



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**”Estructura y Dinámica de Materiales y Agregados de Carbono e
Hidrógeno”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA

PRESENTA:

JOSÉ DANIEL CASTILLO BARRAGÁN

DIRECTOR DE TESIS

DR. ANTONIO GAMBOA SUÁREZ

CUERNAVACA, MORELOS

NOVIEMBRE, 2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS



Control Escolar de Licenciatura

VOTOS DE APROBATORIOS

Secretaria Ejecutiva del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

P r e s e n t e.

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **JOSE DANIEL CASTILLO BARRAGAN** con número de matrícula **20164003851** cuyo título es:

“Estructura y Dinámica de Materiales y Agregados de Carbono e Hidrógeno”

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA**.

Cuernavaca, Mor a 22 de noviembre de 2022

Atentamente
Por una universidad culta

Se adiciona página con la e-firma UAEM de los siguientes:

DR. RAMON HERNANDEZ LAMONEDA
DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA
DR. ANTONIO GAMBOA SUAREZ
DRA. CERCIS MORERA BOADO
DR. HUMBERTO SAINT MARTIN POSADA

PRESIDENTE
SECRETARIO
VOCAL
SUPLENTE
SEGUNDO SUPLENTE



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ANTONIO GAMBOA SUAREZ | Fecha:2022-11-22 13:24:52 | Firmante

jHLpcg5LJZlX7UZvM9XVKASZADxIWchkPLtKo1Mde5arFqpiAT+vBBYQ+nbHJNTg8ZEIRaa0YG5J40B+dOmXxKfJ6KWuwweO58ZCQ9ssshOBPjw9cEEKbGuSAXzMK0BmKQ+skXTzx/pbe1U5qMFkv6qyk7rRa7ooq8P9/JiLHFAWScEv0ywMvGDMKjqoyDmLAyJxSClq+zmgjJeXsFyl0hH2fk5bCwa4BfmVwsOgxK6iZ3X87r0wQprPk6D1ninETLrOrMgCIng59Yv5XlSeI7ywOGb59iAl1eBqSOp0ih0jggT9niL9u18HBaTGjHEcWjOgt5+nJLqblsyHk8qTZw==

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2022-11-22 13:52:37 | Firmante

Re9xeEniUtPnfOy66Khu41OPQF3960mETzkAghENsmXYDNWfxsuA3rGcHKVkk2zlatLk+WS99zi5915bYwTbimy/W1ubHat02WCpmimPY6RzKngnzBRTV8wQ1zBvA8NG3BScXHitMd+wLx3+ImrrazaxPma5QrkJGGNzmjxCK8CNWb8T4Gf/G6VdQ7iVVM7akDfhKr7iQX644gHGVMaGNIKSAYHLkblVn4jeb7CM1Mo3FFDn4dCh5k80ub82IV8GrzgrdLRSC6r1R1JqRa9LUBf0M9YdA95PUvD/jB0a7g1qxgrJFjjXmq4SqWT79fVdhgFVAnRx073aoL+23HZgFA==

HUMBERTO SAINT MARTIN POSADA | Fecha:2022-11-22 14:12:24 | Firmante

PplibZAWbuc0w1Cc/RO7GU1Te92GFAN82YK8WmQxD3s+F1Eiexv1lb8vRaEjVMwi06D0ENAerSoXN5xV3nOLOj1VGy73jMP+TQlSbVeEMdZqWqUmksAAbG3E+FDEJkXgphGCZ9ev98Qy9EURor1jcnj/yQhyMzfAx5wVj1OrpCxxEYcoL8Ssgde/VGIEaXp5kH/E/U1zeSNoD+8dK5dNt+SPjkQ26wBOBI0el6pfSY4urk5kQLRhZ9lyOtijpUwvbjyqEu0x1JlByy/bB+81FN5ObVRS09iRTMuV/SXEUp/fsfiq4qdiYEWWh+5Ws0VPNOto9mW42uBWcds7ADmg==

CERCIS MORERA BOADO | Fecha:2022-11-22 16:02:53 | Firmante

quBBibXLGmROATtYhKZPxnRx+pPd0T6n0OpJm8HUc+sgg2OTaiV4LcY1qp1h4XiRp2kOVgCtL3M2PwPMgb0h8ZW8zbx8zDX/oQSQtdGV7g5hqQQ5ii3isTcEqr4tvcke/SQLx9YsFkXnHdhYMU1EU26aoY/sPflZ8YjF6oFJNf/kP2KC2clPy5vWeKnJVIVZztv6Myk3NVSVgob+japNtkWK8LMg4ofc7KCgWcbFFU2yOLNPIUA26ZcG61F95Yw5LOJE84g+cjk2HXviMDXtwYDBoXRN9UR5WMA7NRTo/gHdt8xAv6v81QjwipDTVESa+aXH9kC5Y6dgPIkp8mQ==

RAMON HERNANDEZ LAMONEDA | Fecha:2022-11-22 19:58:29 | Firmante

NHYAcJOpLx/esFPQcjog0tBdKRO34Z4I6aH0RJ0+Zq5g5CM9vXL2zP10N0UdkQnsLiLUc07Oce83lly4/UEER80yo/ZIVpduEyyTPVtwctZZQJ59NLQ8Ex2D2YXLOXK5s3EbdMJ3HN2YhDQIPyEfsMKaHzLtybiaeq1HLUDL2EylkraSWv34ZXVly7TPNcr08b8x9inxg15awbaDfXm7V0KChdYzUp3AmgzjfeYr2m3BAAs3qlFWn0pYSzqfwUUK2j1uTiy6xiUEGII9UwrHXEFg5cpzkFoPwC2qg+zIPlw7A15KXZDMGv3aOcbPCdeihyoJLUscorHUbmL/dBJSg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



wTZAVYvMx

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/buKpw4p4DLYD4IZc1zFN8RISVV8x209m>



Agradecimientos

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Al equipo de supercómputo del Centro de Investigaciones Químicas.

Al Dr. Antonio Gamboa Suárez por dirigir esta tesis, por sus enseñanzas, su apoyo, su confianza y su paciencia.

Al Dr. Ramón Hernández Lamonedada por su ayuda en algunos cálculos.

Al comité tutorial: Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña y Dr. Ramón Hernández Lamonedada por sus valiosos comentarios.

Al jurado revisor: Dra. Cercis Morera Boado, Dr. Humberto Saint-Martin Posada, Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña y el Dr. Ramón Hernández Lamonedada por sus correcciones a esta tesis.

A mis padres, quienes me formaron como persona.

Lugar de realización

Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
Centro de Investigaciones Químicas.

