencial eléctrico. El procedimiento se repite, hasta alcanzar la convergencia, es decir, hasta que el cambio entre un paso y el siguiente es lo suficientemente pequeño [72].

### 1.5.5 Teoría de Tomas-Fermi-Dirac

Las primeras nociones de *DFT* fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en los años 1920. Calcularon la energía de un átomo en una caja con la ecuación de Schrodinger, representando su energía cinética como función de su densidad electrónica, y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de densidad electrónica) [73].

El modelo fue mejorado por Dirac, que añadió un funcional de energía de intercambio en 1928, donde la expresión de la energía de un átomo (considerando el núcleo del átomo con carga positiva  $Z$  y una densidad electrónica  $\rho(r)$ ) donde  $r$  es la distancia al núcleo, y se expresa [74]:

$$E_{TF}[\rho(r)] = T_{TF}[\rho(r)] - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad 1.13$$

donde:

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \quad 1.14$$

Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la mala representación de la energía cinética como función de la densidad.

### 1.5.6 Teoría de Hohenberg y Kohn

En 1964 el método de *DFT* fue sometido a un tratamiento por Hohenberg y Kohn, lo cual puso en bases sólidas las ideas propuestas por Tomas-Fermi. Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional [75]. Demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo,  $v(r)$ .

Mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{NE}[\rho] + V_{EE}[\rho] \quad 1.15$$

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{EE}[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \quad 1.16$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \quad 1.17$$

Donde  $F_{HK}[\rho]$  es el funcional de Hohenberg y Kohn, independiente del potencial externo, que contiene la energía cinética  $T[\rho]$  y la interacción electrón-electrón  $V_{ee}[\rho]$ . El potencial externo  $v(r)$  es un funcional único de la densidad  $\rho(r)$  más una constante aditiva.

El potencial externo  $v(r)$  es el que distingue un sistema determinado de  $N$  partículas de otros sistemas distintos con el mismo número de partículas. Por tanto, sistemas físicos diferentes con el mismo número de electrones, pero con potenciales externos, tienen diferentes densidades de carga electrónicas en sus estados fundamentales [76].

Los mismos autores demostraron que la densidad electrónica  $\rho(r)$  en estado base, es aquella que minimiza al funcional de energía [77]. Para toda densidad de prueba  $\tilde{\rho}(r)$  tal que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$  se cumple que

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}(r)] \quad 1.18$$

El problema con el teorema de Hohenberg y Kohn es que los funcionales de energía cinética, y de intercambio y correlación, son desconocidos, por lo que deben ser aproximados.

### 1.5.7 Teoría de Kohn y Sham

Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar la parte cinética, recurriendo a un sistema ficticio constituido por un sistema de electrones no interactuantes.

$$T_s[\rho] = \sum \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad 1.19$$

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). Introduciendo los orbitales  $\phi_i(r, s)$  expresando la densidad de la siguiente manera:

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(r, s)|^2 \quad 1.20$$

Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales y la densidad electrónica a la suma de densidades orbitales.

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 de Coulomb y con esto el funcional universal es escrito como:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad 1.21$$

donde el funcional de intercambio y correlación, se define como

$$E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] + V_{EE}[\rho(r)] - J[\rho(r)] \quad 1.22$$

De esta manera el funcional de la energía queda como:

$$F[\rho(r)] = \int \rho(r) v(r) dr + \sum \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle + V_{EE}[\rho(r)] - J[\rho(r)] \quad 1.23$$

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 [78].

### 1.5.8 Interacciones de intercambio y correlación

Aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es muy aproximado, 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 [79]. La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (*LDA*) dada por Vosko, Wilk, and Nusair y consiste en suponer que, en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto [80].

El modelo LDA asume la siguiente expresión para la energía de intercambio y correlación

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad 1.24$$

donde  $\varepsilon_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación por partícula para un gas uniforme de electrones de densidad  $\rho(r)$ .

Si ahora la energía la dividimos en una contribución de intercambio y en otra de correlación:

$$E_{XC}^{LDA} = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad 1.25$$

La parte de intercambio es:

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad 1.26$$

$$E_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{3/4} dr \quad 1.27$$

La energía de intercambio y correlación se expresa:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad 1.28$$

Puesto que la densidad electrónica en átomos y moléculas no es homogénea, existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, estas se conocen como aproximaciones de gradiente generalizado (*GGA*) [81], estas son semilocales ya que consideran en cada punto el valor de la densidad electrónica y sus gradientes, donde se expresa de la siguiente manera

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)] dr \quad 1.29$$

Para algunas propiedades estas aproximaciones *GGA* dan mejores resultados que *LDA* en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora. En tabla 1.7 muestra algunos ejemplos de los funcionales de intercambio y funcionales de correlación [82]:

Tabla 1.7. Funcionales de intercambio y funcionales de correlación

| Funcionales de intercambio | Funcionales de Correlacion |
|----------------------------|----------------------------|
| P86 (Perdew 1986)          | P86 (Perdew 1986)          |
| B (Becke 1998)             | LYP (Lee-Yang-Parr 1988)   |
| PW (Perdew-Wang 1991)      | PW (Perdew-Wang 1991)      |

### 1.5.9 Funcional GGA-Perdew y Wang de 1991 (PW91).

Este funcional está dentro de los que surge como corrección con gradientes de la densidad al funcional de intercambio-correlación local intentando de alguna forma simular los efectos de no localidad del funcional exacto [83]. El funcional de intercambio es:

$$E_x^{PW91}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{1}{2} \sum_\sigma E_x^{PW91}[\rho_\sigma] \quad 1.30$$

donde:

$$E_x^{PW91}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) d\mathbf{r} \quad 1.31$$

$$\varepsilon_x(r_s, 0) = -\frac{3}{4\pi} k_f \quad 1.32$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f\rho} \quad 1.33$$

$$k_f = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} \quad 1.34$$

$$F(s) = \frac{1+0.1965s \sinh^{-1}(7.7956s) + (0.2743-0.1508e^{-100s^2})s^2}{1+0.1965s \sinh^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad 1.35$$

## 1.6 Optimización Geométrica y Pozo de Potencial.

La optimización geométrica es un procedimiento iterativo que intenta localizar un mínimo en la superficie de la energía potencial (SEP), variando longitudes y ángulos de enlace hasta llegar a un momento donde las estructuras moleculares estén en equilibrio o estables.

Una SEP puede describir una molécula o conjunto de moléculas con una composición atómica constante o también un sistema donde tiene lugar una reacción química. Una representación real SEP necesitaría una superficie multidimensional cuya dimensión se fuera incrementando con el número de variables independientes [84]. Ya que cada átomo tiene tres variables independientes (coordenadas x, y, z) la visualización de una SEP para un modelo multiatómico es imposible. Este inconveniente se solventa al generalizar el problema y examinar para cada átomo solo dos variables independientes.

Los puntos críticos de una SEP son (Figura 1.11):

- 1.- Mínimo global: es la energía más baja y nos indica la conformación más estable. Solo existe un mínimo global para cada molécula.
- 2.-Mínimo local: mínimos distintos del anterior, que constituyen regiones donde un cambio en la geometría en cualquier dirección nos da una geometría de mayor energía.
- 3.-Punto de silla: es el punto entre dos energías extremas. El punto silla se define como un punto en la SEP en el cual hay un incremento de energía en todas las direcciones excepto una, y para el cual la pendiente de la superficie es cero.

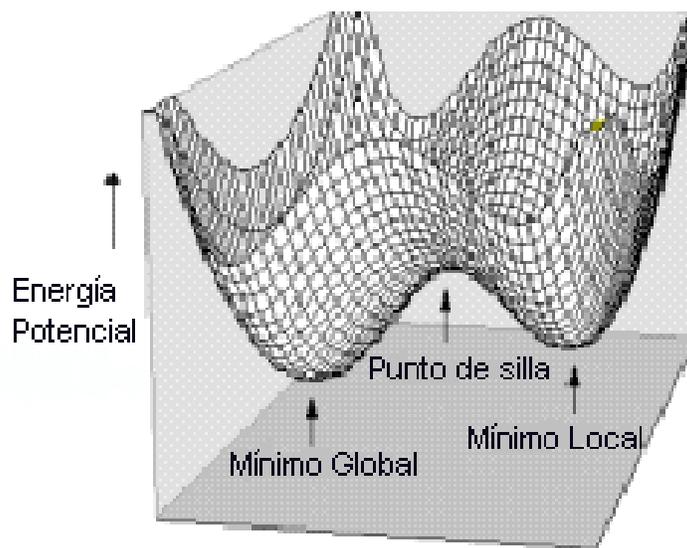


Figura 1.11. Representación gráfica de puntos críticos.

La optimización geométrica calcula la función de onda y la energía a partir de la geometría inicial, entendiendo que la geometría es una distribución espacial de los átomos en la molécula. Posteriormente procede a buscar una geometría de menor energía, donde se calcula la distancia de equilibrio  $r$  en ese punto (mínimo local) y la energía potencial [85]. La optimización se logra o es completada cuando esta ha convergido, es decir cuando las fuerzas sobre los átomos son cero, dependiendo de la geometría de inicio, la función de energía potencial usada y las condiciones propuestas para conseguir un gradiente mínimo aceptable entre pasos.

Cuando los átomos y moléculas se aproximan unos a otros, empiezan a surgir fuerzas intermoleculares. Estas fuerzas a distancias muy cortas son de repulsión, pero a medida que la separación va aumentando pasan a ser de atracción.

Estas fuerzas generan un pozo de potencial asimétrico parecido al de Lennard-Jones [86], el cual muestra la posición del mínimo de energía potencial, es decir, la distancia de equilibrio a la que se encuentra el pozo de potencial y la magnitud de la fuerza de enlace, como muestra la Figura 1.12.

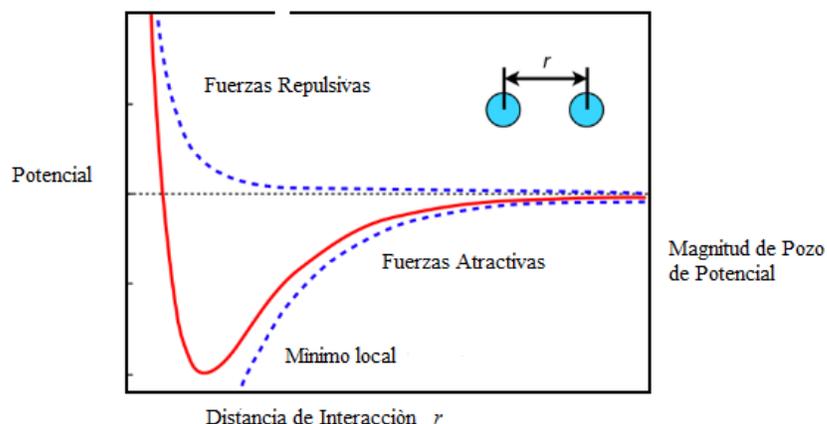


Figura 1.12. Pozo de potencial.

### 1.7 Adsorción: Fisorción y Quimisorción

La adsorción es un fenómeno que sucede en la superficie, en el cual partículas como: átomos, iones o moléculas forman, a través de interacciones electrónicas, enlaces fuertes o débiles con los átomos de la superficie del material. La adsorción debida a interacciones débiles es conocida como adsorción física o fisorción y el tipo de fuerza que comúnmente se asocia con este fenómeno son las interacciones del tipo de Van der Waals [87].

En 1917, Langmuir introdujo la idea de que pueden existir fuerzas de corto alcance de magnitud considerable entre el adsorbato (sustancia adsorbida) y el adsorbente (sustrato). Así, si un gas golpea una superficie puede rebotar a la fase gaseosa o formar un enlace con los átomos de la superficie, este fenómeno es conocido como quimisorción [88].

Cualquiera de estos fenómenos ya sea fisisorción o quimisorción se puede determinar observando y calculando el tamaño del pozo de potencial, como se muestra en la Figura 1.13. La fisisorción es un proceso en el cual la estructura electrónica del átomo o molécula es difícilmente alterada al ser adsorbido. El mecanismo correspondiente en física molecular es un enlace de Van der Waals, en el que la fuerza de atracción entre las dos especies se debe a la inducción de momentos dipolares entre ellas, los cuales en física molecular se pueden considerar como dipolos puntuales [89].

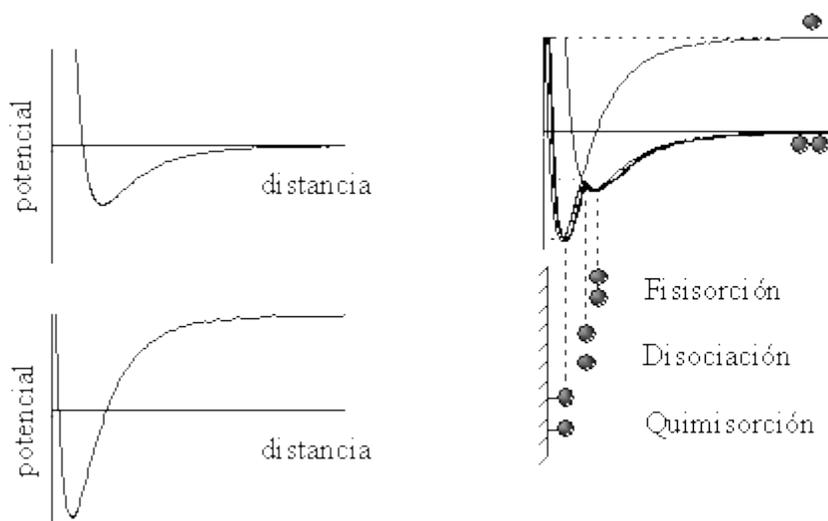


Figura 1.13. Pozos de potencial de una fisisorción y una quimisorción.

En la quimisorción se forma un verdadero enlace químico, equivalente a los enlaces covalentes o iónicos en la física molecular, entre el adsorbato y el sustrato, lo cual significa que la estructura electrónica de ambos es fuertemente perturbada debido a la interacción. Los orbitales de ambos se traslapan y dan origen a un enlace de quimisorción con posible rehibridización que forma los orbitales de enlace y de antienlace [90].

## 1.8 Energía de adsorción.

La variación de energía de adsorción se calculó  $\Delta E_{ad} = E_{(total\ DFT)} - \sum E_{Moléculas\ aisladas}$ , donde  $E_{(total\ DFT)}$  es la energía total optimizada de todos los anillos y  $E_{moleculas\ aisladas}$  es la energía individual optimizada de cada anillo que compone la estructura total. Dicha energía de adsorción determina el tamaño de pozo el cual nos permitirá determinar si es quimisorción o fisorción en los sistemas de las cadenas lineales [91].

## 1.9 Orbitales moleculares HOMO y LUMO.

La teoría de los orbitales moleculares describe a los electrones en una molécula utilizando funciones de onda llamadas orbitales moleculares (OM). Estos orbitales se forman por combinación lineal y representan un traslape entre orbitales atómicos (OA) cuando los átomos están en una molécula. Para moléculas diatómicas por cada par de OA, se forman 2 OM: uno de enlace y otro de antienlace. El OM de enlace tiene menor energía que el OM de antienlace correspondiente. Los OM cumplen, al igual que los OA, con el principio de exclusión de Pauli y con la regla de máxima multiplicidad de Hund [92].

Uno de los orbitales moleculares más importantes, son los llamados orbitales moleculares de frontera que son HOMO y LUMO. El HOMO es el último orbital molecular ocupado, o sea el OM ocupado de mayor energía y el primer orbital molecular vacío es el LUMO el cuál es de menor energía. La reactividad química puede explicarse, en muchos casos con base en los orbitales frontera realizando las siguientes consideraciones [93]:

- 1) Mientras mayor sea la energía del HOMO menor será la energía de ionización.
- 2) Mientras menor sea la energía del LUMO mayor será la afinidad electrónica.
- 3) Las moléculas con HOMO de mayor energía serán más reactivas con electrófilos.
- 4) Las moléculas con LUMO de menor energía serán más reactivas con nucleófilos.
- 5) La región de mayor densidad electrónica del HOMO corresponde a sitios que reaccionarán más fácilmente con electrófilos.

- 6) La reactividad entre dos moléculas se incrementa en la medida que HOMO de una de ellas y el LUMO de la otra sean más cercanos.
- 7) La región de mayor localización del LUMO corresponde a sitios que reaccionarán más fácilmente con nucleófilos.

### **1.10 Banda GAP e índices de reactividad.**

Una de las propiedades electrónicas importantes a analizar en las nuevas estructuras de carbono son las energías de los orbitales frontera; es decir, la energía del último orbital molecular ocupado  $E_{\text{HOMO}}$ , el primer orbital desocupado  $E_{\text{LUMO}}$  y además la energía GAP ( $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ), la cual se refiere a la brecha energética de un sistema molecular, es decir la separación de la energía HOMO-LUMO [94].

La reactividad es la capacidad de un compuesto químico para reaccionar en presencia de otras sustancias químicas o reactivos. En la teoría del funcional de la densidad la energía puede ser expresada en términos del número de electrones  $N$  y el potencial externo  $v$ , lo que proporciona una serie de expresiones matemáticas que forman un conjunto de cantidades globales y locales que permiten cuantificar el concepto de reactividad [95].

Los indicadores de reactividad globales constituyen herramientas muy útiles para comprender la reactividad química teóricamente de moléculas, clústers, fragmentos y sólidos en su estado fundamental, mientras los indicadores locales, explican la selectividad de un sistema al interactuar con otro [96]. Para estudiar los índices de reactividad de las moléculas, se calculan los descriptores globales bajo el teorema de Koopmans [97], potencial químico  $\mu$  el cual mide la tendencia de los electrones a escapar de la nube electrónica, dureza química  $\eta$  propiedad global del sistema que mide la resistencia impuesta por este al cambio de su distribución electrónica.

De igual manera se calcula la electronegatividad  $\chi$ , propiedad que mide la tendencia de los electrones a permanecer en un sistema de equilibrio. Estos índices se definen para un sistema de  $N$ -electrones con una energía total  $E$  y un potencial externo  $v(r)$  como la primera y segunda derivada de  $E$  respecto a  $N$  con las siguientes expresiones [98]:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad 1.36$$

$$\eta = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad 1.37$$

Las ecuaciones 1.36 y 1.37,  $\mu$  y  $\eta$  respectivamente, se resuelven numéricamente por aproximaciones basadas en diferencias finitas de tres puntos, como se muestra en las expresiones 38 y 39 [99], utilizando las energías  $E_{LUMO}$  y  $E_{HOMO}$ , energías del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital más bajo desocupado (LUMO) [100]. La suavidad  $S$ , es el inverso de la dureza química  $\eta$  y constituye un concepto útil para la predicción de la reactividad química [101], como se muestra en la expresión:

$$\mu \approx \frac{1}{2}(E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad 1.38$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad 1.39$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad 1.40$$

El índice de electrofilicidad [102] se calculó por la expresión:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad 1.41$$

### **1.11 Densidad electrónica y potencial electrostático.**

Uno de los desarrollos más significativos de la química computacional fue la introducción de representaciones gráficas de orbitales moleculares y densidades electrónicas. El cálculo de la estructura molecular es una lista de coeficientes de los orbitales atómicos de cada orbital molecular y de sus energías. La representación gráfica de un orbital molecular esquematiza el conjunto básico mediante forma estandarizada y tamaños escalados para reflejar los coeficientes de la combinación lineal [103]. El resultado se representa mediante una superficie de isodensidad, una superficie de densidad electrónica constante, Figura 1.14, a) superficie sólida, b) superficie transparente, c) superficie reticulada, d) diagrama del potencial electrostático.

Otro aspecto importante es la distribución de la carga en su superficie. La carga neta en cada punto sobre la superficie isodensa se puede calcular restando la carga debida a la densidad electrónica en ese punto de la carga debida a los núcleos [104]. El resultado es una superficie de potencial electrostático o un mapa de potencial electrostático el cual permite visualizar la manera en la que se distribuyen los electrones en una molécula utilizando los colores del arcoíris. El color rojo indica las regiones donde la densidad electrónica es mayor, mientras que las regiones en azul indican una menor población electrónica [105].

Los estados intermedios siguen el orden de los colores del arcoíris hacia un lado u otro, según su mayor presencia de electrones y así el color verde y amarillo en ciertas zonas de las estructuras indicarán un balance electrónico homogéneo, permiten entender entre otras cosas, por qué razón las moléculas prefieren unirse de cierta manera, unir sus regiones de alta y baja densidad electrónica estableciendo una serie de interacciones enlazantes [106].



a)



b)



c)



d)

Figura 1.14. Representaciones de una superficie de densidad de una molécula.

## 1.12 Dinámica molecular

La Dinámica Molecular (DM) es una técnica de simulación molecular computacional, que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema físico, químico o biológico a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman, mediante las ecuaciones de movimiento de Newton [107], generando trayectorias de un sistema compuesto de  $N$  partículas con alta resolución temporal y espacial.

En DM las partículas que conforman un determinado sistema interactúan unas con otras mediante potenciales de interacción. Estas interacciones entre partículas generan fuerzas que actúan sobre las partículas causando su movimiento y con estos el cambio de sus posiciones relativas [108]. La DM permite estudiar sistemas complejos y conocer con exactitud la posición y velocidad de los átomos en todo instante mediante la integración numérica de las ecuaciones de movimiento. La DM actúa como puente entre la teoría pura y la experimentación, y facilita el análisis estructural y dinámico de los materiales.

La exactitud de la simulación depende de la capacidad del potencial de interacción de reproducir el comportamiento del sistema bajo las condiciones determinadas. Es por esto por lo que los resultados de la simulación serían confiables si las fuerzas que interactúan entre las partículas durante la simulación son similares a las fuerzas del sistema real. En DM el movimiento de las partículas se rige de acuerdo con las leyes de la mecánica clásica, en particular por la segunda ley de Newton [109]. De la ecuación 42 tenemos que la fuerza sobre un cuerpo  $F_i$  corresponde a la masa del cuerpo  $m_i$  por la aceleración  $\ddot{r}_i$ .

$$F_i = m_i \ddot{r}_i \quad 1.42$$

La fuerza de interacción entre partículas es un parámetro importante en la simulación de un determinado sistema. Esta fuerza puede ser calculada como el gradiente de la función de energía potencial que depende de las posiciones relativas entre las partículas. Es por esto por lo que la función potencial es fundamental para obtener una buena simulación. El potencial se puede escribir como una función que solo depende de las distancias relativas entre las partículas  $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , de esta manera las fuerzas se pueden obtener como el gradiente del potencial con respecto a los desplazamientos como:

$$F_i = -\nabla_{r_i} V(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad 1.43$$

Las interacciones moleculares se representan a través de la energía potencial. Una aproximación muy utilizada consiste en descomponer la energía potencial en términos que involucran las interacciones de pares o tripletes de átomos. Estos potenciales comúnmente parten de una formulación empírica, tal como el potencial de Lennard-Jones (*LJ*) [110] el cual tiene la siguiente expresión:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad 1.44$$

Este potencial depende de los siguientes parámetros: la profundidad del pozo de potencial  $\epsilon$ , el radio de acción de los átomos  $\sigma$  y también de la distancia interatómica  $r$ . El término  $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$  representa la acción de repulsión que actúa a pequeñas distancias como una superposición de los orbitales electrónicos.

El término  $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$  representa la fuerza de atracción que actúan a distancias mayores, y modela las fuerzas de atracción débiles de tipo Van der Waals [111]. En la Figura 1.45 se puede apreciar la forma general del Potencial LJ.

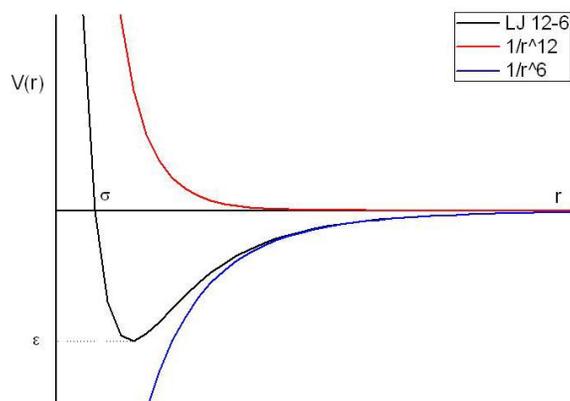


Figura 1.15. El Potencial de Lennard-Jones.

En el desarrollo de este trabajo se utilizará LJ, dado que ha sido estudiado y aplicado con anterioridad para sistemas similares teniendo resultados satisfactorios, otra formulación más sencilla para el Potencial LJ y comúnmente usada en simulaciones es la siguiente, donde A y B son constantes en [eV] o [kcal/mol].

$$V_{LJ}(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad 1.45$$

Un ensamble se puede definir como un conjunto hipotético de sistemas termodinámicos de características similares que nos permiten realizar un análisis estadístico de dicho conjunto. Desde el punto de vista de la DM, el ensamble corresponde a la simulación del entorno experimental del fenómeno en estudio.

Existen diversos tipos en los cuales se mantiene fijo el número de átomos  $N$  salvo el Grancaónico [112] y los más usados en DM son los siguientes:

- Microcaónico ( $N, E, V$ ). Un ensamble de sistemas termodinámicos que no intercambian energía ni materia con el ambiente. Es decir, aquel en que la energía  $E$  del sistema se mantiene constante junto con el volumen  $V$  y el número de átomos  $N$ .
- Canónico ( $N, V, T$ ). Un ensamble de sistemas que intercambian energía térmica con los alrededores, pero no materia. Se mantienen constantes en número de átomos  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$  del sistema.
- Isotérmico - isobárico ( $N, P, T$ ). Como su nombre lo indica, se mantiene constante la presión  $P$ , la temperatura  $T$  y el número de átomos  $N$ .
- Grancaónico (*Potencial Químico*,  $V, T$ ). Un ensamble de sistemas que intercambian materia y energía con el ambiente, es decir, el número de partículas varía, pero si se mantienen constantes el potencial químico, el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ .

Si bien las capacidades computacionales han ido aumentando considerablemente en el transcurso de los años, aún se está lejos de poder abordar problemas reales a nivel microscópico en los cuales el número de partículas es de  $10^{23}$  por mol. Es por esto, y debido a la importancia de los efectos de tamaño finito de los sistemas estudiados, que ciertas aproximaciones son indispensables para obtener resultados en menores tiempos de simulación.

Para estudiar sólidos y evitar el efecto de la superficie de este, se trabaja con sólidos que no tienen superficie, teóricamente hablando, sólidos infinitos. Para poder lograr esta condición se utilizan condiciones de borde periódicas en la celda de simulación del sólido en estudio, como se muestra en la Figura 1.16, esto consiste en replicar la celda de simulación infinitamente en el espacio [113].

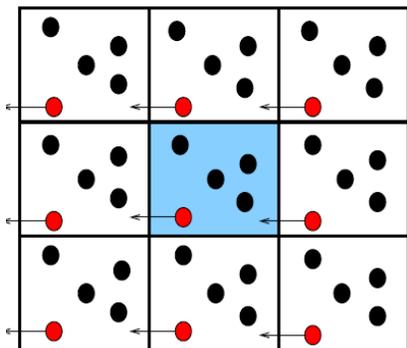


Figura 1.16. Condiciones periódicas.

Durante el transcurso de la simulación los átomos de la celda de simulación original se mueven, y así también las imágenes periódicas de estos átomos en las infinitas celdas vecinas. Si algún átomo sale de la celda de simulación original, por un lado, una imagen de esta entra por la cara opuesta. La densidad de átomos en la celda de simulación se mantiene constante, por lo que es necesario almacenar los datos de la celda central de simulación. De esta forma se eliminan los efectos de superficie sobre el sistema en estudio [114].

### 1.12.1 Etapas de una dinámica molecular

El algoritmo de las simulaciones computacionales por DM se ha ido perfeccionando día con día. Como se mencionó en el apartado anterior, para poder realizar una dinámica molecular se requiere una configuración inicial del sistema, es decir, se requieren las posiciones iniciales de los átomos que lo conforman, su topología y las condiciones iniciales del sistema, ya que con esto se puede iniciar con el cálculo de las fuerzas de interacción.

Para calcular las fuerzas de interacción de las partículas cercanas se pueden usar algoritmos de integración para las ecuaciones de movimiento. Esto se realiza a través de utilizar algún algoritmo como: el de Verlet, el método LeapFrog, y el predictor-corrector de Gear, entre otros [115].

Los algoritmos anteriores para resolver las ecuaciones diferenciales aplican los métodos de diferencias finitas, donde la integración de las ecuaciones se realiza en etapas de tiempo muy pequeñas  $\Delta t$  [116]. Para cada  $\Delta t$  se realiza el siguiente procedimiento:

i) Se calcula la energía potencial asociada a una conformación de la estructura. Para ello se utiliza un funcional clásico muy sencillo denominado campo de fuerzas (force-field) que ha sido parametrizado para reproducir resultados experimentales en sistemas modelos, o cálculos mecano-cuánticos de alto nivel [117].

ii) Se obtiene la derivada de la energía respecto a las posiciones atómicas, la cual nos permite obtener la fuerza que actúa sobre cada partícula del sistema.

iii) La segunda ley de Newton permite entonces asignar las aceleraciones que actuarían sobre cada partícula (de masa conocida) de la molécula.

iv) Escogiendo un incremento de tiempo tan pequeño que podamos suponer que en la aceleración es constante, podemos obtener numéricamente las velocidades que actúan sobre cada partícula del sistema por simple integración de las aceleraciones respectivas.

v) Finalmente, la integración de las nuevas velocidades nos permite obtener las nuevas posiciones asignadas a cada partícula de la estructura.

### **1.12.2 Algoritmo de Verlet**

Este algoritmo ayuda a la solución de ecuaciones diferenciales de 2º orden en el estudio de la dinámica de moléculas. Con este algoritmo se han obtenido resultados teóricos interesantes en el crecimiento de películas delgadas, estudio y caracterización de materiales, predicción de estructuras estables en moléculas, cristales líquidos y en un sin número de aplicaciones a sistemas microscópicos [118].

Cabe mencionar que, para atacar el problema de la solución de ecuaciones diferenciales de segundo orden con los métodos como el de Euler o Runge-Kutta, es necesario plantear un sistema de ecuaciones, lo cual aumenta considerablemente el número de operaciones a realizar en su implementación en un programa computacional, de modo que el Algoritmo de Verlet, al trabajar directamente sobre la segunda derivada, ofrece ventajas en la mayoría de las aplicaciones donde interviene la mecánica clásica.

El algoritmo de Verlet [119], se deduce a partir de la expansión en Serie de Taylor de la función de posición  $x(t)$  en  $x(t + \Delta t)$ :

$$x(t + \Delta t) = x(t) + x'(t)\Delta t + x''(x, t) \frac{\Delta t^2}{2} + \dots \quad 1.46$$

y en  $x(t - \Delta t)$ :

$$x(t - \Delta t) = x(t) - x'(t)\Delta t + x''(x, t) \frac{\Delta t^2}{2} + \dots \quad 1.47$$

Sumando las ecuaciones. 45 y 46, obtenemos:

$$x(t + h) \approx 2x(t) - x(t - h) + h^2 x''(x, t) \quad 1.48$$

donde se ha representado el incremento en el tiempo  $\Delta t$  por el tamaño de paso  $h$ .

