



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“Obtención de diagramas carga-deformación de estructuras tipo nanografenos: Un estudio mediante mecánica molecular”

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:
Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

Heber Hernández Flores
(201354062)

Director de Tesis:

Dr. José Humberto Camacho García

Co-Director de Tesis:

Dr. Martin Salazar Villanueva



Puebla, Pue. Agosto 2018

Ingeniería en Materiales

Agradecimientos

A los directores de esta tesis el Dr. Martin y el Dr. Humberto, su apoyo y orientación han sido muy valiosos y han hecho que el desarrollo de este trabajo sea sencillo y agradable.

Como siempre a mi familia, a su modo siempre están apoyando incondicionalmente haciendo más fácil y agradable lo que hacemos día a día.

A mis verdaderos amigos (ellos saben muy bien quienes son), cada momento compartido con cada uno de ellos alegra mi vida y las cosas que hago. También varios consejos de algunos de ellos han sido importantes en los procesos burocráticos y teóricos de este trabajo.

Índice

Resumen	v
1. Introducción	1
1.1 Grafeno y nanografenos (NG).....	1
1.2 Enfoques en la síntesis de nanografenos	2
1.3 Enfoques teóricos en nanografenos.....	4
Justificación	6
Objetivos	6
2. Fundamentos Teóricos	7
2.1 Química computacional.....	7
2.2 Mecánica molecular	8
2.2.1 Análisis de los términos de la ecuación de energía potencial V	10
2.2.2 Parametrización	13
2.3 Campos de fuerza.....	14
2.3.1 Materials Studio Modeling (MS).....	15
2.3.2 Campos de fuerza en MS	15
2.3.3 Módulo Forcite tools.....	16
2.4 Mecánica cuántica	18
3. Metodología	20
4. Resultados	23
4.1 Diagramas energía vs deformación	24
4.2 Diagramas carga vs deformación.....	25
4.3 Sistemas Hexa-perihexabenzocoroneno (HBC).....	28
4.4 Análisis mediante mecánica cuántica (GGA/PBE)	29
5. Conclusiones	32
6. Bibliografía	34

Índice de figuras

Figura 1. Síntesis de hexa-peri-hexabenzocoroneno (p-HBC) a través de ciclodeshidrogenación oxidativa intramolecular [9].	2
Figura 2. Síntesis de PAH parcialmente fusionados y molécula de grafeno completamente fusionada a través de benzannulación y ciclodeshidrogenación [9,10].	3
Figura 3. Estructura y características de WNG [13].	4
Figura 4. Contribuciones a la Energía potencial [11].	9
Figura 5. Variación de la energía contra la longitud de enlace	10
Figura 6. Variación de la energía contra el ángulo de enlace	11
Figura 7. Variación de la energía contra el ángulo de torsión	12
Figura 8. Variación de la energía contra la distancia entre átomos	12
Figura 9. Variación de la energía contra la distancia entre átomos	13
Figura 10. Diagrama de ensayo de tensión simulado	21
Figura 11. Diagrama de análisis con diferentes áreas del dicircuncoroneno.	21
Figura 12. Estructuras iniciales tipo NG optimizadas. Entre paréntesis se indica el modo de terminación de los bordes (Zigzag o Armchair), la n indica el número de unidades de benceno.	23
Figura 13. Diagramas energía/deformación de: a) benceno, b) naftaleno, c) pireno, d) coroneno y e) circuncoroneno.	24
Figura 14. Diagramas energía/deformación de sistema Dicircuncoroneno, análisis en tres diferentes áreas.	25
Figura 15. Diagramas carga-deformación de: a) benceno y b) naftaleno.	25
Figura 16. Diagramas carga-deformación de: c) pireno y d) coroneno.	26
Figura 17. Diagramas carga-deformación de: e) circuncoroneno y f) dicircuncoroneno	26
Figura 18. Influencia del tamaño en valores de máxima carga (nN) y deformación (Å/Å) de los sistemas: 1 benceno, 2 naftaleno, 3 pireno, 4 coroneno, 5 HBC, 6 circuncoroneno, 7 dicircuncoroneno.	27
Figura 19. Diagramas energía/deformación de sistemas HBC puro y dopados con BN.	28
Figura 20. Diagramas carga-deformación de sistemas HBC puro y dopados con BN.	28
Figura 21. Diagramas energía vs deformación de: benceno (a) y naftaleno (b).	29
Figura 22. Diagramas carga vs deformación de: benceno (a) y naftaleno (b).	30

Índice de tablas

Tabla 1. Valores de carga máxima (nN) y su deformación asociada (Å/Å) del sistema Dicircuncoroneno A1, A2 y A3.	26
Tabla 2. Valores de carga máxima (nN) y su deformación asociada (Å/Å) de las 7 estructuras pristinas tipo nanografenos estudiadas.	27
Tabla 3. Valores de carga máxima y su deformación asociada en los sistemas HBC puro y dopados con BN.	29
Tabla 4. Comparación de valores obtenidos mediante MM y MC de las estructuras benceno y naftaleno.	30
Tabla 5. Resultados de análisis mediante MC (GGA/PBE).	31

Resumen

Los nanografenos (NG) surgen a partir de los diferentes enfoques de investigación que buscan desarrollar aplicaciones para el grafeno, las propiedades de los NG difieren a las del grafeno debido a su confinamiento geométrico y por esto han generado nuevos temas de investigación y una variedad de futuras aplicaciones en áreas como electrónica orgánica, medicina, biología, entre otras. A diferencia del grafeno, las propiedades mecánicas de los NG no son un tema de estudio recurrente aun, siendo posiblemente una parte crucial y bastante útil para el diseño y control de estructuras o dispositivos de nanografenos en futuras aplicaciones.

Basado en métodos de mecánica molecular, en la presente tesis se explora el análisis del comportamiento mecánico de 7 diferentes estructuras tipo NG (benceno, naftaleno, pireno, coroneno, circuncoroneno, dicircuncoroneno, HBC (HBC, HBC-BN1 y HBC-BN2)) aplicando simulación de ensayos de tensión mediante deformaciones constantes, de los cuales se obtuvieron diagramas carga vs deformación de las respectivas estructuras. Los valores de carga máxima tolerada y deformación asociada obtenidos, presentan diferentes tendencias donde influye el tamaño del sistema y el dopaje; también se complementa brevemente el análisis obteniendo valores de las estructuras benceno y naftaleno mediante métodos de mecánica cuántica, observando la influencia de inducir tensión en otras propiedades y se logra realizar un análisis comparativo entre ambos métodos de química computacional.

1. Introducción

1.1 Grafeno y nanografenos (NG)

Después de la primera demostración experimental de grafeno por Geim y Novoselov en 2004, numerosos grupos de investigación con diferentes antecedentes han investigado este material. El grafeno es el primer cristal atómico sintético bidimensional (2D), consiste de una sola capa de átomos de carbono que se mantienen unidos por una columna vertebral de enlaces híbridos sp^2 superpuestos [1]. Las características extraordinarias del grafeno se originan en los orbitales 2p, que forman las bandas de estado π que se deslocalizan sobre la lámina de carbonos que constituyen al grafeno. Como resultado, el grafeno es extremadamente rígido ($\sim 1 \text{ TPa}$), exhibe una conductividad térmica muy alta (5000 W/mK), tiene una masa efectiva cero, es impermeable a los gases, muestra una gran movilidad de los portadores de carga, mientras que es ópticamente transparente. Todas estas propiedades le dan al grafeno una ventaja comparativa sobre materiales similares que se han utilizado en diferentes aplicaciones [2, 3].

El uso de grafeno en aplicaciones en el área de la electrónica muchas veces se ve limitado (por ejemplo, en transistores de efecto de campo) debido a la ausencia de una *brecha energética prohibida* [4, 5, 6]. Por lo tanto, hasta la fecha, se han estudiado varios enfoques para generar una *brecha energética prohibida* en el grafeno, incluidos el dopaje por impurezas de átomos, funcionalización química, creación de defectos y otra forma es la segmentación del grafeno a tamaños más pequeños denominados nanografenos (NG) o PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons) cuyos átomos de carbono finales están saturados de hidrógenos. En la última década, los NG han atraído nuevamente el interés sintético y más atención interdisciplinaria como moléculas de grafeno estructuralmente bien definidas con gran potencial en futuras aplicaciones. Las estructuras electrónicas de los nanografenos difieren de las del grafeno debido a su confinamiento geométrico. Los nanografenos tienen *brecha energética prohibida* finita y pueden considerarse puntos cuánticos basados en carbono, tienen una alta estabilidad química y térmica, alta movilidad del portador de carga y buenas propiedades de

formación de película que los hacen adecuados para la electrónica orgánica, transistores de diodos emisores de luz orgánica de efecto de campo orgánico y fotovoltaica orgánica [4,6].

1.2 Enfoques en la síntesis de nanografenos

En las últimas décadas este tipo de materiales se ha sintetizado a partir del desarrollo de métodos de preparación basados en la ciclodeshidrogenación oxidativa intramolecular, es decir, la reacción de Scholl [7], de precursores de oligofenylene diseñados racionalmente [8].

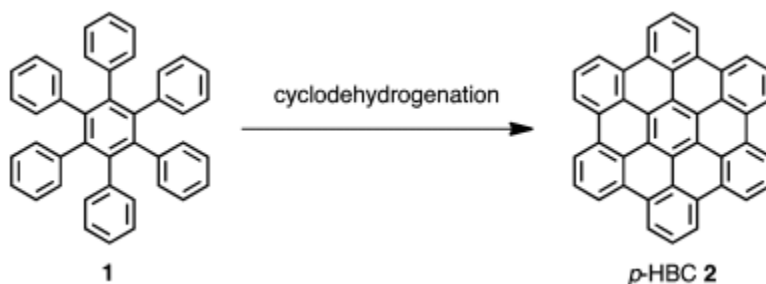


Figura 1. Síntesis de hexa-peri-hexabenzocoroneno (p-HBC) a través de ciclodeshidrogenación oxidativa intramolecular [9].

De esta forma, se ha sintetizado una gran variedad de moléculas de grafeno, con diferentes tamaños, simetrías y estructuras de borde. Sin embargo, los alcances de estos métodos sintéticos han estado limitados por varios factores, incluyendo la "grafitización" incompleta, la cloración y los reordenamientos estructurales inesperados durante la reacción de Scholl [8, 9].

Esto hace que sea esencial desarrollar nuevos métodos "no convencionales" para la síntesis de nanografenos que permitan la preparación de moléculas de grafeno con propiedades (opto) electrónicas adaptables. Como un importante ejemplo en el desarrollo de la síntesis de este tipo de estructuras, el *Hexa-perihexabenzocoroneno* (HBC, $C_{42}H_{18}$) y sus derivados pueden demostrar importantes avances debido al gran interés que siempre han generado; en 2013, *Dichtel y colaboradores* [10], reportaron la síntesis de *dibenzofused p-HBC* vía secuencial *benzannulación* y *ciclodeshidrogenación* (ver Figura 2). Los derivados de *di(ariletinil)-benceno* fácilmente accesibles se pueden "bencenar" mediante

tratamiento con *2-(feniletinil)benzaldehído*, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ y $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ para proporcionar precursores con excelentes rendimientos, a pesar de la alta congestión estérica.