Resumen

Desde la detección de la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs por sus siglas en inglés) en el medio interestelar se han hecho gran cantidad de estudios intenta lograr la caracterización de estructuras específicas, y conocer su proceso de formación en estos medios. La principal información que se tiene de estas moléculas es su espectro de infrarrojo, en el que se identifican señales características. En este trabajo, intentamos arrojar cierta luz sobre los mecanismos involucrados mediante simulaciones teóricas modelando la interacción *C-C*, *C-H* y *H-H*, mediante potenciales reactivos. Primeramente, se hizo una validación de los potenciales reactivos REBO y AIREBO, mediante una optimización de estructuras de carbono, así como de algunos PAHs, comparando resultados de dichos potenciales con algunos métodos ab initio de mayor nivel de teoría. Se encontró que los potenciales son adecuados para reproducir estructuras pequeñas de carbono y PAHs a nivel estructural y energético. Posteriormente, se realizaron simulaciones de Monte Carlo Metropolis partiendo de sistemas amorfos de carbono e hidrógeno. Se variaron las condiciones de densidad, temperatura, y porcentaje de carbono en cada simulación y se analizó el efecto en las estructuras formadas. Los resultados muestran que a mayores densidades, temperaturas y porcentaje de carbono se favorece la formación de estructuras policíclicas de mayor tamaño, similares a la estructura de los PAHs interestelares. En una última etapa, se calcularon las frecuencias vibracionales de algunas de las estructuras más interesantes formadas en las simulaciones y se compararon con las frecuencias características de PAHs interestelares. Se lograron identificar las señales correspondientes a algunos de los modos vibracionales característicos de PAHs en las estructuras formadas.

Índice

1	Introducción	7
2	Antecedentes	9
2.1	El medio interestelar	9
2.2	PAHs en medios interestelares	11
2.3	Monte Carlo Metrópolis	15
2.4	Multi-tempering	17
2.5	Condiciones periódicas a la frontera	17
2.6	Parámetros geométricos	18
2.6.1	Distancias	18
2.6.2	Ángulos	20
2.6.3	Ángulos diedros	21
2.7	Potencial REBO	24
2.8	Potencial AIREBO	28
3	Justificación	31
4	Objetivos	32
4.1	Objetivos generales	32
4.2	Objetivos específicos	32
5	Metodología	32
5.1	Optimización de estructuras y validación de los potenciales reactivos REBO y AIREBO	32
5.2	Simulaciones de Monte Carlo Metrópolis y Multi-tempering	34
5.3	Cálculo de frecuencias vibracionales	35
6	Resultados y Discusión	36
6.1	Optimización de estructuras y validación de los potenciales reactivos REBO y AIREBO	36
6.2	Simulaciones de Monte Carlo Metrópolis y Multitempering	48
6.3	Cálculo de frecuencias vibracionales	63
7	Conclusiones	78
8	Perspectivas	79
9	Bibliografía	80

1 Introducción

El espacio exterior ha sido un foco de atención de la humanidad, prácticamente desde el inicio de la civilización. Las estrellas en el cielo nos han motivado a desarrollar instrumentos que nos permitan observarlas con mayor claridad. Estos nos han ayudado a comprenderlas y, más aún, a comprender el lugar de la Tierra en el universo. A la fecha, sabemos que las estrellas viven por millones de años, que a lo largo de su vida llevan a cabo procesos complejos y que estos procesos conllevan la formación de los átomos que conocemos y de los que nosotros mismos estamos hechos. Estos átomos pueden interactuar en el espacio de manera similar a como lo hacen en la Tierra, y formar moléculas y estructuras diversas.

Todas las moléculas tienen una huella digital que las diferencia de las demás. Esta huella digital es una cantidad de energía específica que está involucrada en los movimientos de la molécula, como su vibración, y nosotros somos capaces de medir esta energía al hacerla interactuar con la luz. Las frecuencias a las que la molécula interactúa con la radiación nos permite obtener el espectro.

Gracias a estos espectros se han podido caracterizar varias moléculas presentes en el espacio, pero no es una tarea fácil. Uno de los casos de mayor interés y complejidad es el de una familia de moléculas conocidas como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs por sus siglas en inglés) que se han detectado en el espacio, más específicamente, en el medio interestelar, que son aquellas regiones del espacio que se encuentran entre las estrellas. Se sabe que estas moléculas se encuentran en cantidades relativamente altas, que están presentes en muchas regiones del espacio y se cree que juegan un rol importante en los procesos que llevan a cabo las estrellas. Es por esto que ha crecido grandemente el interés en su estudio y caracterización.

La gran dificultad del problema yace en la similitud de los espectros de estas moléculas. Al tener todas una estructura y características similares, el espectro, "la huella digital", de cada una también es similar a la de las demás. Pequeñas variaciones en la estructura así como en las condiciones en las que se encuentran en el espacio se reflejan en variaciones en los espectros de cada una, que se han y se siguen investigando. Hasta la fecha, se puede decir que estos espectros corresponden a PAHs, pero aún no se puede decir con seguridad cuáles son las estructuras específicas correspondientes, lo que llevaría a un entendimiento más a detalle de los procesos que atraviesan las estrellas y el universo en general. El proceso de formación de estas moléculas tampoco se ha logrado comprender en su totalidad, aunque se han hecho avances al respecto.

En el trabajo aquí presentado se pretende utilizar métodos de la fisicoquímica teórica para simular de manera aproximada la formación de PAHs interestelares, calcular sus frecuencias vibracionales y compararlas con los resultados observacionales. Esto podría dar luz a los procesos en los que se forman estas moléculas en el medio interestelar.

Sin embargo, existen diversos problemas, las escalas de tiempo de en que se forman estas estructuras puede ser de millones de años. La densidad y la temperatura pueden ser extremadamente bajas en el medio interestelar, por lo que es imposible reproducir las condiciones exactas en una simulación. A pesar de esto, creemos que vale la pena realizar

el estudio con las herramientas que hay a nuestro alcance.