Introduciendo la ley de Newton  $F = m \frac{d^2x}{dt^2}$  en la ecuación 47 y haciendo  $x = x_n$  y  $x + t = x_{n+1}$  queda:

$$x_{n+1} = 2x_n - x_{n-1} + \frac{h^2}{m} F(x_n, t_n) \quad 1.49$$

Para su inicialización, es necesario, además de la posición y velocidad iniciales, calcular el valor correspondiente a  $x(-h)$ , (o bien  $x_h$ ) el cual se puede obtener del desarrollo en serie de Taylor "hacia atrás" haciendo  $t = 0$ :

$$x_{-1} = x_0 - v_0 h + \frac{h^2}{m} F(x_0, t_0) \quad 1.50$$

Una variante del algoritmo de Verlet es el llamado "Algoritmo *Leap-Frog*", el cual resulta de definir la velocidad como:

$$v\left(t + \frac{h}{2}\right) \equiv \frac{x(t+h) - x(t)}{h} \quad 1.51$$

y

$$v\left(t - \frac{h}{2}\right) \equiv \frac{x(t) - x(t-h)}{h} \quad 1.52$$

Entonces tomando la diferencia de ambas se tiene:

$$v\left(t + \frac{h}{2}\right) - v\left(t - \frac{h}{2}\right) = \frac{2x(t) + x(t-h) + x(t+h)}{h} \quad 1.53$$

El lado derecho de la ecuación se puede comparar con la expresión del algoritmo clásico de Verlet, obteniendo

$$v\left(t + \frac{h}{2}\right) - v\left(t - \frac{h}{2}\right) = h x''(x, t) \quad 1.54$$

Entonces

$$v\left(t + \frac{h}{2}\right) - v\left(t - \frac{h}{2}\right) = a(x, t)h \quad 1.55$$

Con este resultado y despejando  $x(t + h)$  de la ecuación, (50), se llega al sistema que describe a la variante *Leap-Frog*.

$$x(t + h) = x(t) + hv\left(t + \frac{h}{2}\right) \quad 1.56$$

$$v\left(t + \frac{h}{2}\right) = v\left(t - \frac{h}{2}\right) + a(x, t)h \quad 1.57$$

Esta variante tiene la ventaja de que permite conocer de manera explícita la velocidad, aunque no en el mismo tiempo en que es calculada la posición; la velocidad al tiempo  $t$  se puede aproximar como:

$$v(t) = \frac{1}{2}\left[v\left(t + \frac{h}{2}\right) + v\left(t - \frac{h}{2}\right)\right] \quad 1.58$$

La siguiente variante es conocida como "Algoritmo de Verlet con velocidades explícitas", o simplemente "Algoritmo de Verlet de la velocidad" el cual tiene la ventaja de permitir el cálculo de la posición y velocidad al tiempo  $t$ . Está dado de la siguiente forma:

$$x(t + h) = x(t) + hv(t) + h^2a(t) \quad 1.59$$

$$v(t + h) = v(t) + \frac{h}{2}[a(t) + a(t + h)] \quad 1.60$$

La ecuación 60 se obtiene de sustituir la expresión de la velocidad al tiempo

$$v(t) = \frac{x(t) - x(t-h)}{h} \quad 1.61$$

en la expresión del Algoritmo Clásico de Verlet. La ecuación 60, para la velocidad, se obtiene de aplicar la regla del trapecio

$$v(t + h) = v(t) + \int_t^{t+h} a(t)dt \quad 1.62$$

La intención de los algoritmos de Verlet es la de resolver las ecuaciones de movimiento de mecánica clásica de partículas e incluso entre diferentes tipos de partículas, de forma numérica aproximando la descripción del fenómeno y permitiendo discernir sobre el comportamiento futuro del sistema con el menor error posible.

La elección del algoritmo depende de diferentes factores como: esfuerzo computacional en cada paso, tamaño de  $\Delta t$ , conservación de la energía (tipos de ensamble microcanónico), requerimientos de memoria y espacio en disco y precisión. En general, el algoritmo óptimo debe demandar poco costo computacional, debe ser preciso, posibilitar trayectorias largas en tiempos razonables, ser fácil de modificar y adaptarse adecuadamente a diferentes condiciones de simulación.

### **1.13 Isotherma de adsorción y perfil de concentración**

En una adsorción se denomina adsorbente a la sustancia sobre la cual se fija otra, que recibe el nombre de adsorbato, donde para un sistema en igualdad de condiciones, la adsorción es proporcional a la superficie del adsorbente. Se trata de un fenómeno superficial que tiene lugar en los sitios activos del adsorbente donde se fijan las moléculas del adsorbato por fuerzas atractivas de diferente naturaleza: fisisorción (adsorción física) por fuerzas de Van der Waals donde el proceso es reversible y quimisorción (adsorción química) por fuerzas de enlace y el proceso es irreversible [120].

La adsorción puede ser externa o interna, la primera constituye el límite físico del sólido, la interna corresponde a los poros (macroporos, microporos y mesoporos) que posee el material. El modelamiento molecular ayuda a realizar la conexión entre el fenómeno de adsorción a nivel molecular y el comportamiento de un material a escala macroscópica prediciendo cual es la capacidad de adsorción de un material en caso de mezclas o capaz de predecir la selectividad de un compuesto frente a otro.

Una isoterma de adsorción, es la relación general entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido, a temperatura constante, como función de la presión del gas [121]. También puede definirse como la relación en el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido y la presión del gas a temperatura constante. En la isoterma de Langmuir, la adsorción de tipo químico tiene aproximadamente esta forma (Figura 1.17) y se ha encontrado también en adsorción física de sólidos que tienen una estructura porosa fina [122].

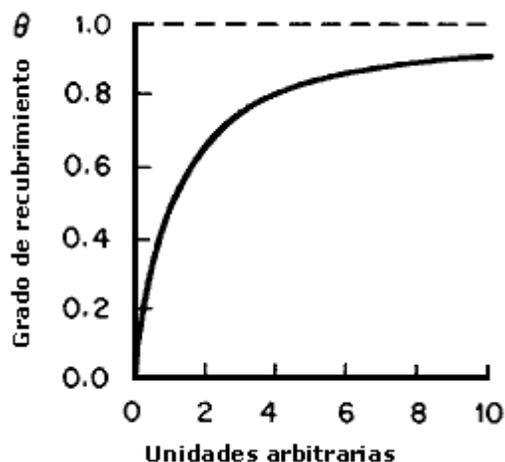


Figura 1.17. Isotherma de Langmuir

Este tipo de isothermas es localizado, solo en sitios activos de la superficie, Langmuir se basa en la rapidez con que las fuerzas intermoleculares disminuyen al aumentar las distancias, por lo que dedujo que las capas adsorbidas no deben tener un espesor mayor que el de una monocapa en superficies. Sus tres suposiciones son las siguientes: i) la adsorción no puede extenderse más allá del recubrimiento con una monocapa, ii) todos los sitios son equivalentes y la superficie uniforme (es decir, la superficie es perfectamente plana en escala microscópica), iii) la posibilidad de una molécula de adsorberse en un sitio dado es independiente de la ocupación de los sitios vecinos (es decir no hay interacción entre las moléculas adsorbidas) [123].

El perfil de concentración corresponde a una representación gráfica de las concentraciones de uno o más elementos a lo largo de una dimensión física, dado que se espera una diferencia de concentración con respecto a la configuración de las estructuras moleculares.

La distribución de concentración de nuestro sistema se obtendrá después de realizar la dinámica molecular de la caja de simulación donde se puede analizar en qué dirección se va la concentración y si existe reacción química, es decir, describe en qué sentido y en qué proporción se produce la diferencia de concentraciones [124].

### 1.14 Función de distribución radial

En mecánica estadística la función de distribución radial o función de correlación de pares describe la variación de la densidad como función de la distancia medida desde una partícula de referencia [125]. Considerando un sistema de  $N$  partículas y un volumen  $V$ , se calcula la densidad  $\rho(r)$  en un elemento de volumen  $dV$  del sistema centrado en un punto determinado respecto a un sistema de referencia fijo. Para esto se obtiene un número de partículas  $dN$  que hay dentro del elemento de volumen  $dV$  si su centro lo está. Repetimos la operación a diferentes tiempos y se calcula el valor medio  $\rho(r) = \frac{dN}{dV}$ , en un gas o en un líquido se obtiene el mismo valor de  $\rho(r)$  para cualquier punto del sistema y este es igual a la densidad macroscópica.  $\rho(r) = \frac{N}{V}$ . La primera coraza, el primer pico, muestra los vecinos (moléculas o átomos) más próximos. El segundo pico corresponde a la más probable ubicación para los siguientes vecinos, a este se le llama segunda coraza, apareciendo al final una forma oscilatoria de  $g(r)$ , [126] Figura 1.18.

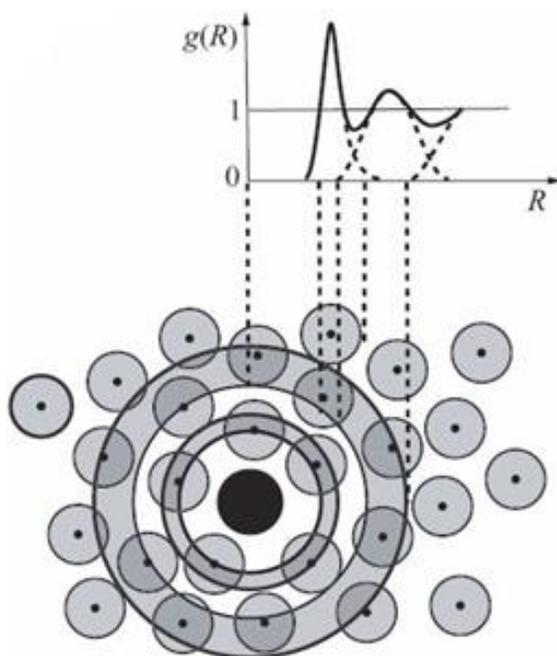


Figura 1.18. Función de distribución radial  $g(r)$ .

### **1.15 Efecto Jahn Teller**

El efecto Jahn-Teller es un importante mecanismo de ruptura espontánea de simetría en muchas moléculas y sólidos, pues da lugar a una gran variedad de fenómenos estructurales, espectroscópicos, magnéticos, ópticos, etc.; predice que el sistema experimentará una distorsión afirmando que, para una molécula no lineal en un estado electrónicamente degenerado, debe presentarse una distorsión para bajar la simetría, remover la degeneración y disminuir la energía [127].

El efecto Jahn-Teller fue sugerido por Lev Landau y Edward Teller y formulado por Hermann Jahn y Edward Teller en lo que se conoce como teorema de Jahn-Teller. Está relacionado con la mezcla de entre estados electrónicos causados por la interacción vibrónica, la cual es la forma de cómo afecta el movimiento electrónico en condiciones de degeneración orbital. Demostraron que siempre hay una representación irreducible diferente a la totalmente simétrica, donde dependiendo de la intensidad del acoplamiento vibronico, el sistema puede presentar los efectos Jahn-Teller [128].

### **1.16 Aromaticidad**

Consideraciones mecanocuánticas llevaron a Hückel a la conclusión siguiente: un compuesto aromático es cíclico, plano y su nube ininterrumpida de electrones  $\pi$  debe contener  $(4n + 2)$  electrones  $\pi$ , donde  $n$  es un número entero [129]. Es importante mencionar que el término aromaticidad engloba varios conceptos sin que sea seguro que todos reflejen la realidad. Una de las razones de este problema, es que la palabra no ha cambiado mientras que la concepción del fenómeno ha evolucionado con la química.

El compuesto aromático que ejemplifica este concepto es el benceno. El benceno tiene unas propiedades determinadas y cualquier otra molécula que posea dichas propiedades será llamada aromática [130]. El problema radica en que existen moléculas que poseen algunas de esas propiedades, pero no otras, es decir, que son aromáticas según ciertas definiciones, pero no según otras.

En los últimos años se han estudiado índices de aromaticidad basados en las características energéticas, estructurales, magnéticas y electrónicas [131]. El criterio energético se basa en determinar la estabilidad asociada a los compuestos aromáticos con respecto a un sistema de referencia no aromático, el criterio magnético se basa en la corriente de anillo diamagnética (opuesta al campo) que se genera cuando un compuesto aromático es expuesto a un campo magnético externo, el criterio electrónico se basa en medidas electrónicas como: la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO, el potencial electrostático molecular, la dureza por mencionar algunas.

El criterio geométrico se basa en las características encontradas en métodos cristalográficos: igualdad de longitud de enlaces y la planaridad de la molécula, pero se ha atribuido aromaticidad a compuestos no planos [132]. Este último criterio que se basa en la estructura de la molécula se puede cuantificar usando el modelo de oscilador armónico HOMA propuesto por Krygowski. Este método se basa en el hecho de que se pueden producir cambios notables en la energía de un anillo aromático al cambiar la longitud de los enlaces  $-C-C-$ . El índice HOMA [133] se calcula según la ecuación 1.63:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_{opt} - R_i)^2 \quad 1.63$$

Donde  $n$  es el número de enlaces considerados,  $\alpha = 1$  es una constante empírica, fijada por un valor de HOMA igual a 0 para sistemas completamente no aromáticos y un valor de 1 para sistemas totalmente aromáticos; para un sistema con todos los enlaces iguales a un valor  $R_{opt}$ ,  $R_i$  representa la longitud de enlace considerado. Este modelo considera dos efectos que disminuyen la aromaticidad i) el aumento en la alternancia de enlaces y ii) el aumento de la longitud promedio en el sistema [134].

## Metodología

Para los primeros cálculos se utilizó un procedimiento variacional en donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica (*KS/DFT*) de acuerdo con *DMol<sup>3</sup>* de BIOVIA Materials Studio, con una metodología basada en la Teoría de funcionales de densidad, utilizando un funcional de correlación propuesto por Perdew-Wang en 1991 Gradiente Generalizado *DFT/GGA/PW91*, spin no restringido; a nivel all electron de campo autoconsistente (SFC), con base *DND* y base atómica 6-31G\*, desarrollado por Delley [135], empleado para realizar las modelaciones y optimizaciones de sistemas simples.

Dado que uno de los objetivos de esta investigación es la generación de estructuras nuevas de carbon, inicialmente se procedió a colocar moléculas hipotéticas (tipo benceno y cadenas lineales) como estructuras de entrada para observar y analizar el comportamiento geométrico de dichas estructuras al realizar sus optimizaciones geométricas [136].

Posteriormente a las optimizaciones geométricas, se realizaron los pozos de potencial de cada una de las estructuras generadas para el análisis molecular, partiendo de una distancia de equilibrio (punto donde la energía potencial es mínima) e involucrando fuerzas de atracción y repulsión del sistema. Además, se obtuvieron las energías de los orbitales de frontera HOMO-LUMO y banda prohibida GAP [137].

Una vez obtenidos estos parámetros para el estado de mínima energía se calculó la estructura de bandas de energía, los parámetros de reactividad (ecuaciones 1.38,1.39,1.40 y 1.41) y aromaticidad (ecuación 63). Para dar una aproximación en el cálculo de las áreas que rodean los anillos de carbinos se utilizó la fórmula de Herón.

La variación de energía de adsorción se calculó  $E_{ad} = E_{(total\ DFT)} - \sum E_{Moleculas\ aisladas}$  donde  $E_{(total\ DFT)}$  es la energía total optimizada de todos los anillos y  $E_{moleculas\ aisladas}$  es la energía individual optimizada de cada anillo que compone la estructura total. Dicha energía de adsorción determina el tamaño de pozo, el cual determinó si se trataba de una fisisorción o quimisorción o fisisorción en los sistemas de las cadenas lineales. De igual manera, se modeló la molécula de *DDE*, su estructura fue encontrada en la base de datos PDB a la cual se le aplicó optimización geométrica para obtener parámetros de mínima energía y calcular los índices de reactividad [138].

Al analizar los parámetros antes mencionados, se originó una referencia para ver de qué manera se podía posicionar cada una de las estructuras tanto de la molécula de *DDE* como el anillo de carbono para su interacción y análisis molecular (Figura 2.1).

Después se procedió a aumentar el número de moléculas de *DDE* y anillos de carbono  $C_{14}$ , y para esto fue necesario utilizar otra metodología llamada dinámica molecular [139], (Figura 2.2). Se debe inicializar el sistema determinando el número y posiciones de moléculas de *DDE* y  $C_{14}$ , dentro de una caja de simulación el cual influirá en el modelo de las interacciones moleculares. Dentro de las condiciones iniciales del sistema encontramos el tipo de ensamble a utilizar *NVE*, *NVT*, el campo de fuerza, la temperatura y densidad que son parte del entorno de nuestro sistema.

La metodología que utiliza la dinámica molecular es el algoritmo de Verlet para la integración de las ecuaciones de movimiento, por lo que se debe considerar el tamaño de paso y el número de pasos, el cual dependerá de cada uno de los sistemas simulados. Terminada la dinámica se pueden obtener propiedades como función de distribución radial  $g(r)$ , perfil de concentración e isothermas de adsorción.

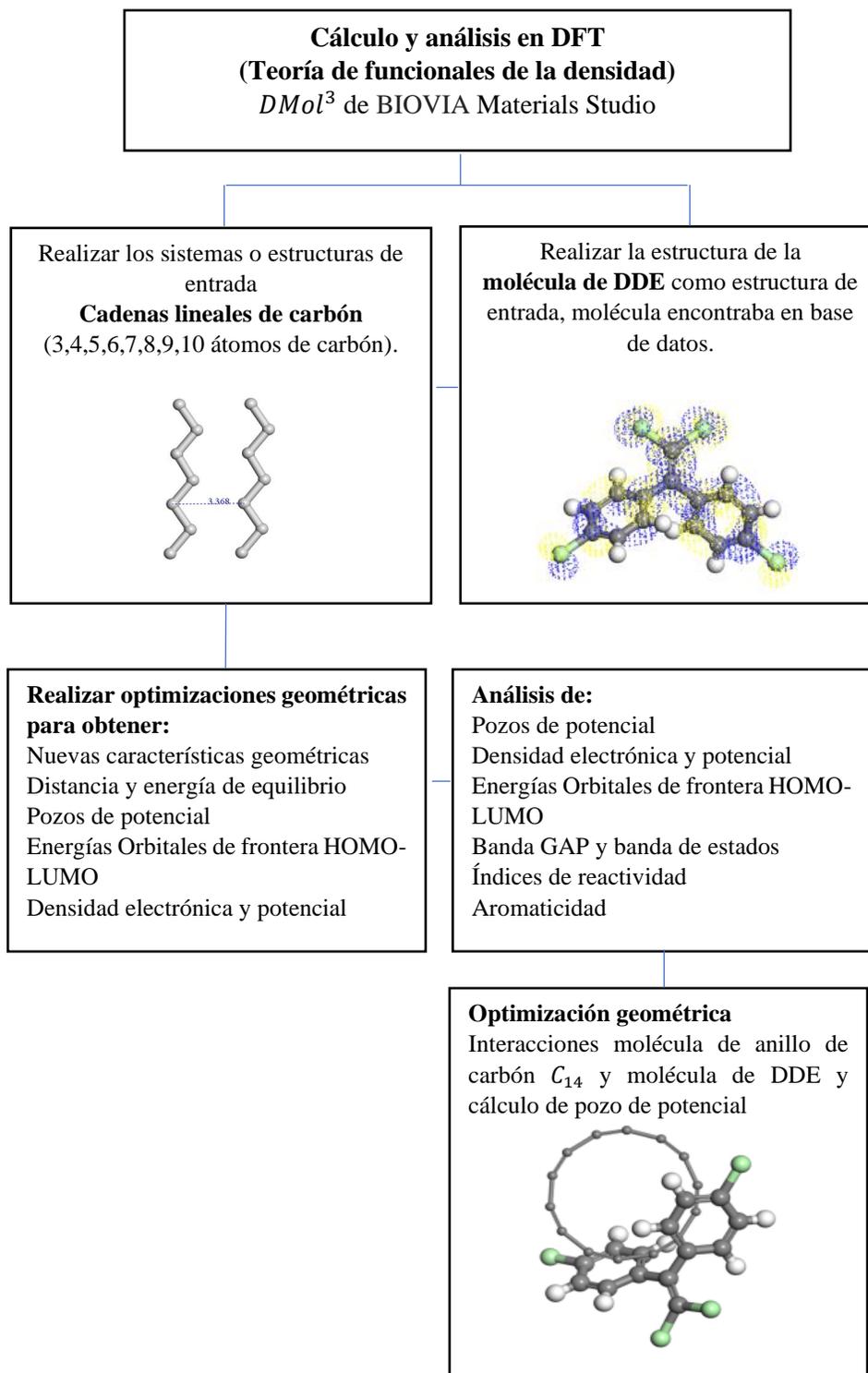


Figura 2.1. Metodología en *DFT*

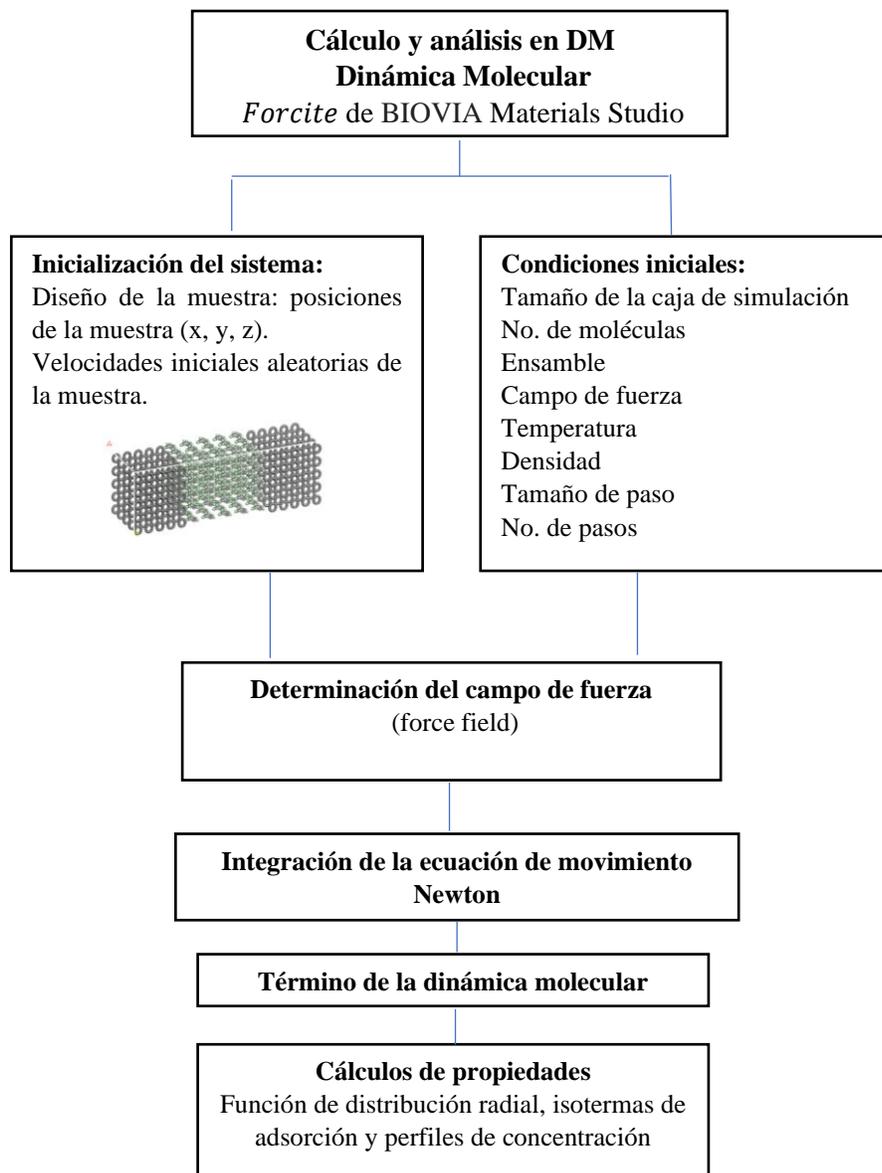


Figura 2.2. Metodología en dinámica molecular.

### 3. Resultados de Simulaciones en *DFT*

#### 3.1 Creación de estructuras de carbono con cadenas lineales $C_n$ .

Una de las primeras simulaciones que se realizaron fue colocar 3 anillos hipotéticos bencénicos fusionados formando un hidrocarburo aromático bencenoide policíclicos con 14 átomos de carbono llamado fenantreno ( $C_{14}H_{10}$ ) [140], con distancia de enlace simple de 1.540 Å, y en el centro del benceno intermedio un átomo de Níquel (*Ni*) como propuesta del agente activante [141], y con esto poder generar una nueva estructura como se muestra en la Figura 3.1 a) ya que en investigaciones antes realizadas se habían hecho activaciones con polipirrol, y se observó que se formaban estructuras de carbono en forma de anillos.

Con esta estructura propuesta se realizó una optimización geométrica, la cual permitió obtener un tipo anillo de 14 átomos de carbono con 14 enlaces simples, con una longitud de  $1.291 \pm .002$  Å, y dos enlaces simples de 5.201 Å como se muestra en la Figura 3.1 b). Posteriormente se le aplicó conectividad, tipo de enlace y se obtuvo la Figura 3.1 c). una estructura de 14 átomos de carbono unidos con 14 enlaces, 7 enlaces simples y 7 enlaces triples alternadamente con semejanza a una estructura de tipo carbino [142], con un radio aproximado de 2.908 Å, perímetro de 18.057Å y un área de 26.566Å<sup>2</sup>.

Estas estructuras tipo carbino son una forma alotrópica del carbono la cual tiene la característica de un anillo tipo polinileno o acetilénico (enlaces triples y simples alternadamente) [143].

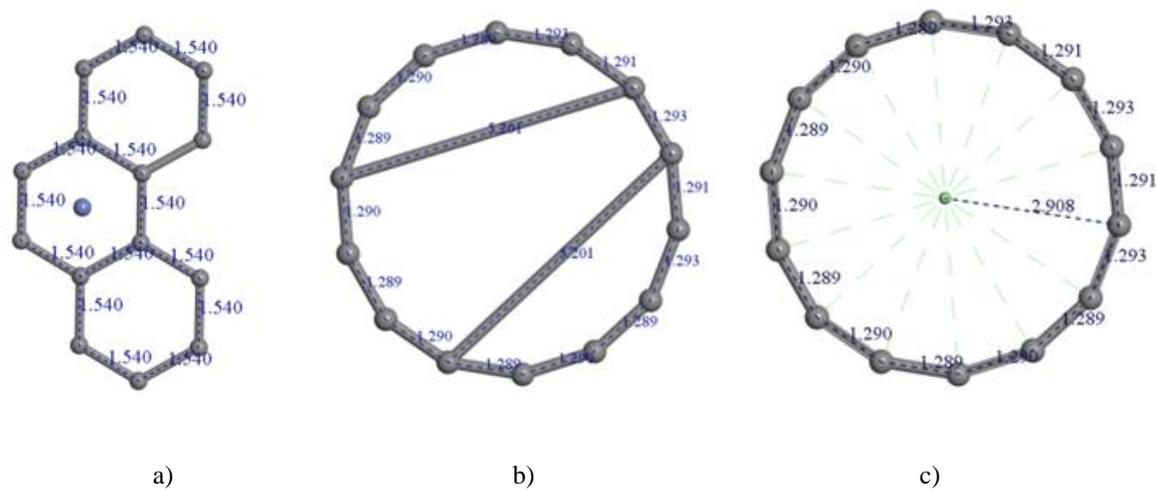


Figura 3.1. a) Tres anillos de carbono con un átomo de Ni en el anillo central, b) Optimización geométrica c) conectividad

Al generar esta estructura tipo carbino, ahora la tarea era generar una estructura similar a esta, pero sin agente activante, solamente con su geometría inicial y su optimización geométrica. Por esto, se realizó un modelo hipotético de una cadena lineal abierta inicialmente de 3 átomos de carbono, sin hidrógenos con enlaces simples  $-C-C-$  llamado  $3C$ . Se colocaron dos cadenas  $3C$  de forma paralela con una distancia propuesta de  $2.814 \text{ \AA}$  y distancias de enlace de  $1.505 \text{ \AA}$ , como se muestra en la Figura 3.2 a) se realizó la optimización geométrica y dió como resultado la Figura 3.2 b), que al aplicarle conectividad se formó un anillo de 6 átomos de carbono  $C_6$  formando un hexágono casi regular. Obteniendo una energía de  $-752.972 \text{ kcal/mol}$  y un área de  $4.51806 \text{ \AA}^2$ .

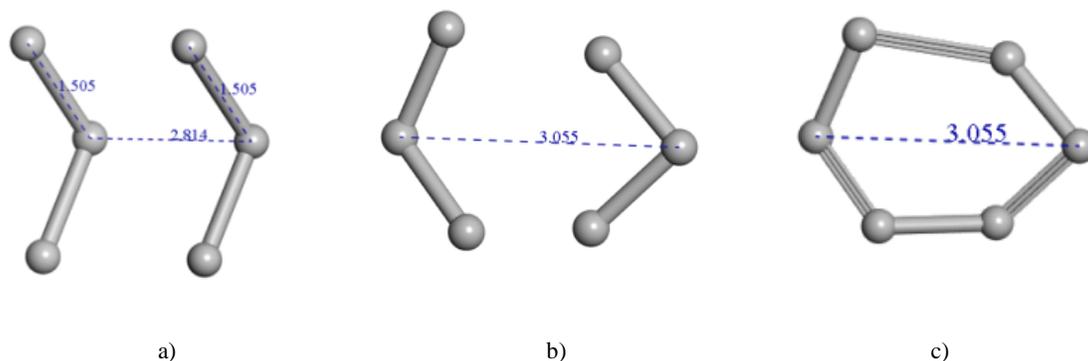


Figura 3.2. a) Dos cadenas lineales 3C con enlaces  $C-C$ , b) optimización geométrica, c) estructura de salida con enlaces  $-C \equiv C-$ .

Se observó que la estructura de salida era similar alguno de los tres anillos tipo bencenos de la figura 3.1 a) y esto fue motivación para realizar u obtener las condiciones para formar un anillo de 14 átomos de carbono, proponiendo aumentar a 7 átomos de carbono a cada cadena lineal, con enlaces simples  $-C-C-$ , con 2 carbonos primarios y 5 secundarios llamado 7C, con una longitud de 7.593 Å, una distancia de enlace de 1.540 Å entre átomos de carbono y un ángulo de enlace de  $109.474^\circ$  como se muestra en la figura 3.3 a). A continuación, se colocaron dos cadenas lineales 7C idénticas de manera paralela a una distancia de separación de 3.368 Å, como se muestra en la Figura 3.3 b) que basándose en las optimizaciones anteriores se pudiera encontrar una estructura semejante a la Figura 3.1 c).

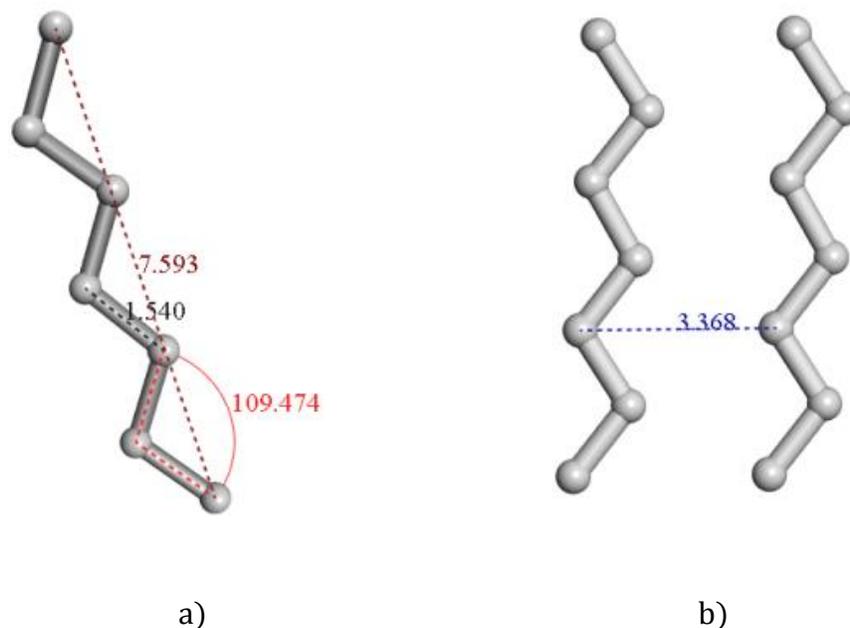


Figura 3.3 a) Cadena 7C enlaces C–C, b) dos cadenas 7C enlaces C–C.

Al realizar la optimización geométrica con la estructura de entrada mostrada en la Figura 3.3 b) se obtuvo una estructura de salida como la Figura 3.4 a) formando dos arcos, cada uno con 7 átomos formando 6 enlaces simples con una longitud de 1.286 Å con una energía de  $-3830.310 \text{ kcal/mol}$ . Al aplicar conectividad a la Figura 3.4 a) resulta como salida una estructura cíclica, con 14 átomos de carbono  $C_{14}$  con enlaces  $-C \equiv C-$  alternadamente, Figura 3.4 b), con 7 enlaces simples y 7 enlaces triples con una distancia de enlace entre átomos de carbono de 1.286 Å, un radio aproximado de 2.874 Å, una energía de enlace de  $-3830.310 \text{ kcal/mol}$ , con un perímetro aproximado de  $18.027 \pm 0.023 \text{ Å}$  y una área de  $25.949 \text{ Å}^2$ . Nótese que esta área es menor que aquella obtenida cuando se usó el agente activante, como era de esperarse, tabla 3.1.