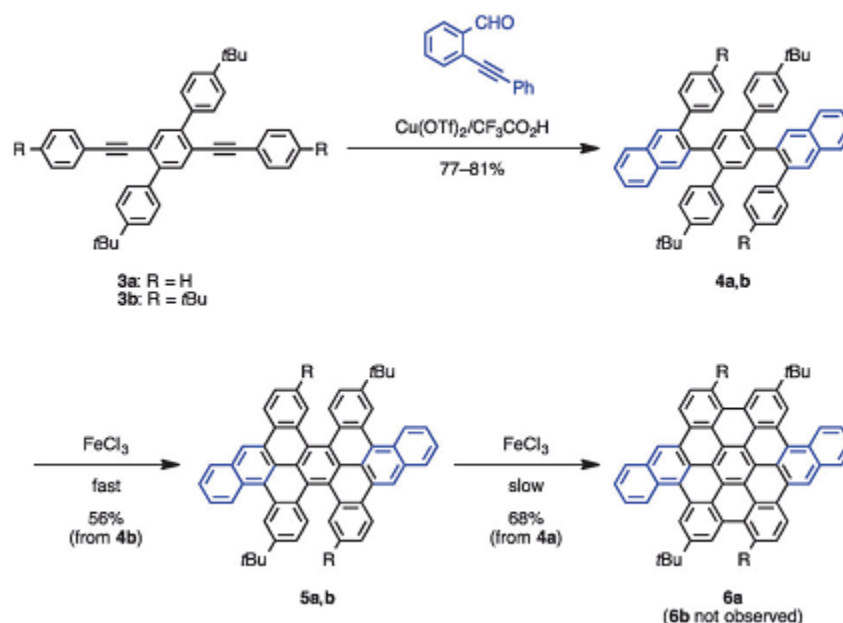


Figura 2. Síntesis de PAH parcialmente fusionados y molécula de grafeno completamente fusionada a través de benzannulación y ciclodehidrogenación [9,10].

Este protocolo sintético se puede aplicar a otros derivados *(ariletinil)-benceno*, proporcionando acceso potencial a moléculas de grafeno previamente no disponibles, incluidas especies contorsionadas con enlaces abiertos en posiciones selectivas. Además, la estrategia de “*benzannulación*” también ha demostrado ser eficaz para los *poli-(fenilen-etinileno)s* para producir polímeros estéricamente congestionados con unidades de *diarilnaftaleno*, que podrían servir como precursores de las Graphene Nanoribbons (GNR, por sus siglas en inglés) [11].

Dentro de este desarrollo de métodos de síntesis diferentes, se han reportado investigaciones donde buscan implementar métodos de síntesis verdes, simples y de bajo costo, como ejemplo Lin P. y colaboradores [12] proponen un método rentable para la preparación de nano-hojuelas de grafeno (GNF por sus siglas en inglés) o NG derivadas de nanotubos de carbono (CNT) a través de tres pasos (procesos de prensado, homogeneización y exfoliación con ultrasonidos).

Otro caso que se ha desarrollado es la síntesis de nanografenos deformes solubles (WNG por sus siglas en ingles), en el cual por medio de sustituyentes laterales y deformaciones en la estructura buscan evitar la agregación y aprovechar las propiedades ya mencionadas de los NG, además de su fotoluminiscencia y solubilidad, para aplicaciones en bio-sensores, imagen celular y liberación de medicamentos [13-16].

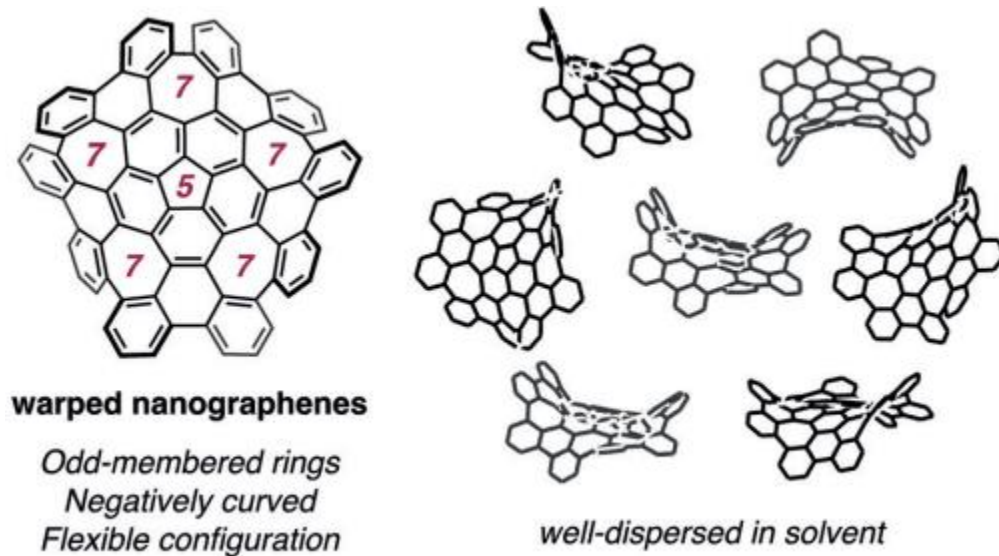


Figura 3. Estructura y características de WNG [13].

1.3 Enfoques teóricos en nanografenos

De la misma forma en que ha crecido la investigación experimental en los últimos años, la investigación teórica y la química computacional también ha evolucionado gracias al desarrollo tecnológico reciente. En el caso de la ciencia e ingeniería en materiales, actualmente la química computacional ha tomado ventaja y bastante importancia debido a la estimulación de limitaciones expuestas al contexto de estudios experimentales a escala nanométrica.

En cuanto al caso del grafeno y de los nanografenos ya se cuenta con una variedad de trabajos teóricos publicados donde se investigan diferentes propiedades y posibles aplicaciones mediante simulación por mecánica molecular y mecánica cuántica [1-19].

El Hexa-perihexabenzocoroneno (HBC, $C_{42}H_{18}$) y sus derivados también son un importante ejemplo en el estudio teórico de los NG por todo el análisis e interés que han generado debido a sus propiedades y condiciones favorables de síntesis. Estudios computacionales presentados por E. Vessally y colaboradores [5], realizan un estudio del HBC comparando la estructura pura con estructuras dopadas con nitruro de boro (BN), obteniendo resultados importantes.

Como ya se ha mencionado, las propiedades de los NG difieren de las del grafeno debido a su confinamiento geométrico, también en el trabajo presentado por E. Vessaly y colaboradores [5], se demuestra cómo influye el dopaje con BN en las propiedades electrónicas, ópticas y estructurales del HBC, sin embargo, no se menciona el caso de las propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas del grafeno ya son un tema muy estudiado por diferentes enfoques mediante química computacional [2, 3, 17-19], sin embargo, en el caso de los NG las propiedades mecánicas no son un tema de estudio recurrente aun, siendo posiblemente una parte crucial y bastante útil para el diseño y control de estructuras o dispositivos de nanografenos en futuras aplicaciones. Por lo cual, la intención de este trabajo es el análisis del comportamiento mecánico de algunas estructuras tipo nanografenos a partir de la simulación de ensayos de tensión mediante deformaciones constantes, usando métodos de mecánica molecular, los cuales han resultado ser igual e incluso más eficientes que los métodos por mecánica cuántica [3].

Justificación

A diferencia del grafeno, las propiedades mecánicas de los NG no son un tema de estudio recurrente aun, siendo posiblemente una parte crucial y bastante útil para el diseño y control de estructuras o dispositivos de nanografenos en futuras aplicaciones. Por lo cual, la intención de este trabajo es el análisis del comportamiento mecánico de algunas estructuras tipo nanografenos a partir de la simulación de ensayos de tensión mediante deformaciones constantes, usando métodos de mecánica molecular, los cuales han resultado ser igual e incluso más eficientes que los métodos por mecánica cuántica.

Objetivos

General

Analizar el comportamiento mecánico de algunas estructuras tipo nanografenos a partir de la obtención de diagramas carga-deformación aplicando simulación de ensayos de tensión mediante deformaciones constantes, usando métodos en marco de la teoría en mecánica molecular.

Particulares

- Validar un campo de fuerza para optimizar las estructuras a estudiar de manera eficiente.
- Trabajar con el caso de interés en el Hexa-perihexabenzocoroneno (HBC, $C_{42}H_{18}$) de E. Vessally y colaboradores [5].
- Optimizar las estructuras de los 9 sistemas a analizar: Benceno, Naftaleno, Pireno, Coroneno, Circuncoroneno, Dircuncoroneno, HBC, HBCBN1 y HBCBN2.
- Analizar la influencia del área que se maneja para aplicar la tensión a los sistemas, con el estudio del sistema de mayor tamaño dircuncoroneno.
- Realizar un estudio comparativo mecánica molecular vs mecánica cuántica de las estructuras de menor tamaño: Benceno y Naftaleno.

2. Fundamentos Teóricos

2.1 Química computacional

La química computacional es una parte de la ciencia que comprende las áreas de química, biología y física unidas a la computación, la cual permite la investigación de átomos, moléculas y macromoléculas mediante un sistema de ordenadores. Este tipo de análisis generalmente se llevan a cabo cuando la investigación de laboratorio es inapropiada, impracticable o imposible, debido a las condiciones extremas de dichos experimentos (altas temperaturas, condiciones de vacío, etc.), o bien a los altos costos que se generan. En términos generales, se puede decir que es una disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician con la aplicación de las computadoras [20]. Esta disciplina incluye aspectos como, el modelado molecular, métodos computacionales, diseño molecular asistido por ordenador, las bases de datos químicas, el diseño de síntesis orgánica, la búsqueda de datos en bases químicas o control de equipo para análisis químico [21].

El objetivo principal de la química computacional es predecir todo tipo de propiedades moleculares de sistemas químicos utilizando la fisicoquímica, la física molecular y la física cuántica, y emplea una gran variedad de técnicas teóricas en constante desarrollo [22].

Métodos

La química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos que pueden dividirse en dos grandes categorías:

- Mecánica Molecular: Aplica las leyes de la física clásica al núcleo molecular sin considerar explícitamente a los electrones.
- Mecánica cuántica: Se basa en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica y que se subdivide a su vez en dos clases según el tratamiento realizado, métodos semiempíricos y métodos AB INITIO (“desde el principio”).

Los métodos computacionales están basados en el cálculo de las Superficies de Energías Potenciales, las cuales se describen cómo las fuerzas de interacción entre sus átomos, y es así como los métodos computacionales difieren en la manera de calcularla [23].