Para poder realizar simulaciones de formación de PAHs necesitamos un modelo que permita una simulación rápida y confiable. Es por ello que se decidió ocupar potenciales reactivos que han sido utilizados en muchas áreas y tienen muchas aplicaciones: en el estudio de compositos basados en grafeno,¹ propiedades mecánicas de materiales 2D,² el colapso de nanotubos de carbono³ ó análisis vibracionales de hidruros de fullereno,⁴ por mencionar algunas. Estos potenciales también han sido ya utilizados para estudiar la formación de PAHs interestelares⁵ , en conjunto con otros métodos de simulación, como la dinámica molecular,⁶ así como para estudiar la estabilidad de estas moléculas interestelares ante ciertos procesos.⁷

2 Antecedentes

2.1 El medio interestelar

Se le conoce como medio interestelar al espacio comprendido entre las diferentes estrellas, constituido de gas y polvo que están generalmente repartidos de manera uniforme.⁸⁹ Su composición por masa es de 70% hidrógeno, 28% helio, y alrededor de 2% elementos más pesados, de los cuales C, N, O, Mg, Si, S y Fe son los más abundantes.⁹ En la figura 1 se muestran las abundancias de los elementos como función de su número atómico, relativas a la abundancia del H.

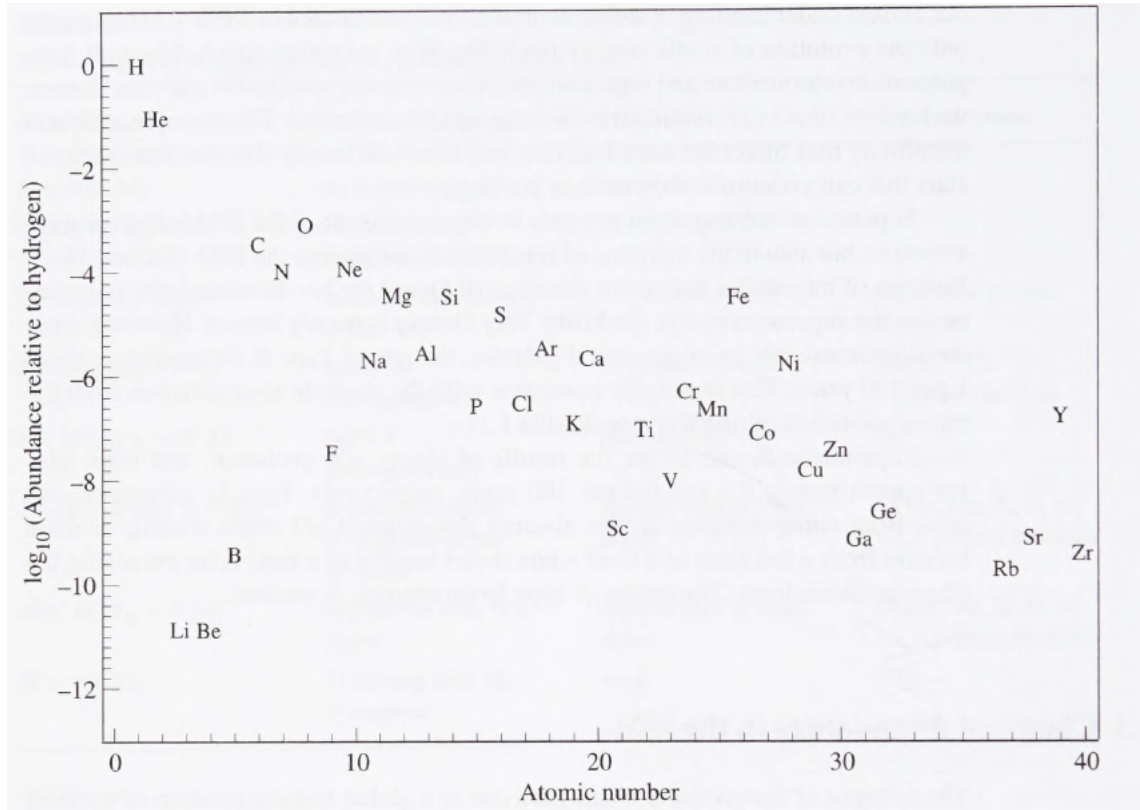


Figura 1: La abundancia cósmica de los elementos como función del número atómico. Figura tomada de [10].

El origen y la evolución de las galaxias están altamente relacionados con los procesos cíclicos en los que las estrellas expulsan gas y polvo hacia el medio interestelar, mientras que al mismo tiempo, estos mismos colapsan gravitacionalmente en el medio interestelar para formar nuevas estrellas. Es ahí, por lo tanto, el lugar de nacimiento de las estrellas, pero al mismo tiempo, éstas modifican la composición del gas, y por lo tanto influyen el índice de formación estelar.¹¹

El medio interestelar es un entorno muy diverso, y se pueden distinguir distintas regiones o componentes con base en sus temperaturas y densidades, entre otras propiedades

físicas,¹⁰ las cuales están relacionadas con distintas etapas en el proceso evolutivo estelar. En la figura 2 se enlistan los componentes del medio interestelar y sus correspondientes temperaturas en kelvin (K) y densidades medidas en partículas por cm^3 (cm^{-3}), como comparativa, en estas unidades, la densidad del agua sería de $3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ y la densidad del aire de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Otro dato interesante es que el mejor vacío que se puede crear en un laboratorio actualmente corresponde a densidades de alrededor de 10^7 cm^{-3} , mucho mayores que en cualquier situación normal encontrada en el medio interestelar.¹² En los entornos de baja densidad del medio interestelar difuso, la escala de tiempo en la que ocurren las colisiones entre átomos es de cientos de años,⁸ por ello, cualquier reacción química que ocurra en este entorno puede ser resultado de un proceso de por lo menos miles de años.

ISM component	Common designations	T (K)	Density* (cm^{-3})
Hot ionized medium	Coronal gas	10^6	0.003
Warm ionized medium	Diffuse ionized gas	10^4	> 10
Warm neutral medium	Intercloud H I	$8 \times 10^3 - 10^4$	0.1
Atomic cold neutral medium	Diffuse clouds	100	10–100
Molecular cold neutral medium	Molecular clouds, dark clouds	0–50	$10^3 - 10^5$
Molecular hot cores	Protostellar cores	100–300	$> 10^6$

Figura 2: Componentes del medio interestelar y sus propiedades físicas. Figura tomada de [10].

Ya que el nacimiento de una estrella se da a partir del colapso gravitacional de gas en el medio interestelar, y a lo largo de la vida de la estrella mucho del material que la compone regresa a él, su formación es, de cierta forma, un proceso cíclico en donde el medio interestelar juega un papel principal. Es por lo tanto de crucial importancia el estudio del medio interestelar para entender y describir correctamente el proceso evolutivo de las estrellas y de las galaxias en general.¹³

En la figura 3 se muestra una imagen de una región del medio interestelar: la nebulosa planetaria NGC 7027 a 3000 años luz de la Tierra. Este tipo de regiones corresponden a una de las últimas etapas de vida de una estrella.