En la tabla 3.1 se resumen las características de los dos anillos encontrados con agente activante y sin agente activante solo con su geometría inicial, ante estos datos donde su diferencia de radio es mínima  $0.034\text{\AA}$  se consideró trabajar en la generación de estructuras de carbono sin agente activante, ya que se evitaría proponer un procedimiento de remoción de dicho agente. De datos experimentales se tiene reportado que para enlaces simples su longitud es de  $1.54\text{\AA}$  y para enlaces triples de  $1.20\text{\AA}$  [144], en la simulación anterior la longitud es la misma tanto en enlace simple como enlace triple de  $1.286\text{\AA}$ , donde Torrelli analiza este fenómeno con anillos de carbono con enlaces y longitudes de enlace diferentes e iguales y lo atribuye al efecto Janh Teller [145] donde esto es originado por el rompimiento de la simetría de las moléculas para que exista un equilibrio en el sistema.

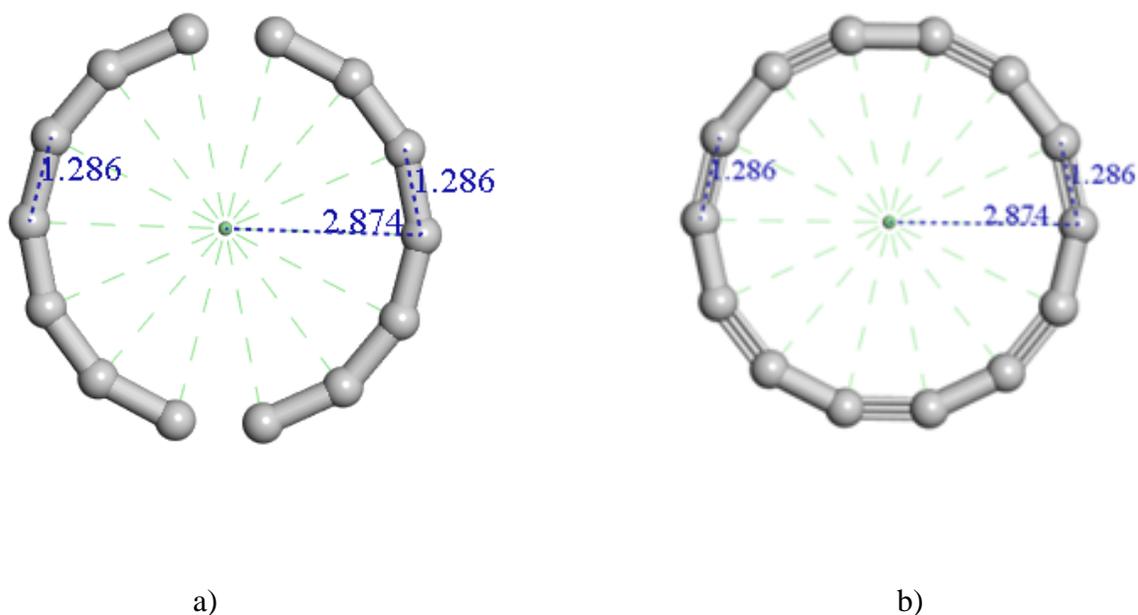


Figura 3.4. Estructura de salida después de la optimización sin conectividad. b) Estructura de salida carbino con enlaces  $-C \equiv C-$ , con conectividad.

Tabla 3.1. Características de los dos anillos de 14 átomos de carbono  $C_{14}$ , sin agente activante y con agente activante, distancias en Å, área Å<sup>2</sup>

| Anillo | Longitud de enlace | Radio | Perímetro | Área   |
|--------|--------------------|-------|-----------|--------|
| Con AA | 1.291              | 2.908 | 18.057    | 26.566 |
| Sin AA | 1.286              | 2.874 | 18.027    | 25.949 |

AA = Agente Activante

### 3.2 Interacción entre nuevas estructuras: anillos de $C_{14}$

Posteriormente, para la siguiente interacción se colocaron paralelamente otras dos cadenas lineales con una separación de 4.210 Å como se muestra en la Figura 3.5 a) realizando la optimización geométrica dio como resultado una estructura de salida como la Figura 3.5 b) formando cuatro arcos cada uno con 7 átomos de carbono y formando 6 enlaces simples con una longitud de 1.286 Å.

Al aplicar conectividad a la Figura 3.5 b) se muestran dos estructuras cíclicas, anillos con 14 átomos de carbono con enlaces  $-C \equiv C-$  alternadamente, 7 enlaces simples y 7 enlaces triples como se muestra en la Figura 3.5 c) con una distancia de enlace tanto simple como triple de 1.286 Å y un radio aproximado del primer anillo de 2.883 Å, y del segundo anillo de 2.882 Å con un perímetro aproximado entre  $18.027 \pm 0.023$  Å respectivamente. La energía de disociación de los dos anillos es  $E_{OpT} = -4388.697 \text{ kcal/mol}$  y  $E_{OpI} = -2192.533 \text{ kcal/mol}$ , con una distancia de equilibrio de 4.074 Å y una magnitud de pozo de potencial de  $-3.631 \text{ kcal/mol}$  como se ilustra en la Figura 3.5 d). De acuerdo con los criterios de entalpía se trata de una de fisisorción entre anillos debido a las fuerzas débiles de atracción tipo Van der Waals.

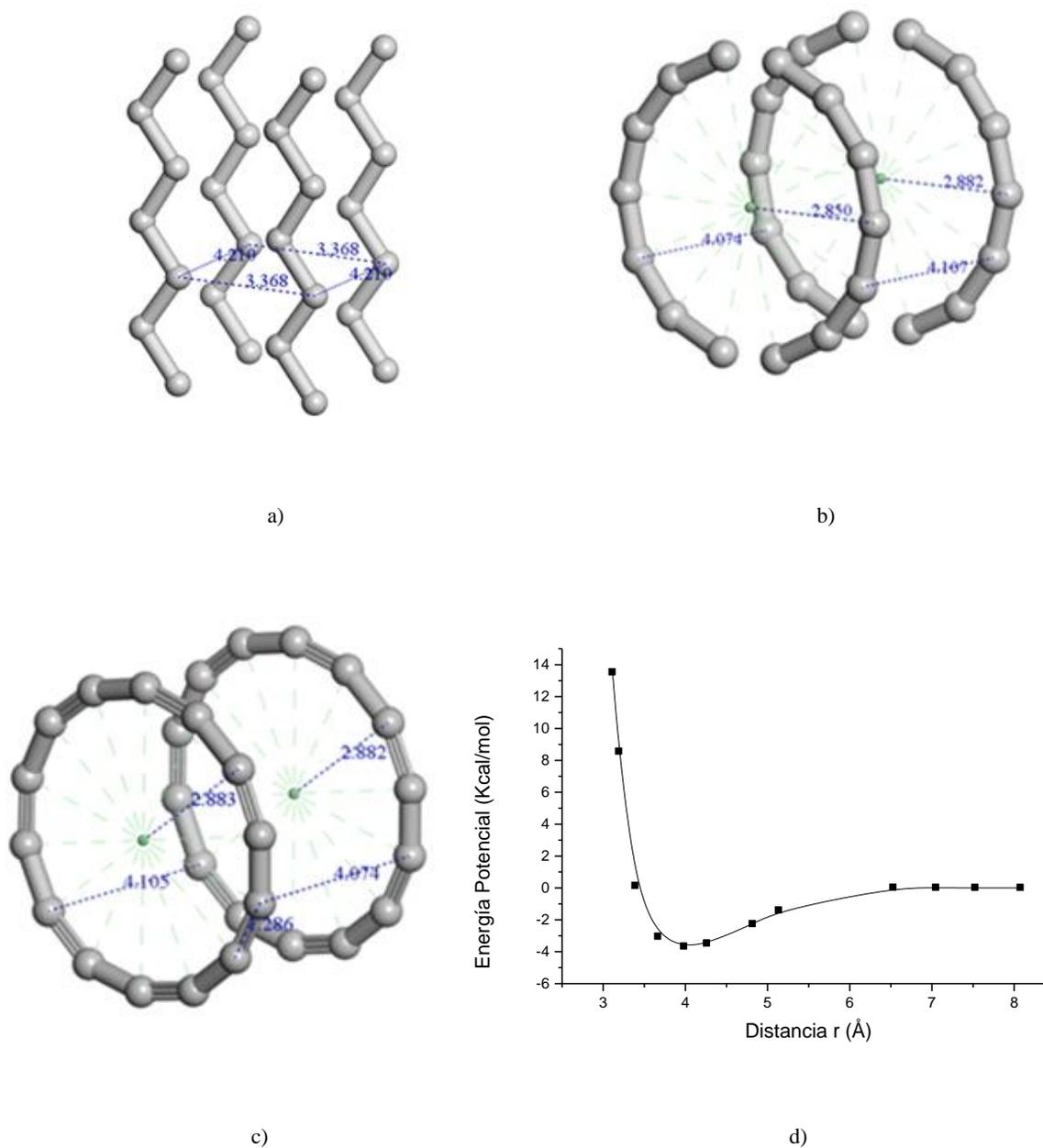


Figura 3.5. a) Cuatro cadenas lineales  $C-C$ , b) dos carbinos con enlaces  $-C\equiv C-$ , optimización geométrica. c) conectividad. d) pozo de potencial entre los dos carbinos.

La Figura 3.6 a) muestra otra estructura inicial donde se colocaron nuevamente dos cadenas paralelas a la estructura de la interacción anterior teniendo un total de 6 cadenas para realizar la optimización geométrica con una separación de 4.210 Å entre cada par de cadenas. Como resultado de esta optimización se formaron seis arcos cada uno con 7 átomos de carbono y formando 6 enlaces simples con una longitud de 1.286 Å.

Al aplicar conectividad a la Figura 3.6 b) se formaron tres estructuras cíclicas, anillos con 14 átomos de carbono con enlaces  $-C \equiv C-$  alternadamente, 7 enlaces simples y triples como se muestra en la Figura 3.6 c) con una distancia de enlace tanto simple como triple de 1.286 Å y un radio aproximado del primer aro o anillo de 2.859 Å y del segundo aro o anillo de 2.857 Å y del tercer aro de 2.858 Å con un perímetro en promedio de 17.9573 Å, respectivamente. La energía de disociación entre los anillos es de  $-6584.872 \text{ kcal/mol}$ , con una distancia de equilibrio de 4.123 Å y una magnitud de pozo de potencial de  $-3.699 \text{ kcal/mol}$ , (fisisorción) como se ilustra en la Figura 3.6 d).

La Figura 3.7 a) muestra una estructura con 8 cadenas lineales  $7C$  donde se colocaron cuatro pares de cadenas paralelas con una separación de 4.210 Å entre cada par para realizar la optimización geométrica. Como resultado de esta optimización se obtuvo una distancia de equilibrio de 4.070 Å, una energía de enlace de  $-8781.1 \text{ kcal/mol}$  y una magnitud de pozo de potencial de  $1.346 \text{ kcal/mol}$  moviendo solo un aro. Los resultados del pozo de potencial moviendo dos anillos se muestran en la Figura 3.7 d) teniendo una magnitud de pozo de  $2.281 \text{ kcal/mol}$  (fisisorción).

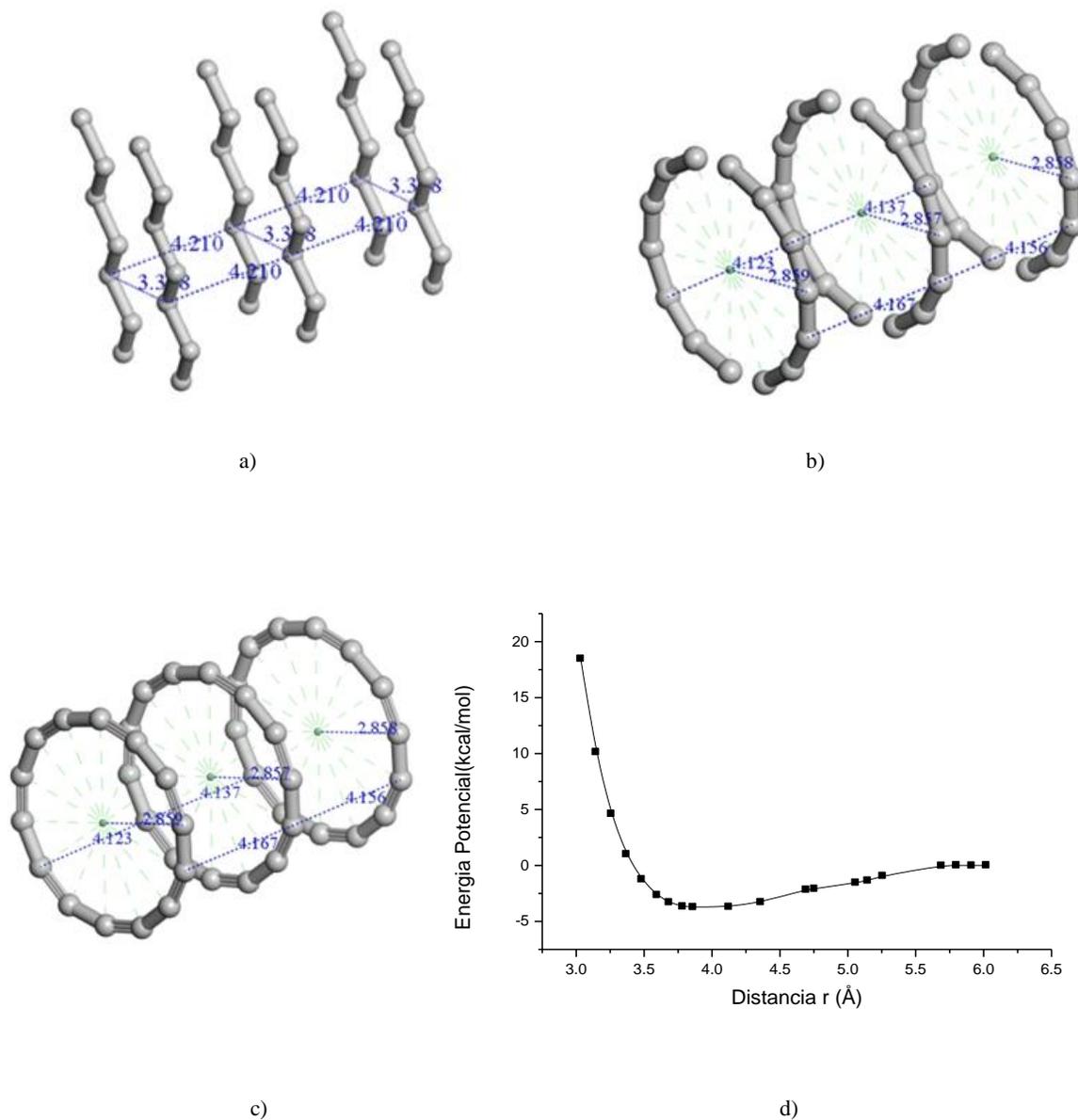


Figura 3.6. a) Seis cadenas lineales con enlaces  $C-C$ , b) Tres carbinos con enlaces  $-C\equiv C-$ , después de la optimización geométrica, c) conectividad, d) pozo de potencial entre los tres carbinos.

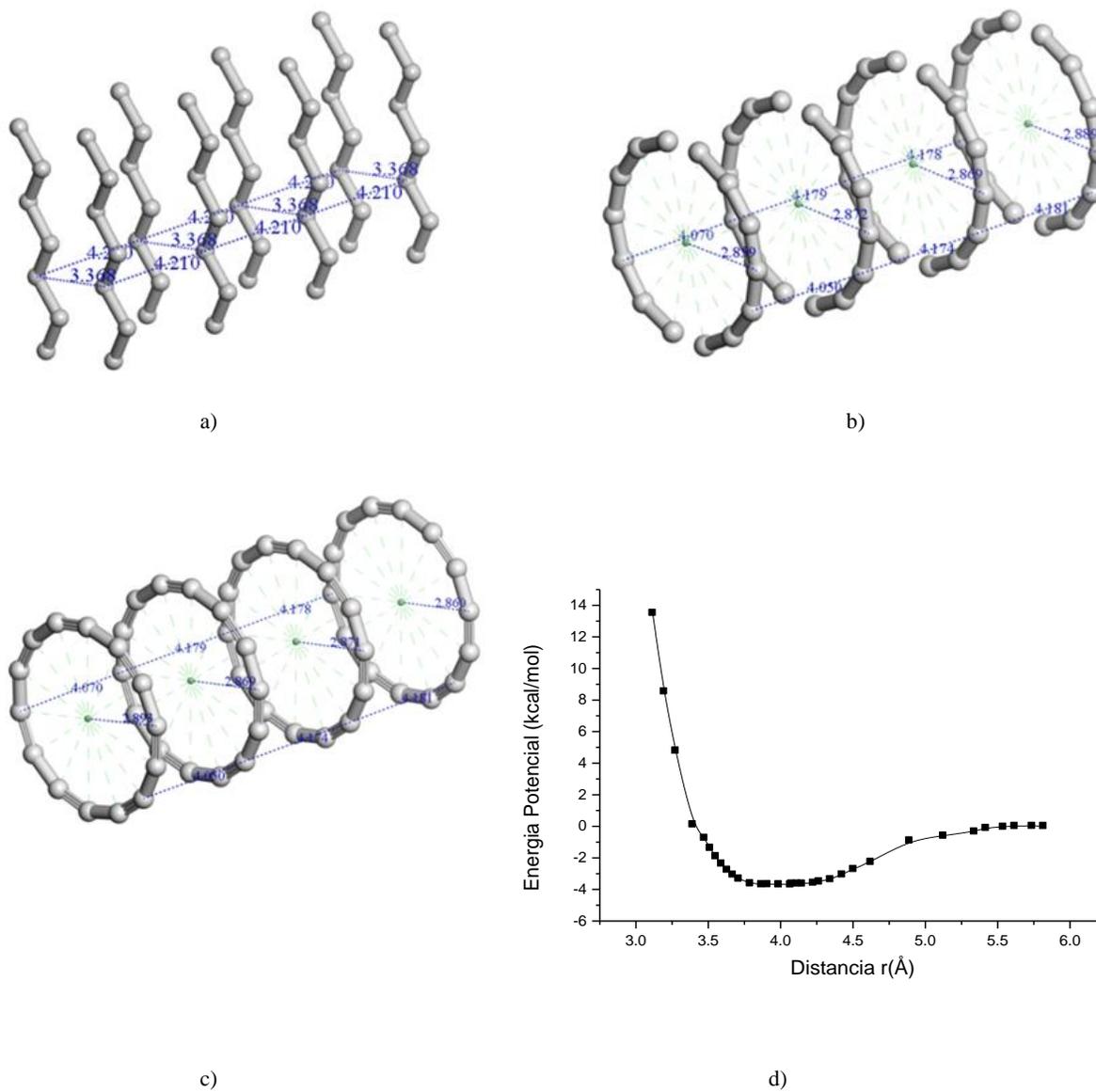


Figura. 3.7. a) Ocho cadenas lineales con enlaces  $-C-C-$ , b) cuatro carbinos con enlaces  $-C\equiv C-$ , optimización geométrica, c) conectividad y d) pozo de potencial.

La tabla 3.2 muestra que el tamaño del pozo de potencial obtenido habla de una fisorción (8-20 kJ/mol) entre los anillos, ya que no muestran un enlace químico (40-800 kJ/mol) entre los anillos, pero la alineación entre ellos se debe a las fuerzas de Vann der Waals, con una interacción débil, la energía liberada es adsorbida en forma de vibración [146]. La molécula fisorbida mantiene su identidad ya que la energía no es suficiente para romper el enlace, aunque su geometría pueda estar distorsionada.

Tabla 3.2. Análisis de 2, 3 y 4 pares de cadenas lineales de 7C colocados paralelamente.

| No. anillos carbinos | Distancia de equilibrio (Å) | Energía de disociación (kcal/mol) | Tamaño de pozo (kcal/mol) | Tipo de adsorción |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------|
| 2                    | 4.074                       | -4388.697                         | 3.631                     | Fisorción         |
| 3                    | 4.123                       | -6584.872                         | 3.699                     | Fisorción         |
| 4                    | 4.070                       | -8781.100                         | 1.346                     | Fisorción         |

### 3.3 Parámetros de reactividad de anillos C<sub>14</sub>

Como siguiente análisis se procedió a calcular los orbitales de frontera de cada una de las estructuras, como se muestra en la Figura 38, los cuales representan los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO, mostrando de color azul los lóbulos positivos y de color amarillo los lóbulos negativos, con enlaces  $\pi$  enlazantes, de cada una de las estructuras 1, 2, 3 y 4 anillos, indicando la zona de mayor reactividad.

Se calcularon energías  $E_{HOMO}$  y  $E_{LUMO}$  de cada estructura, así como la diferencia energética entre HOMO-LUMO o energía GAP, como se muestra en la tabla 3.3. Una diferencia energética grande corresponde a sistemas estables y poco reactivos ( $> 5 eV$ ), se consideran aislantes, mientras la diferencia sea pequeña ( $< 0.5 eV$ ) es de esperar que el sistema sea poco estable y altamente reactivo, en cuanto al GAP de los semiconductores, varía entre 0 y 5 eV [147].

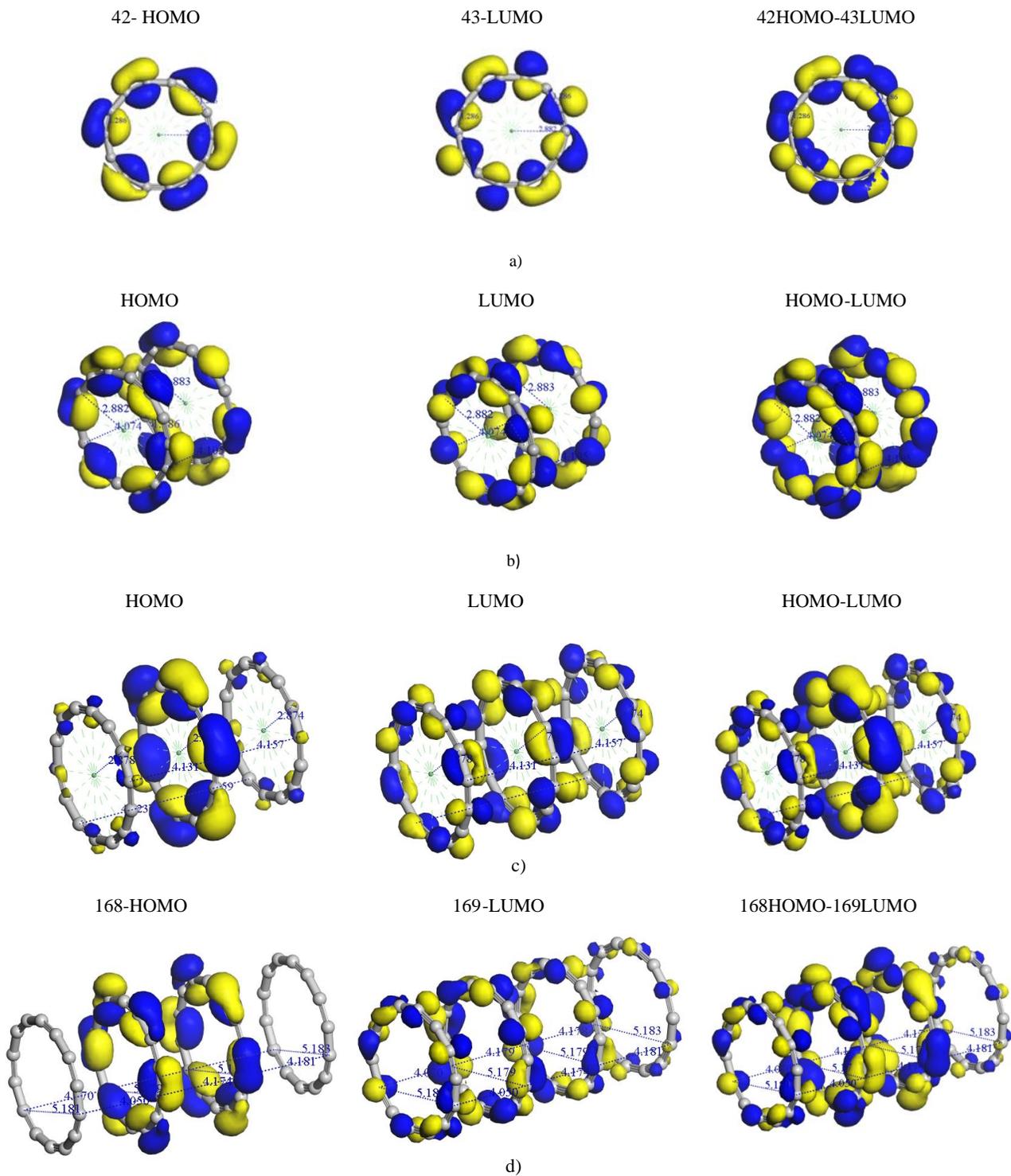


Figura 3.8. Orbital molecular HOMO, orbital molecular LUMO y orbital molecular HOMO-LUMO: a) un aro, b) dos anillos, c) tres anillos, d) cuatro anillos, de carbinos.

Analizando los índices de reactividad calculados, (tabla 3.3), la estructura de 1 anillo resultó respecto a las otras estructuras, con menor potencial químico  $\mu$ , mayor dureza  $\eta$ , menor suavidad  $S$ , y mayor electrofilicidad  $\omega$  (8.4096) [148], con esta última indicando que tiene mayor estabilidad cuando se satura de electrones que provienen del medio exterior o mayor capacidad de aceptar o donar electrones, lo que ayudaría a interactuar con el *DDE*. Aunque tiene menor potencial químico  $\mu$ , la diferencia entre las demás estructuras es muy pequeña en el orden de 0.2, en la dureza  $\eta$  su diferencia está entre los 0.06 y la diferencia en la suavidad  $S$  es de 0.018, por lo que al querer seleccionar que tipo de estructura sería la indicada para interactuar con *DDE* sería la de un anillo  $C_{14}$ , por sus índices de reactividad tan cercanos a la de las otras estructuras (2, 3 y 4 anillos), los cuales indican su disponibilidad de que ocurra un efecto químico con el *DDE* y la disminución del tiempo computacional.

Tabla 3.3. Parámetros de reactividad de 1 a 4 anillos.

| A* | E <sub>HOMO</sub><br>(eV) | E <sub>LUMO</sub><br>(eV) | GAP <sup>K</sup><br>(eV) | GAP <sup>BS</sup><br>(eV) | Error | $\mu^k$ (eV) | $\eta^k$ (eV) | $S^k$ | $\omega^k$ |
|----|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-------|--------------|---------------|-------|------------|
| 1  | -6.196                    | -3.437                    | 2.759                    | 2.614                     | 0.146 | -4.816       | 1.379         | 0.362 | 8.4096     |
| 2  | -5.950                    | -3.301                    | 2.649                    | 2.546                     | 0.103 | -4.625       | 1.324         | 0.377 | 8.0780     |
| 3  | -5.917                    | -3.287                    | 2.630                    | 2.537                     | 0.093 | -4.603       | 1.315         | 0.380 | 8.0561     |
| 4  | -5.885                    | -3.290                    | 2.595                    | 2.531                     | 0.064 | -4.587       | 1.297         | 0.385 | 8.0112     |

A\*= Anillos, K (Koopams),BS (Estructura de Banda,DMol<sup>3</sup>)

Al observar las brechas de las energías GAP<sup>K</sup> y GAP<sup>BS</sup> calculadas y obtenidas en *DMol*<sup>3</sup>, respectivamente, se observa una diferencia promedio de 0.101 entre ellas, tabla 3.3, ver Figura 3.9 y 3.11, por lo que es posible deducir que de acuerdo con esta característica electrónica el sistema de estructuras con 1, 2, 3 y 4 anillos su comportamiento es de un semiconductor [149].

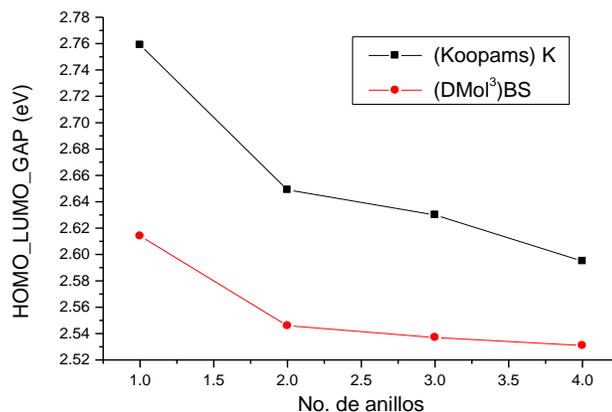


Figura 3.9. Bandas  $GAP^K$  y  $GAP^{BS}$

Estudios de Xiao y Li, [150] sobre los carbinos, Figura 3.10 muestran que en una cadena lineal de 14 átomos carbonos también tienen un rango de 2 a 3 eV en banda GAP. Asimismo, la densidad de estados (DOS) describe el número de estados por intervalo de energía en cada nivel energético. Un valor alto en DOS en un nivel de energía específico significa que hay muchos estados disponibles para la ocupación (comportamiento de conductor) y un valor de DOS en cero significa que ningún estado puede estar ocupado en ese nivel de energía (comportamiento de aislante).

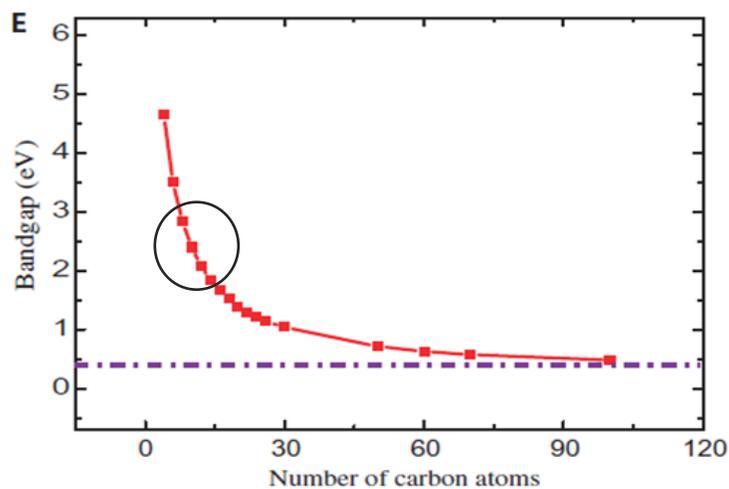


Figura 3.10. Análisis de Banda GAP, estudios de Xiao y Li, (2015).

Por ejemplo, en metal todos los estados de valencia son ocupados mientras que los de banda de conducción están parcialmente. Los estados de la banda de conducción están ocupados hasta el potencial químico  $\mu$  a menudo llamado nivel o energía de Fermi [151]. En los aislantes, la densidad de estados la banda de valencia (la de más alta energía) y la primera banda de conducción están separados por una banda de energía GAP, todos los estados de la banda de valencia son ocupados y los de banda de conducción están vacíos a temperatura ambiente 300K.

En la Figura 3.11 se muestra del lado izquierdo la estructura de bandas de energía y a la derecha la densidad de estados (DOS) que permiten obtener información de los estados electrónicos en términos de la energía y el cero de la energía corresponde al nivel de Fermi. En el inciso a) de la figura 3.11 está la estructura de bandas y la densidad de estados de la estructura de un anillo de 14 átomos de carbono donde se observa una brecha de energía GAP de 2.614eV entre la banda de valencia y la banda de conducción, por lo que se considera un semiconductor.

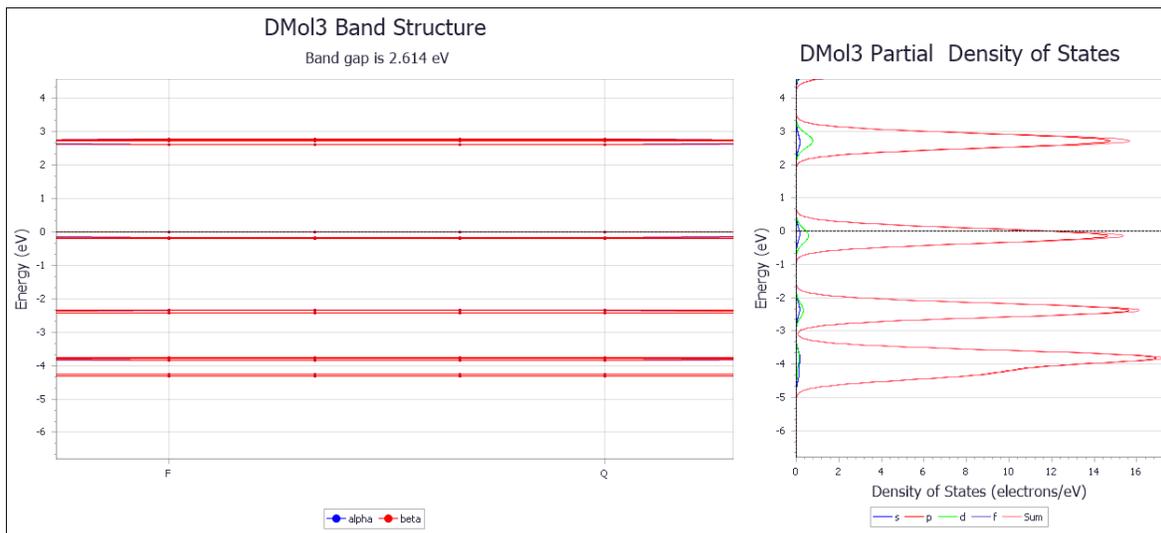
Se observa que la banda de valencia se divide en tres regiones una entre -4.33eV y -3.6eV donde se observa una contribución principal de los orbitales  $p$  y una mínima en  $d$  y  $s$ , otra región entre -2.35eV y -2,33eV donde es similar el comportamiento con la primera región, una tercera entre -0.20eV y el nivel de Fermi con una contribución de los orbitales  $p$  y una pequeña contribución de los orbitales  $d$  y  $s$ . La banda de conducción está compuesta la mayor parte de orbitales  $p$  una minoría de  $s$  y  $d$ , por lo tanto, los electrones de estos orbitales serán los que más fácilmente van a participar en las transiciones electrónicas.