2.2 Mecánica molecular

Este método se basa en las leyes de la mecánica clásica y usan como modelo una molécula compuesta por átomos que se mantienen unidos por enlaces que se pueden comparar con resortes. A partir del uso de varios parámetros como las constantes de fuerza de alargamiento del enlace y de la introducción de términos que permiten considerar interacciones entre los átomos no enlazados, el método construye una expresión para la energía potencial que es función de las posiciones atómicas $U(x,y,z)$ [24].

Los métodos de la mecánica molecular se basan en los siguientes principios:

- El núcleo y los electrones de un átomo están juntos, es decir, se trata como una partícula única.
- Las partículas son tratadas como si fueran esferas.
- Los enlaces entre partículas se comportan como osciladores armónicos.
- Las interacciones no enlazantes entre partículas se tratan utilizando la mecánica clásica.
- Se utilizan funciones de potencial individuales para describir las diferentes interacciones.
- Las funciones de energía potencial se relacionan con parámetros derivados empíricamente que describen las interacciones entre los átomos.
- La suma de todas las interacciones determina la distribución espacial de un conjunto de átomos.
- Las energías obtenidas en la mecánica molecular no son cantidades absolutas sino que sólo se pueden utilizar para comparar energías estéricas relativas entre dos o más conformaciones de la misma molécula.

En estos métodos se analizan las contribuciones a la energía potencial de las moléculas debidas a: alargamiento del enlace (V^{alarg}), deformación del ángulo de enlace (V^{def}), deformación fuera del plano (V^{oop}), rotación interna alrededor de un enlace, también llamado torsión (V^{tor}), interacciones entre estas clases de movimientos (que producen el término cruzado (V^{cruz})), atracciones y repulsiones de Van der Waals entre los átomos no enlazados (V^{vdw}) e interacciones electrostáticas entre los átomos (V^{elec}) [25].

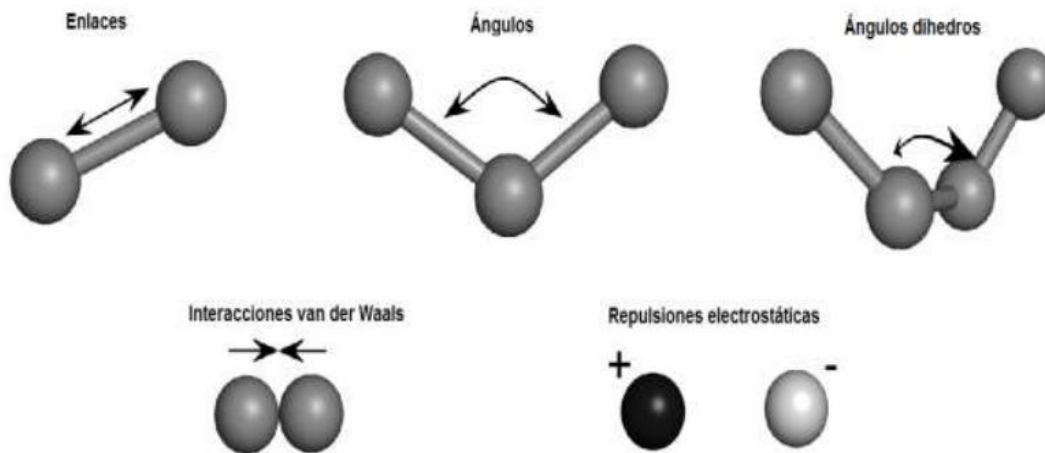


Figura 4. Contribuciones a la Energía potencial [11]

La suma de estas contribuciones produce la energía potencial, V , para una conectividad y conformación molecular determinada.

$$V = V^{alarg} + V^{def} + V^{oop} + V^{tor} + V^{cruz} + V^{vdw} + V^{elec} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Las expresiones explícitas empleadas para cada término en la ecuación 1 definen lo que se llama campo de fuerzas en mecánica molecular y las derivadas de la energía potencial determinan las fuerzas que actúan en cada átomo.

Cada campo de fuerzas en mecánica molecular asigna un número (código) a cada átomo en la molécula según el tipo al que pertenece y en función de su número atómico, carga y ambiente molecular. Cada tipo corresponde a diferentes características y comportamientos.

Se debe distinguir entre un campo de fuerza que es definido por la expresión para calcular V y el programa de mecánica molecular, el cual es un sistema computacional que usa el campo de fuerza para realizar los cálculos.

2.2.1 Análisis de los términos de la ecuación de energía potencial V

Alargamiento

La energía potencial de alargamiento de enlace V^{alarg} es tomada como la suma de las energías potenciales V_{ij}^{alarg} para el alargamiento de cada enlace en la molécula, donde la suma es sobre todos los pares de átomos directamente enlazados. La elección más simple para modelar el término V_{ij}^{alarg} es el uso de la aproximación del oscilador armónico en donde V_{ij}^{alarg} es una función cuadrática del desplazamiento l_{ij} de la longitud de referencia o natural l_{ij}^0 esto es:

$$V_{ij}^{alarg} = \frac{1}{2}k_{IJ}(l_{ij} - l_{IJ}^0)^2 \quad (\text{Ecuación 2})$$

La constante de fuerza k_{IJ} y la longitud de referencia l_{IJ}^0 dependen del tipo de los átomos enlazados [25].



Figura 5. Variación de la energía contra la longitud de enlace

Deformación

Es debida a la deformación del ángulo de enlace entre tres átomos, es considerada como la suma de las energías potenciales V_{ijk}^{def} para la deformación de cada ángulo de enlace de la molécula, donde la suma corre sobre todos los

ángulos de enlace que tiene la molécula. En este caso se calcula la energía asociada a la vibración de apertura o cierre alrededor del ángulo de enlace de equilibrio. La elección más simple para calcular V_{ijk}^{def} es con una función cuadrática.

$$V_{ijk}^{def} = \frac{1}{2} k_{IJK} (\theta_{ijk} - \theta_{IJK}^0)^2 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde θ_{IJK}^0 es el valor de referencia para el ángulo de tipo IJK, es decir, el valor del ángulo en el punto de mínima energía. La constante k_{IJK} controla la flexibilidad del ángulo que forman los tres átomos directamente unidos [25].

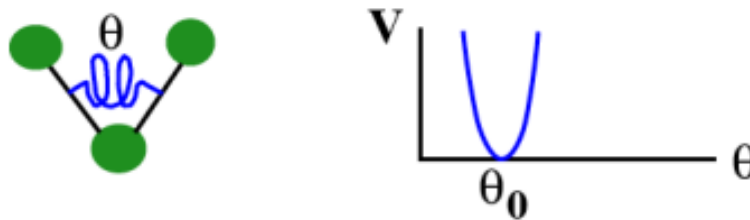


Figura 6. Variación de la energía contra el ángulo de enlace

Torsión

Se toma a partir de la suma de los términos V_{tor}^{jkl} sobre todos los pares de átomos con relación 1-4. La energía V_{tor}^{jkl} se relaciona con la rotación alrededor del enlace i-j en una secuencia de cuatro átomos i-j-k-l. Por ejemplo, para el etano H_3C-CH_3 , cada hidrogeno en el carbono de la izquierda tiene una relación 1-4 con cada uno de los hidrógenos en el carbono de la derecha, dando un total de nueve términos en la suma de V^{tor} . La expresión usada con más frecuencia para V_{ijkl}^{tor} es la serie de Fourier truncada:

$$V^{tor} = \frac{1}{2} \sum_{n=1} V_n [1 + \cos(n\Phi - \Phi^0)] \quad (\text{Ecuación 4})$$

El parámetro n determina la periodicidad. Las constantes V_n determinan el tamaño de la barrera rotacional alrededor del enlace i-j, y dependen del tipo de los átomos. Φ es el ángulo diedro en la secuencia de átomos ijkl [25].

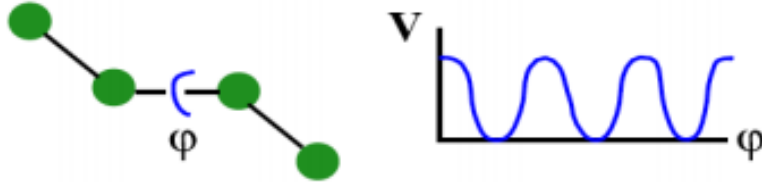


Figura 7. Variación de la energía contra el ángulo de torsión

Términos cruzados

Los términos cruzados V^{cruz} en la expresión de V representan acoplamientos entre los términos de alargamiento, deformación y movimiento de torsión. Para permitir estas interacciones se adiciona un término cruzado de alargamiento-deformación con la forma $\frac{1}{2} k_{12}(\Delta l_1 + \Delta l_2)\Delta\theta$, donde Δl_1 , Δl_2 y $\Delta\theta$ son las desviaciones de los enlaces y los ángulos de los valores de referencia [25].

Interacción electrostática

Resulta con la suma de las interacciones electrostáticas que involucran todos los pares de átomos excepto los pares con relación 1-2 y 1-3. V_{ij}^{elec} se calcula usando la expresión de la energía de interacción electrostática (coulómbica):

$$V_{elec} = \frac{Q_i Q_j}{E_r R_{ij}} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde E_r es la constante dieléctrica del medio y R_{ij} la distancia entre los átomos [25].

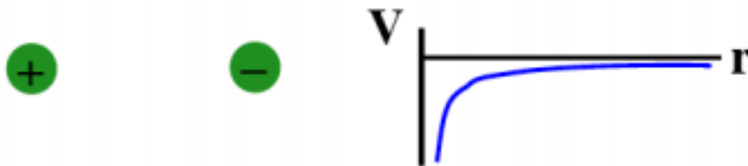


Figura 8. Variación de la energía contra la distancia entre átomos

Interacciones de Van der Waals

Usualmente se toma como la suma de las interacciones que involucran todos los pares de átomos posibles con relación 1-4; 1-5; 1-6.

Las interacciones de Van der Waals y electrostáticas entre átomos con una relación 1-2 y 1-3 se consideran incluidas de forma implícita en los parámetros de alargamiento y deformación. Cada término V^{vdw} es la suma de la atracción debida a las fuerzas de dispersión de London y de repulsión de Pauli. Los campos de fuerza calculan V^{vdw} como el potencial de Lennard-Jones 12-6 que tiene la forma:

$$V^{vdw} = E_{IJ} \left[\left(\frac{R_{IJ}^*}{R_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{IJ}^*}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde R_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , el parámetro E_{IJ} es el valor de la energía V^{vdw} en el mínimo de la curva de interacción y el parámetro R_{IJ}^* da el valor de la distancia R_{ij} en el mínimo en la energía potencial V^{vdw} (E_{IJ}) [25].