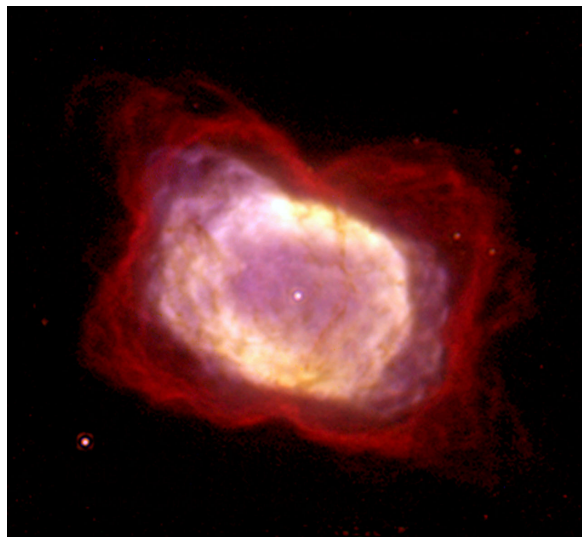


Figura 3: Imagen de la nebulosa planetaria NGC 7027, tomada con el telescopio espacial Hubble.

2.2 PAHs en medios interestelares

Un hidrocarburo aromático policíclico (PAH por sus siglas en inglés) es una molécula compuesta por átomos de carbono e hidrógeno, que forma al menos 2 anillos aromáticos. Tiene anillos de carbono en los que existe un sistema de electrones π deslocalizado, formado por los orbitales p de los carbonos. Generalmente estos anillos son hexagonales y forman una estructura plana en un arreglo que se asemeja a un panal de abejas. Estos compuestos existen en el ambiente y la combustión de materiales orgánicos se reconoce como la fuente principal de ellos.¹⁴¹⁵ Algunos PAHs tienen efectos dañinos en la salud humana.

El mecanismo de formación de PAHs más aceptado es denominado ruta HACA y plantea que el crecimiento de compuestos aromáticos mediante una secuencia de reacciones donde se elimina un átomo de hidrógeno y se adiciona una molécula de acetileno.¹⁶ Algunos de los PAHs más abundantes en la naturaleza se muestran en la figura 4.

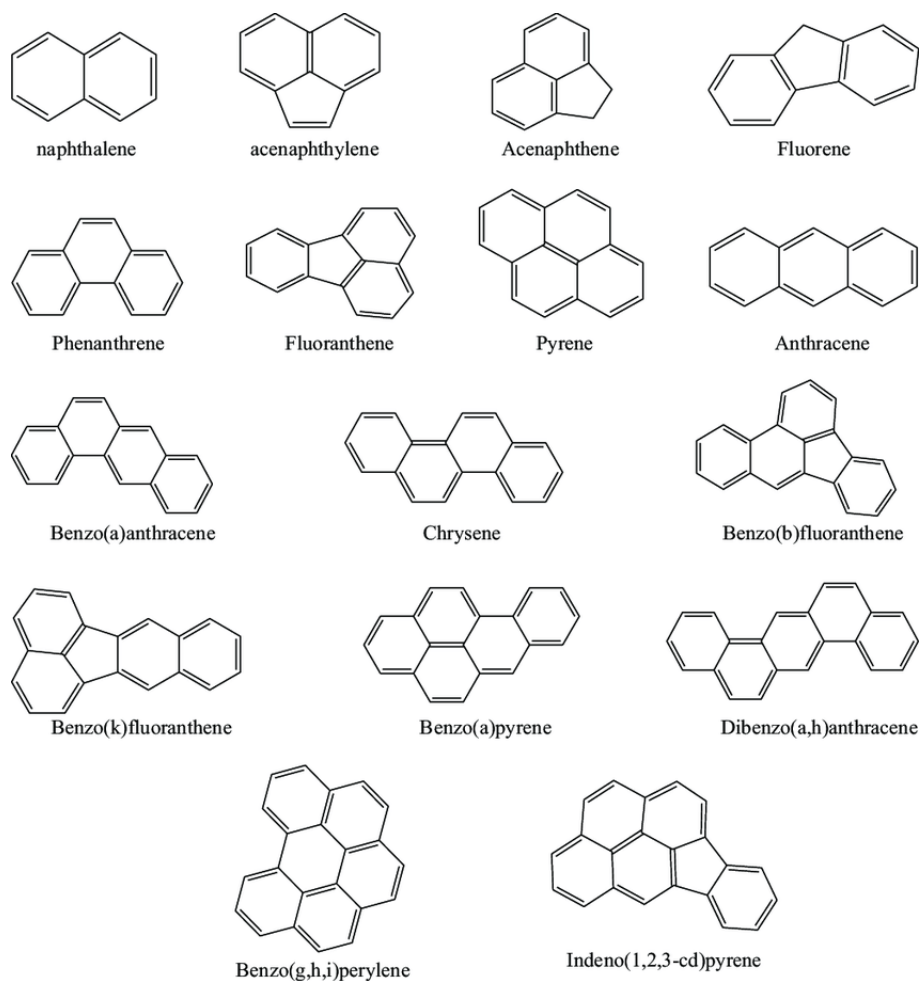


Figura 4: Algunos de los PAHs más abundantes.

Gracias al desarrollo de telescopios espaciales, se ha detectado la presencia de PAHs en medios interestelares¹⁷¹⁸¹⁹²⁰. Estos compuestos se han identificado por un análisis de señales en el espectro de infrarrojo medio de diversas regiones del medio interestelar, revelando que se tratan de frecuencias vibracionales características de PAHs, por lo que se asocian a estos con bastante seguridad. En la figura 5 se muestran los espectros obtenidos de dos distintas regiones del medio interestelar: la nebulosa NGC 7027 y la barra de Orión, y en la parte superior se indica a qué modo de vibración específico corresponden las señales.