La figura 3.11 b) muestra la estructura de bandas y la densidad de estados de la estructura de dos anillos de 14 átomos de carbono donde se observa una brecha de energía GAP de 2.546eV entre la banda de valencia y la banda de conducción, por lo que es considerado un semiconductor.

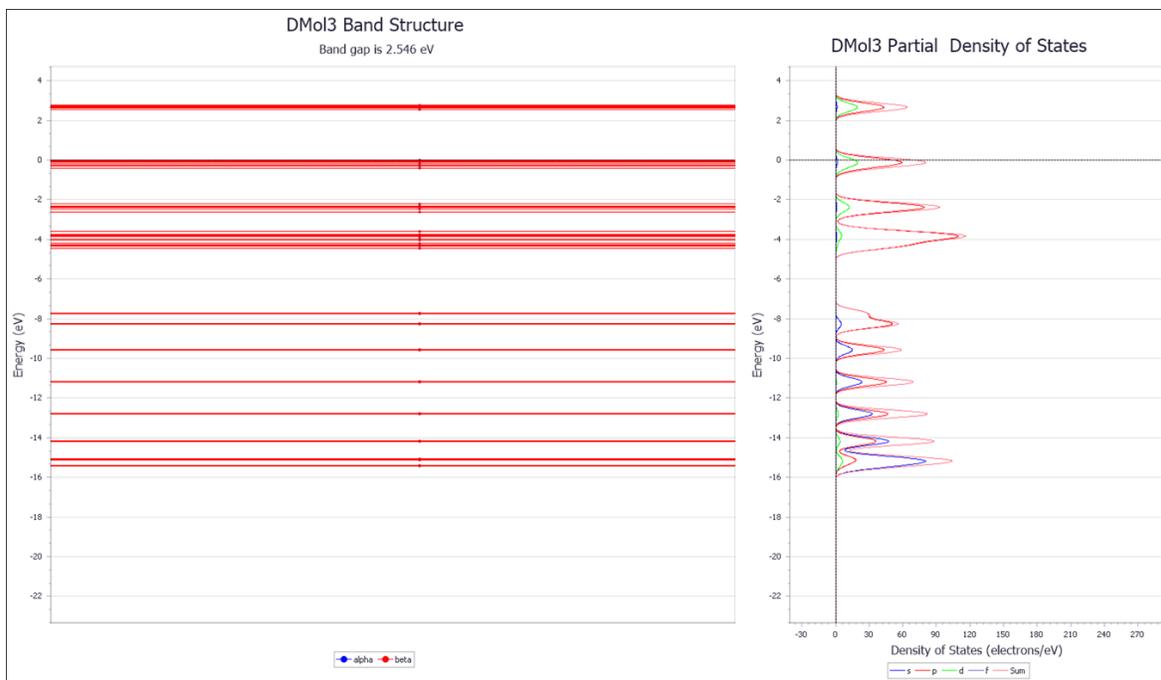
Se observa que la banda de valencia se divide en tres regiones una entre  $-15.75\text{eV}$  y  $-7.75\text{eV}$  donde se observa una contribución principal de los orbitales  $s$  y  $p$  y una mínima en  $d$ , otra región entre  $-4.35\text{eV}$  y  $-2.10\text{eV}$  donde la mayor aportación es de los orbitales  $p$  y una mínima parte los orbitales  $d$ , una tercera entre  $-0.25\text{eV}$  y el nivel de Fermi con una contribución de los orbitales  $p$  y una pequeña contribución de los orbitales  $d$ . En la banda de conducción en la región después de la banda GAP, los orbitales  $p$  y  $d$ , tienen contribución para las transiciones electrónicas.

Para la estructura de tres anillos la figura 3.11c) nos indica una banda GAP de  $2.537\text{eV}$  considerado semiconductor. La banda de valencia se divide en 4 regiones, la primera  $-8.25\text{eV}$  a  $-7.75\text{eV}$  donde los orbitales  $p$  tienen la mayor contribución y los orbitales  $s$  menor contribución, una segunda de  $-4.40\text{eV}$  a  $-3.75\text{eV}$  los orbitales  $p$  tienen mayor contribución y los orbitales  $s$  y  $d$  una menor aportación, la tercera de  $-2.6\text{eV}$  a  $-2.3\text{eV}$  tiene el comportamiento similar a la segunda región, la cuarta de  $-0.4\text{eV}$  al nivel de Fermi su mayor aportación son en los orbitales  $p$  y los orbitales  $s$  y  $d$  también contribuyen de mayor manera que en la región dos. En la banda de conducción existe una región después de la banda GAP de  $2.537\text{eV}$  a  $-2.88\text{eV}$  donde los orbitales  $p$  son los que están de manera significativa involucrados en el comportamiento electrónico de la estructura.

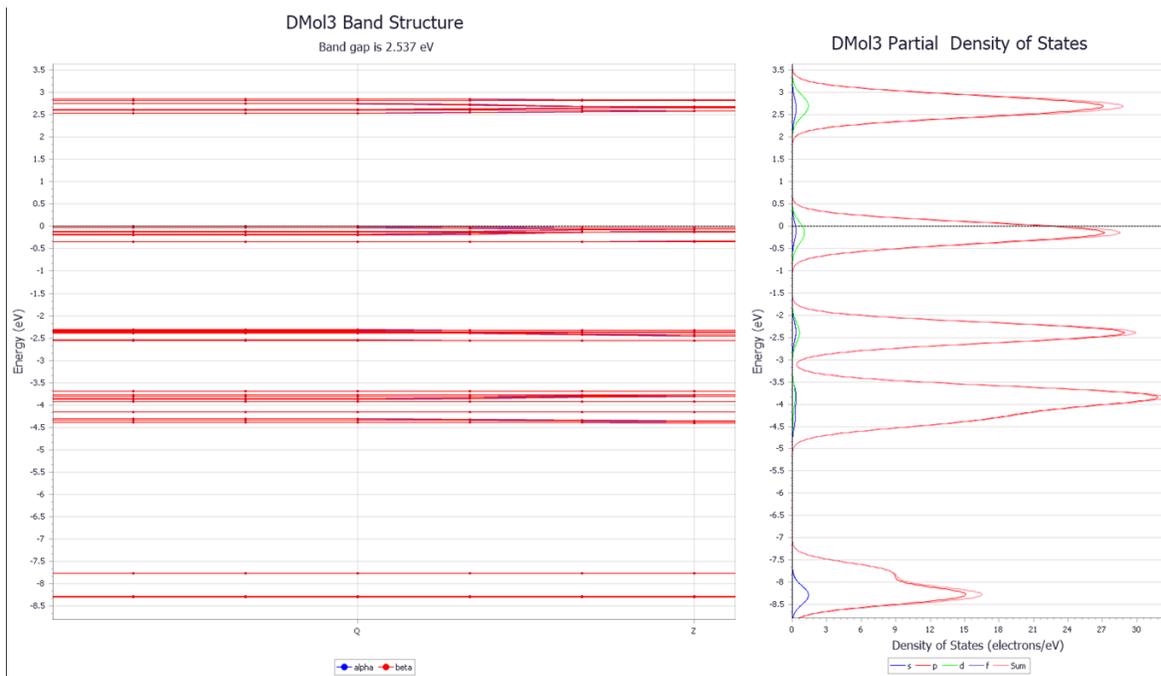
Por último, para cuatro anillos de 14 átomos de carbono, en la figura 3.11d) se observa una banda GAP de  $2.531\text{eV}$  indicando comportamiento semiconductor. Se tienen en la banda de valencia cuatro regiones, la primera de  $-15.1\text{eV}$  a  $-7.75\text{eV}$  donde los orbitales comprometidos son los  $p$  y  $s$  y menor compromiso los orbitales  $d$ , la segunda de  $-4.25\text{eV}$  a  $-3.60\text{eV}$  donde los orbitales  $p$  están involucrados en mayor cantidad,  $s$  y  $d$  en menor cantidad, la tercera de  $-2.7\text{eV}$  a  $-2.25\text{eV}$  tiene un comportamiento similar a la segunda región, la cuarta de  $-0.37\text{eV}$  al nivel de Fermi en donde los orbitales  $p$  tienen mayor aportación. En la banda de conducción se encuentra una región entre  $2.537\text{eV}$  a  $2.95\text{eV}$  donde igualmente los orbitales  $p$  son los más comprometidos que los  $d$  y  $s$ .



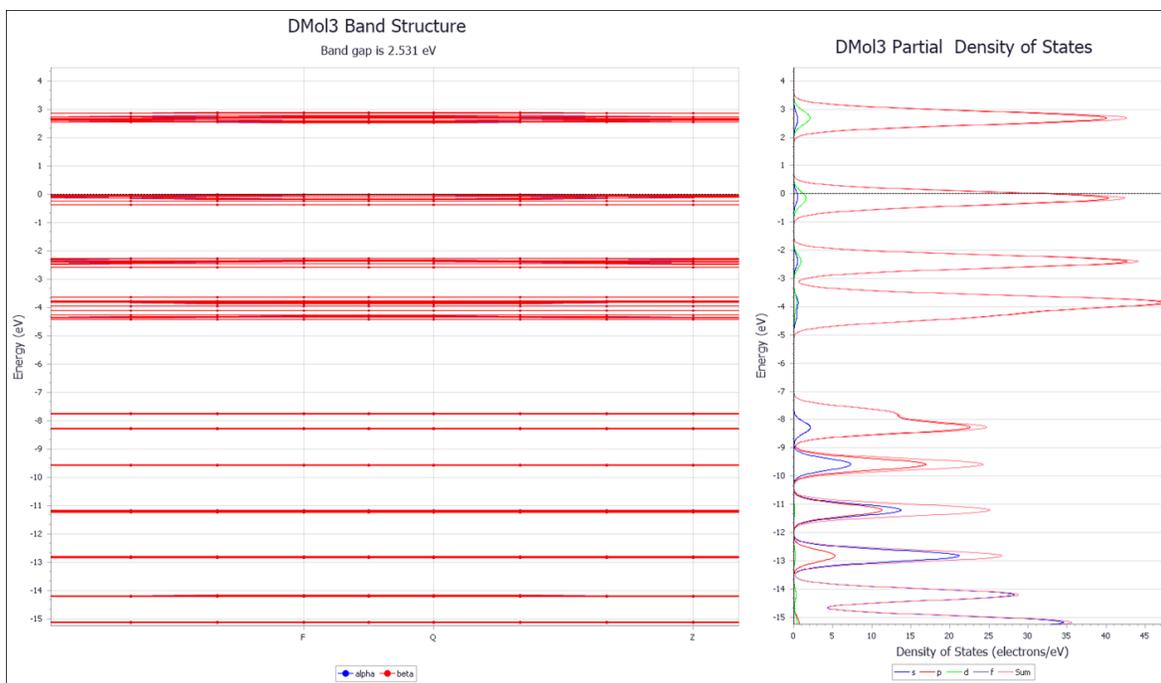
a)



b)



c)



d)

Figura 3.11. Banda GAP y densidad de estados.

### 3.4 Densidad electrónica y potencial electrostático

Los mapas de potencial electrostático de la Figura 3.12 permiten visualizar la manera en cómo se distribuyen los electrones a) un anillo, b) dos anillos, c) tres anillos de carbinos, d) cuatro anillos, el color rojo indica las regiones donde la densidad electrónica es mayor, mientras que las regiones de azul indican una menor población electrónica. Los estados intermedios siguen el orden del arcoíris hacia un lado y otro, según una mayor o menor presencia de electrones, y así el color verde y amarillo en ciertas zonas de las estructuras indicarán un balance electrónico homogéneo [152].

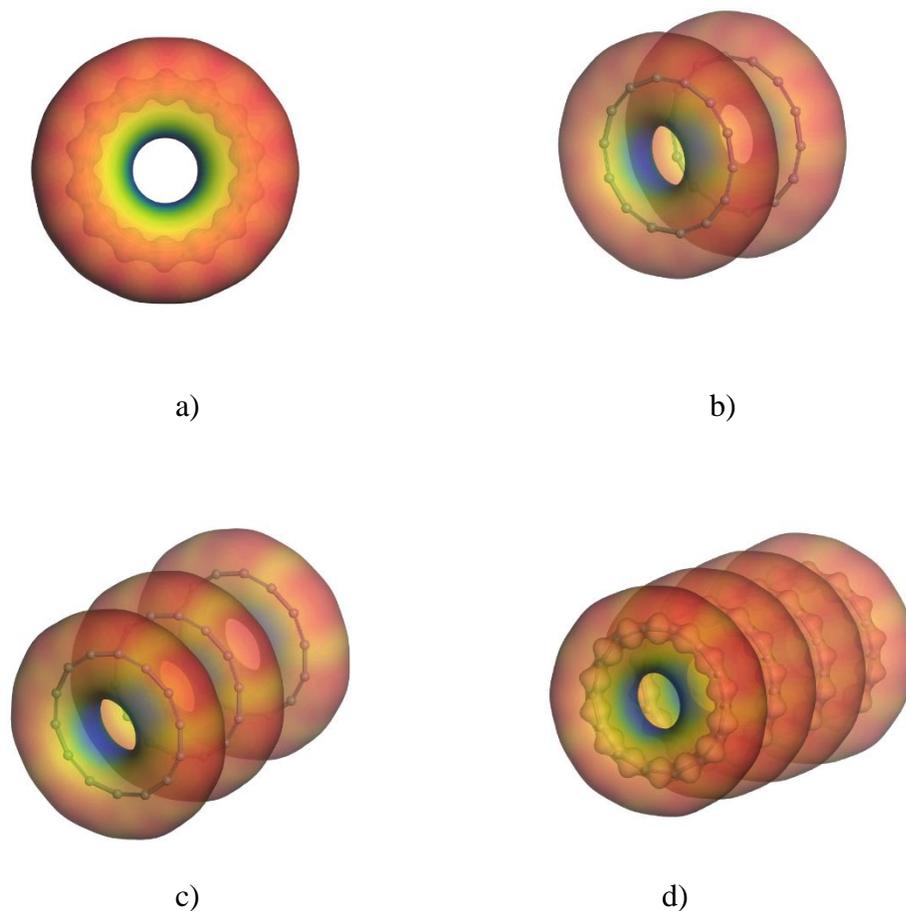


Figura 3.12. Densidad electrónica de: a) un aro, b) dos anillos, c) tres anillos, d) cuatro anillos, de carbinos.

Al ser únicamente átomos de carbono, y poseer la misma electronegatividad deberían de dar una distribución electrónica homogénea y no existir un lugar preferencial por donde circulen los electrones, pero en nuestro mapa nos indica que la región o la parte externa de las estructuras de carbinos (Figura 3.12) tiene más densidad electrónica. Ante lo anterior es evidente que en la parte externa alrededor de los carbinos fue el lugar indicado donde se colocó las moléculas de *DDE* para la interacción y el análisis de adsorción.

### 3.5 Creación de anillos de carbono de $C_6$ , $C_8$ , $C_{10}$ , $C_{12}$ , $C_{16}$ , $C_{18}$ y $C_{20}$

Se crearon nuevas estructuras, dos cadenas paralelas de carbono de 3 a 10 átomos cada una, se colocaron con una cierta distancia de separación entre ellos, donde dicha separación fue el resultado de varias optimizaciones geométricas en las que la convergencia de esto fue satisfactoria (Figura 3.13). Para estas estructuras se utilizó la misma metodología, que la de las cadenas de 7 átomos de carbono; se realizó una optimización geométrica y se aplicó conectividad de cada una de ellas, generando estructuras que contienen enlaces simples y triples alternadamente, donde las longitudes de enlaces (Figura 3.14) en algunos casos coinciden y en otros son diferentes, las estructuras de salida fueron  $C_n$ , donde  $n = 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20$ .

La primera columna de la figura 3.13 muestra las estructuras de entrada, la segunda columna la estructura de salida al realizar la optimización geométrica, la tercera columna la conectividad y el tipo de enlace, observando anillos monocíclicos por ser una cadena lineal cerrada con diferentes números de átomos  $C_n$  de carbono.

Uno de los aspectos importantes en el análisis de las diferentes estructuras de carbono es la longitud de cada uno de los enlaces (tabla 3.4) ya que es un parámetro importante cuando se habla de aromaticidad. Existen dos criterios importantes de aromaticidad que pueden ser expuestos por cristalografía de rayos X: la planaridad de la molécula y la igualdad de la longitud del enlace carbono-carbono, según la regla de Hückel, cuestionada por no tomar todos los criterios, reduccionista, según críticas de Stanger [153].

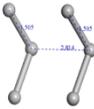
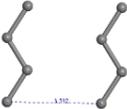
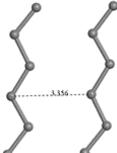
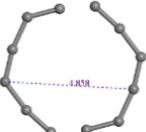
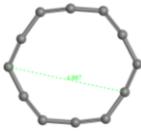
| Estructura ( in )   | Optimización geométrica   | Estructura (out)  |
|---|---|---|
| $C_6$<br>      |    |    |
| $C_8$<br>      |    |    |
| $C_{10}$<br>   |    |    |
| $C_{12}$<br>  |   |   |
| $C_{16}$<br> |  |  |
|              |  |  |
| $C_{20}$<br> |  |  |

Figura 3.13. Cadenas de carbon  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$  (estructura in) optimización geométrica y conectividad (estructura out).

Estudios recientes demuestran que existen moléculas con diferente longitud de enlace y no planas que son aromáticas por lo que se menciona que el benceno [154] tiene el grado máximo de aromaticidad y cuando comparten ciertas propiedades con él también se pueden considerar aromáticos [155].

La aromaticidad es una propiedad que se puede cuantificar con el modelo de oscilador armónico HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) propuesto por Krygowski basándose en criterios estructurales como la longitud de enlace [156]. HOMA va a tomar un valor de 1 para sistemas totalmente aromáticos cuando la longitud de los enlaces del sistema sea igual a un valor de  $R_{opt}$  y tomara el valor de 0 para sistemas completamente no aromáticos. Para el cálculo de HOMA (tabla 3.4) se tomaron los valores  $R_{opt} = 1.397\text{Å}$  y  $\alpha = 1$  [157].

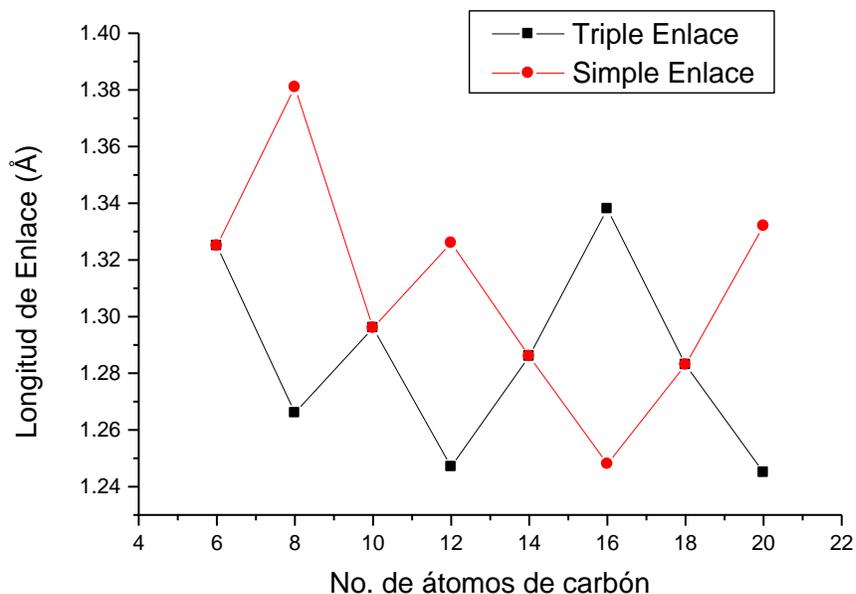


Figura 3.14. Longitud de enlace  $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$ .

Con respecto a su simetría los anillos de 8, 12, 16, 20 ( $n = 4N$ ;  $N$  es cualquier número natural) átomos de carbono tienen simetría  $D_{(n/2)h}$ , por el contrario, anillos de 6, 10, 14, 18, ( $n = 4N + 2$ ;  $N$  es cualquier número natural) átomos de carbono y simetría  $D_{nh}$  como se muestra en la tabla 3.4 [158].

Las moléculas se clasifican según su simetría y con ello analizar sus propiedades moleculares, donde algunas moléculas son más simétricas que otras, el grupo  $D_{nh}$  es una clasificación (moléculas acetilénicas) donde tiene un eje principal y  $n$  ejes binarios perpendiculares a  $C_n$  (es un eje alrededor del cual la molécula sufre una rotación y sus cambios son indistinguibles), un plano de simetría horizontal perpendicular a  $C_n$ .

Las estructuras encontradas con simetría  $D_{(n/2)h}$ , donde  $n$  es el número de carbonos, según Torelli [159] son estructuras distorsionadas de menor simetría con ángulos de enlace y longitudes de enlace alternos (moléculas de tipo acetilénico); dicha disminución de simetría es a causa del efecto Jahn Teller ocasionando la formación de una brecha GAP [160].

Tabla 3.4 Características de carbinos  $C_n$ , (distancia de enlace, perímetro) Å, (área) Å<sup>2</sup>, energía potencial (kcal/mol)

| No. Átomos | Enlace simple | Enlace triple | HOMA  | P      | Área   | Energía potencial | $D_{nh} / D_{n/2h}$ | 4N+2 | 4N |
|------------|---------------|---------------|-------|--------|--------|-------------------|---------------------|------|----|
| 6          | 1.325         | 1.325         | 0.999 | 7.958  | 4.213  | -834.407          | $D_{6h}$            | A    | -  |
| 8          | 1.266         | 1.381         | -     | 10.582 | 7.863  | -1283.817         | $D_{4h}$            | -    | A* |
| 10         | 1.296         | 1.296         | 0.909 | 12.96  | 12.185 | -1528.086         | $D_{10h}$           | A    | -  |
| 12         | 1.247         | 1.326         | -     | 16.438 | 20.014 | -1818.120         | $D_{6h}$            | -    | A* |
| 14         | 1.286         | 1.286         | 0.912 | 18.027 | 25.949 | -2187.372         | $D_{14h}$           | A    | -  |
| 16         | 1.338         | 1.248         | -     | 20.688 | 32.273 | -2497.315         | $D_{8h}$            | -    | A* |
| 18         | 1.283         | 1.283         | 0.893 | 23.094 | 42.915 | -2856.604         | $D_{18h}$           | A    | -  |
| 20         | 1.245         | 1.332         | -     | 25.77  | 52.758 | -3155.565         | $D_{20h}$           | -    | A* |

A\* Antiaromático

Ante esto, la regla de Hückel solo se cumpliría para las estructuras  $C_6, C_{10}, C_{14}, C_{18}$ , misma longitud de enlace,  $4N + 2$  electrones  $\pi$ , planaridad según su simetría, donde el valor mayor de aromaticidad lo obtiene la estructura de 6 átomos de carbono y conforma va aumentando el número de carbonos va disminuyendo su aromaticidad.

Posteriormente a las estructuras se calcularon las energías HOMO-LUMO (tabla 3.5), dichos valores utilizados para la banda GAP y los índices de reactividad con las ecuaciones 1.38, 1.39, 1.40 y 1.41. En la figura 3.15 se visualiza del lado izquierdo los orbitales HOMO, en el centro los orbitales LUMO y en el lado derecho los orbitales HOMO-LUMO, de las estructuras  $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$ , indicando el número de orbital de cada uno.

Los índices de reactividad globales son importantes ya que nos indican propiedades intrínsecas del sistema e indican su disponibilidad para que ocurra un cambio químico. El potencial químico  $\mu$  mide la tendencia de una molécula a ceder o aceptar electrones, de manera que los electrones fluyen de regiones de alto potencial químico hacia regiones de bajo potencial químico, mientras que la dureza  $\eta$  es la resistencia impuesta por el cambio de distribución electrónica, es la resistencia a la transferencia de carga del sistema.

El potencial químico y la dureza se calculan mediante la energía de ionización y la afinidad electrónica o por la aproximación de Koopmans. La suavidad  $S$  es el concepto inverso de la dureza  $\eta$ , las moléculas blandas sufren cambios en su densidad electrónica más fácil que las moléculas duras y por ende son más reactivas y menos estables[161].

Los valores de los índices de reactividad, así como los de la banda GAP se muestran en la tabla 3.5, calculados con ayuda de los orbitales frontera HOMO y LUMO. Lo que permitió realizar un análisis de las estructuras  $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$ . Con respecto a la banda GAP al aumentar el número de moléculas va disminuyendo la brecha, pero de acuerdo con los rangos de los materiales se sigue considerando semiconductor [162].

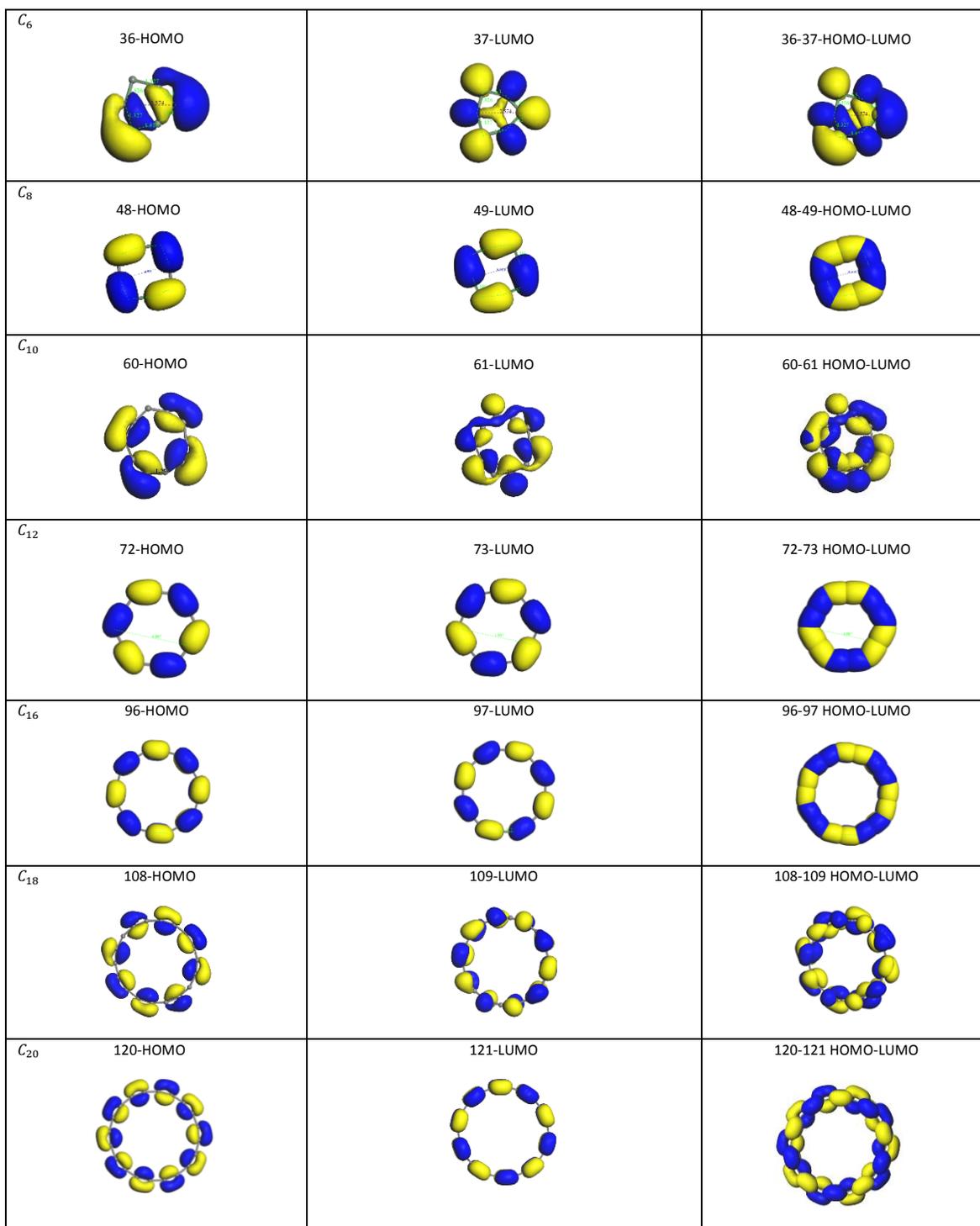


Figura 3.15. Orbital Molecular HOMO, Orbital Molecular LUMO y HOMO-LUMO  
 $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$ .

De igual manera para las estructuras  $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$ , en la tabla 3.5 muestra que en el potencial químico  $\mu$ , las estructuras  $C_{4N+2}$  tienen un valor mayor respecto a las estructuras  $C_{4N}$ , la estructura  $C_{14}$  tiene un valor de  $\mu = -4.816$ ; conforme aumenta el número de moléculas de carbono, la dureza  $\eta$  va disminuyendo y la suavidad  $S$  va aumentando, donde  $C_{14}$  tiene  $\eta = 1.379$  y  $S = 0.362$ . En la electrofilicidad  $\omega$  la estructura  $C_{14}$  se encuentra en un valor mayor a la media  $\omega = 8.409$ , donde teniendo un valor mayor se encuentra la estructura  $C_{18}$ .

Table 3.5. Índices de Reactividad carbinos  $C_n$ .  
 (HOMO(eV),LUMO(eV),GAP(eV),  $\mu$ ,  $\eta$ ,  $S$ ,  $\omega$  y energía potencial (kcal/mol))

| No. Atomos | Energía Potencial | HOMO   | LUMO   | GAP   | $\mu$  | $\eta$ | $S$   | $\omega$ |
|------------|-------------------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|----------|
| 6          | -834.407          | -6.789 | -2.873 | 3.916 | -4.831 | 1.958  | 0.255 | 5.959    |
| 8          | -1134.063         | -5.987 | -2.678 | 3.087 | -4.342 | 1.543  | 0.324 | 6.109    |
| 10         | -1528.086         | -6.031 | -3.710 | 2.870 | -4.870 | 1.435  | 0.348 | 8.263    |
| 12         | -1818.120         | -5.455 | -2.634 | 2.821 | -4.044 | 1.410  | 0.354 | 5.799    |
| 14         | -2187.372         | -6.196 | -3.437 | 2.759 | -4.816 | 1.379  | 0.362 | 8.409    |
| 16         | -2497.315         | -5.253 | -2.849 | 2.404 | -4.051 | 1.202  | 0.415 | 6.820    |
| 18         | -2856.604         | -6.063 | -3.708 | 2.230 | -4.885 | 1.177  | 0.447 | 10.13    |
| 20         | -3155.565         | -6.253 | -3.777 | 2.076 | -4.513 | 1.038  | 0.581 | 9.810    |

Posteriormente en algunas estructuras  $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}$ , se obtuvo su mapa de potencial electrostático molecular (MESP), Figura 3.16 lo que permitió visualizar la forma en que se distribuyen los electrones. El color rojo indica las regiones donde la densidad electrónica es mayor, mientras que las regiones azules indican menos población electrónica, en la figura 3.16 a la izquierda la forma en que están conectadas, en medio podemos ver la superficie delimitada por el movimiento de electrones, la región donde se encuentra la densidad electrónica, en la parte derecha, representa la variación electrónica [163].