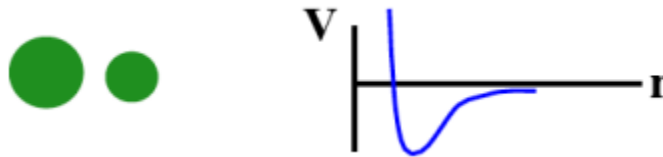


Figura 9. Variación de la energía contra la distancia entre átomos

Enlaces de hidrógeno

Para los pares de átomos que puede formar enlaces de hidrogeno, en algunos campos de fuerza se modifican las interacciones de Van der Waals con una función de la forma $A/R^{12}-C/R^{10}$, aunque no todos los campos de fuerza contienen términos especiales para este tipo de enlace [25].

2.2.2 Parametrización

La calidad del campo de fuerza o la precisión de sus predicciones depende tanto de las funciones que describen la energía como de sus parámetros. Esta parametrización se realiza en varias etapas:

- Se determinan los valores ideales y la penalización energética por la desviación respecto a estos valores, mediante el uso de la información experimental o cálculos *ab initio*.
- Este conjunto de parámetros iniciales (conjunto de prueba) sirve para minimizar las desviaciones de las propiedades moleculares predichas por los cálculos de MM, comparándolas con los datos experimentales o las resultantes de cálculos *ab initio*.
- Por un proceso iterativo, se corrige el conjunto de prueba y se compara de nuevo con las referencias experimentales hasta que la diferencia sea mínima.

Los parámetros se determinan en los sistemas más simples donde actúa el menor número de fuerzas y se escalan a moléculas mayores por medio de la propiedad de transferibilidad de los sistemas. Las propiedades usadas en la parametrización del campo de fuerza incluyen: estructuras moleculares, diferencias de energías conformacionales, frecuencias vibracionales, barreras de rotación interna, momentos dipolares e interacciones intermoleculares [25].

2.3 Campos de fuerza

Un concepto muy importante en la simulación por mecánica clásica es el del tipo de campo de fuerza. A cada átomo de una estructura que se va a modelar se le debe asignar un tipo de campo de fuerza. El tipo de campo de fuerza refleja el entorno microquímico del átomo particular. Al relacionar combinaciones de tipos de campos de fuerza, se pueden asignar parámetros para varios términos de energía potencial, lo que en última instancia conduce a una superficie de energía potencial completa que se puede usar para calcular las fuerzas entre átomos.

Los tipos de campos de fuerza se asignan utilizando una serie de criterios, como el tipo de elemento, la hibridación del átomo, el número de enlaces que tiene con los vecinos, etc.

2.3.1 Materials Studio Modeling (MS)

Materials Studio (MS) es un entorno completo de modelado y simulación diseñado para permitir a los investigadores en ciencia de materiales y química predecir y comprender las relaciones de la estructura atómica y molecular de un material con sus propiedades y comportamiento.

2.3.2 Campos de fuerza en MS

Los siguientes campos de fuerza están disponibles en los módulos de simulación clásicos en MS Modeling:

- Campos de fuerza constantes-PCFF y COMPASS: la familia consistente de campos de fuerza (CFF91, PCFF, CFF y COMPASS) son campos de fuerza de segunda generación estrechamente relacionados. Se parametrizaron frente a una amplia gama de observables experimentales para compuestos orgánicos que contienen H, C, N, O, S, P, átomos de halógeno e iones, cationes de metales alcalinos y varios cationes de metales divalentes bioquímicamente importantes. PCFF se basa en CFF91, extendido para tener una amplia cobertura de polímeros orgánicos, metales (inorgánicos) y zeolitas. COMPASS es una nueva versión de PCFF [26,27].
- CVFF y CVFF_aug: El CVFF, campo de fuerza de valencia consistente es un campo de fuerza clásico que tiene algunas mejoras anarmónicas y transversales. Como el campo de fuerza predeterminado tradicional en el programa Discover, se ha utilizado ampliamente y se puede considerar bien probado y caracterizado. El CVFF se parametrizó para reproducir las propiedades peptídicas y proteicas. CVFF_aug es una versión aumentada de CVFF que incluye parámetros no vinculantes (modelo Born) para tipos de campo de fuerza adicionales que son útiles para simulaciones de silicatos, aluminosilicatos, arcillas y aluminofosfatos [26,27].
- Dreiding: Los campos de fuerza especializados son más precisos para predecir un número limitado de estructuras, el campo de fuerza Dreiding permite predicciones razonables para un número mucho mayor de estructuras, incluidas aquellas con nuevas combinaciones de elementos y aquellas para las que hay

pocos o ningún dato experimental. Se puede usar para la predicción de estructuras y cálculos de dinámica en moléculas orgánicas, biológicas y de grupos principales inorgánicos [26,27].

- Universal: excelente campo de fuerza de propósito general. Los parámetros se generan a partir de un conjunto de reglas basadas en elementos, hibridación y conectividad. El campo de fuerza Universal se parametrizó para la tabla periódica completa y se ha validado cuidadosamente para los compuestos del grupo principal, las moléculas orgánicas y los complejos metálicos [26,27].

Las simulaciones clásicas de los modelos que utilizan estos campos de fuerza son posibles con los módulos Discover, Forcite o Polymorph. Los campos de fuerza que estos módulos pueden cargar y usar son los siguientes:

- a) Discover se puede usar con los campos de fuerza COMPASS, PCFF, CVFF y CVFF_aug.
- b) Forcite se puede usar con los campos de fuerza COMPASS, PCFF, CVFF, Dreiding y Universal.
- c) Polymorph se puede usar con los mismos campos de fuerza que Forcite.

2.3.3 Módulo Forcite tools

Forcite es una colección de herramientas de mecánica molecular que le permite investigar una amplia gama de sistemas. La aproximación clave es que la superficie de energía potencial, sobre la cual se mueven los núcleos atómicos, está representada por un campo de fuerza clásico. Los campos de fuerza se desarrollan parametrizando datos del experimento y cálculos mecánicos cuánticos de alto nivel.

Normalmente, Forcite se usa para optimizar la geometría de un sistema antes de una simulación de dinámica molecular o un cálculo de mecánica cuántica.

El campo de fuerza Dreiding soportado por Forcite, emplea tipos de campos de fuerza que se expresan como un símbolo de cinco caracteres. Los dos primeros caracteres son el símbolo del elemento. Si el símbolo del elemento es un solo

carácter, entonces el segundo carácter es un guión bajo. Entonces, por ejemplo, los dos primeros caracteres de un tipo de campo de fuerza de carbono son C_. El tercer carácter es un número que representa el estado de hibridación o geometría: 1 = lineal (sp^1), 2 = trigonal (sp^2) y 3 = tetraédrico (sp^3). Un átomo sp^2 que es parte de un sistema aromático tiene el símbolo especial, R. Por lo tanto, un átomo de carbono en etano tiene el tipo C_3, mientras que uno en el benceno tiene el tipo C_R. El cuarto carácter indica la cantidad de hidrógenos implícitos, es decir, hidrógenos que no están explícitamente incluidos en el cálculo. Esto es útil en cálculos que involucran polímeros donde la dinámica de la red troncal es de interés principal; por ejemplo, al modelar polietileno, se pueden usar los tipos de campo de fuerza C_32 para los monómeros. El quinto carácter se usa para distinguir entre átomos que tienen diferentes características debido, por ejemplo, a una diferencia en el estado de oxidación. Dreiding admite dos tipos de campo de fuerza adicionales: H_b se utiliza para indicar puentes de hidrógenos en diboranos y compuestos relacionados, y __HB denota un átomo de hidrógeno capaz de formar un enlace de hidrógeno [26,27].

Un esquema similar se usa para el campo de fuerza Universal. Las diferencias son que el tercer carácter, que representa el estado de hibridación, tiene un rango de valores mayor (4 = planar cuadrado, 5 = bipirámide trigonal y 6 = octaédrico) y los caracteres cuarto y quinto se usan para representar información específica sobre el átomo, como su estado de oxidación.

Universal es un campo de fuerza puramente diagonal y armónico. El estiramiento de uniones se describe mediante un término armónico, angulación de ángulo por una expansión de coseno de Fourier a tres tiempos y torsiones e inversiones por términos de expansión de coseno-Fourier. Las interacciones de Van der Waals están descritas por el potencial de Lennard-Jones. Las interacciones electrostáticas se describen mediante monopolos atómicos y un término coulombiano cribado (dependiente de la distancia).

El campo de fuerza universal incluye un generador de parámetros que calcula los parámetros del campo de fuerza mediante la combinación de parámetros

atómicos. Por lo tanto, los parámetros de campo de fuerza para cualquier combinación de tipos de campos de fuerza se pueden generar según sea necesario [26,27].

Los parámetros atómicos se combinan usando un conjunto prescrito de ecuaciones (reglas) que generan parámetros de campo de fuerza para términos de enlace, ángulo, torsión, inversión (es decir, fuera del plano) y van der Waals y Coulombic. Para más detalles, incluidas las ecuaciones del generador, ver Rappé et al., 1992 [28].

2.4 Mecánica cuántica

Los métodos de la mecánica cuántica describen las moléculas en términos de interacciones explícitas entre núcleos y electrones y se basan en los siguientes principios.

- Los núcleos y los electrones se distinguen unos de otros.
- Las interacciones electrón-electrón y electrónnúcleo son explícitas.
- Dichas interacciones están dirigidas por el movimiento y las cargas de los electrones.
- Las interacciones determinan la distribución espacial del núcleo, los electrones y sus energías.
- Los métodos de la mecánica cuántica resuelven mediante aproximaciones la ecuación de onda de Schrödinger.
- Las distintas soluciones describen un conjunto de posibles estados para un electrón.
- La función de probabilidad normalizada indica la probabilidad de encontrar un electrón en ese estado.
- El propósito de la mecánica cuántica en una molécula con muchos electrones y núcleos es describir sus orbitales y energías de manera análoga a la ecuación de Schrödinger.

Dentro de los métodos de cálculo de mecánica cuántica se han citado dos principales, los semiempíricos y los *ab initio*, y ahora también se incluirá en ellos

el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT), que es un método químico cuántico [24].

La DFT representa una forma alternativa a la de los métodos ab initio convencionales para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica. De acuerdo con la DFT, la energía fundamental de un sistema polieletrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica $\rho(r)$. Esta función de densidad electrónica depende de las tres variables espaciales, x , y , z , mientras que las funciones de onda polieletrónicas requieren tres variables para cada uno de los N electrones del sistema molecular. Esta reducción en el número de variables de la función, tiene como consecuencia una disminución del tiempo de computación para un procedimiento basado en la teoría del Funcional de la Densidad en comparación a otros métodos, como los basados en la teoría post-HartreeFock [29].

La primera representación de la energía en función de la densidad electrónica se conoce con el nombre de LDA (local density approximation). Posteriormente se han formulado nuevas expresiones que relacionan la energía con la densidad y con la primera derivada de la densidad respecto a la posición, conociéndose estos métodos como GGA (generalized gradient approximations). Dentro de este grupo se encuentran funcionales como BP86, BLYP, PBE, etc. Más recientemente, ha aparecido un grupo de funcionales denominados meta-GGA que además de incluir la densidad y la primera derivada, también incluyen términos de mayor orden. También han aparecido métodos híbridos, donde la expresión de la energía se obtiene introduciendo una parte del intercambio exacto Hartree-Fock. Como ejemplos de métodos híbridos se puede citar B3LYP, B3P86, MPW1K, etc [30].