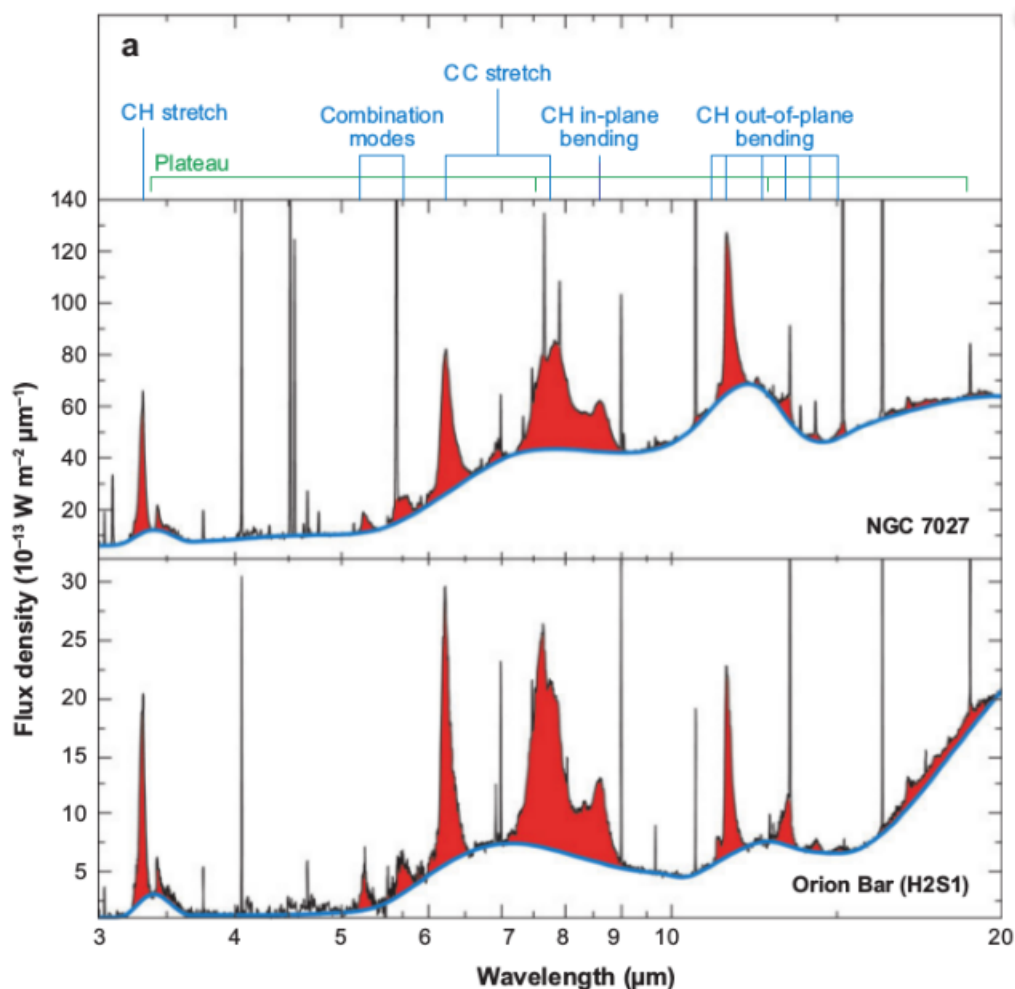


Figura 5: Espectro de infrarrojo medio de la nebulosa NGC 7027(arriba) y la barra de Orion H2S1 (abajo). En la parte superior se asocian las señales con un modo vibracional específico de PAHs. Figura tomada de [13].

El espectro interestelar de emisión de infrarrojo es muy rico. Está dominado por señales de emisión en 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.2, 12.7, y 16.4 μm , las cuales se pueden identificar fácilmente en la figura 5. Además, hay señales más débiles en 3.4, 3.5, 5.25, 5.75, 6.0, 6.9, 7.5, 10.5, 11.0, 13.5, 14.2, 17.4 y 18.9 μm .¹³ Las señales en 3.3, 6.2, 7.7, 8.6 y 11.2 μm son características de vibraciones de doblamiento y estiramiento de hidrocarburos aromáticos.¹⁸ La región de 3 μm es característica de estiramientos CH, y la banda en 3.3 μm resulta de modos de estiramiento CH en especies aromáticas. Modos de estiramiento CC generalmente caen entre 6.1 y 6.5 μm , vibraciones que involucran combinaciones de estiramientos CC y doblamientos CH en el plano caen ligeramente adelante (6.5 - 8.5 μm), y modos de cabeceo CH en el plano dan lugar a bandas en el rango de 8.3 - 8.9 μm . El rango de 11 - 15 μm es característico de modos de doblamiento CH fuera del plano. Para longitudes de onda más allá de 15 μm , las bandas de emisión reflejan movimientos

de doblamiento de anillos en el plano y fuera del plano del esqueleto de carbono, por lo que estos modos son más específicos de la molécula, particulares de longitudes de onda más grandes.

Desde la detección de estas moléculas interestelares, se han realizado numerosas investigaciones con el fin de develar su naturaleza, poder caracterizarlas con seguridad y comprender su rol en los procesos estelares. Algunos de los resultados más importantes de estos estudios demuestran que los PAHs son abundantes y ubicuos en el medio interestelar,¹³ lo que sugiere que juegan un papel importante en la evolución de las estrellas y de la galaxia en general. La detección de este tipo de moléculas en algunos medios específicos ha hecho pensar que pueden ser utilizados como trazadores de zonas de nacimiento de estrellas.

Intentar caracterizar moléculas específicas es un problema muy complejo. Como se aprecia en la figura 5, los espectros de infrarrojo obtenidos de dos distintos medios muestran señales muy marcadas en los mismos rangos de frecuencias. Sin embargo, con una inspección más detallada nos damos cuenta que algunas de estas señales presentan ligeras variaciones, como corrimiento de las señales o variación en la intensidad. Estas diferencias han sido un principal objeto de estudio en este problema y se han hecho muchas propuestas de estructuras y variaciones en dichas estructuras que expliquen coherentemente las diferencias. Algunas de estas propuestas proponen cambios en el tamaño de los PAH, deshidrogenación o sustitución de hidrógenos con otro átomo o grupo, e incluso sustitución de carbonos por átomos isoelectrónicos y variación en la localización de este átomo. A pesar del esfuerzo que se ha realizado, asignar con toda seguridad un espectro a una molécula específica sigue siendo un reto, por lo que no se ha podido caracterizar ninguna de estas moléculas.

El proceso de formación de los PAHs interestelares tampoco se conoce con seguridad, podrían ocurrir en el medio interestelar, aunque se cree que ocurre en regiones cercanas a estrellas AGB (asymptotic giant branch).¹³ Estas estrellas son conocidas por perder masa a gran velocidad y tener una temperatura efectiva de alrededor de 3000 K. Como resultado, se forman granos de polvo en la materia expulsada de estas estrellas.⁸

Otro tipo de estructuras de carbono interesantes son los fullerenos, que asemejan a un balón de fútbol, donde los átomos de carbono se arreglan en ciclos hexagonales y pentagonales formando una geometría casi esférica.²¹

Estas estructuras (C_{60} y C_{70}) se han detectado más recientemente en el medio interestelar, fueron detectadas por primera vez de manera no ambigua en el 2010 y han sido detectadas en diversas regiones del medio interestelar desde entonces.²²²³²⁴²⁵

A diferencia de los PAHs, estas estructuras se han podido caracterizar con mucha seguridad en el medio interestelar. Sus frecuencias vibracionales son señales muy características y distintas a las de los PAHs.