Estas regiones nos permiten entender por qué las moléculas están unidas de diferentes maneras. Se observa que el color rojo aparece en los vértices de posibles figuras regulares, que serán una referencia para poder colocar alguna otra molécula para su posible interacción.

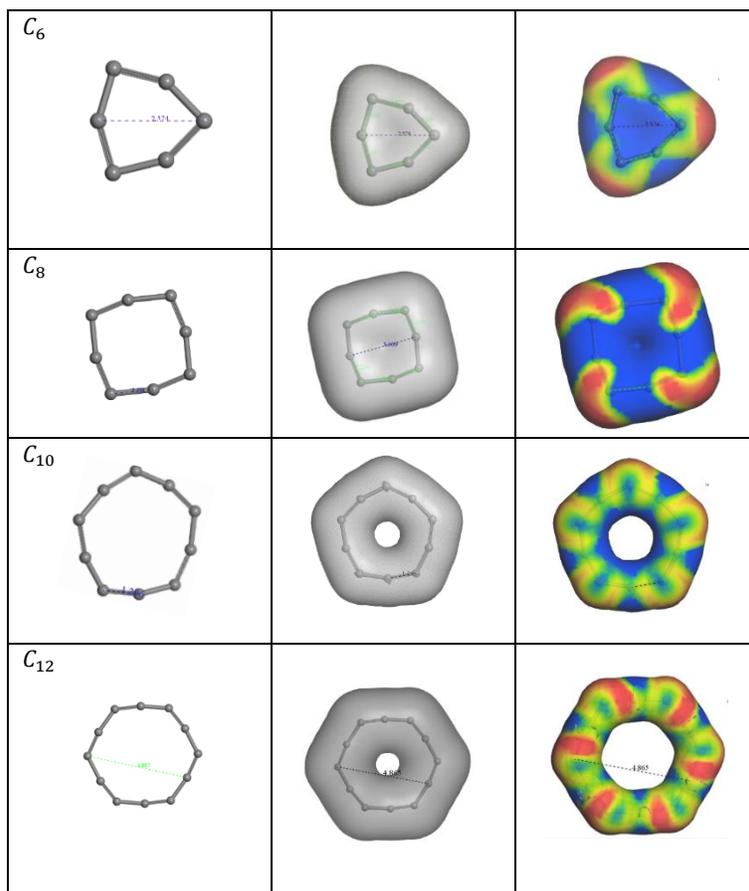


Figura 3.16. Mapa de densidad electrónica y potencial electrostático

La región roja de las estructuras encontradas con optimizaciones de geometría explicaría que dichas estructuras en su parte exterior reaccionarían con compuestos que tienen una región de baja densidad de electrones, es decir, ya que hay una gran cantidad de electrones en el triple enlace se genera una red negativa de carga, la que atraerá los núcleos de carga positiva, es por eso por lo que se dice que es un nucleófilo [164].

### 3.6 Modelamiento de la molécula DDE y análisis de reactividad.

De igual manera se calcularon las energías HOMO y LUMO del DDE, como se muestra en la figura 3.17 a) orbitales de frontera tipo puntos, b) orbitales moleculares tipo sólido indicando las zonas de mayor reactividad, energía HOMO  $-4.445\text{eV}$  y energía LUMO  $-4.363\text{eV}$ , c) mapa de densidad electrónica.

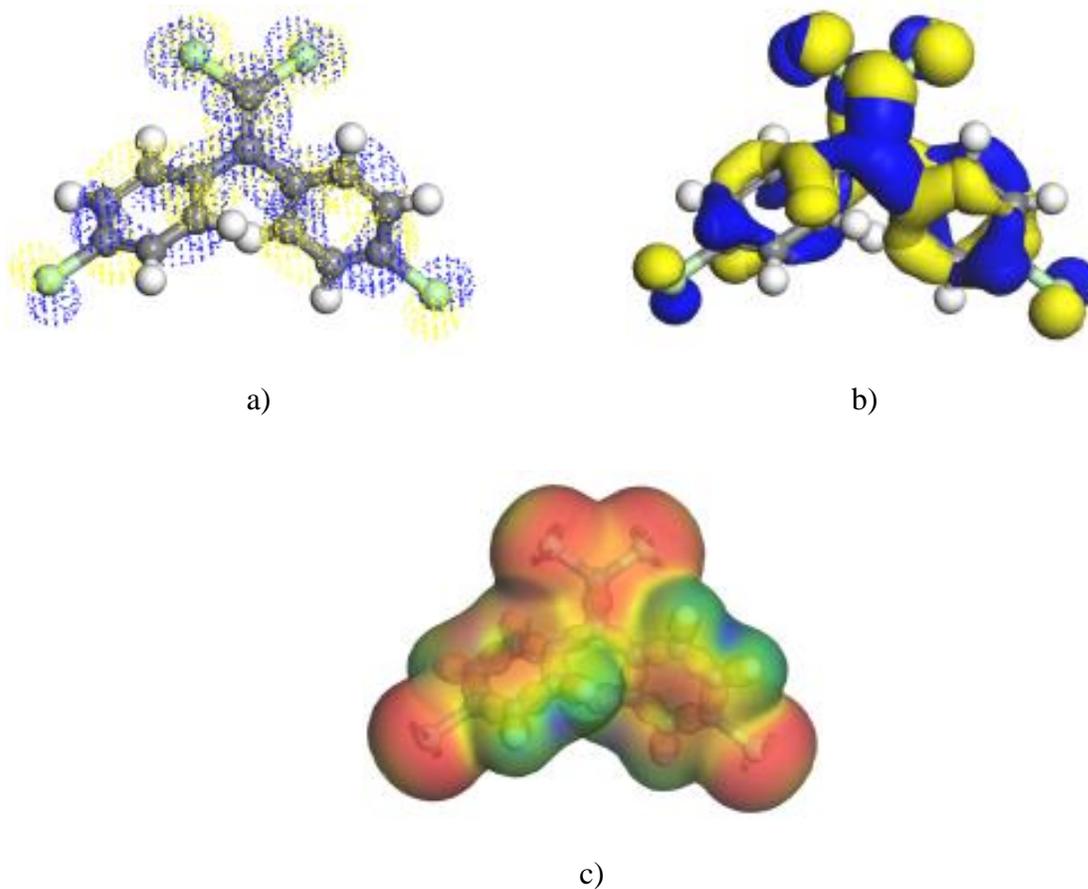


Figura.3.17. a) 80-81-HOMO-LUMO (modo puntos), b) 80-81-HOMO-LUMO (modo solido), c) densidad electrónica

Se obtuvieron los siguientes índices de reactividad, tabla 3.6, para cada una de las estructuras según la teoría de Koopmans utilizando las expresiones mencionadas en la metodología [165].

Tabla 3.6. Índices de reactividad del DDE

| Molécula        | $E_{\text{HOMO}}$<br>(eV) | $E_{\text{LUMO}}$<br>(eV) | $\mu$   | $\eta$ | $S$  | $\omega$ |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------|--------|------|----------|
| $C_{14}H_8Cl_4$ | -4.445                    | -2.363                    | -3.5405 | 1.809  | 0.27 | 3.46     |

### 3.7 Interacciones de moléculas de *DDE* y $H_2O$

Se colocó una molécula de DDE saturado de moléculas de agua en este caso se inició con 30 moléculas de agua, realizando una optimización geométrica. Lo que se observó es que hay una repulsión de las moléculas, Figura 3.18. Lo que se puede argumentar es que no existen uniones o enlaces y se ratifica lo que se menciona en literatura que el *DDE* es insoluble en el agua [166].

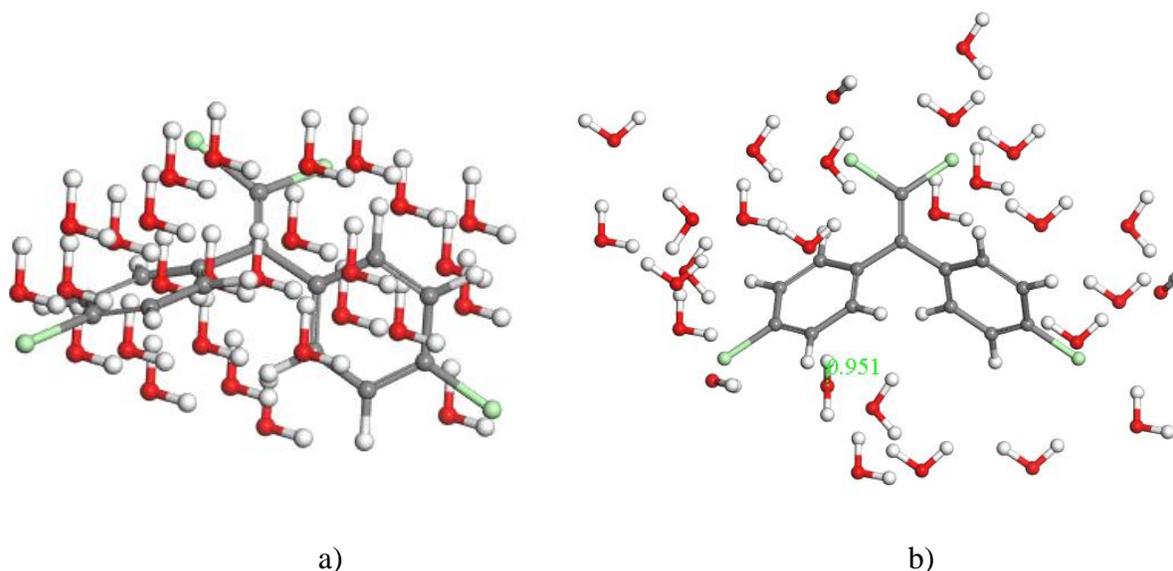


Figura 3.18. a) Molécula de *DDE* con 30 moléculas de agua estructura inicial, b) optimización geométrica, estructura de salida

### 3.8 Interacciones entre el carbino $C_{14}$ y *DDE*.

Con las zonas activas de cada una de las estructuras analizadas se da una referencia de qué manera se pueden acomodar el *DDE* y la estructura de carbono en la simulación molecular y poder estimar de manera sustentada que tipo de adsorción existe entre las dos moléculas. La Figura 3.19 a) muestra el primer intento de colocar la estructura de carbono con una molécula de *DDE* y en la Figura 3.19 b) al realizar la optimización geométrica.

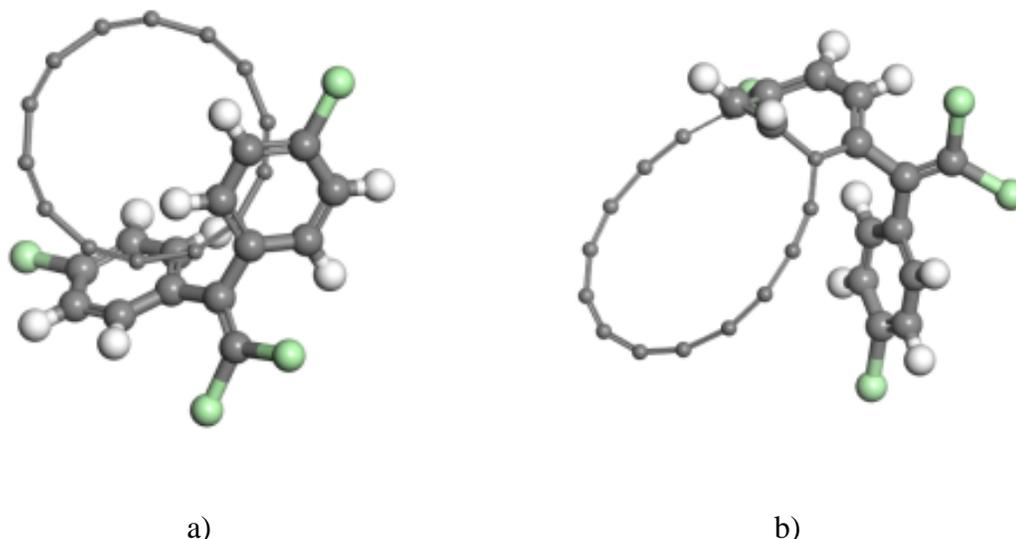


Figura 3.19 a) Estructura inicial de carbono y una molécula de *DDE*, b) después de la optimización geométrica.

Tomando como base la distancia de equilibrio  $1.79\text{\AA}$  y la energía  $-1030.637\text{ kcal/mol}$  después de la optimización geométrica, Figura 3.19b), se procedió a realizar el pozo de potencial, Figura 3.20, que nos muestra un tamaño de pozo de  $111.37\text{ kcal/mol}$ , el cual se ubica en los parámetros  $(40 - 800\text{kJ/mol})$   $(9.5 - 191\text{kcal/mol})$  donde se establece que existe una quimisorción [167].

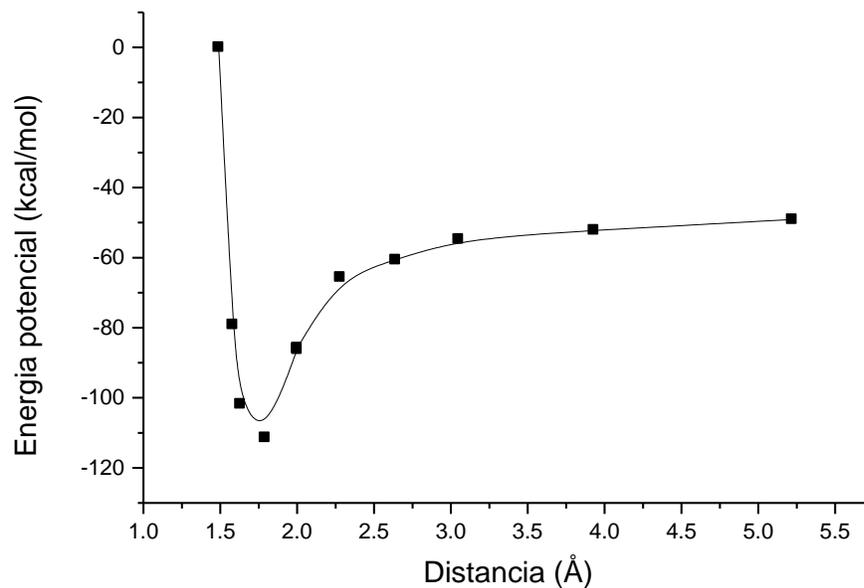


Figura 3.20. Pozo de potencial interacción *DDE* y  $C_{14}$ .

También se realizaron interacciones colocando el *DDE* adentro del anillo del carbino como se observa en la Figura 3.21. Se obtuvo la optimización geométrica, se aplicó conectividad y lo que se observó es que solamente se deformó el anillo de carbino y no existe ningún tipo de enlace.

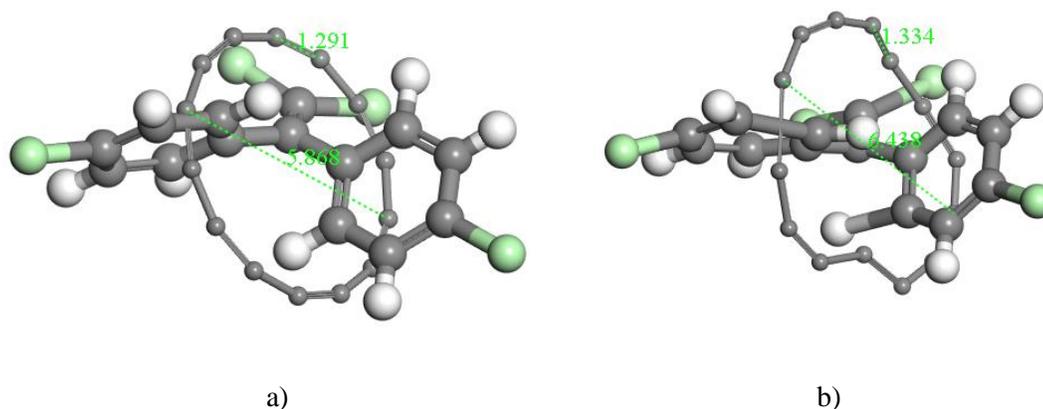


Figura 3.21. a) Estructura inicial de carbono y una molécula de *DDE*, b) después de la optimización geométrica.

### 3.9 Interacciones de DDE con moléculas de $H_2O$ y Carbino $C_{14}$

Se realizaron interacciones de ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) DDE con el carbino  $C_{14}$  y además se colocaron 2 moléculas de  $H_2O$  para analizar su interacción como se muestra en la Figura 3.22 a) estructura de entrada  $2H_2O$ ,  $C_{14}H_8Cl_4$  y  $C_{14}$ , en la Figura 3.22 b) se muestra la estructura de salida después de la optimización geométrica, se observa que en la molécula de DDE se inserta la molécula de  $C_{14}$  y las moléculas  $2H_2O$ , formando una nueva estructura  $ClC_6H_4CH|C_{12}|C_9H_7Cl_3O_2$ , con una energía de  $-4765.89$  kcal/mol. En el centro de la Figura 3.24 b) se insertó una cadena  $C_{12}$  dejando en el extremo derecho a  $ClC_6H_4CH$  y en el extremo izquierdo  $C_9H_7Cl_3O_2$ . Con esto se puede demostrar que el carbino de  $C_{14}$  adsorbe químicamente al DDE.

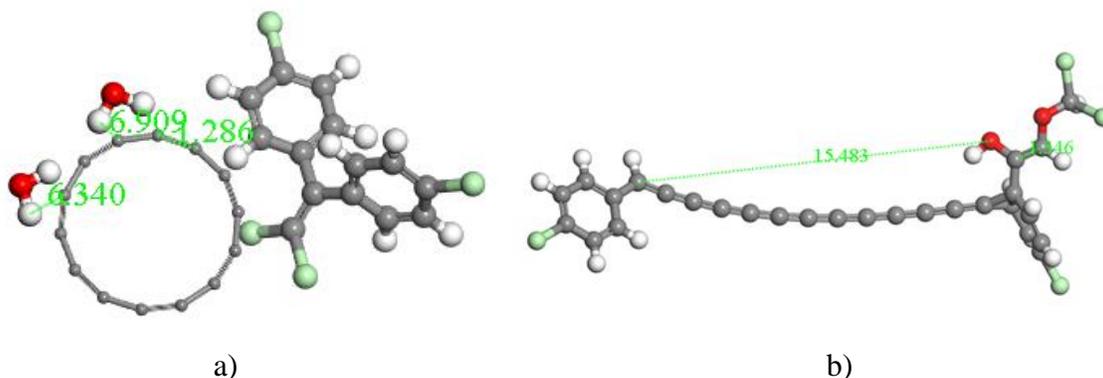


Figura 3.22. a) Estructura inicial  $C_{14}$ , ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) y  $2H_2O$ , b) después de la optimización geométrica.

Posteriormente se aumentó el sistema teniendo 4 moléculas de,  $4H_2O$ , para analizar su interacción como se muestra en la Figura 3.23 a) estructura de entrada  $4H_2O$ ,  $C_{14}H_8Cl_4$  y  $C_{14}$ , en la Figura 3.23 b) se muestra la estructura después de la optimización geométrica, y se observa que la molécula de ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) DDE se rompe, obteniendo una molécula de  $CHCl_2$  y otra molécula  $ClC_7H_8O_2C_{14}C_7H_7O_2Cl$ , con una energía de  $-6056.27$  kcal/mol.

Se inserta en el  $C_{14}H_8Cl_4$  una cadena de  $C_{14}$  dejando en el extremo derecho a  $ClC_7H_8O_2$  y en el extremo izquierdo  $C_6H_7O_2Cl$ . En esta optimización geométrica aparte de adsorber el *DDE* lo rompe, creando otra estructura, donde de igual manera que la Figura 3.23 b) se puede observar que el carbino de  $C_{14}$  adsorbe químicamente al *DDE*.

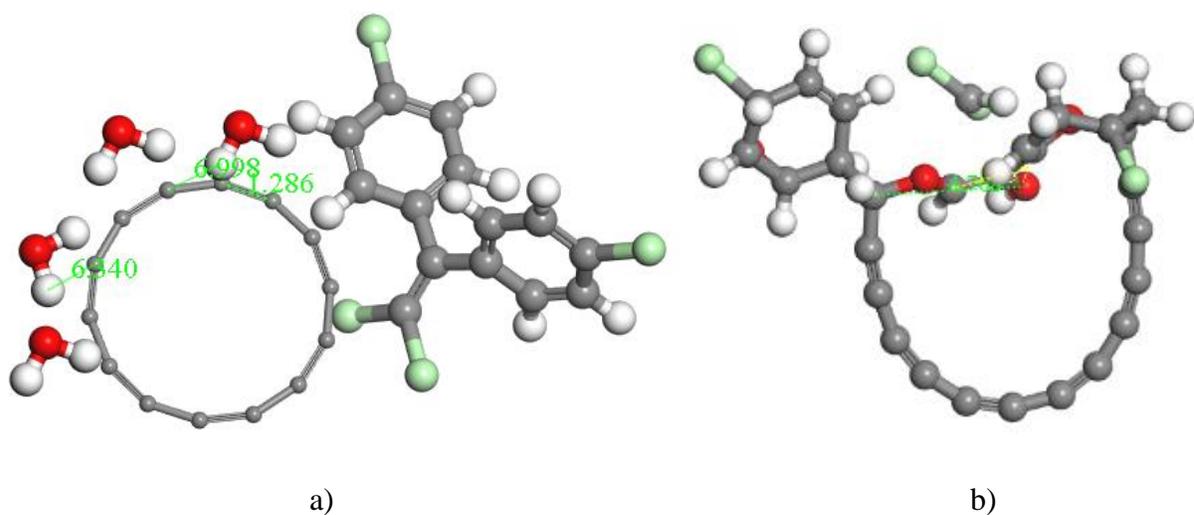


Figura 3.23. a) Estructura inicial  $C_{14}$ , ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) y  $4H_2O$ , b) después de la optimización geométrica.

## 4. Simulaciones con dinámica molecular

La dinámica molecular es una herramienta útil para generar configuraciones diferentes de un sistema de partículas. Un punto de partida es definir con claridad los aspectos a estudiar del sistema a simular, que tipo de propiedades se van a estudiar y dentro de que rango de parámetros. En función de ello se debe decidir el número de partículas a usar, cuáles serán las variables de control, así como que tipo de ensamble a de conducir la simulación [168].

La información que genera una corrida de dinámica molecular es la posición y la velocidad de cada partícula del sistema en cada instante de tiempo, generando una sucesión de diferentes estados del espacio fase compatibles con las condiciones externas. La elección del ensamble (NVE, NVT, etc.) bajo el cual llevar a cabo la simulación esta dictada fundamentalmente por el tipo de problema a tratar. Al término de la corrida se pueden analizar propiedades estructurales, termodinámicas, mecánicas y cinéticas [169].

Para las primeras simulaciones los parámetros utilizados fueron: número de moléculas  $24 C_{14}$  y  $100H_2O$ (TIP4P) tamaño de la caja de simulación  $30 \times 10 \times 60 \text{ \AA}$ , densidad, ensamble NVE, temperatura 298 K, campo de fuerza universal, tamaño de paso  $1ps$  y número de pasos 50,000, con condiciones de borde periódicas (CBP).

### 4.1 Interacciones de anillos de $C_{14}$ con átomos de $H_2O$ y DDE

BIOVIA Materials Studio tiene una herramienta llamada *Forcite*, la cual permite realizar dinámica molecular aumentando el número de moléculas de cada uno de nuestros sistemas. Inicialmente se realizó una caja de simulación de 24 anillos  $C_{14}$  de carbono, Figura 4.1 a), se realizó la dinámica molecular, Figura 4.1 b), donde su comportamiento indica que entre los carbonos se pueden formar grupos o grupos.

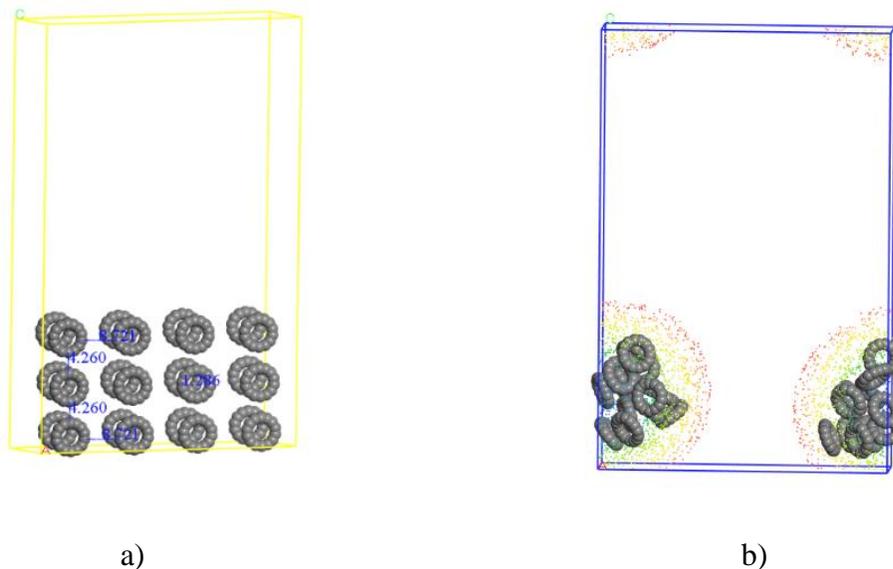


Figura 4.1. a) Caja de simulación de 24  $C_{14}$ , b) después de la dinámica molecular.

Posteriormente se realizó una caja de simulación de 24 moléculas  $C_{14}$  con 100 moléculas de  $H_2O$ , Figura 4.2 a), se le realizó la dinámica molecular, Figura 4.2 b), observando que el grupo de carbinos es atraído por las moléculas de  $H_2O$  .

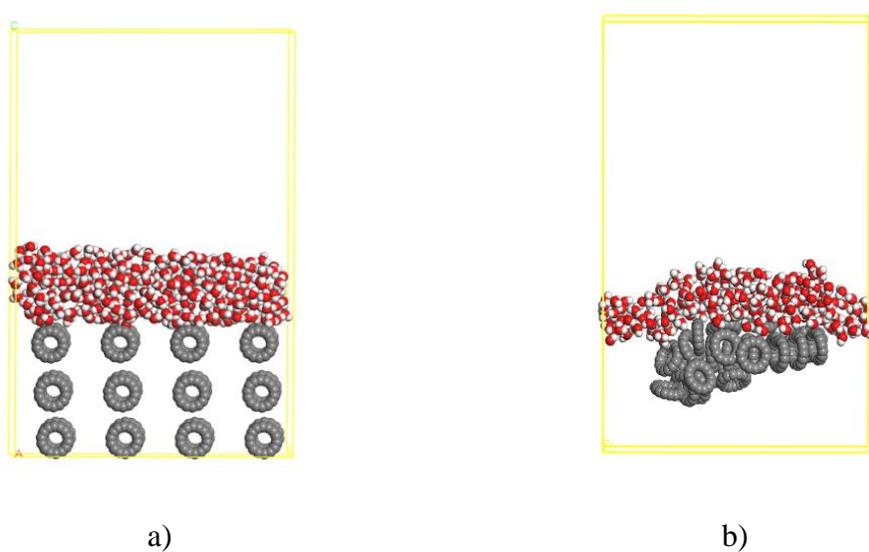


Figura 4.2. a) Caja de simulación de 24  $C_{14}$  y 100  $H_2O$ , b) después de la dinámica molecular.

La siguiente caja de simulación, Figura 4.3 a), está formada por 24 anillos  $C_{14}$  con tres moléculas de *DDE* en la parte superior de los carbinos. Se realizó la dinámica molecular Figura 4.3 b) y se observó un comportamiento en el cual se formaban dos grupos de  $C_{14}$  que atrajeron a los átomos de *DDE*, uno de los grupos atrajo una molécula de *DDE* (lado izquierdo) y el otro grupo atrajo a dos moléculas de *DDE* (lado izquierdo).

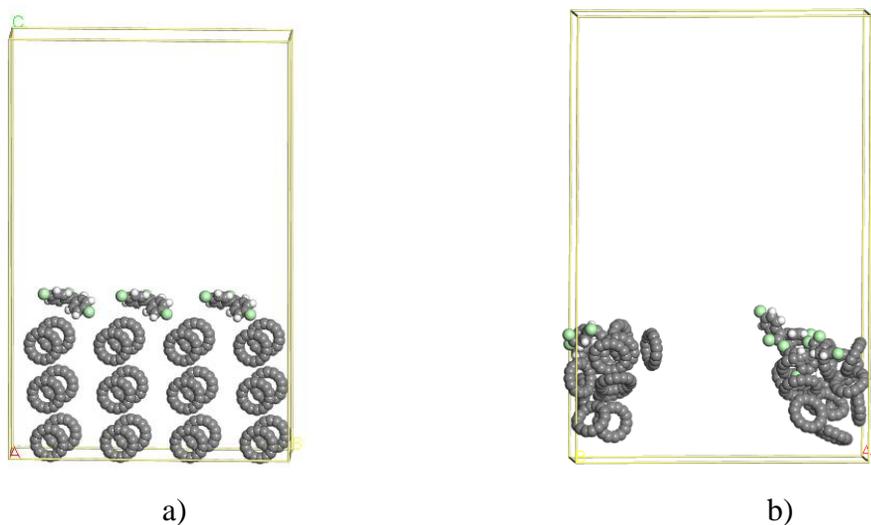


Figura 4.3. a) Caja de simulación de 24  $C_{14}$  y 3 *DDE*, b) después de la dinámica molecular.

Se calculó la función de distribución radial de esta caja, tomando como referencia una molécula de *DDE*, Figura 4.4, la cual nos indica a una distancia de  $1.25\text{\AA}$  existe alta posibilidad de encontrar una molécula de  $C_{14}$ , en  $1.45\text{\AA}$  disminuye la posibilidad pero aún es alta, y en  $2.6\text{\AA}$  es menor la probabilidad respecto a las probabilidades anteriores de que exista una molécula de  $C_{14}$ .

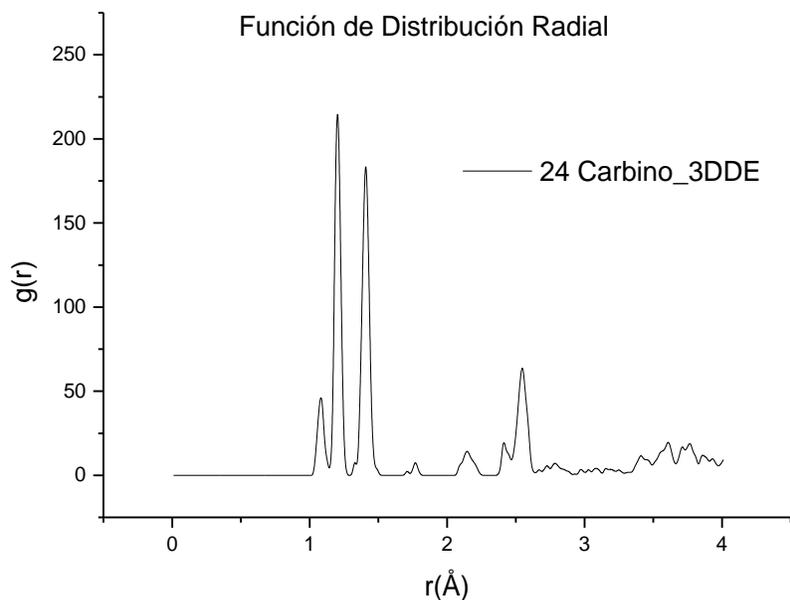


Figura 4.4. Función de distribución radial 24 anillos  $C_{14}$ , 3 DDE.

Posteriormente se analiza el grupo del lado izquierdo de la Figura 4.3 b), el cual atrajo a una molécula de DDE, seleccionando una molécula de DDE con dos carbinos cercanos, Figura 4.5 a), aplicando una optimización geométrica en  $DMol^3$  con  $DFT$  para observar el tipo de interacciones, Figura 4.5 b) se muestra que uno de los carbinos se inserta en la molécula de DDE y el otro se aleja de la molécula de DDE, con una energía de  $-5467.45$  kcal/mol.