3. Metodología

Para llevar a cabo el estudio se utilizó el paquete Materials Studio Modeling, en el método de mecánica molecular se empleó el módulo Forcite Tools para realizar la optimización geométrica de las estructuras, además de la simulación de los ensayos de tensión.

Comenzando con la validación de un campo de fuerza dentro de los cinco disponibles en el módulo Forcite Tools, se trabajó con los sistemas de menor tamaño: Benceno y naftaleno. Se crearon ambas estructuras y se realizaron las optimizaciones geométricas con los diferentes campos de fuerza, posteriormente se compararon las longitudes de enlace C-C y C-H de las diferentes estructuras obtenidas contra las de estructuras de benceno y naftaleno ya reportadas.

Para realizar las optimizaciones se ocupó el algoritmo Smart y en cuanto a los parámetros de tolerancia por convergencia:

- Calidad= Ultra-fine
- Energía= 2×10^{-5} Kcal/mol
- Desplazamiento= 1×10^{-5} Å
- Iteraciones max.= 500

Al obtener el campo de fuerza más eficiente, se procedió a optimizar las estructuras iniciales de los nueve sistemas a analizar: Benceno, naftaleno, pireno, coroneno, circuncoroneno, dicircuncoroneno, HBC, HBC-BN1 y HBC-BN2.

Una vez teniendo las estructuras iniciales de los sistemas se llevaron a cabo las simulaciones de ensayos de tensión de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Seleccionar una posición referente de la estructura que presente un área adecuada para poder trabajar los extremos laterales.
2. Seleccionar una distancia de referencia entre los dos extremos laterales y posteriormente alargar la estructura en 0.05 Å, recorriendo externamente uno por uno los extremos laterales en distancias de 0.025 Å (*ver figura 10*).

3. Fijar las coordenadas atómicas de los extremos laterales recorridos y realizar una optimización geométrica de la estructura.
4. Registrar el dato de energía total de la optimización realizada, además del incremento en la distancia de referencia.
5. Repetir el procedimiento a partir del alargamiento de la estructura en el paso 2 hasta que al alargar la estructura se presente una ruptura de enlace o un sistema inestable.

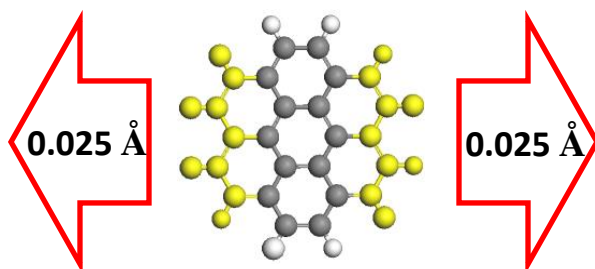


Figura 10. Diagrama de ensayo de tensión simulado

Con la intención de observar la influencia del área que se maneja en los extremos laterales para simular los ensayos de tensión, se trabajó con el sistema más grande (Dicircuncoroneno) realizando tres diferentes análisis manejando tres diferentes áreas como se observa en la *figura 11*.

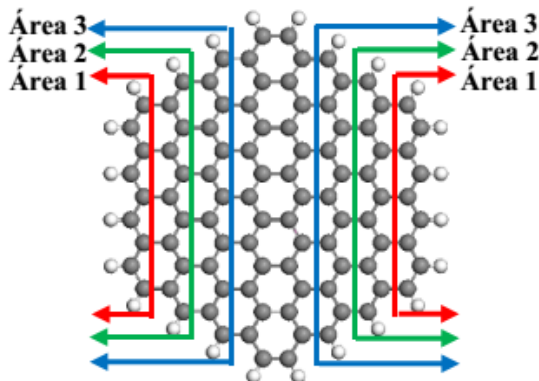


Figura 11. Diagrama de análisis con diferentes áreas del dicircuncoroneno.

Una vez obtenidos los datos de energía y de las respectivas distancias, se generaron tanto los diagramas de energía vs deformación como los diagramas de carga vs deformación. La carga se calculó en función a la deformación mediante la siguiente expresión [31]:

$$P = \frac{1}{R} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon}, \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde P es la carga encontrada en nano-Newtons, R es el radio covalente del carbono y por último la derivada de la energía total con respecto a la deformación. La relación que define a la deformación simulada en el ensayo de tensión se obtuvo mediante la siguiente relación [31]:

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}, \quad (\text{Ecuación 8})$$

donde l_0 es la distancia original entre los átomos de referencia en las estructuras optimizadas y l es la distancia que se incrementa gradualmente hasta llegar a la ruptura de enlace en el sistema.

De tal forma se puede establecer el criterio de obtención de la carga máxima tolerada por cualquier sistema como el punto de inflexión de la gráfica energía total Vs deformación corresponde a este parámetro mecánico. Cualquier valor superior y deformación se asocia a la generación de una inestabilidad estructural así como también a través de esta metodología, la fractura no puede ser definida apropiadamente. Por lo tanto el presente estudio se enfocara en la obtención de valores nominales de carga máxima.

Para realizar el análisis mediante mecánica cuántica se incrementó el paso del alargamiento de la estructura de 0.05 Å a 0.1 Å para reducir tiempos, para reproducir las optimizaciones se usó la Teoría del funcional de la densidad (DFT), considerando la aproximación GGA bajo la parametrización PBE.

4. Resultados

Dentro de la validación de los diferentes campos de fuerza se contemplaron cinco diferentes y el denominado como *Universal* fue el más óptimo para llevar a cabo este trabajo, debido a que reproduce el parámetro de red en bulto del diamante, además las longitudes de enlace para benceno y naftaleno no excede más del 4% al compararlas con los valores experimentales y teóricos ya reportados; como caso excepción, los sistemas Hexa-perihexabenzocoroneno dopados con moléculas de BN no se pudieron reproducir de manera eficiente con el campo de fuerza *Universal*, siendo el campo de fuerza *Dreiding* la mejor opción para reproducir los efectos físicos de estos sistemas de mejor manera.

Las nueve estructuras iniciales tipo NG que se analizaron y sus respectivas posiciones referentes para el análisis se presentan en la *Figura 12*, podemos observar que el confinamiento geométrico hexagonal favorece a que predomine el modo *zigzag* (zg) en las estructuras, excepto en el caso de las estructuras HBC, las cuales al no completar todas las unidades de benceno de la parte externa de la estructura presentan una terminación de bordes modo *armchair* (ach); en el caso del naftaleno la forma “rectangular” también favorece al modo *armchair*.

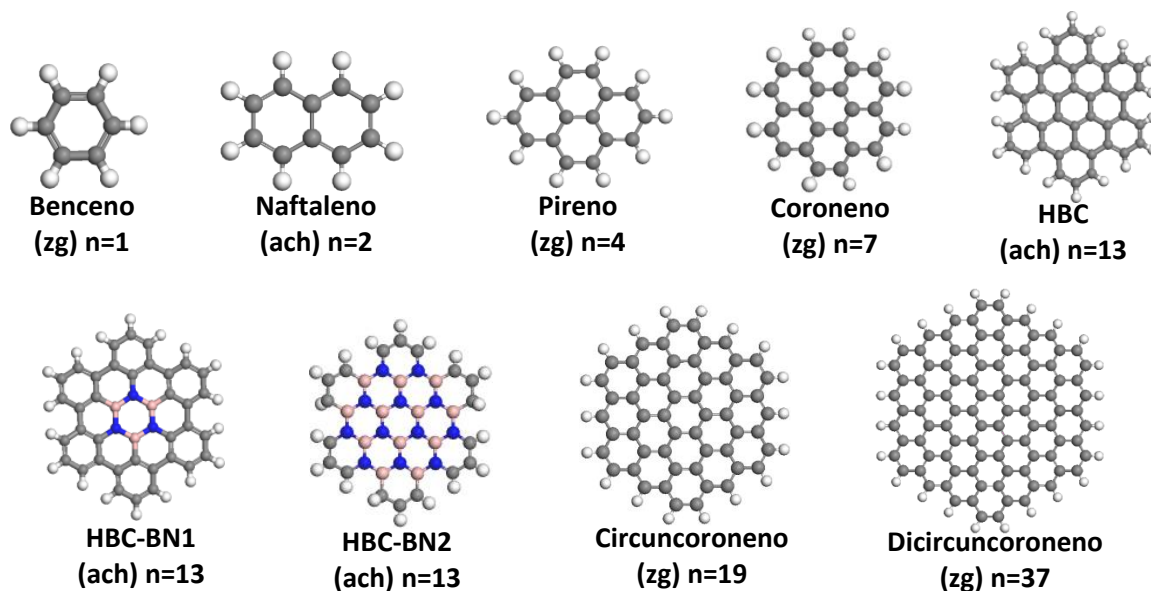


Figura 12. Estructuras iniciales tipo NG optimizadas. Entre paréntesis se indica el modo de terminación de los bordes (Zigzag o Armchair), la n indica el número de unidades de benceno.

4.1 Diagramas energía vs deformación

Los datos de energía asociados a cada deformación obtenidos a partir de las simulaciones de ensayos de tensión a las estructuras optimizadas, están representados en los diagramas energía vs deformación que se muestran a continuación. Los cinco primeros sistemas se presentan en la *Figura 13* donde se muestra que el rango de energía en los tres primeros casos prácticamente no hay variaciones en la energía total, los valores máximos están alrededor de 1.6 Ha, sin embargo cuando el sistema incrementa en tamaño, se observa que el punto de inflexión se recorre a la izquierda en eje de la deformación, es decir se hace más rígido el sistema al incrementar anillos al benceno ($0.22 \rightarrow 0.15 \rightarrow 0.10 \text{ \AA/\AA}$). Para los incisos *d*) y *e*) hay una transición de comportamiento elástico a rígido debido a que en la energía es necesario aplicar prácticamente el triple al sistema e con respecto al sistema *d*, la deformación también en este factor es afectada al presentarse valores alrededor de 3Ha y 10 Ha respectivamente. Por lo tanto los sistemas desde *a* hasta *d* exhiben propiedades elásticas.