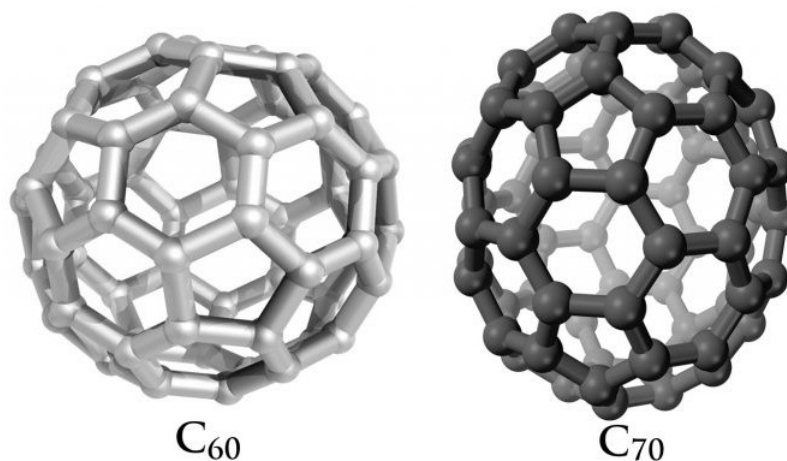


Figura 6: Estructura de los fullerenos C_{60} y C_{70} .

2.3 Monte Carlo Metrópolis

Monte Carlo Metrópolis es un método de simulación que sirve para hacer una exploración en el espacio de configuraciones de un sistema de átomos o moléculas interactuantes.

El método de Monte Carlo (MC) utiliza el muestreo aleatorio para estimar funciones matemáticas y simular sistemas complejos y lleva su nombre por el casino Monte Carlo en Mónaco, ya que las primeras simulaciones de este tipo se realizaron para modelar matemáticamente juegos de azar. Estos métodos fueron desarrollados y usados sistemáticamente por John von Neumann y Stanislaw Ulam para investigar propiedades de la trayectoria de neutrones durante la segunda guerra mundial.²⁶ En la actualidad, se han encontrado aplicaciones de estas simulaciones en numerosas y diversas ramas de la ciencia.

En 1953 Metropolis et al.²⁷ propusieron un método de Monte Carlo para investigar ecuaciones de estado de sustancias conformadas de moléculas interactuantes individuales, que consiste en una integración sobre el espacio de configuraciones. Éste método lleva el nombre de Monte Carlo Metrópolis.

El algoritmo general es el siguiente: dada una configuración inicial del sistema, se calcula la energía; se mueven aleatoriamente uno o varios de los átomos y se calcula la energía en la nueva configuración. Si el cambio de energía con respecto a la configuración anterior es negativo o cero, se acepta la nueva configuración, ya que nos hemos movido hacia regiones de menor energía, o al menos conservado la energía en el caso en que es cero. Cuando el cambio de energía es positivo la nueva configuración se acepta con una probabilidad dada por la distribución de Boltzmann, de esta forma, las zonas del espacio de configuraciones donde se tienen altas energías serán poco probables de ocurrir. Así, se pretende hacer una exploración completa del espacio de configuraciones del sistema que se quiere estudiar. Para este tipo de simulaciones se lleva a cabo un proceso de estabilización previo, en el que se varía el desplazamiento máximo de los átomos hasta que el porcentaje de aceptación de las nuevas configuraciones sea de alrededor de 50%.

Matemáticamente, el algoritmo puede expresarse de la siguiente manera:

Un átomo i es elegido aleatoriamente y desplazado de su posición \mathbf{r}_i^m con igual probabilidad a cualquier punto \mathbf{r}_i^n . (figura 7). El siguiente paso es determinar ΔE . Para su determinación no es necesario recalcular completamente la energía del estado m , solo los cambios asociados con el átomo desplazado. Para el ejemplo de la figura 7, el cambio en la energía potencial es calculada a partir de la energía del átomo i con todos los demás átomos antes y después del desplazamiento.

$$\Delta E = \left(\sum_{j=1}^N v(r_{ij}^n) - \sum_{j=1}^N v(r_{ij}^m) \right) \quad (1)$$

Donde la suma sobre todos los átomos excluye al átomo i .

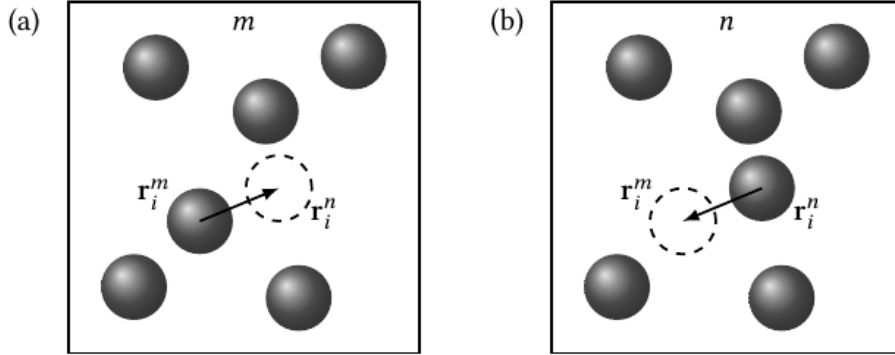


Figura 7: (a) El estado n es generado a partir del estado m desplazando el átomo i de \mathbf{r}_i^m a \mathbf{r}_i^n (círculo punteado). (b) El movimiento inverso. Figura tomada de [28].

Si el cambio en energía es negativo $\Delta E \leq 0$, entonces la probabilidad del estado n es mayor que la de m y la nueva configuración es aceptada.

Si el cambio en energía es positivo $\Delta E > 0$, la nueva configuración se acepta con una probabilidad ρ_n/ρ_m , que se puede expresar como el factor de Boltzmann de la diferencia de energía:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{Z_{NVT}^{-1} \exp(-\beta E_n)}{Z_{NVT}^{-1} \exp(-\beta E_m)} = \frac{\exp(-\beta E_n) \exp(-\beta \Delta E)}{\exp(-\beta E_n)} = \exp(-\beta \Delta E) \quad (2)$$

Donde Z_{NVT} es la función de partición del sistema, y β es $(k_B T)^{-1}$.