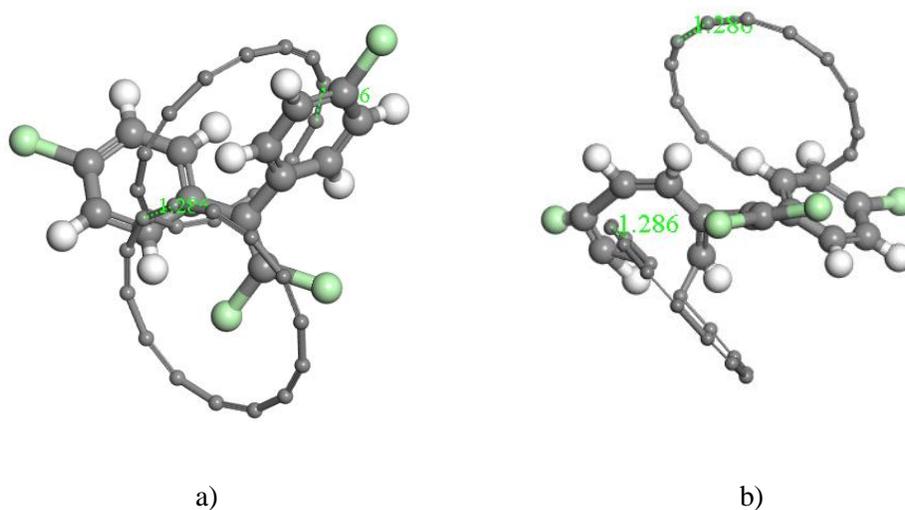


Figura 4.5.a) Grupo de 24  $C_{14}$  y 2DDE b) optimización geométrica.

Posteriormente, se realizó una interacción, pero ahora agregando moléculas de 24 moléculas de  $C_{14}$ , 3 moléculas de  $DDE$  y 50 moléculas de  $H_2O$ , Figura 4.6 a), al realizar la dinámica molecular, se observó un agrupamiento de carbinos y  $DDE$ , y las moléculas de  $H_2O$  se esparcieron por la caja de simulación dada a la hidrofobicidad del  $DDE$ , Figura 4.6 b), pero algunas moléculas de agua se quedaron en dicho agrupamiento.

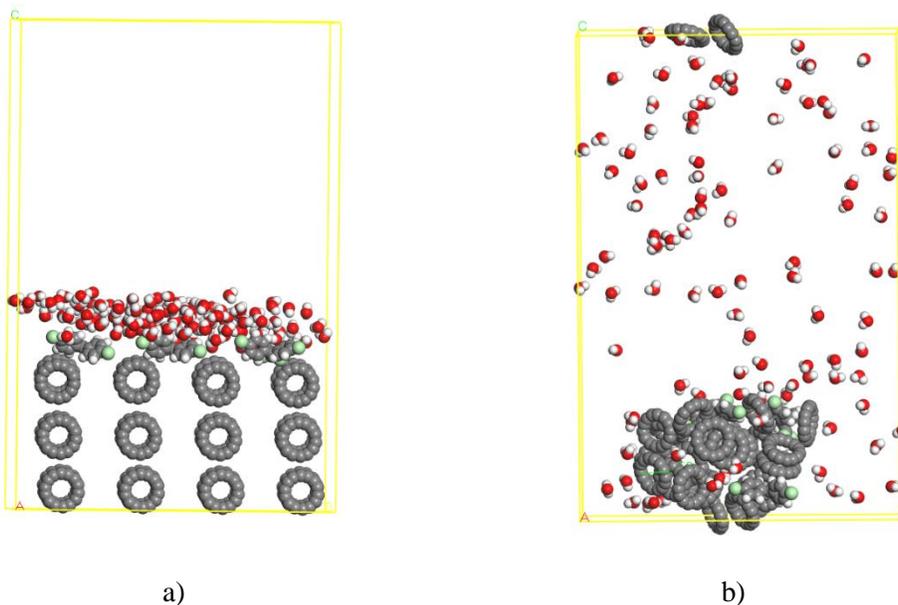


Figura 4.6. a) Sistema de  $24C_{14}$ ,  $3DDE$ ,  $50 H_2O$

Para analizar el comportamiento del agrupamiento  $22C_{14}$ ,  $3DDE$  y  $20 H_2O$ , que se instala en la parte inferior de la caja de simulación, Figura 4.6 b), se realizó una optimización geométrica en  $DMol^3$ ,  $DFT/GGA/PW91$  solo tomando un  $DDE$ , un carbino, y dos moléculas de agua, Figura 4.7 a), observando después de la optimización geométrica el alejamiento de la moléculas de agua del  $DDE$  y la unión de las moléculas del carbino a la molécula de  $DDE$ .

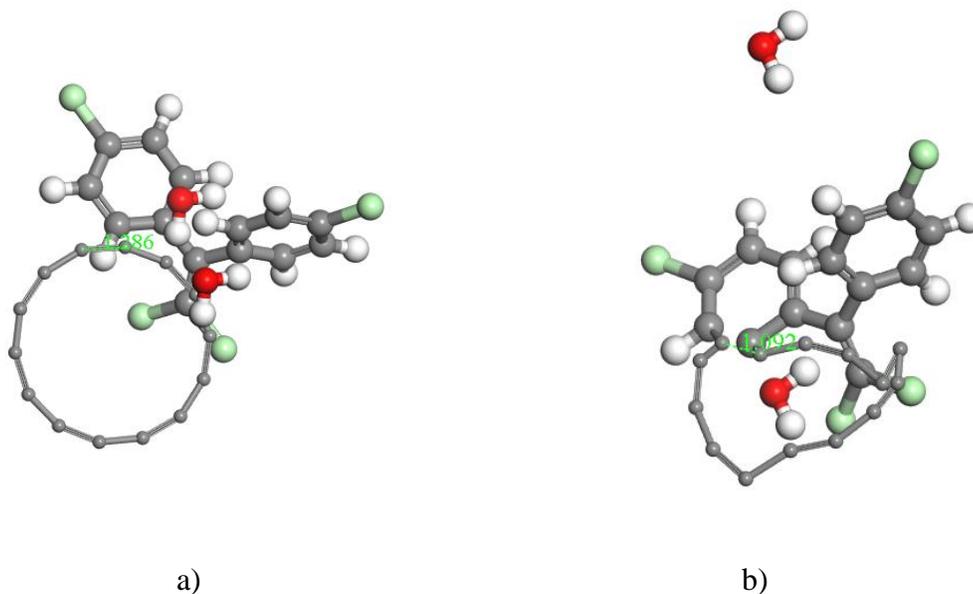


Figura 4.7. a) Grupo de  $22C_{14}$ ,  $3DDE$ ,  $20 H_2O$  b) optimización geométrica.

#### 4.2 Interacciones de $250C_{14}$ y $125DDE$ en cajas de simulación molecular

A continuación, se muestran el comportamiento y la distribución de las partículas adsorbidas en diferentes ensayos realizados. En cada ensayo se seleccionó la orientación de las moléculas para realizar la dinámica molecular con un mayor número de moléculas de *DDE* y  $C_{14}$ , para lo cual fue necesario realizar pruebas con los recursos computacionales con los que se contaba para poder determinar que cantidades de moléculas podía soportar y su tiempo de ejecución.

El resultado de esas pruebas fue colocar dos cajas de  $125C_{14}$ , Figura 4.8 a) y una de  $125DDE$  Figura 4.8 b), utilizando el módulo de Forcite de BIOVIA Materials Studio. Para iniciar la dinámica molecular se colocaron en condiciones periódicas 3 bloques o cajas cúbicas con dimensiones  $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}$  (x, y, z), como sigue  $125C_{14} | 125DDE | 125C_{14}$ , con una distancia de  $4.256 \text{ \AA}$  entre columnas y  $4.375 \text{ \AA}$  entre renglones de carbinos y en la caja de *DDE* una distancia de  $10 \text{ \AA}$  entre columnas y entre renglones, los cuales se nombraron grupo de carbino 1, grupo de *DDE* y grupo de carbino 2, Figura 4.9.

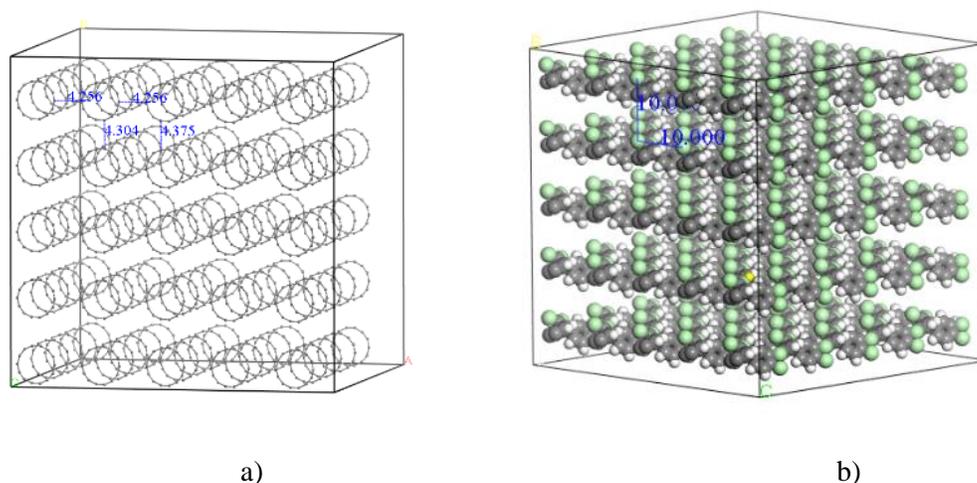


Figura 4.8 a) Caja de simulación de  $C_{14}$ , b) caja de simulación  $DDE$ .

En cada uno de los grupos de carbino 1 y 2, se colocaron diferentes tipos de orientaciones, las rotaciones para los carbino fueron de  $90^\circ$  respecto a la horizontal y con respecto a la vertical, el  $DDE$  solo se colocó de manera frontal en todas las cajas de simulación. Las orientaciones de las moléculas se darán tomando como referencia que la vista frontal de  $DDE$  y del carbino son la Figura 3.4b) para  $C_{14}$  y la Figura 3.17 a) para el  $DDE$ . Se formaron cuatro sistemas I, II, III y IV, con diferentes orientaciones de las moléculas: carbino frontal ( $F_c$ ),  $DDE$  frontal ( $F_{DDE}$ ), rotación vertical de carbino ( $R_{vc}$ ) y rotación horizontal de carbino ( $R_{hc}$ ).

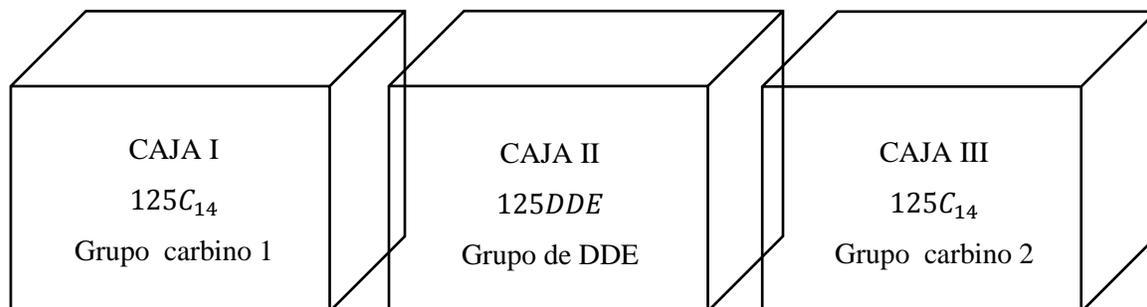


Figura 4.9 .Cajas de simulación para la formación de los sistemas.

El sistema I tiene el arreglo ( $F_c | F_{DDE} | F_c$ ), el sistema II el arreglo ( $R_{vc} | F_{DDE} | R_{vc}$ ), el sistema III el arreglo ( $F_c | F_{DDE} | R_{hc}$ ) y el sistema IV el arreglo ( $F_{DDE} | R_{vc} | R_{vc}$ ). Se configuró cada uno de los sistemas de simulación I, II, III y IV, con un ensamble NVT, un termostato T-Nosé, con una temperatura constante de 298 K, campo de fuerza universal, potencial de interacción Lennard-Jones, dimensiones de la caja de  $50 \times 50 \times 150$  nm con una separación de  $8.721 \text{ \AA}$  entre moléculas (columnas) y  $4.260 \text{ \AA}$  entre moléculas (filas), a  $5 \times 10^5$  pasos, densidad de 0.01 g/mol, velocidades iniciales aleatorias y condiciones periódicas.

El arreglo ( $F_c | F_{DDE} | F_c$ ) del sistema I (Figura 4.10), indican que en la configuración inicial las moléculas están de manera frontal en cada una de las cajas. Después de realizar la dinámica molecular, Figura 4.11, se observa la formación de grupos uno en el extremo derecho de la caja y otro en el extremo izquierdo de la caja, dejando en el centro solo dos moléculas de DDE.

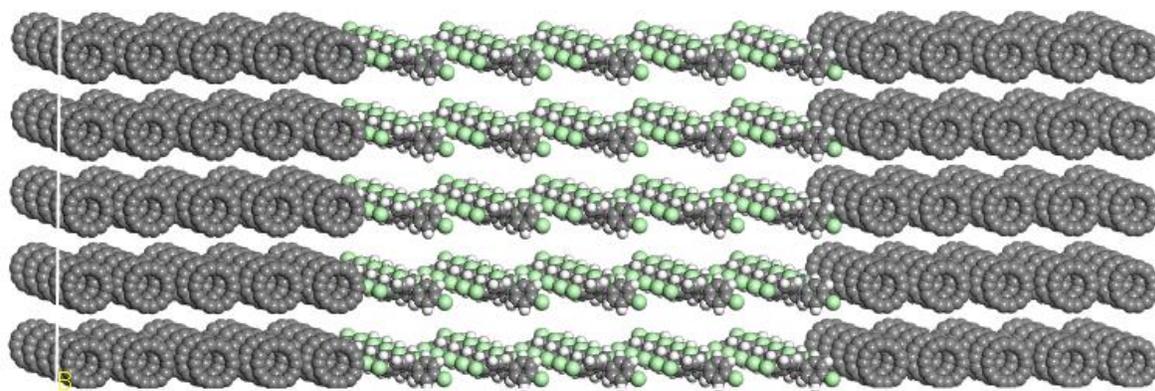


Figura 4.10. Sistema I ( $F_c | F_{DDE} | F_c$ ),  $125C_{14} | 125DDE | 125C_{14}$ .

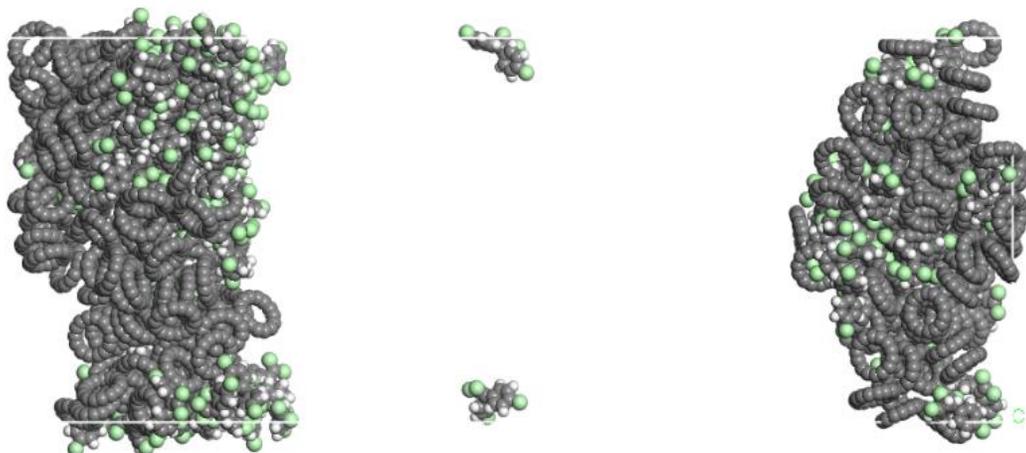


Figura 4.11 Dinámica molecular, sistema I ( $F_C|F_{DDE}|F_C$ ),  $125C_{14}|125DDE|125C_{14}$ .

El arreglo ( $R_{vc}|F_{DDE}|R_{vc}$ ) que pertenece al sistema II (Figura 4.12) indica que en la caja I y III los grupos de carbinos 1 y 2, están orientados  $90^\circ$  sobre la vertical y en la caja II grupo de *DDE* se encuentra de manera frontal.

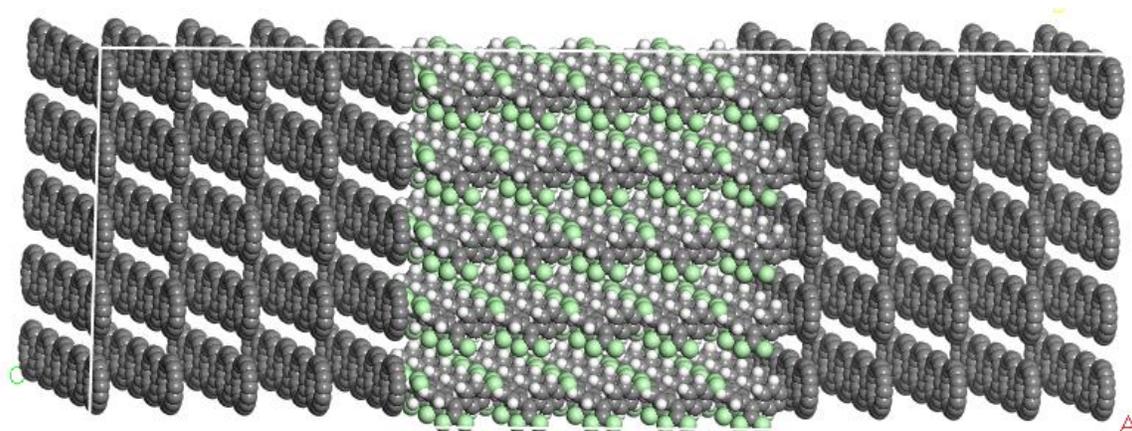


Figura 4.12. Sistema II ( $R_{vc}|F_{DDE}|R_{vc}$ ),  $125C_{14}|125DDE|125C_{14}$ .

Después de haber corrido la dinámica molecular (Figura 13) se observa que las moléculas de carbino se distribuyen de manera así uniforme dentro de la caja y en el centro del sistema se distribuye gran cantidad de *DDE* e infiriendo que ahí puede existir alguna interacción entre las moléculas.

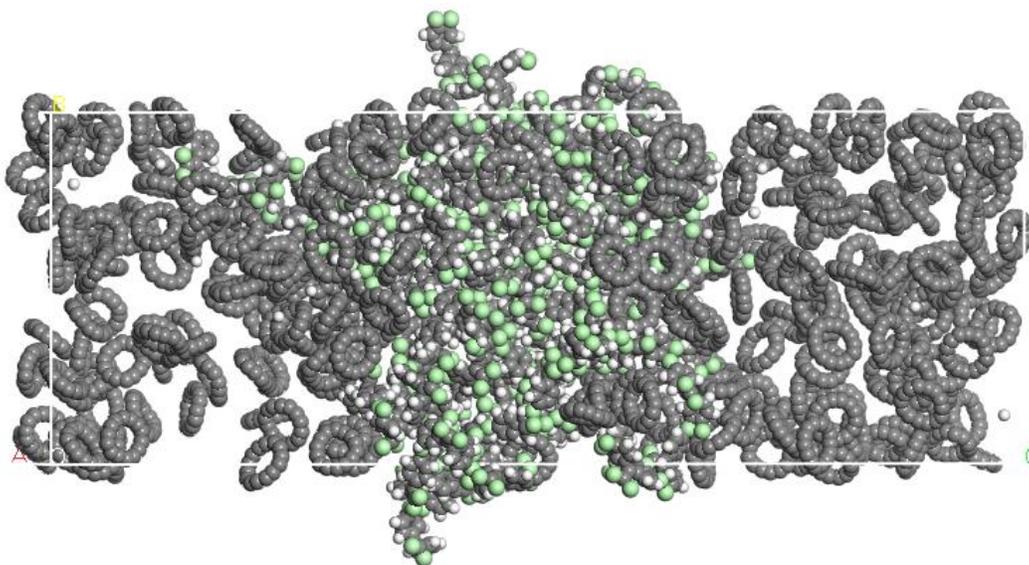


Figura 4.13. Dinámica molecular, sistema II ( $R_{vc}|F_{DDE}|R_{vc}$ ),  $125C_{14}|125DDE|125C_{14}$ .

En el arreglo ( $F_c|F_{DDE}|R_{hc}$ ) que pertenece al sistema III (Figura 4.14) indica que en la caja I está el grupo de carbino 1 de manera frontal, en la caja II grupo de *DDE* frontal y en la caja III rotación  $90^\circ$  sobre la horizontal del grupo de carbino 2.

Después de realizar la dinámica molecular (Figura 4.15) muestra que se forman tres grupos, donde en el centro se encuentra mayor cantidad de *DDE* y muy pocas moléculas de carbino.

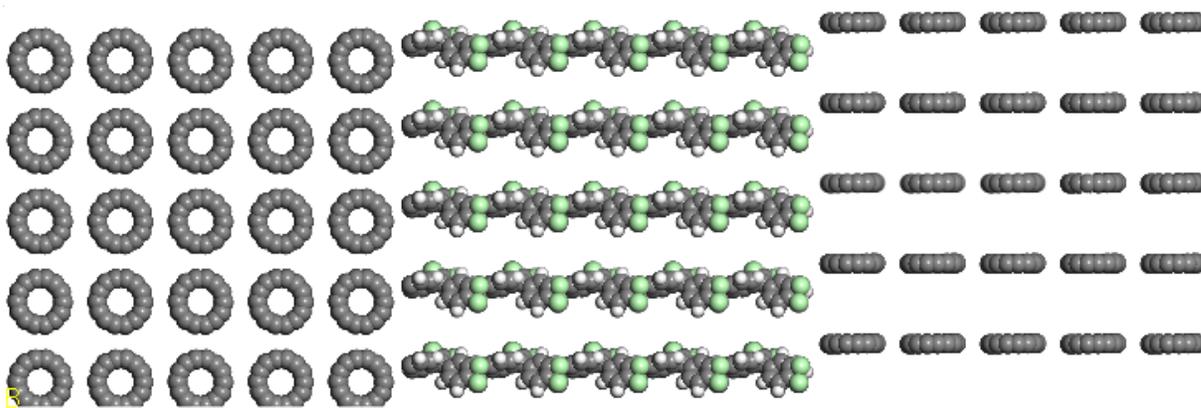


Figura 4.14. Sistema III ( $F_c | F_{DDE} | R_{hc}$ ),  $125C_{14} | 125DDE | 125C_{14}$

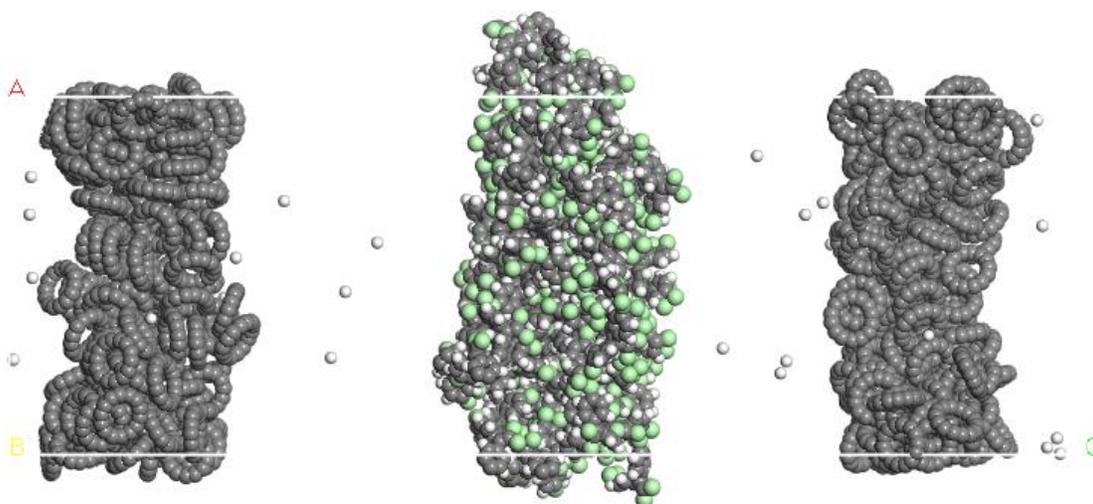


Figura 4.15. Dinámica molecular sistema III ( $F_c | F_{DDE} | R_{hc}$ ),  $125C_{14} | 125DDE | 125C_{14}$ .

En el arreglo ( $F_{DDE} | R_{vc} | R_{vc}$ ) que corresponde al sistema IV (Figura 4.16), nos indica que en la caja I el grupo de *DDE* esta de manera frontal y la caja I y II esta el grupo de carbino 1 y 2 con una rotación de  $90^\circ$  con respecto a la vertical.

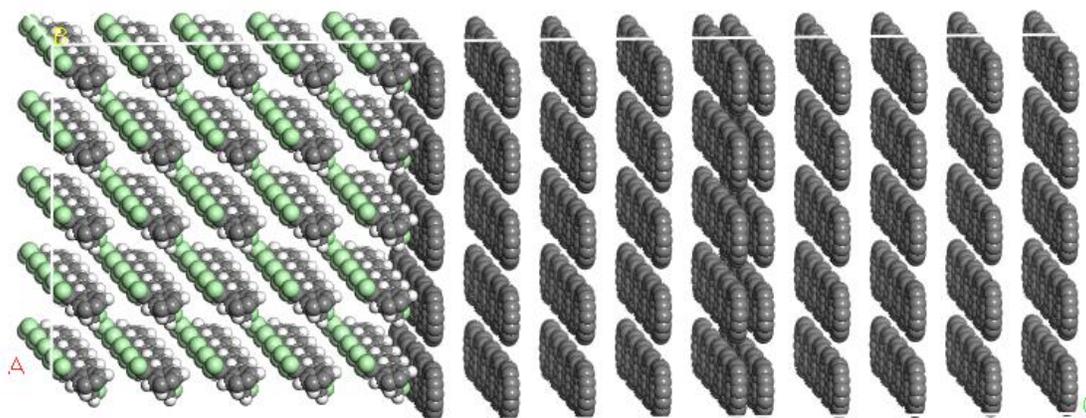


Figura 4.16. Sistema IV ( $F_{DDE} | R_{vc} | R_{vc}$ )  $125DDE | 125C_{14} | 125C_{14}$

Al realizar la dinámica molecular (Figura 4.17) muestra la unión de los grupos de carbino 1 y carbino 2 en el centro del sistema y en el extremo izquierdo el grupos de *DDE* con muy pocos carbinos.

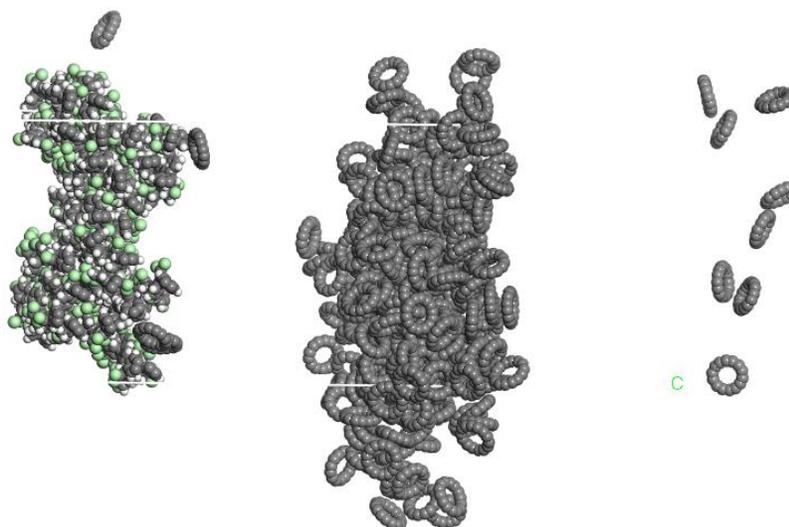


Figura 4.17. Dinámica molecular sistema IV ( $F_{DDE} | R_{vc} | R_{vc}$ )  $125DDE | 125C_{14} | 125C_{14}$

Al terminar cada una de las corridas de dinámica molecular era necesario analizar propiedades de estructura las cuales nos proporciona información acerca del fenómeno de adsorción de las partículas de DDE y  $C_{14}$  como la función de distribución radial  $g(r)$  isothermas de adsorción y perfil de concentración.

### 4.3 Resultados de función de distribución radial $g(r)$

La función de distribución radial  $g(r)$  es la medida de la probabilidad para que una partícula se encuentre en un radio ( $r$ ) dado que otra este en el origen. El ordenamiento hipotético de las moléculas en las cajas de simulación que forman los sistemas ocasiona que la localización de segundos vecinos se encuentre en una distancia muy corta desde el átomo de origen de forma periódica con intervalos definidos, por lo que es necesario para este análisis realizar la Dinámica Molecular hasta 500,000 pasos, para que los movimientos aleatorios posicionen a dichas moléculas en todos los espacios de los complejos armados.

La función fue calculada para el sistema I, tomando de referencia las moléculas de DDE, la función  $g(r)$  toma valores altos en una distancia aproximada de 0.5 Å observando altamente probable que se encuentre una molécula de DDE y además moléculas de carbinos acetilénicos, Figura 4.18.

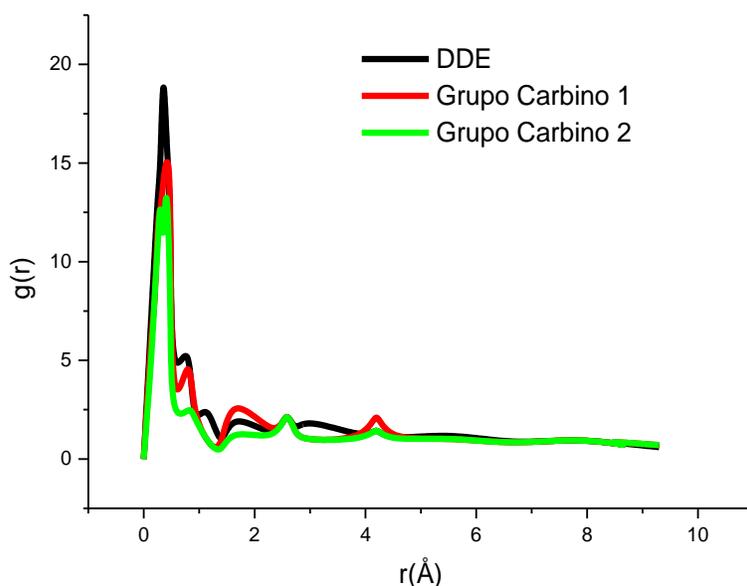


Figura 4.18. Función de distribución radial  $g(r)$ , sistema I.

Para el sistema II igualmente tomando como referencia la molécula de *DDE*, la función  $g(r)$  toma valores altos, a una distancia de  $0.20 \text{ \AA}$ , como altamente probable que se encuentre una molécula de *DDE* cerca de otra molécula de *DDE* y baja probabilidad con las configuraciones de carbino acetilénico, respecto al sistema I, Figura 4.19 [170].

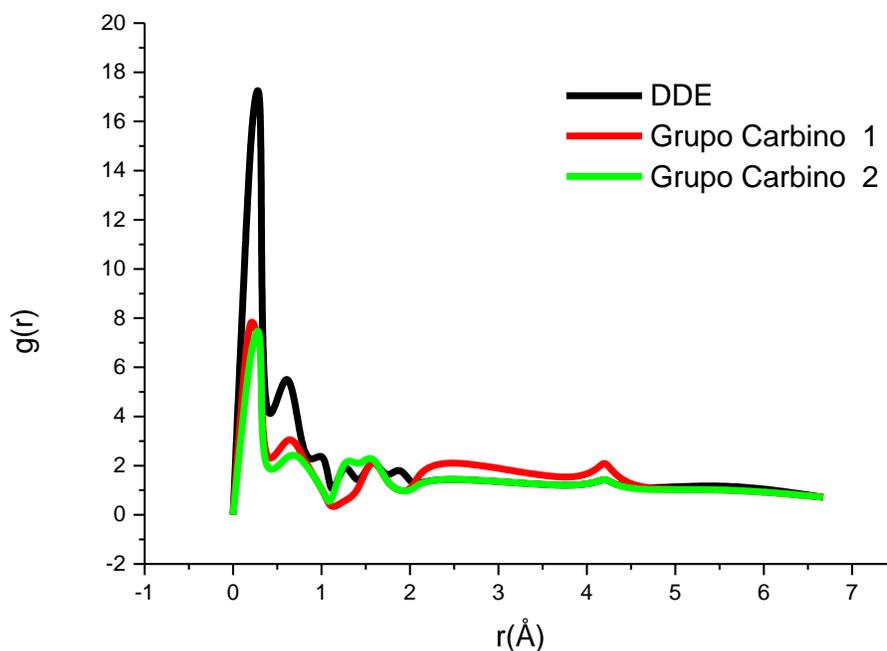


Figura 4.19. Función de distribución radial  $g(r)$ , sistema II.