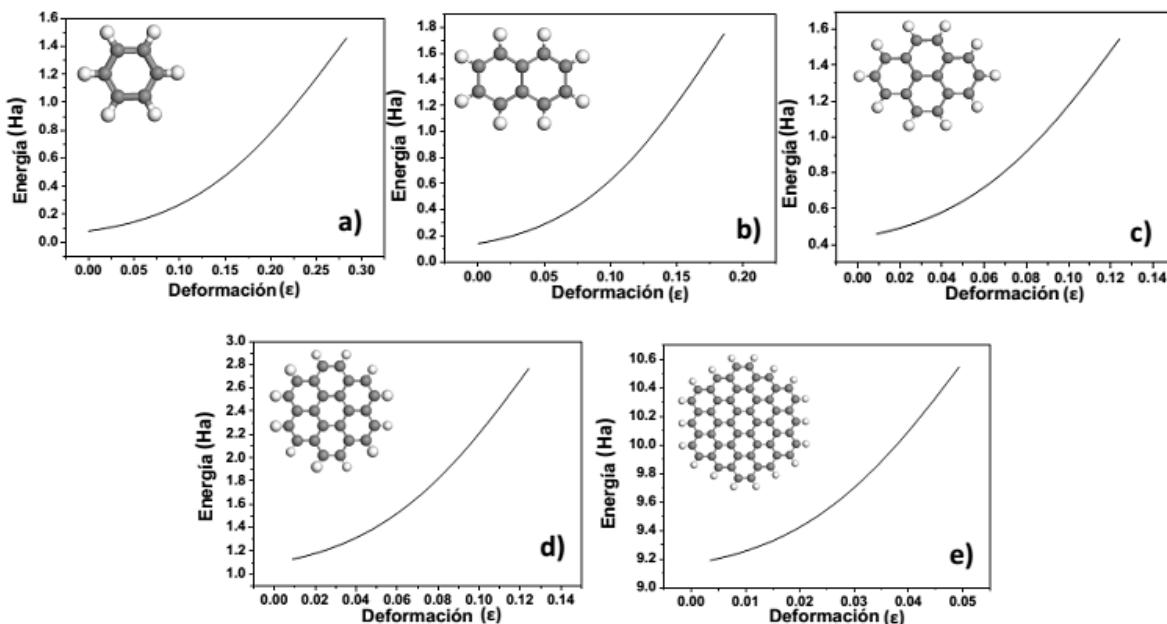


Figura 13. Diagramas energía/deformación de: a) benceno, b) naftaleno, c) pireno, d) coroneno y e) circuncoroneno.

En la *Figura 14* se presentan los diagramas energía vs deformación que se obtuvieron a partir del *dicircuncoroneno* considerando tres diferentes áreas. Al comparar los tres diagramas, se nota que el rango de energía disminuye conforme el área aumenta, caso contrario en el rango de deformación que aumenta paulatinamente en un 60% aproximadamente. Este último caso también es contrario al comportamiento que se observa en la *Figura 13* donde la rigidez aumenta proporcionalmente con el tamaño.

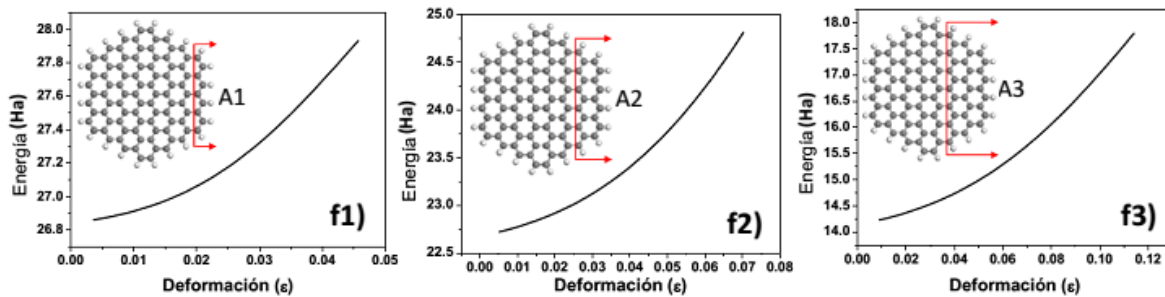


Figura 14. Diagramas energía/deformación de sistema Dicircuncoroneno, análisis en tres diferentes áreas.

4.2 Diagramas carga vs deformación

A partir de la *Figura 15*, se observan los diagramas carga vs deformación de las estructuras de menor tamaño, el naftaleno es 6.6 nN mayor en carga que el benceno, sin embargo este último tolera 0.085 Å/Å más en deformación que el naftaleno. En el caso de la *Figura 16*, se visualiza que la tendencia continua para el incremento en el valor de la carga máxima, presentándose notablemente en el caso del *coroneno* (d) al aumentar el valor en 8.07 nN con respecto al valor observado en el caso del *pireno* (c).

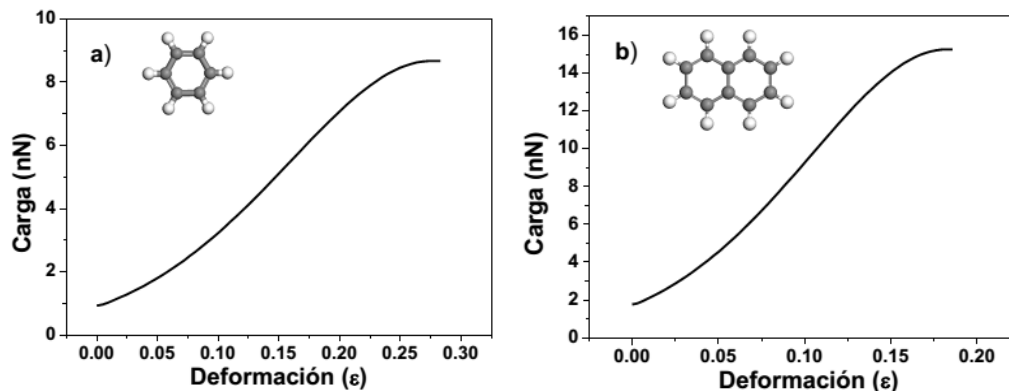


Figura 15. Diagramas carga-deformación de: a) benceno y b) naftaleno.

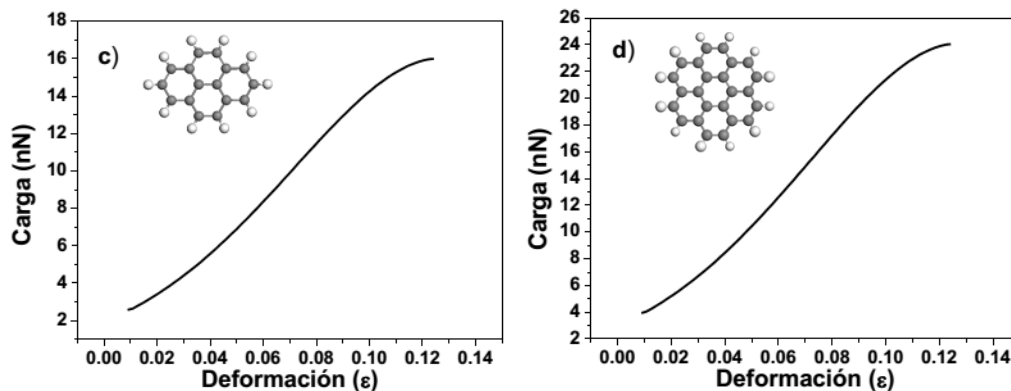


Figura 16. Diagramas carga-deformación de: c) pireno y d) coroneno.

En el estudio de las estructuras más grandes, *circuncoroneno* (e) y *dicircuncoroneno* (f) (ver Figura 17), ya se observan valores de carga máxima entre 40 y 60 nN. En cuanto a las gráficas del *dicircuncoroneno* se analiza el comportamiento mecánico en tres diferentes formas de simular las mordazas para generar el ensayo a tensión de la estructura, se observa un incremento proporcional de la carga máxima con respecto al área. En la *Tabla 1* podemos ver que el valor de carga máxima más alto es de 60.46 nN correspondiente a la estructura más grande analizada, el *dicircuncoroneno*.

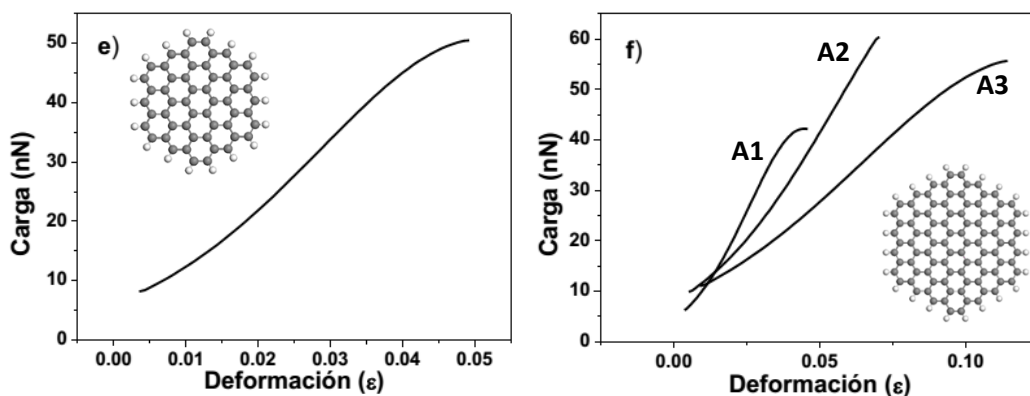


Figura 17. Diagramas carga-deformación de: e) circuncoroneno y f) dicircuncoroneno

Tabla 1. Valores de carga máxima (nN) y su deformación asociada (Å/Å) del sistema Dicircuncoroneno A1, A2 y A3.

Modelo	Unidades de Benceno	Máxima carga (nN)	Deformación(ε) (Å/Å)
Dicircuncoroneno A1	37	42.1893	0.045
Dicircuncoroneno A2	37	60.4642	0.070
Dicircuncoroneno A3	37	55.6838	0.114

Tabla 2. Valores de carga máxima (nN) y su deformación asociada ($\text{\AA}/\text{\AA}$) de las 7 estructuras pristinas tipo nanografenos estudiadas.

Modelo	Unidades de Benceno	Máxima carga (nN)	Deformación(ϵ) ($\text{\AA}/\text{\AA}$)
Benceno (zg)	1	8.6685	0.27
Naftaleno (ach)	2	15.2518	0.185
Pireno (zg)	4	15.9953	0.124
Coroneno (zg)	7	24.0688	0.124
HBC (ach)	13	31.8291	0.100
Circuncoroneno (zg)	19	50.5064	0.049
Dicircuncoroneno A1 (zg)	37	42.1893	0.045

De la información anterior se deduce que el sistema más elástico es el benceno, y ésta propiedad decrece conforme aumenta el tamaño de estos sistemas. Para el *Dicircuncoroneno*, sistema más grande en tamaño, las dos primeras formas de inducirles tensión prácticamente no cambia mucho el valor de la deformación donde aparece la inestabilidad en ellos, sin embargo, en la tercera forma aumenta en un factor de un orden de magnitud debido a que se está considerando el efecto de tensión desde el centro del sistema. Por otra parte, se establece una tendencia de incremento en la carga máxima tolerada, excepto en pireno y naftaleno debido a que se mantiene este valor constante. Este efecto podría asociarse al modo de terminación de los bordes, pues a pesar de que ambas estructuras presentan casi la misma forma rectangular y solo existen dos unidades de benceno de diferencia, presentan diferentes modos de terminación (*naftaleno (ach)* y *pireno (zg)*).