Para aceptar el cambio en la configuración con una probabilidad de $\exp(-\beta \Delta E)$, un número aleatorio ξ es generado uniformemente en $(0,1)$. El número aleatorio es comparado con $\exp(-\beta \Delta E)$. Si es menor que $\exp(-\beta \Delta E)$ el cambio es aceptado. Esto se ilustra en la figura 8: si para un cambio en energía ΔE positivo se elige un número aleatorio ξ_1 , se acepta la nueva configuración. Si ξ_2 es elegido, se rechaza.

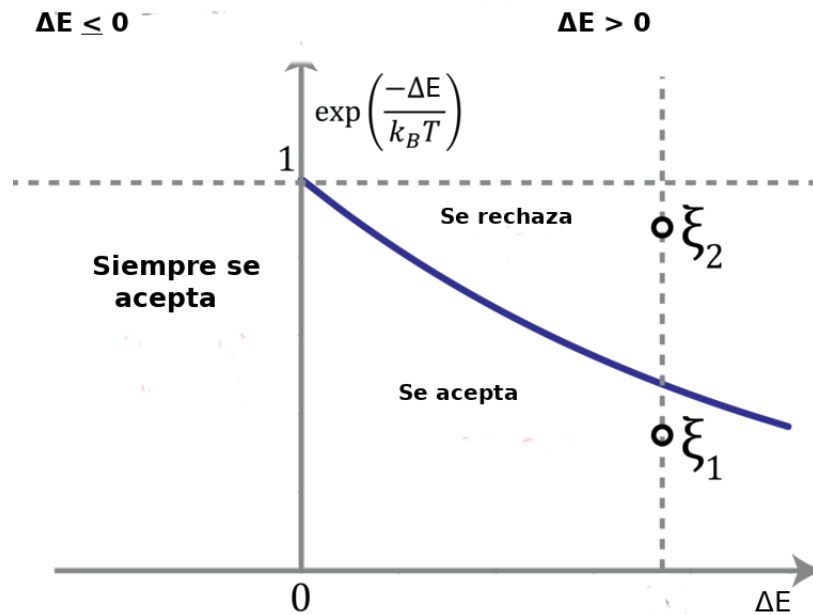


Figura 8: Algoritmo de aceptación o rechazo en un método de Monte Carlo Metrópolis.

2.4 Multi-tempering

El método de multi-tempering consiste en realizar varias simulaciones de MC Metrópolis en paralelo, cada una a distintas temperaturas. Cada cierto número de pasos se eligen aleatoriamente dos sistemas con temperaturas contiguas y se intenta intercambiar sus configuraciones. La probabilidad de intercambio está dada por la distribución de Boltzmann, de manera similar a MC.

Con este método se pretende hacer una exploración más completa del espacio de configuraciones, permitiendo al sistema acceder a distintas configuraciones a las que podría en una simulación normal de MC, y dando la posibilidad de sacar al sistema de algún pozo de energía en el que pueda terminar estancado.

2.5 Condiciones periódicas a la frontera

Dada una caja de simulación de tamaño definido y con una cierta cantidad de átomos, las condiciones periódicas a la frontera consisten en colocar réplicas virtuales exactas de la caja original alrededor de esta en las tres dimensiones. Al hacer uso de estas condiciones, los átomos que se encuentran cerca de una de las orillas de la caja pueden interactuar con los átomos que están en la contraorilla de la réplica que se encuentra más cercana a dichos átomos. De esta manera todos los átomos del sistema pueden interactuar sin verse restringidos por el hecho de estar en una caja de simulación y esto mantiene un sistema lo más realista posible.

La figura 9 ilustra el uso de las condiciones periódicas a la frontera para una caja en tres dimensiones.

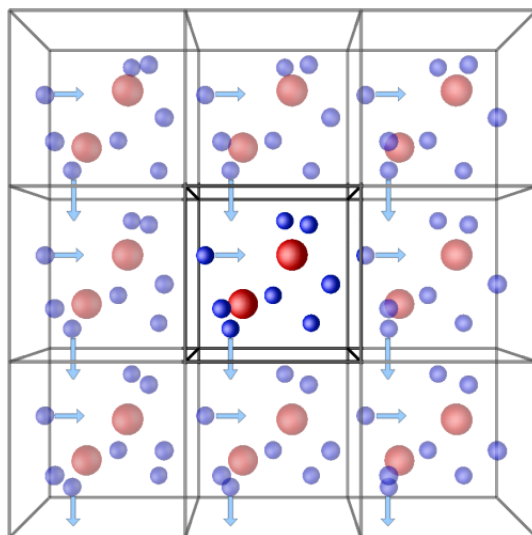


Figura 9: Ilustración del uso de condiciones periódicas a la frontera para una caja de simulación de tres dimensiones.

2.6 Parámetros geométricos

2.6.1 Distancias

Dado un átomo A cuya posición está dada por las coordenadas x_1, y_1, z_1 y un átomo B cuya posición está dada por las coordenadas x_2, y_2, z_2 , la distancia entre los átomos A y B se calcula a partir del vector \vec{AB} que va desde el punto x_1, y_1, z_1 hasta el punto x_2, y_2, z_2 .

$$\vec{AB} = (x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1) \quad (3)$$

Y la magnitud de este vector es la distancia que separa a los átomos A y B, y se calcula con la fórmula:

$$\|\vec{AB}\| = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \quad (4)$$

De esta manera se puede calcular la distancia entre cualquiera 2 átomos, conociendo sus coordenadas x, y, z . Es de particular interés conocer las distancias de enlace, que son las distancias a las que cada par de átomos enlazados dentro de una molécula se encuentran entre sí.

Cuando se ocupan condiciones periódicas a la frontera, el cálculo de los vectores de distancia se modifica para considerar únicamente la distancia con la réplica más cercana, sumando o restando la longitud de la caja a las entradas del vector de distancias. En un código de Fortran, esto se puede escribir como:

$$AB(\cdot) = AB(\cdot) - \text{box} * \text{ANINT}(AB(\cdot)/\text{box}) \quad (5)$$

Donde AB es el vector de distancia entre los átomos, tal como se calcula en la ecuación 3. La variable box es un vector que contiene las dimensiones de la caja de simulación, y la función ANINT es una función que toma un número real y regresa el número entero más cercano. Cuando las distancias x , y y z en el vector AB son más cortas que la mitad de la caja, AB/box es menor a 0.5, y por lo tanto $\text{ANINT}(AB/\text{box})$ es 0. En ese caso el segundo término del lado derecho de la ecuación 5 se hace 0 y el vector de distancia queda inalterado, $AB(\cdot) = AB(\cdot)$. Esto significa que estamos considerando la distancia entre átomos en la caja original.