En la Figura 4.20 se muestra la  $g(r)$  de la caja de simulación III, mostrando que a una distancia de  $0.25 \text{ \AA}$  existe una alta posibilidad de que exista *DDE* cerca de *DDE* y menos probable de encontrar una molécula de carbino respecto al Sistema I y II.

En la Figura 4.21 se muestra  $g(r)$  para el sistema IV, que para una distancia de  $0.24 \text{ \AA}$  existe mayor probabilidad de una molécula de *DDE* este cerca de un *DDE* y menos probabilidad de que exista una estructura de carbino acetilénico, lo contrario a lo que sucede en los sistemas I y II.

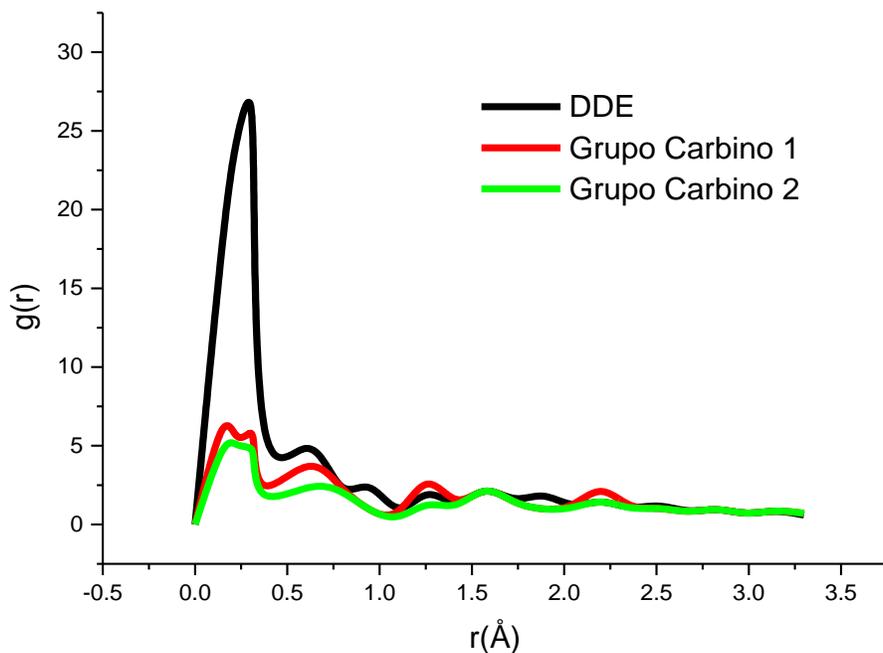


Figura 4.20. Función de distribución radial  $g(r)$ , sistema III.

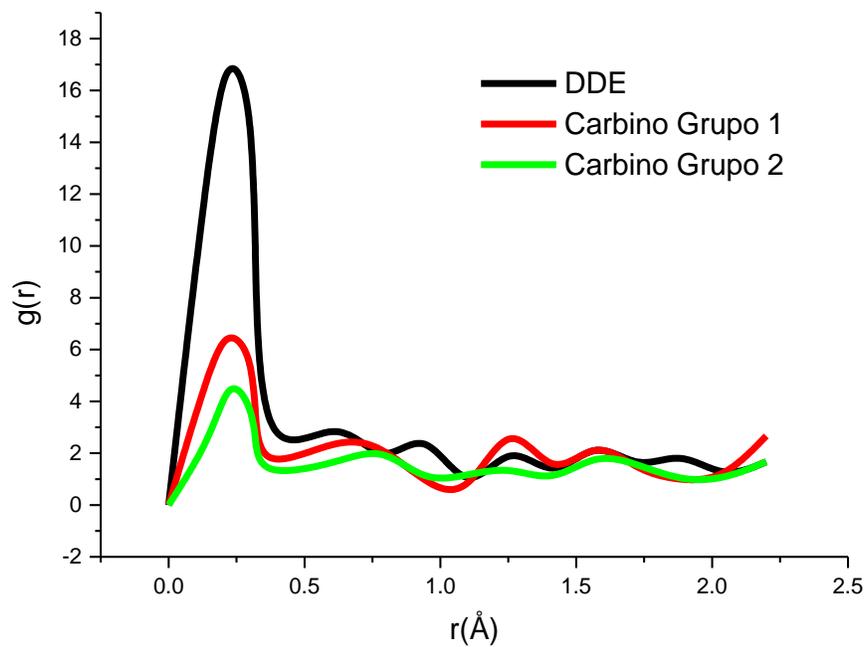


Figura 4.21 .Función de distribución radial  $g(r)$ , sistema IV.

Como la función de distribución radial  $g(r)$  representa la posibilidad de encontrar otra molécula en un elemento de volumen dado una distancia fija de otra molécula, dependiendo de la distancia intermolecular “ $r$ ”, donde resulta una función de tipo exponencial sinusoidal decreciente.

Esta función depende del potencial de interacción, de la densidad de acuerdo con el potencial considerado para la interacción entre las moléculas (Lennard-Jones), de la temperatura y de la distancia intermolecular. Matteoli y Mansoori dicen que a baja densidad  $g(r)$  tiende al valor de 1, a distancias intermoleculares grandes  $g(r)$  también tiende a 1. La distancia de contacto con otra molécula  $g(r)$  corresponde al primer máximo, los demás picos mínimos están situados donde las moléculas se van alejando de la molécula de referencia.

#### **4.4 Resultados de la Isoterma de Lagmuir**

Cuando un adsorbato golpea al adsorbente, puede rebotar o quedar fijo en la superficie, es decir, sufrir adsorción. En ese último caso, la molécula adsorbida puede difundirse (moverse) sobre la superficie, quedarse fija (adsorción), sufrir una reacción química o disolverse en el interior del sólido (absorción). Como se mencionó con anterioridad al analizar el pozo de potencial del sistema se justificó que existe una fisisorción en los cuales las moléculas se mantienen en la superficie por fuerzas atractivas de Van der Waals [171].

La isoterma de adsorción es el estudio de la cantidad adsorbida (masa o volumen) conforme aumenta la presión. El estudio de las cajas de simulación con el ensamble canónico donde el volumen y la temperatura se mantienen fijos (NVT), permitiendo que el número de moléculas de *DDE* fluctúe hasta alcanzar el equilibrio. Al realizar la dinámica molecular de los sistemas en estudio provocando gran cantidad de movimientos aleatorios en las cajas de simulación de las cuales solo algunos serán seleccionados y adsorbidos por el material adsorbente, la Figura 4.22 muestran un comportamiento de una adsorción química. Para que cada movimiento sea aceptado se necesita que cumpla un valor de energía acorde con la distribución del Boltzmann, es decir que un movimiento es aceptado si la nueva posición implica una estabilización en la energía del sistema.

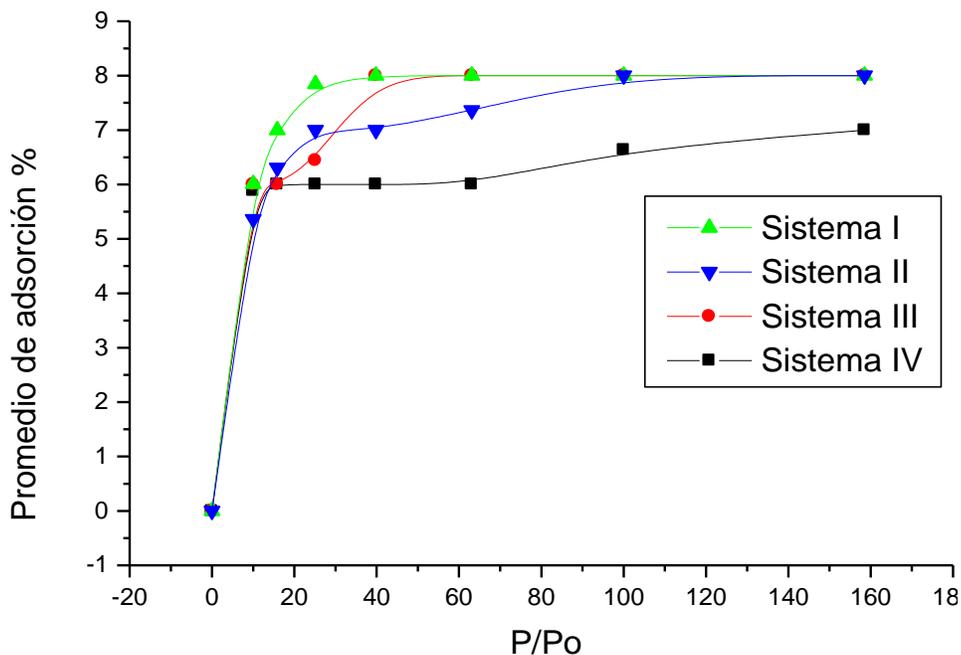


Figura 4.22. Isotermas de adsorción de los sistemas I, II, III y IV.

En cada punto de la isoterma se suele realizar un elevado número de movimientos hasta comprobar que se ha alcanzado el equilibrio. Los movimientos aleatorios continúan para obtener las estadísticas del sistema y obtener los parámetros macroscópicos [172].

La isoterma de Langmuir presume que todos los puntos de adsorción en un adsorbente estructuralmente homogéneo son idénticos, y energéticamente equivalentes. La adsorción se realiza en una capa monomolecular sin interacciones laterales entre moléculas de adsorbato sobre una superficie energéticamente homogénea.

#### 4.5 Resultados de perfiles de concentración

Desde el punto de vista molecular el arreglo geométrico de las moléculas es diferente después de realizar una dinámica molecular. De esta manera resulta importante el comportamiento de las moléculas de un sistema respecto a su ubicación espacial dentro del mismo sistema. Los perfiles de concentración nos permiten observar en que forma varía la densidad a lo largo de los ejes de las cajas de simulación que forman los sistemas de estudio [173].

La Figura 4.23 nos muestra la evolución del perfil de concentración del sistema I, se puede distinguir como los carbinos tipo acetilénicos (verde y negro) y las moléculas de *DDE* (rojo) que de acuerdo con la visualización del recorrido de las trayectorias durante el tiempo de la dinámica molecular se observa que en una primera instancia se formaban dos grupos en los cuales se encontraban  $C_{14}$  y *DDE* ( $C_{14}H_8Cl_4$ ), Figura 4.11, posteriormente al realizar el perfil de concentración los niveles de carbino 1 y carbino 2 muestran que es el mismo comportamiento, y esto nos indica que es un solo grupo el cual se visualiza como dos por las condiciones periódicas de nuestro sistema.

El sistema I es una muestra de que existe una probabilidad de que hay un tipo de adsorción en el sistema por el número de moléculas, su posición, su orientación y las condiciones iniciales ó parámetros de la dinámica molecular. La mayor concentración de  $C_{14}$  se ubica en 30Å respecto a la cara frontal del Sistema I, en el intervalo de 20Å a 45Å se ve que conforme va aumentando el número de carbinos va aumentando el número de *DDE* y a 45Å existe la misma cantidad de cada uno de ellos, después de este punto va disminuyendo la cantidad de carbinos y aumenta el *DDE*, de lo que se infiere que solo algunos de los carbinos adsorbieron el *DDE*.

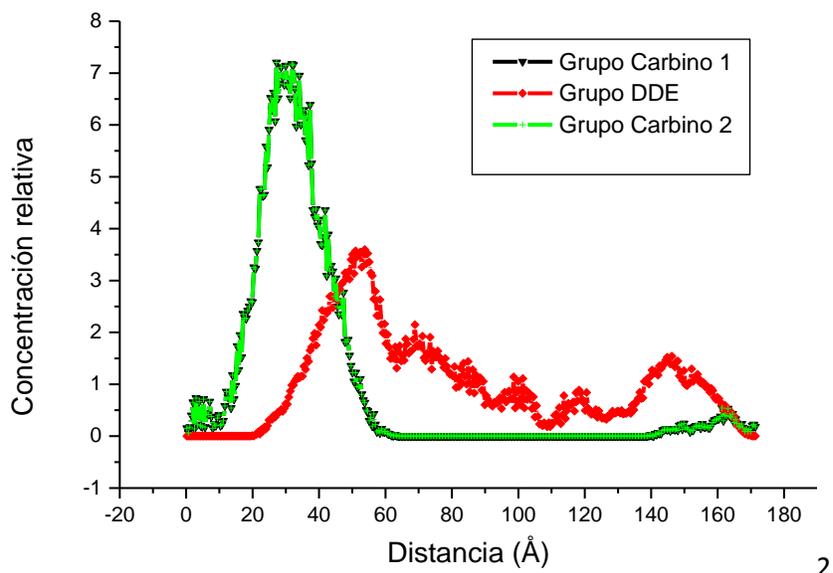


Figura 4.23. Perfil de concentración del sistema I.

Para el sistema II, figura 4.24, se puede apreciar cómo los carbino tipo acetilénicos (verde y negro) y las moléculas de *DDE* (rojo) se distribuyen dentro de la caja teniendo en una distancia de 75Å la mayor cantidad del *DDE* y en el intervalo de 40Å a 107Å se encontraría alguna interacción con una cantidad menor de carbino acetilénicos con respecto a las de *DDE*, como se observa visualmente en la Figura 4.14, se encuentran las moléculas del *DDE* concentradas en el centro del sistema y tanto el grupo de carbino 1 como el de carbino 2 se encuentran distribuidos tanto en los extremos como en el centro, indicando que las posibles interacciones que evidenciarían algún tipo de adsorción estarían en el centro del sistema, reafirmando lo que muestra la función de distribución radial de que existe posibilidad de encontrar *DDE* cerca de algunos carbino.

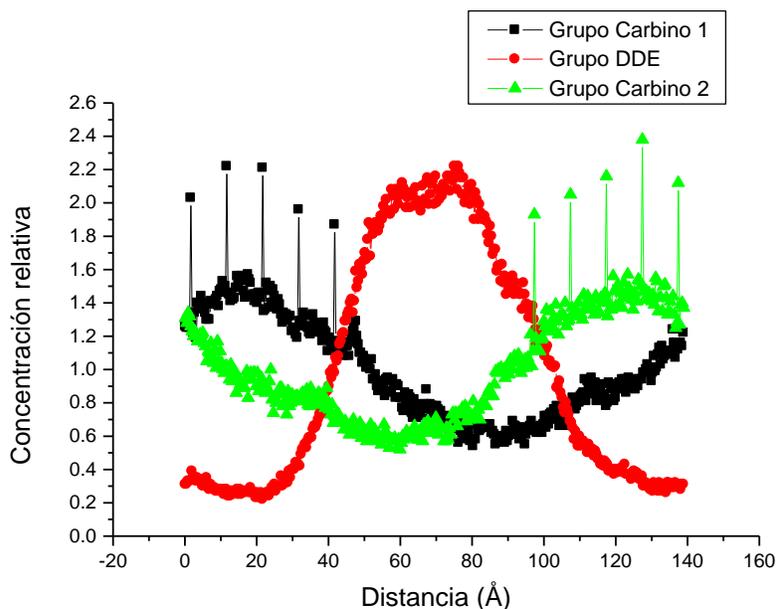


Figura 4.24. Perfil de concentración del sistema II

La Figura 4.25 , muestra un comportamiento del sistema III que a diferencia de los sistemas I y II se observa una separación de los tres grupos ( Grupo carbino 1, carbino DDE, Grupo carbino 2) no existiendo una posible interacción de las moléculas de *DDE* y carbino lo cual indica que no hay posibilidad de adsorción de *DDE*.

Finalmente, Figura 4.26, en la Simulación IV de los carbinos tipo acetilénicos (verde y negro) y las moléculas de *DDE* (rojo) se puede observar un comportamiento donde se hace solo un grupo de carbinos y en un extremo se coloca un grupo de *DDE*, con esa orientación es poco probable que exista una interacción significativa entre moléculas de *DDE* y carbinos acetilénicos.

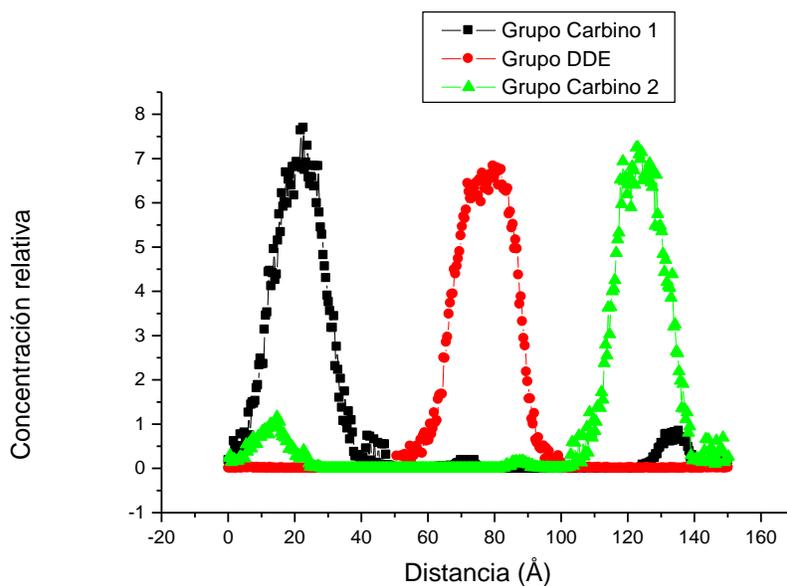


Figura 4.25. Perfil de concentración del sistema III

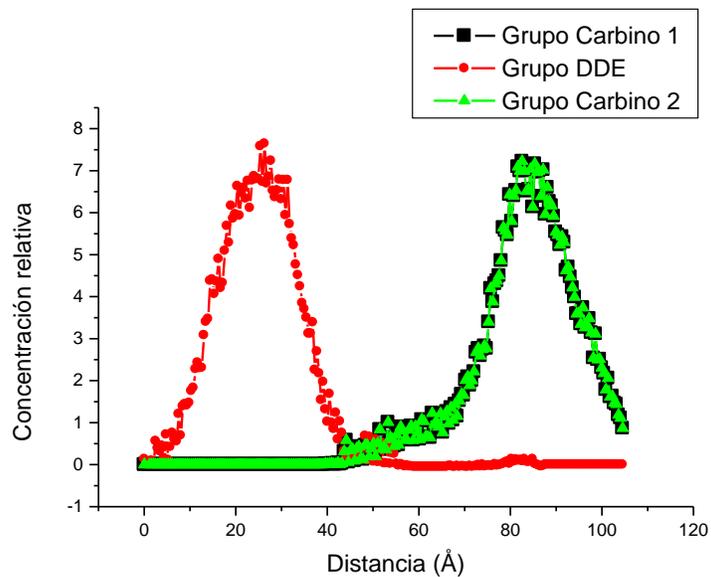


Figura 4.26. Perfil de concentración del sistema IV.

#### 4.6. Interacciones en *DFT* de moléculas tomada de la dinámica molecular.

Después de la dinámica molecular del sistema I, Figura 4.11, se tomaron algunas moléculas *3DDE* y *7C<sub>14</sub>*, donde se observó cierto acercamiento entre ellas, Figura 4.27 a) y b). Se colocaron para su interacción en *DMol<sup>3</sup>/DFT* de Materials Studio BIOVIA y analizar su comportamiento. La metodología y parámetros utilizados fueron *DFT/GGA/PW91*, con un spin no restringido; a nivel de campo autoconsistente (SFC), con base *DND* y base atómica *6-31G\**, con un número de 100 iteraciones para su convergencia.

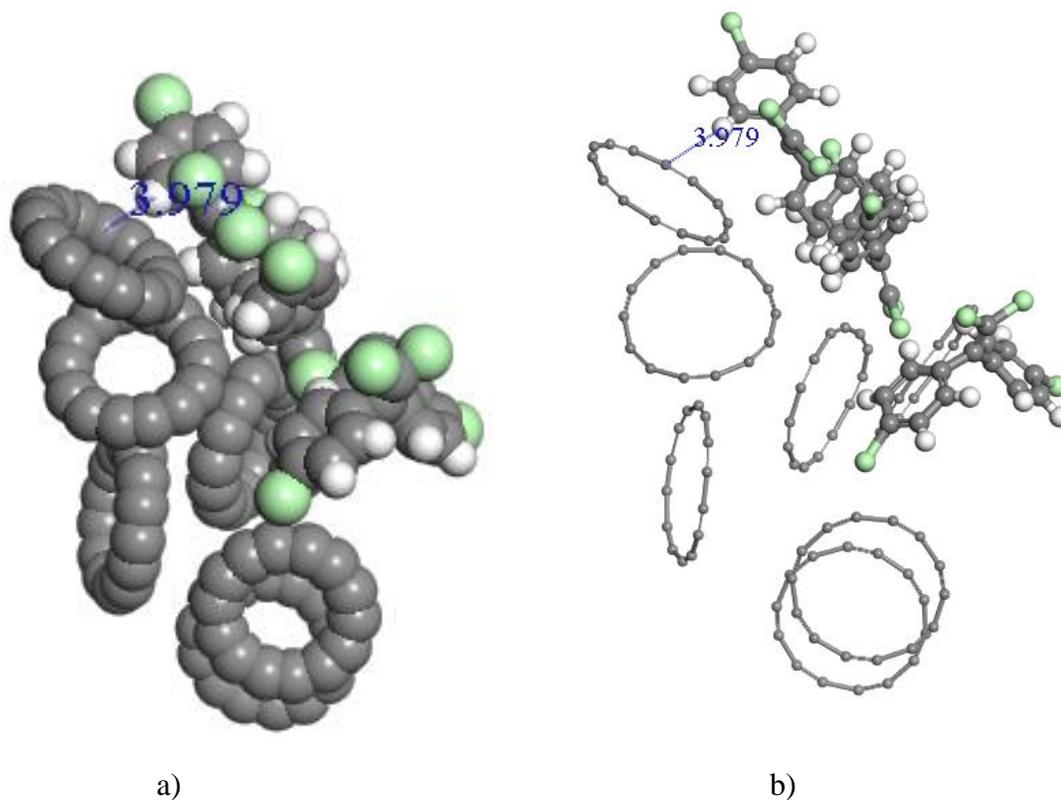


Figura 4.27. *3DDE* y *7C<sub>14</sub>*, a) tipo CPK, b) tipo bola y palo.

Se fueron observando los comportamientos de las moléculas al realizar la optimización geométrica de la figura 4.27, en la iteración 72 de dicha optimización, se observa que, se generan tres productos P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, Figura 4.28. En P<sub>1</sub> las moléculas de un anillo C<sub>14</sub> tiene deformación al insertarse en un anillo bencénico de la molécula DDE. En el grupo P<sub>2</sub> solo se encuentra una molécula de DDE sin interacción con algún C<sub>14</sub>. En el grupo P<sub>3</sub> se agrupan 6 C<sub>14</sub> con cierta deformación y con una molécula de DDE. La distancia entre el grupo P<sub>1</sub> y P<sub>2</sub> es de 5.816Å, del grupo P<sub>2</sub> y P<sub>3</sub> es de 2.467Å y del grupo P<sub>3</sub> y P<sub>1</sub> es de 4.794Å.

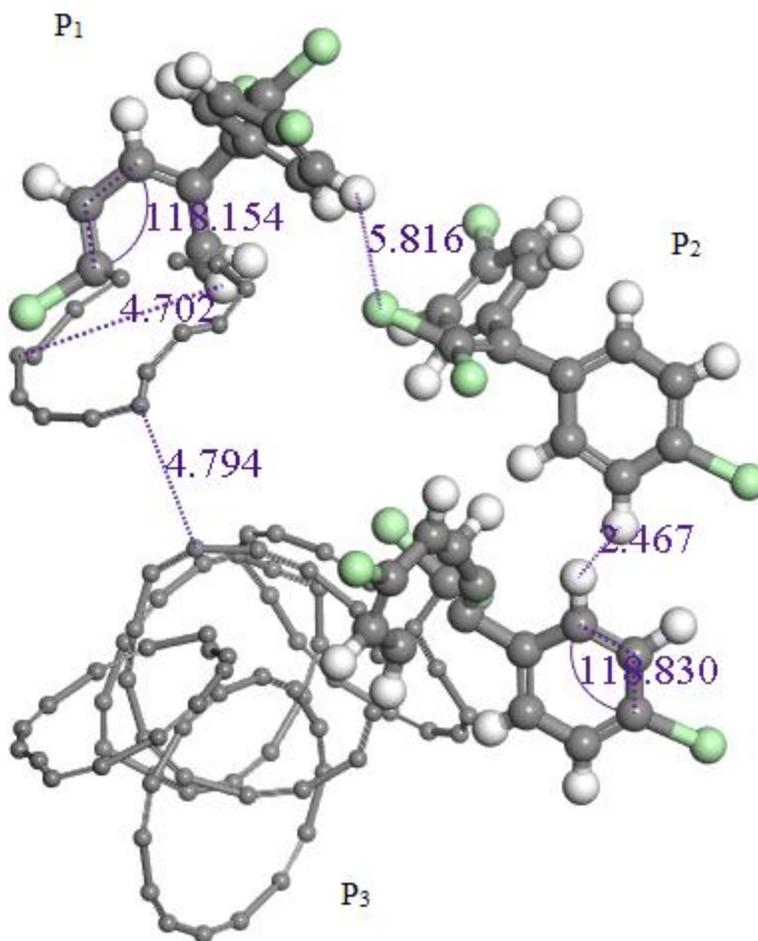


Figura 4.28. Optimización geométrica de 3DDE y 7C<sub>14</sub>. (72 iteraciones)

En la Figura 4.29 se observa el grupo P<sub>1</sub> de la Figura 4.28, indicando que en el anillo bencénico del *DDE* se inserta un carbino C<sub>14</sub> deformado, por medio de un enlace covalente de los carbonos C<sub>1</sub> y con un diámetro aproximado de 5.518Å, generando la disminución en su ángulo interno de 121.817° a 118.774°, formándose la estructura molecular C<sub>28</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>.

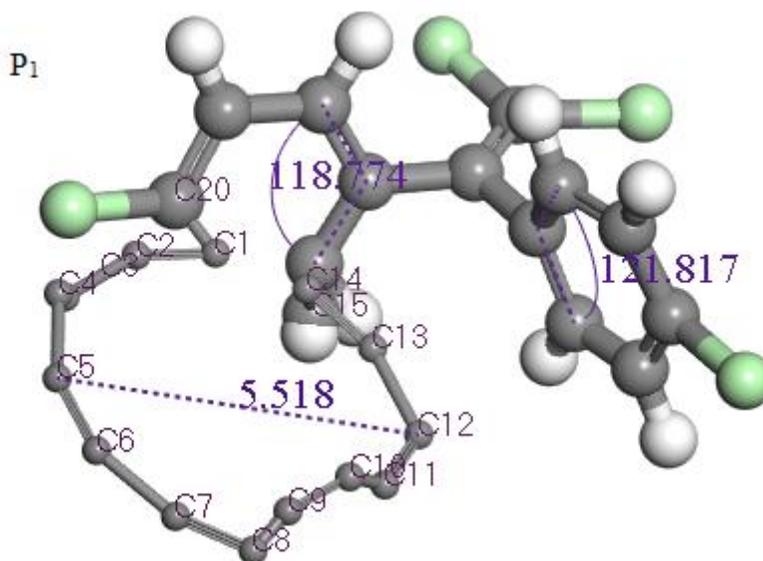


Figura 4.29. Grupo P<sub>1</sub> de 3DDE y 7C<sub>14</sub> (72 iteraciones).

La Figura 4.30 muestra el grupo P<sub>3</sub> de la Figura 4.28, indicando que se agrupan seis anillos deformados C<sub>14</sub> con diámetros aproximados de 6.346Å, 5.476Å, 5.834Å, 5.725Å, 5.038Å y 5.412Å respectivamente. El anillo con diámetro 6.346Å se une a la molécula CCl<sub>2</sub> formando un enlace covalente entre los átomos de carbono de C<sub>1</sub> y C<sub>15</sub>, llamado subgrupo P<sub>3a</sub>, formando la molécula C<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>, rompiendo la molécula de *DDE*. El anillo de 5.725 Å se enlaza covalentemente a un anillo bencénico del *DDE* con los átomos de carbono C<sub>2</sub> y C<sub>13</sub> formando la molécula C<sub>27</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>, llamado subgrupo P<sub>3b</sub>. La distancia de separación entre el átomo de carbono C<sub>15</sub> que pertenece a P<sub>3a</sub> y el átomo de C<sub>8</sub> que pertenece a P<sub>3b</sub> es de 1.776Å, mayor al reportado en los enlaces de carbono.

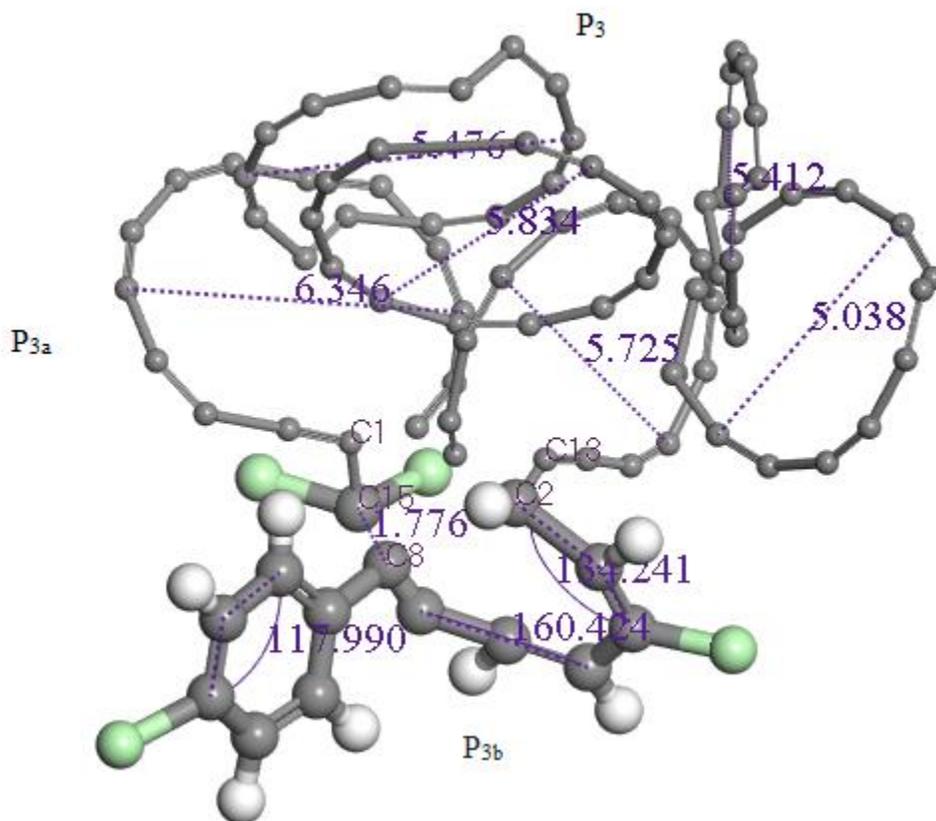


Figura 4.30. Grupo P<sub>3</sub> de 3DDE y 7C<sub>14</sub> (72 iteraciones).

Observando los comportamientos de las moléculas al realizar la optimización geométrica de la figura 4.27, ahora en la iteración 100 de dicha optimización, indica que en los grupos P<sub>1</sub>, P<sub>3</sub>, sufrieron cambios, Figura 4.31. En el grupo P<sub>1</sub> se rompió la molécula de DDE generaron dos subgrupos P<sub>1a</sub> y P<sub>1b</sub>. En el grupo P<sub>2</sub> solo se encuentra una molécula de DDE sin interacción con algún C<sub>14</sub>. En el grupo P<sub>3</sub> se agrupan 6 C<sub>14</sub> con cierta deformación y con una molécula de DDE, conservándose los grupos P<sub>3a</sub> y P<sub>3b</sub>. La distancia entre el grupo P<sub>1</sub> y P<sub>2</sub> es de 11.681 Å, del grupo P<sub>2</sub> y P<sub>3</sub> es de 2.473Å y del grupo P<sub>3</sub> y P<sub>1</sub> es de 8.483Å.