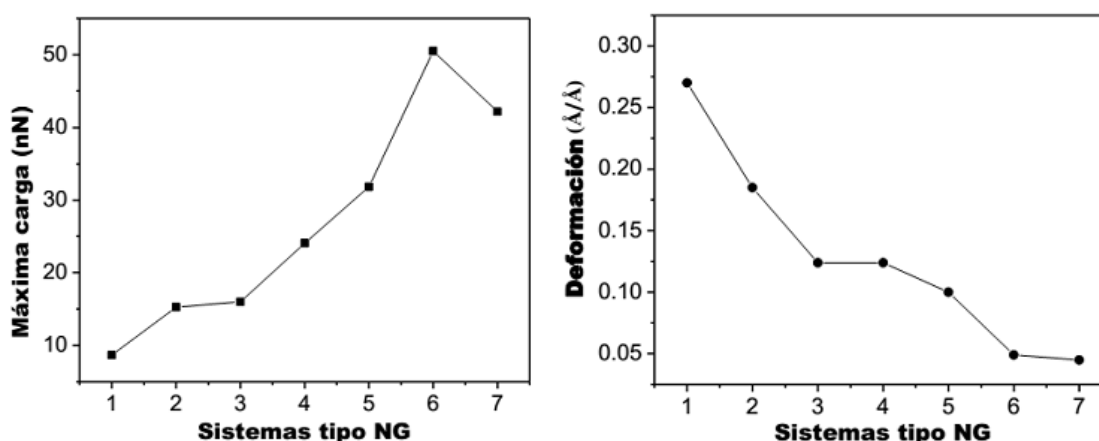


Figura 18. Influencia del tamaño en valores de máxima carga (nN) y deformación ($\text{\AA}/\text{\AA}$) de los sistemas: 1 benceno, 2 naftaleno, 3 pireno, 4 coroneno, 5 HBC, 6 circuncoroneno, 7 dicircuncoroneno.

Parcialmente se puede concluir que se está convergiendo a un valor en específico que corresponde al periódico (ver figura 18), es decir al grafeno ($C_{66}H_{22}$, $54.56nN$ (ach) y $47.99nN$ (zg), [17]).

4.3 Sistemas Hexa-perihexabenzocoroneno (HBC)

De los datos obtenidos a partir de los diagramas energía vs deformación de la Figura 19, se puede apreciar que la principal diferencia se presenta en el valor de la energía en el punto de inflexión, ya que el sistema HBC puro es prácticamente 1 Ha mayor a los sistemas HBC dopados.

Para estos sistemas, los diferentes diagramas carga Vs deformación presentan una influencia estructural debido al dopaje y en el comportamiento mecánico de los sistemas (ver Figura 20), ya que disminuye el valor de la carga máxima en un 10.3% al sustituir el anillo central con BN y sin embargo aumenta en un 43.5% en la gráfica (c) donde la mayor parte de la estructura esta dopada con BN.

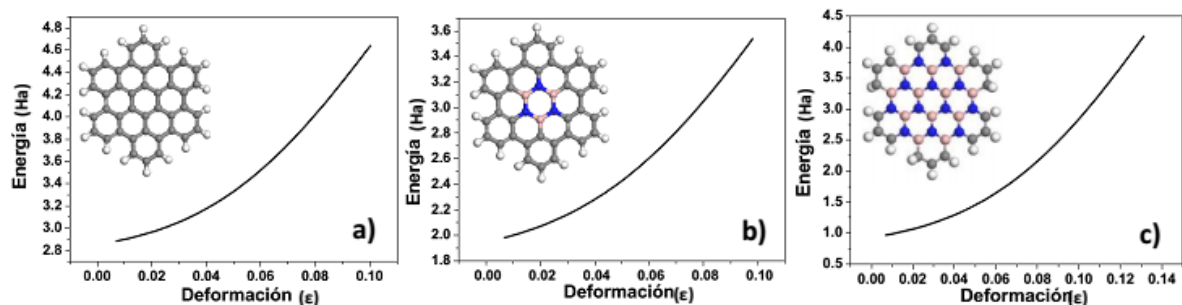


Figura 19. Diagramas energía/deformación de sistemas HBC puro y dopados con BN.

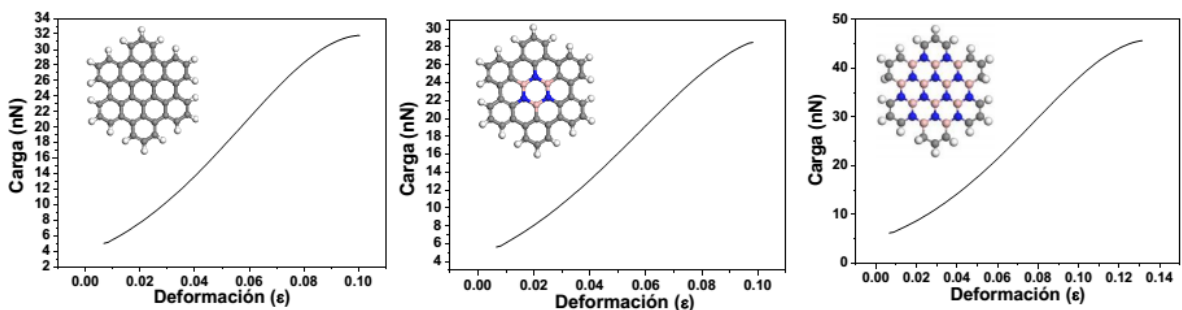


Figura 20. Diagramas carga-deformación de sistemas HBC puro y dopados con BN.

Al comparar esta estructura con los otros seis sistemas prístinos estudiados hay una tendencia que describe la dependencia en el incremento de la carga máxima

con respecto al tamaño del sistema, en la *Tabla 3* al analizar los datos concretos de los sistemas *HBC* se corrobora la anterior, en los cuales también se presenta un incremento del 23.66% en la deformación asociada a la máxima carga del sistema *HBC-BN2* comparándolo con el sistema puro.

Tabla 3. Valores de carga máxima y su deformación asociada en los sistemas *HBC* puro y dopados con *BN*.

Modelo	Máxima carga (nN)	Deformación(ϵ) ($\text{\AA}/\text{\AA}$)
HBC(n=13)	31.8291	0.100
HBC BN	28.5341	0.098
HBC BN2	45.6974	0.131

4.4 Análisis mediante mecánica cuántica (GGA/PBE)

Dentro de los resultados observados en los diferentes diagramas de la *Figura 21* y *22*, se presenta un comportamiento similar a los resultados obtenidos mediante mecánica molecular tanto en el incremento en los rangos de energía de los diagramas energía vs deformación como en el incremento en el valor de la carga máxima tolerada de los diagramas carga vs deformación, ambos casos al aumentar el tamaño de la estructura. Analizando el comportamiento en la deformación no se observa una diferencia significativa ya que en ambos sistemas las deformaciones asociadas a una inestabilidad tienen valores alrededor de 0.02 $\text{\AA}/\text{\AA}$.

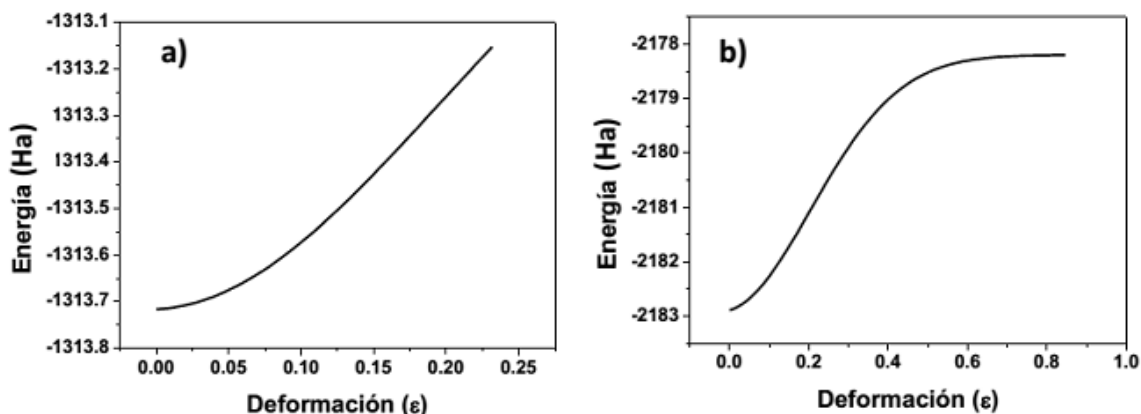


Figura 21. Diagramas energía vs deformación de: benceno (a) y naftaleno (b).

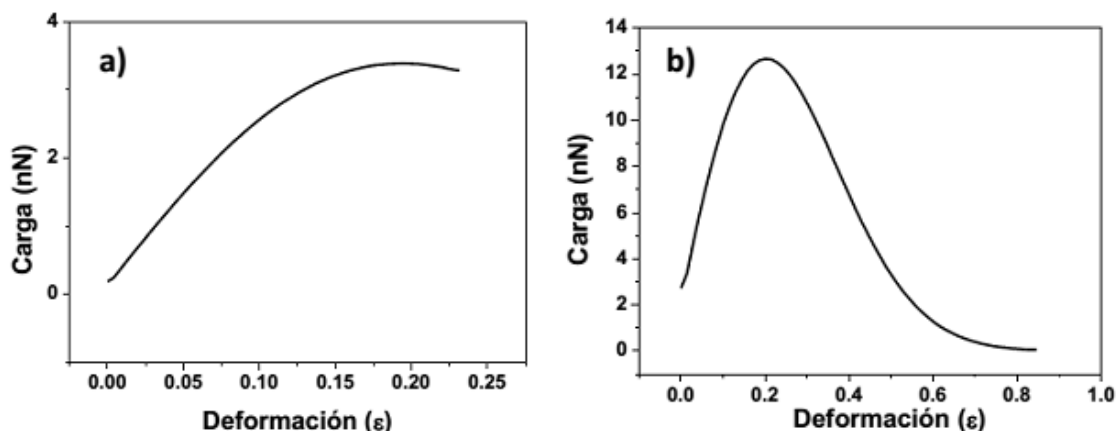


Figura 22. Diagramas carga vs deformación de: benceno (a) y naftaleno (b).

Comparando los valores obtenidos mediante mecánica molecular (MM) y mecánica cuántica (MC) que se presentan en la *tabla 4*, podemos observar en el caso del *benceno* una diferencia notable de 5.16 nN en el valor de la máxima carga y de 0.08 Å/Å en deformación, esto nos puede indicar que los parámetros empíricos empleados en métodos de MM no reproducen de manera eficiente los cálculos de este estudio para el caso del benceno, sin embargo, en el caso del *naftaleno* se observa una convergencia mucho mejor presentando diferencias de 2.15 nN en máxima carga y de 0.005 Å/Å en deformación. Esta información puede ser indicio de que en sistemas de mayor tamaño la convergencia no sería un problema para métodos de MM en este tipo de estudios.

Tabla 4. Comparación de valores obtenidos mediante MM y MC de las estructuras benceno y naftaleno.

Modelo	Máxima carga (nN)	Deformación(ϵ) (Å/Å)
Benceno (MM)	8.6685	0.27
Naftaleno (MM)	15.2518	0.185
Benceno (MC)	3.5	0.19
Naftaleno (MC)	13.1	0.19

En el análisis de la *Tabla 5* se observan resultados interesantes en densidad de deformación donde se presenta una notable disminución en densidad electrónica en los enlaces centrales de las estructuras la cual parece que tiende a “migrar” a los enlaces C-C en los extremos, previo a la ruptura de enlace en ambos casos.

Tabla 5. Resultados de análisis mediante MC (GGA/PBE).

Análisis cuántico	Densidad de deformación		Orbitales	
	Modelo	Estructura Optimizada	Estructura previa a ruptura de enlace	Estructura optimizada
Benceno (vista superior)			 HOMO= -6.1864 eV LUMO= -0.9998 eV Gap= 5.1866 eV	 HOMO= -5.1771 eV LUMO= -2.2704 eV Gap= 2.9066 eV
Benceno (vista lateral)				
Naftaleno (vista superior)	 Isosuperficie= 0.090 e/Å ³	 Isosuperficie= 0.090 e/Å ³	 HOMO= -5.3781 eV LUMO= -1.9215 eV Gap= 3.4566 eV	 HOMO= -4.9386 eV LUMO= -3.0420 eV Gap= 1.8965 eV
Naftaleno (vista lateral)				

En cuanto al análisis de las estructuras de banda se observa como la aplicación de tensión influye en el comportamiento de los electrones, en las estructuras de la *tabla 5* que corresponden al *benceno* se presenta una redistribución de los orbitales previo a la ruptura de enlace, observando una acumulación en los enlaces C-H de los extremos superior e inferior. En cuanto al *naftaleno* se presenta el mismo tipo de “migración” de electrones ya que se observa un ensanchamiento en la parte de los 4 enlaces C-H más próximos al centro de la estructura. Este comportamiento se refleja en el valor de los orbitales, en el caso del *benceno* el valor de HOMO incrementa 1.0093 eV y el valor de LUMO disminuye 1.2706 eV provocando que disminuya 2.28 eV el valor del Gap, de la misma forma en el *naftaleno* el valor de HOMO incrementa 0.4395 eV y el valor de LUMO disminuye 1.1205 eV provocando también una disminución en el valor del Gap de 1.5601 eV.

5. Conclusiones

Se lograron optimizar las siete estructuras prístinas tipo NG con el campo de fuerza *Universal*, en el caso de los sistemas HBC dopados con BN el campo de fuerza más eficiente fue *Drieding*. También se logró obtener el diagrama carga vs deformación de todos los sistemas estudiados, de los cuales parcialmente se pueden concluir los siguientes puntos:

- El valor de la carga máxima tolerada tiende a incrementar conforme el tamaño de la estructura aumenta, esto ocurre hasta que el valor converge a los correspondientes del grafeno ($C_{66}H_{22}$, $54.56nN$ (*ach*) y $47.99nN$ (*zg*), [17]), de los sistemas más grandes se obtienen valores de 50.5064 nN para el *circuncoroneno* ($n=19$) y de 42.1893 nN para el *dicircuncoroneno* ($n=37$).
- El valor de la deformación asociada a la carga máxima tolerada tiende a disminuir conforme el tamaño de la estructura aumenta, siendo el *benceno* ($n=1$) el sistema más elástico ($0.27 \text{ \AA}/\text{\AA}$) y el *dicircuncoroneno* ($n=37$) el sistema más rígido ($0.045 \text{ \AA}/\text{\AA}$).
- El área de trabajo para el estudio y aplicación de ensayos de tensión de sistemas tipo NG, influye en los valores de carga y deformación. En el caso del *dicircuncoroneno* incrementaron ambos valores al incrementar el área de trabajo.
- En el caso de interés de los sistemas HBC, el comportamiento mecánico se ve influido por el dopaje tanto de manera negativa menos notable (*HBC-BN1* 10.3% menor en carga máxima y 2% menor en deformación asociada) como de manera positiva más notable (*HBC-BN2* 43.5% mayor en carga máxima y 23.66% mayor en deformación asociada) en función a la cantidad de dopaje, cabe mencionar que el sistema *HBC-BN2* puede ser considerado una estructura de BN saturada con carbonos.

Para el estudio comparativo MM vs MC con las estructuras *benceno* y *naftaleno* es necesario incorporar sistemas de mayor tamaño para definir una conclusión,

parcialmente se puede concluir que a partir del naftaleno los sistemas de mayor tamaño no presentan problemas de convergencia para estudios de este tipo, lo cual representa una ventaja para los métodos de MM ya que el tiempo no influye tanto en los cálculos como en el caso de los métodos de MC que ocupan mucho más tiempo y por lo tanto más costos.

Finalmente dentro del análisis mediante MC de los sistemas benceno y naftaleno también se presenta la influencia sobre las propiedades electrónicas de los sistemas al aplicarles tensión, en ambos casos se reduce el valor del Gap al cerrarse el valor de los orbitales HOMO y LUMO.

6. Bibliografía

- [1] Zhong, Y., Zhen, Z. and Zhu, H. (2017). Graphene: Fundamental research and potential applications. *FlatChem*, 4, pp.20-32.
- [2] Papageorgiou, D., Kinloch, I. and Young, R. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, pp.75-127.
- [3] Memarian, F., Fereidoon, A. and Darvish Ganji, M. (2015). Graphene Young's modulus: Molecular mechanics and DFT treatments. *Superlattices and Microstructures*, 85, pp.348-356.
- [4] Hosseinian, A., Bekhradnia, A., Vessally, E., Edjlali, L. and Esrafil, M. (2017). A DFT study on the central-ring doped HBC nanographenes. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 73, pp.101-107.
- [5] Vessally, E., Soleimani-Amiri, S., Hosseinian, A., Edjlali, L. and Bekhradnia, A. (2017). A comparative computational study on the BN ring doped nanographenes. *Applied Surface Science*, 396, pp.740-745.
- [6] Kuo, N., Chen, Y., Wu, C., Huang, C., Chan, Y. and Chen, I. (2016). One-Pot Synthesis of Hydrophilic and Hydrophobic N-Doped Graphene Quantum Dots via Exfoliating and Disintegrating Graphite Flakes. *Scientific Reports*, 6(1).
- [7] Scholl, R. and Seer, C. (1912), Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 394: 111–177.
- [8] Wu, J., Pisula, W. and Müllen, K. (2007). Graphenes as Potential Material for Electronics. *ChemInform*, 38(26).
- [9] Narita, A., Wang, X., Feng, X. and Müllen, K. (2015). New advances in nanographene chemistry. *Chemical Society Reviews*, 44(18), pp.6616-6643.
- [10] Arslan, H., Uribe-Romo, F., Smith, B. and Dichtel, W. (2013). Accessing extended and partially fused hexabenzocoronenes using a benzannulation–cyclodehydrogenation approach. *Chemical Science*, 4(10), p.3973.
- [11] Arslan, H., Saathoff, J., Bunck, D., Clancy, P. and Dichtel, W. (2012). Highly Efficient Benzannulation of Poly(phenylene ethynylene)s. *Angewandte Chemie*, 124(48), pp.12217-12220.
- [12] Lin, P., Chen, Y., Hsu, K., Lin, T., Tung, K., Shen, J. and Liu, W. (2017). Nano-sized graphene flakes: insights from experimental synthesis and first principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(9), pp.6338-6344.
- [13] Lin, H., Sato, Y., Segawa, Y., Nishihara, T., Sugimoto, N., Scott, L., Higashiyama, T. and Itami, K. (2018). A Water-Soluble Warped Nanographene:

Synthesis and Applications for Photoinduced Cell Death. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(11), pp.2874-2878.

[14] Jameh-Bozorgi, S. and Soleymanabadi, H. (2017). Warped C 80 H 30 nanographene as a chemical sensor for CO gas: DFT studies. *Physics Letters A*, 381(6), pp.646-651.

[15] Liu, H., Qiu, J., Zhang, R., Li, J., Sang, Y., Tang, W. and Rivera Gil, P. (2015). Fluorescent graphene quantum dots as traceable, pH-sensitive drug delivery systems. *International Journal of Nanomedicine*, p.6709.

[16] Osumi, S., Saito, S., Dou, C., Matsuo, K., Kume, K., Yoshikawa, H., Awaga, K. and Yamaguchi, S. (2016). Boron-doped nanographene: Lewis acidity, redox properties, and battery electrode performance. *Chemical Science*, 7(1), pp.219-227.

[17] Popova, N. and Sheka, E. (2011). Mechanochemical Reaction in Graphane under Uniaxial Tension. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(48), pp.23745-23754.

[18] Gao, Y. and Hao, P. (2009). Mechanical properties of monolayer graphene under tensile and compressive loading. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41(8), pp.1561-1566.

[19] Shokrieh, M. and Rafiee, R. (2010). Prediction of Young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach. *Materials & Design*, 31(2), pp.790-795.

[20] Schuster. P, Wolschann P. (2008). Computational Chemistry. *Monatsh Chem*. 139: 3-4

[21] Suárez D. (2012). Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de materiales de carbono. *Bol. Grupo Español Carbón*. 25: 23-28.

[22] Sax A. (2008). Computational Chemistry techniques: covering orders of magnitude in space, time, and accuracy. *Monatsh Chem* 139: 299-308

[23] Levine I. (2001). Química cuántica. Pearson Educación, Madrid España. En: Tratamientos ab initio y del funcional de la densidad de moléculas. Tratamientos semiempíricos y de mecánica molecular de moléculas. 467- 664 pp

[24] Leach A. (2001). Molecular Modeling: Principles and Applications. Prentice Hall. 1-162 pp

[25] Cuevas G, Cortés F, (2003). Introducción a la química computacional. FCE, México.

- [26] Delley, B. (1990). An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 92(1), pp.508-517.
- [27] Delley, B. (2000). From molecules to solids with the DMol3 approach. *The Journal of Chemical Physics*, 113(18), pp.7756-7764.
- [28] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. (1992). "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations", *J. Amer. Chem. Soc.*, 114, 10024.
- [29] Parr, R. G. y Yang, W. (1989). *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York, Oxford University Press.
- [30] García, A. (2009). Estudio del comportamiento cinético-mecanístico de clústeres M₃Q₄ (M = Mo, W; Q = S, Se) y compuestos relacionados. Doctorado. Universidad de Cádiz.
- [31] Salazar Villanueva, M., Romero, A. and Bautista Hernández, A. (2009). Ideal strength on clusters from first principles: the Ti₁₃case. *Nanotechnology*, 20(46), p.465709.