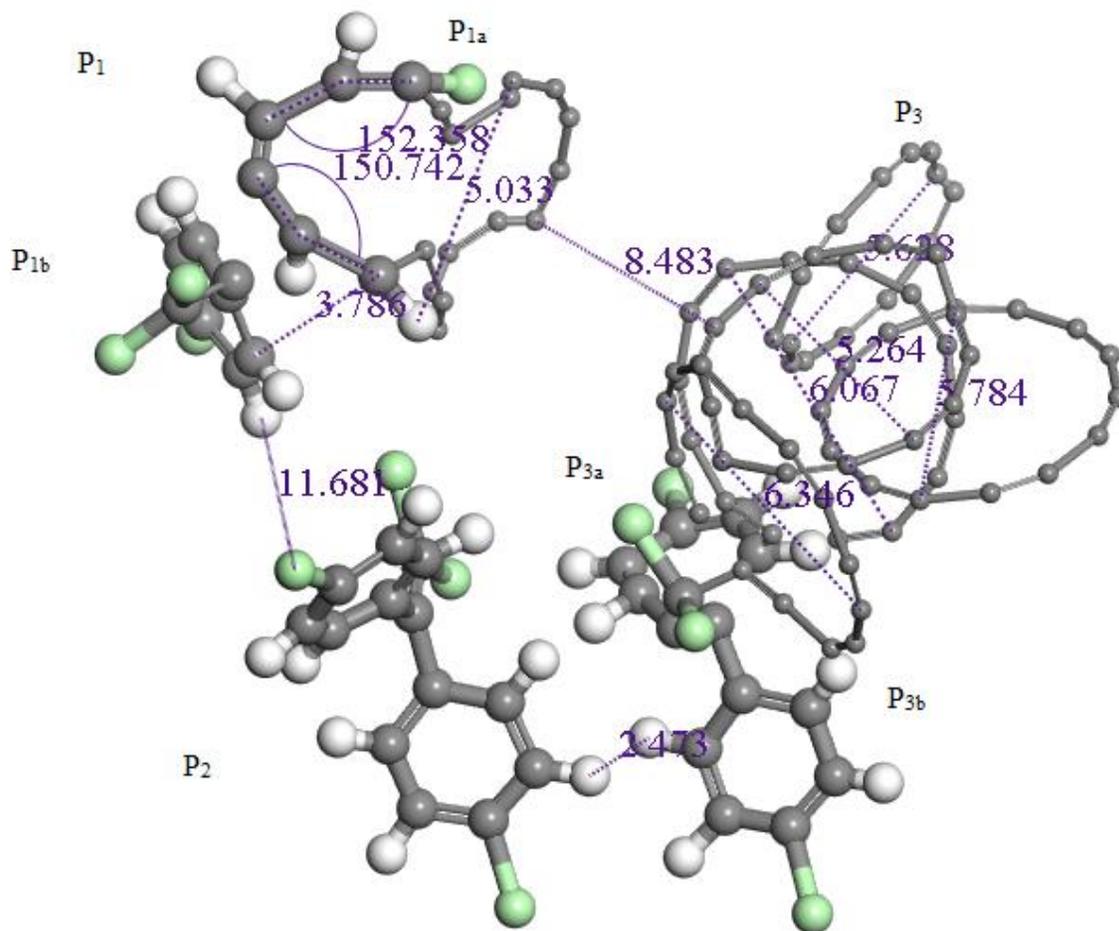


Figura 4.31. Optimización geométrica de 3DDE y 7C<sub>14</sub> (100 iteraciones).

En la Figura 4.32 muestra cómo se comportó el grupo P<sub>1</sub>, formándose dos subgrupos P<sub>1a</sub> y P<sub>1b</sub>, cambiando la estructura molecular del DDE. En el subgrupo P<sub>1a</sub> se forma una molécula C<sub>20</sub>H<sub>4</sub>Cl con ángulos internos de 152.358° y 150.742° indicando su tendencia a formar un anillo irregular donde el cloro ocupa el lugar del hidrogeno. El subgrupo P<sub>1b</sub> se formó con C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>. La distancia entre el subgrupo P<sub>1a</sub> y subgrupo P<sub>1b</sub> es de 3.786Å.

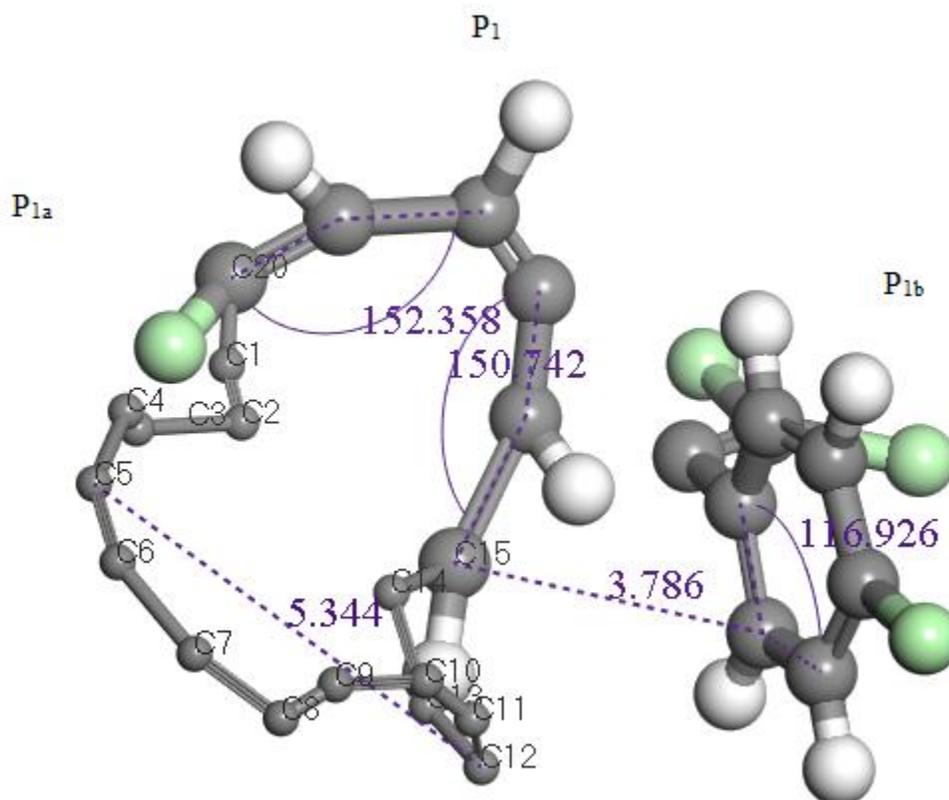


Figura 4.32. Grupo P<sub>1</sub>, subgrupos P<sub>1a</sub> y P<sub>1b</sub> de 3DDE y 7C<sub>14</sub> (100 iteraciones).

La Figura 4.33 muestra el grupo P<sub>3</sub> de la Figura 4.31, indicando que se encuentran seis anillos deformados C<sub>14</sub> con diámetros aproximados de 5.230Å, 6.346Å, 5.901Å, 4.698Å, 5.885Å y 5.789Å respectivamente. El anillo con diámetro 6.346Å permanece unido a la molécula CCl<sub>2</sub>, subgrupo P<sub>3a</sub>, formando la molécula C<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>, rompiendo la molécula de DDE. El anillo de 5.725Å de diámetro de la Figura 4.30, aumenta su diámetro a 5.885Å permaneciendo unido al anillo bencénico del DDE formando la molécula C<sub>27</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>, subgrupo P<sub>3b</sub>. La distancia de separación de entre las nuevas moléculas C<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub> y C<sub>27</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> es de 1.894Å aumentando respecto a la Figura 30.

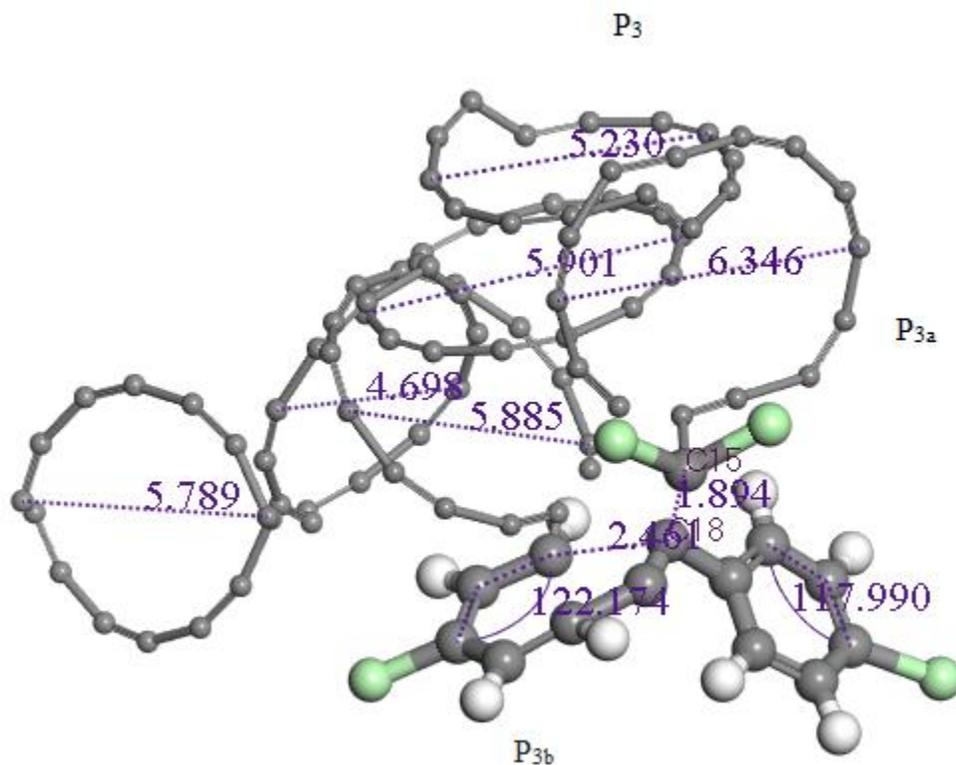


Figura 4.33. Grupo P<sub>3</sub> de la optimización geométrica de 3DDE y 7C<sub>14</sub>.

Las moléculas 3DDE y 7C<sub>14</sub>, tomadas después de la dinámica molecular del sistema I 125C<sub>14</sub> | 125DDE | 125C<sub>14</sub>, con arreglos (Fc | F<sub>DDE</sub> | Fc), nos muestra que los carbinos de 14 átomos de carbono tipo acetilénico o polyne, con enlaces triples y simples alternadamente reaccionan con la molécula de DDE, logrando enlaces entre los carbonos de ambas moléculas, y rompiendo las moléculas de DDE, formando moléculas distintas, logrando repercutir en la estructura molecular del DDE lo que se espera que ayude a cambiar el efecto dañino de este compuesto organoclorado.

## 5. Conclusiones

La generación de la estructura  $C_{14}$  tipo carbino acetilénico con triple y simple enlaces alternados, un perímetro de  $18.027\text{\AA}$ , una área de  $25.949\text{\AA}$ , una simetría  $D_{nh}$ , con un nivel de aromaticidad de 0.912 según HOMA y por la banda GAP propiedades de semiconductor, con la metodología *DFT /GGA/PW91*, mostró en sus interacciones con la molécula ( $C_{14}H_8Cl_4$ ) *DDE* un comportamiento de inserción después de sus optimizaciones geométricas, donde el pozo de potencial construido indica una quimisorción. En dichas interacciones se muestra que el carbino se coloca en el centro de la molécula *DDE* añadiendo sus átomos de carbono con los átomos de carbono del *DDE* creando una nueva estructura molecular.

Al realizar la dinámica molecular por el algoritmo de Verlet, un campo de fuerza universal, un potencial de interacción L-J, un ensamble NVT (Nosé) a una temperatura de 298 K y condiciones periódicas, se observa que en el sistema I y II, la conformación de grupos indicando un acercamiento de las moléculas de *DDE* con las de  $C_{14}$  por las funciones de distribución radial  $g(r)$  calculadas y el comportamiento de su distribución molecular dentro de los sistemas creados observados en los perfiles de concentración. Del aglomerado formado en el Sistema I, después de la dinámica molecular, y de haber seleccionado un conjunto de moléculas cercanas  $3DDE$  and  $7C_{14}$  y colocadas en *DFT /GGA/PW91* para realizar su interacción, se mostró un comportamiento de inserción de las moléculas de  $C_{14}$  a las moléculas de *DDE*, rompiendo las estructuras moleculares de *DDE* y consecuentemente formando los productos  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ . El grupo  $P_1$  al terminar las 100 iteraciones el carbino se une con enlaces covalentes a un anillo bencénico del *DEE*, rompiendo dicha molécula generando dos subproductos  $P_{1a}$  ( $C_{20}H_4Cl$ ) y  $P_{1b}$ , ( $C_8H_4Cl_3$ ). El producto  $P_2$  es solo una molécula de *DDE* que no sufre ninguna alteración. En el producto  $P_3$  se generan dos subproductos importantes  $P_{3a}$  ( $C_{15}Cl_2$ ) y el  $P_{3b}$   $C_{27}H_8Cl_2$  en los cuales, se unieron por enlaces covalentes los átomos de carbono de los carbinos con los átomos de carbono del *DDE*, rompiendo dicha molécula y cambiando su estructura molecular generando los productos antes mencionados, pretendiendo con esto cambiar el efecto dañino de esta molécula al medio ambiente y a los seres vivos.

## 6. Referencias

- [1] Waliszewski, M., Carvajal O., Infanzon R., Trujillo P., Aguirre A., Maxwell M. (2004). *J Agric Food Chem*, 52(23), 7045–7050.
- [2] Barnhoorn, I., Bornman, M., Jansen Van Rensburg, C., Bouwman H. (2009). *Chemosphere*, 77 (9),1236–1241.
- [3] Ley General de Salud de México.(2010). Publicada en el Diario Oficial de la Federación.
- [4] Alegría H., Bidleman T. y Salvador–Figuroa M.(2006). *Environ Pollut*, 3(140), 483–491.
- [5] Singh P., Battu R., Kalra R. (1991).*J Stored Prod Res* 2(27),131–134.
- [6] Carey F. A. (2010).*Structure and Mechanisms Organic Chemistry* 5<sup>th</sup>.Springer.278-301.
- [7] Thornton R. (2012). *Química Orgánica*. 5<sup>th</sup> Ed. Pearson, 211-238.
- [8] Fernández, M. P. Ríus. (1998).*Elementos de Mecánica Cuántica Molecular*, Universidad de Cádiz.
- [9] Saito Mi. (1999).*Physical.Rev*,60, 12, 8939-8942.
- [10] Kotz J.C, Treichel P., Weaver G. C. (2006). *Chemistry & Chemical Reactivity* .6<sup>th</sup> Ed.408.
- [11] Leach, A.(2001). *Molecular Modeling: Principles and Applications*. 2<sup>th</sup> Ed.
- [12] Hirst D.M, Blackewll (1990). *A Computational Approach to Chemistry*. Scientific Publications, Londres.
- [13] Torelli T. (2000)., *American Physical Society*.85,8.1702-1705.
- [14] Pacheco J.H., Zaragoza I.P., Bravo A. (2017). *Rev. Mex. Física*. 63,1.
- [15] Mark Lefers (1990). 2<sup>th</sup> Ed. Oxford 368-379.
- [16] Wiley J., Sons. (1976) Fleming *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*.
- [17] Kittel C. *Introducción a la Física de Estado solido*. 3<sup>th</sup>. Prentice Hall
- [18] Koopmans T. (1934) T. A, *Physica* 1,2,104-113.

- [19] Alonso, M., Herradon B. (2010), *An Quím.* 3,106,173-182.
- [20] Coakley, K.M. (2004), *Chemistry of materials* 4533-4542.
- [21] Klein D. (2005). *Química Orgánica*. Editorial Medica Panamericana.402-433.
- [22] Carey F. A. (2010). *Structure and Mechanisms Organic Chemistry*. 5<sup>th</sup> Ed. Springer.
- [23] Karplus M, McCammon JA. (2002). *Nat Struct Biol*, 9(9):646-652.
- [24] Ayranci E., Hoda N. (2005). *Chemosphere*, 60 1600–1607.
- [25] Thornton R. (2012). *Química Orgánica*. 5<sup>th</sup> Ed. Pearson, 211-238.
- [26] Allen, M.P., Tildesley. D.J. (2002). *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University Press.
- [27] Matteoli E. Mansoori G. A. (1995) *J. Chem. Phys.* 103, 4672.
- [28] Solomons G. (2004). *Chemistry Organic*. 2a. Ed. Limusa
- [29] Tan, G. H., Vijayaletchumy, K. (1994). *Environ. Contam. Toxicol*,53,351-356.
- [30] Driss, M. R., Bouguerra M. L. (1996): *Int-J-Environ-Anal-Chem*, 65 (1-4): 1-10.
- [31] Dierksmeier, G.Ed. Científico-Técnica, La Habana, (2001).
- [32] Coelho, R., Souza L., Cardoso, S., Dutra E. (1998). *International Conference on Pesticides Use in Developing Countries; Impact on Health and Environment*, Abstract O 006,48,(1998).
- [33] AMAP Centre de Toxicologie du Quebec. (1998).Quebec, Canada.
- [34] Yáñez L., Ortiz-Pérez D., Batres L.E., Borja-Aburto VH., Díaz-Barriga F. (2002). *Environ Res* 88:174–181.
- [35] Singh P.P., Battu R.S., Kalra R.L. (1991). *J Stored Prod Res* 27:131–134.
- [36] Shen L., Wania F. *JChem Eng Data* 50:742–768(2005).
- [37] Lacorte, S. C.; Molina; D. Barceló. (1993).*Anal-Chim-Acta*, 281 (1), 71-84.

- [38] Galindo-Reyes, J. G., Fossato V. U., Villagrana-Lizárraga, C., Dolci F., Lazcano-Álvarez M. G., Montes-Verdugo J. A. (2000). Pollution Pesticides in Water, California.
- [39] Aguilar, Borrull C. F., Marce R. M. (1997). *J-Chromatogr-A*, 771.
- [40] Battu R.S., Singh P.P., Joia B.S., Karla R.L. (1989). *Sci Total Environ* 78:173–178.
- [41] Mariño, R. C. (2000). *Métodos de análisis de residuos de plaguicidas*, CIDISAV.
- [42] WHO The use of DDT in malaria vector control. (2007). [http://www.who.int/ipcs/capacity-building/who\\_statement.pdf](http://www.who.int/ipcs/capacity-building/who_statement.pdf).
- [43] Warren S. *Organic Synthesis: The Disconnection Approach* 2<sup>th</sup>.(2007).Wiley 201-231.
- [44] Hart H., Hart D. (2008). *Organic Chemistry* 12<sup>th</sup>, M<sup>C</sup>Graw Hill.
- [45] Klein D. *Química Orgánica*. (2005).Editorial Medica Panamericana.402-433.
- [46] McMurry J. (2009). *Química Orgánica* 8<sup>th</sup>. Edicion, 303-306.
- [47] Morrison R.T. (2007). *Química Orgánica* 5<sup>th</sup>. Edición Editorial Pearson, 211-238.
- [48] Bourrat X. (1998). Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 347,43-64.
- [49] Lillo, M.A. (1999). *Fibras de carbón y carbones activad*. Universidad de Alicante: Alicante.
- [50] Parra B. Sousa J.C, Pis J.J., Pajares J.A. and Bansal B.C. (1995). *Carbon* 33 801.
- [51] Montes-Moran M.A, Suarez D. J.A. Menéndez and E. Fuente, (2004) *Carbon*, 42 -1219.
- [52] Bourrat X. (1998). Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 347,43-64.
- [53] Chalifoux W. A., Tykwinski R. R. (2010). *Nat. Chem.* 2, 967–971.
- [54] Chalifoux W. A., Tykwinski, R. R. (2009). *C. R. Chim.*12, 341–358.
- [55] Heimann R. Sergey B., Evsyukov E. (1999). *Carbyne and Carbynoid Structures*. Springer Science.
- [56] Neiss C., Trushin E., Görling A. (2014) *ChemPhysChem* 15, 2497–2502.

- 
- [57] Tobe Y., Matsumoto H., Naemura K., Achiba Y., Wakabayashi T. (1996) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35, 1800–1802.
- [58] Diederich F., Rubin Y., Knobler C. B., Whetten R. L., Schriver K. E., Houk K. N., Li Y., *Science* 245, 1088–1090 (1989).
- [59] R. Hoffmann, (1966). *Tetrahedron* 22, 521–538.
- [60] Parasuk V., Almlof J., Feyereisen M. W., (1991) *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1049–1050.
- [61] Kaiser K., Scriven L. M., Schulz F. Gawel P., Gross L. Anderson H. L. (2019). *Science* science.aay1914
- [62] Arulmozhiraja S., Ohno T., (2008) *J. Chem. Phys.* 128, 114301.
- [63] Parr R. G. And Yang W. (1989) *Density-Funtional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.
- [64] Sierralta, A.; Lisboa, O.; Rodriguez, L. (2005). *J. Mol. Structure*; 729, 91-97.
- [65] Parr R. G. And Yang W. (1989) *Density-Funtional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.
- [66] Lee C, Yang W. and Parr R. G. (1988). *Phys. Rev. B* 37 785.
- [67] Yang W, Parr R. (1985). *Proc. Natl. Acad. Sci. (Chemistry)*, 82,6723.
- [68] Perdew J.P., Wang Y. (1986). *Phys. Rev.* 33, 8800.
- [69] Perdew J.P, Wang Y. (1992) *Phys. Rev.* 45, 13244.
- [70] Hohenberg P. Kohn W. (1964) *Phys.* 136, 864.
- [71] Delley B. (1990) (2000), *J. Chem. Phys.* 92 508, *J. Chem. Phys.* 113 7756.
- [72] Kohn W., Sham L. (1965) *J. Phys.* 140, 1133.
- [73] Kohn W. (1996). *Phys.* 76, 3168.
- [74] Parr R, Yang W. (1994). *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4049.

- [75] Kohn W., Sham L. J. (1965) *Phys.*140, 1133.
- [76] Kohn W. *Phys.* (1996)76, 3168.
- [77] Allen, M.P., Tildesley. D.J. (2002). *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University Press.
- [78] Atkins, Peter; y Friedman, Ronald. (2005). *Molecular Quantum Mechanics*.4 ed., Oxford University Press,.72.-80.
- [79] Perdew J.P., Wang Y. (1986). *Phys. Rev.* 33, 8800
- [80] Perdew J.P, Wang Y. (1992) *Phys. Rev.* 45, 13244
- [81] Perdew J.P., Burke K., and M. Ernzerhof, (1996). *Phys. Rev. Lett.*77 3865.
- [82] Lee H., Lee C. T., and Parr R. G. (1991), *Phys. Rev. A* 44, 768.
- [83] Zhao Q., Levy M., and Parr R. G., (1993). *Phys. Rev. A* 47, 918.
- [84] Schlegel H.B. (1987). *Adv. Chem. Phys.*, 67, 249.
- [85] Baker J., Kessi A., B. Delley, (1996). *J. Chem. Phys.* 105, 192.
- [86] Lennard-Jones J.E. (1931). *The Proceedings of the Physical Society.* 43,31.
- [87] Atkins, P., Friedman, R., *Molecular Quantum Mechanics*.4<sup>th</sup>. Oxford University Press.
- [88] Hart H., Hart D. (2008). *Organic Chemistry* 12 th, M<sup>C</sup>Graw Hill.
- [89] Frenkel D., Smith B. (2002). *Understanding molecular simulation*; Academic Press.
- [90] Leach, A. (2001). *Molecular Modeling: Principles and Applications.* 2<sup>th</sup>.Pearson.
- [91] Cruz D., Chamizo J.A, Garritz A. (2002). *Estructura Atómica. Un enfoque químico.* Addison Wesley.
- [92] Carmona J. G., Meza M. S. A. (2007). *Fisicoquímica para la salud.* M<sup>C</sup> Graw Hill.
- [93] Wiley J., Sons. (1976).*Fleming Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions.*
- [94] Carey F.A. (2006). *Química Orgánica.* 6<sup>th</sup> Ed. Mc Graw Hill.

- 
- [95] Bertran J., Branchadell V., Moreno M., Sodupe M. (2002). *Química Cuántica*. 2<sup>th</sup> Ed. Síntesis.
- [96] Koopmans, T. A, (1934). *Physica* 1, 2:104-113.
- [97] Daudel R., Leroy G., Peters D. Sana M. (1983). *Quantum Chemistry*, Wiley Interscience.
- [98] Fernández M., Ríos P. *Elementos de Mecánica Cuántica Molecular*. (2002). Universidad de Cádiz.
- [99] McMurry J. (2008). *Química Orgánica*. 7th Ed. Cengage Learning, 560-574.
- [100] Levine I. N., (2001) *Química Cuántica*. Prentice Hall, 5<sup>th</sup> 242-248, 544-549.
- [101] Moncada J, Morán G., (2008). *Quim. Nova*, 31, 1255.
- [102] Thornton M. R. (2008). *Química Orgánica* 5<sup>th</sup> Ed. Pearson, 211-238.
- [103] Klein D., (2005) *Química Orgánica*. Editorial Medica Panamericana.402-433.
- [104] Allen, M.P., Tildesley. D.J. (2002). *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University Press.
- [105] Gould H. and Tobochnik J., (1996). *An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems*, 2<sup>th</sup>, Addison–Wesley, Reading MA.
- [106] Kaufmann W. J. Smarr L. L. (1993) *Supercomputing and the Transformation of Science*, Scientific American Library, New York.
- [107] Metropolis N. Rosenbluth, A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., and Teller E., (1953). *J.Chem.Phys.*21,1087.
- [108] Koonin S. E. and Meredith D. C.(1990). *Computational Physics*. Addison–Wesley
- [109] Heerman D. W.(1986). *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer.
- [110] Hansen J. P. (1991). *An introduction to Molecular Dynamics with an applicaction to glass transition, en Computer Simulation in Materials Science*, Kluwer Academic Publishers.
- [111] Haile J. H. *Molecular Dynamics Simulation*, J. Wiley, New York, (1992).

- 
- [112] Rappaport D. E. (1996). *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge Univ. Press.
- [113] Frenkel D. and Smit B. (1996). *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press.
- [114] Cicotti G., Frenkel D., and Mc Donald I. R. (1987). *Simulation of Liquids and Solids*, edited by, North-Holland, Amsterdam.
- [115] Reculer D. K. and Madden P. A. (1990). *Mol. Phys.* 70, 921.
- [116] Galli G. and Pasquarello A. M. (1993) *Principles Molecular Dynamics, en Computer Simulation in Chemical Physics*, Kluwer Academic Publishers.
- [117] Gullón Martín, Font I., R. (2001). *Wat. Res.* 35, 516–520.
- [118] Niu, J., Conway, B.E. (2002), *J. Electroanal. Chem.* 536, 83–92.
- [119] Pelekani, C., Snoeyink, V.L., (1999). *Wat. Res.* 33, 1209–1219.
- [120] Murayama, H., Moriyama, K., Mitobe, H., Mukai, H., Takase, Y., Shimuzu, K., Kitayama, Y. (2003). *Chemosphere* 52, 825–833.
- [121] Becker, D.L., Wilson, S.C. (1980). Carbon Adsorption. *The Use of Activated Carbon for the Treatment of Pesticides and Pesticidal Wastes*. Ann Harbor Science Publishers, Michigan.
- [122] Haile J. H. (1992). *Molecular Dynamics Simulation*, J. Wiley, New York,.
- [123] Saito Mineo. (1999). *Physical.Rev.*60,12,8939-8942.
- [124] Torelli T. (2000)., *American Physical Society.*85,8.1702-1705.
- [125] Stanger A. (2009). *Chem. Comm.*, 1939–1947.
- [126] Boldyrev A. I., Wang L. S. (2005) *Chem. Rev.*, 105, 3716–3757.
- [127] Cyrański M. K. (2005). *Chem. Rev.*, 105, 3773–3811.
- [128] Cyrański M. K., Schleyer P. V., Krygowski T. M., Jiao H. J., Hohlneicher G. (2003). *Tetrahedron*, 59, 1657–1665.

- [129] Chen Z., Hirsch A., S. Nagase, W. Thiel and P. v. R. Schleyer. (2003). *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 15507–15511.
- [130] Schleyer P. v. R., Jiao H. J., (1996). *Pure Appl. Chem.*, 68 , 209–218.
- [131] Cyrański M. K., Schleyer P. V. Krygowski T. M., H. J. Jiao, G. Hohlneicher, (2003). *Tetrahedron*, 59, 1657–1665.
- [132] Krygowski T. M., Cyrański M. K. (2004), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 249–255.
- [133] Delley B.J. Chem. (2000). *Phys.*13, 7756.
- [134] Yu.P. Kudryavtsev, Hermann R.B., S. E. Evsyukov. (1996). *J. Materials S.* 31, 5557.
- [135] Atkins, Peter; y Friedman, R. (2005). *Molecular Quantum Mechanics*.4<sup>th</sup> .Oxford University Press.,72.-80
- [136] Baker J., Kessi A., B. Delley, (1996). *J. Chem. Phys.*, 105,192.
- [137] Leach, A., (2001). *Molecular Modeling: Principles and Applications*. 2<sup>th</sup> Ed..
- [138] Pacheco Sánchez, J.H., Zaragoza Rivera I.P. (2017) *Rev. Mex. Fis.* 63, 97.
- [139] Torelli T. (2000), *American Physical Society*.85,8.1702-1705.
- [140] Klein D. *Química Orgánica*. (2005) Editorial Medica Panamericana.402-433.
- [141] Saito M. *Physical. Rev .* (1999) 6,12,8939-8942
- [142] Atkins, Peter; y Friedman, Ronald, *Molecular Quantum Mechanics*.4 ed., Oxford University Press.,72.-80 (2005).
- [143] Escudero, F. (1967). *Conductores, Aislantes y semiconductores*. DYNA,41,3,113-140.
- [144] Corminboeuf C., T. Heine, G. Seifert, P. v. R. Schleyer, J. Weber (2004), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 273–276.
- [145] Chalifoux, W.; Tykwinski, R. (2010) *Nature Chem.*, 2, 967–971.
- [146] Xiau J.;Bitao P. (2015). *Science Advances* 1034-1039.

- 
- [147] Lagow, R. J.; Kampa, J. J.; Wei, H.-C.; Battle, S. L. (1995) *Science*. 267, 362–367.
- [148] Ando, T. (2000) *J. Phys. Soc. Jpn.* 1757–176 69.
- [149] Hart Harold. David Hart, *Organic Chemistry* 12 th, M<sup>C</sup>Graw Hill.
- [150] Castellan G.W. (1998). *Fisicoquímica*. 2da.Edición.Pearson.452-456.
- [151] Stanger A. (2009). *Chem. Comm.*, 1939–1947.
- [152] Krygowski, B. T. Stepien (1993), *Chem. Rev.* 105, 3482–3512.
- [153] Salem L. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3, 543-552.
- [154] Ashkenazi J. (2016). *Phys.Rev. Lett.* 62.
- [155] Bylaska, J.E. Weare J.H and Kawai R. (1994). *Phys. Rev* .58, R7488.
- [156] Grossman J.C, Mitas L. and Raghavachari. (1995) *Phys. Rev Lett.* 75, 3870.
- [157] Wakabayashi T. J. (1997). *Chem. Phys* 107. 4783.
- [158] Haile J. H., (1992) *Molecular Dynamics Simulation*, J. Wiley, New York.
- [159] Hart Harold. David Hart, *Organic Chemistry* 12 th, M<sup>C</sup>Graw Hill.
- [160] Koopmans, T. A, *Physica* 1, no. 2, , pp. 104-113.(1934)
- [161] Barnhoorn I.E., Bornman M.S., Rensburg C., Bouwman H. (2009) *DDT. Chemosphere* 77:1236–1241.
- [162] Atkins, Peter; y Friedman, Ronald, *Molecular Quantum Mechanics*.4 ed., Oxford University Press,.72.-80 (2005).
- [163] Allen, M.P., Tildesley.D.J., (2002). *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University Press,
- [164] Leach, A., *Molecular Modeling: Principles and Applications*. (2nd Edition), (2001).
- [165] Pelekani, C., Snoeyink, V.L., *Competitive*. (2000) *Carbon* 38, 1433–1436.
- [166] Función de distribución radial.

- [167] Duri Al, B. In: McKay, G. (Ed.), Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. CRC Press, Florida, pp. 133–173. (1995).
- [168] Kouras, A., Zouboulis, A., Samara, C., Kouimtzis, Th. (1998). Environ. Pollut. 103, 193.
- [169] Murayama, H., Moriyama, K., Mitobe, H., Mukai, H., Takase, Y., Shimuzu, K., Kitayama, Y. (2003). *Chemosphere* 52, 825– 833.
- [170]. Bazargan A., McKay G. (2012). *Chem. Eng. J.* 195–196 377–391.
- [171] Kim Y. H., Ahn J. Y., S.- Moon H., Lee J.. (2005) *Chemosphere.* 60, 1349–1355.
- [172] Gupta V.K., Gupta B., Rastogi A., Agarwal S., Nayak A. (2011) *Water Res.* 45 40474055.