Otra cantidad de interés que involucra distancias entre átomos es la función de distribución radial $g(r)$, que es útil en simulaciones de dinámica molecular y Monte Carlo, ya que provee información sobre la estructura del sistema. La función de distribución radial $g(r)$ da la probabilidad de encontrar un par de átomos separados a una distancia r , relativa a la probabilidad esperada para una distribución completamente aleatoria de la misma densidad,²⁹ que puede pensarse como la distribución de un gas ideal.

Para un fluido la densidad promedio es $\rho = N/V$, y la función de distribución radial $g(r)$ se puede pensar también como el factor que multiplica esta densidad ρ para dar una densidad local $\rho(r) = \rho g(r)$ alrededor de una molécula fija.³⁰

El cálculo de $g(r)$ a partir de los datos de una simulación se hace tomando cada uno de los átomos y calculando la distancia que existe entre dicho átomo y todos los demás, e ir contando cuántas de estas distancias se encuentran en un intervalo $r + dr$, de manera que todas las distancias interatómicas quedan contadas en algún intervalo, con estos datos se hace un histograma y se normaliza con respecto al número de átomos contados y respecto una distribución aleatoria o de un gas ideal. La forma en que se hace el conteo de distancias en cada intervalo se muestra en el dibujo de la figura 10.

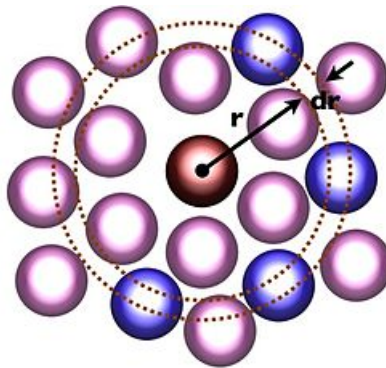


Figura 10: Representación del cálculo de $g(r)$, el átomo en rojo se encuentra en el origen y los átomos en azul a una distancia $r + dr$.

En la figura 11 se muestra la forma típica de una función de distribución radial para un líquido de Lennard-Jones. Las distancias a las que se dan los máximos en la

función indican que si tomamos un átomo de referencia como el origen y observamos a esas distancias tendríamos mayores probabilidades de encontrar átomos vecinos, lo que revela una cierta estructura en el sistema. A mayores distancias la función comienza a converger a valores de 1, indicando que mientras más nos alejamos del átomo de referencia la distribución de los átomos vecinos es más aleatoria, pareciéndose a la de un gas ideal.

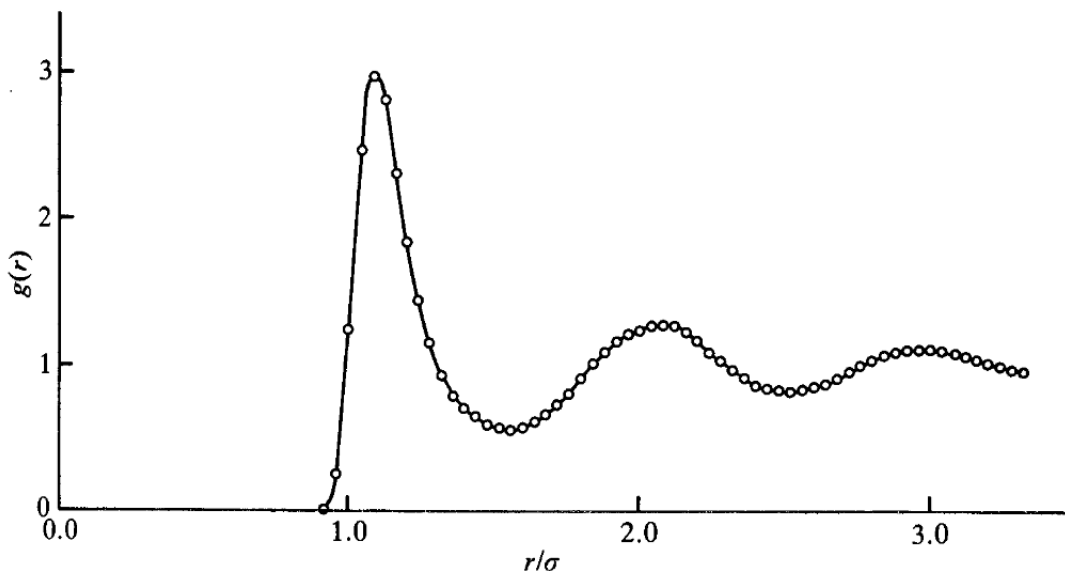


Figura 11: Función de distribución radial para un fluido de Lennard Jones. Figura tomada de [29].

2.6.2 Ángulos

Dado un átomo A enlazado a un átomo B, enlazado a un átomo C, el ángulo interno que forman los 3 átomos se puede calcular a partir de los vectores \vec{AB} y \vec{BC} , aprovechando las propiedades del producto punto.

El producto punto o producto escalar de dos vectores cualquiera $\vec{V}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ y $\vec{V}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ es

$$\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 \quad (6)$$

Y cumple la propiedad

$$\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = \|\vec{V}_1\| \|\vec{V}_2\| \cos \theta \quad (7)$$

Donde θ es el ángulo interno que forman los vectores entre sí. Reemplazando \vec{V}_1 y \vec{V}_2 con \vec{AB} y \vec{BC} y despejando θ se llega a la expresión

$$\theta = \arccos \left(\frac{\vec{AB} \cdot \vec{BC}}{\|\vec{AB}\| \|\vec{BC}\|} \right) \quad (8)$$

Con la que se puede calcular los ángulos internos de cualquier molécula conociendo las coordenadas de sus átomos enlazados A-B-C y, por lo tanto, los vectores que los unen.

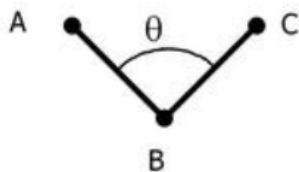


Figura 12: El ángulo θ que forman los átomos A-B-C.

2.6.3 Ángulos diedros

Un ángulo diedro es un ángulo entre dos planos que se intersectan (figura 13). En química, también se le conoce como ángulo de torsión,³¹ y está dado por 4 átomos enlazados A-B-C-D, o bien, dos conjuntos de 3 átomos, los cuales tienen 2 átomos en común. Esto se puede ver más claramente en la figura 14, donde se representan los átomos enlazados A-B-C-D, el plano que forman los átomos A-B-C, el plano que forman los átomos B-C-D y el ángulo diedro ϕ entre estos planos.

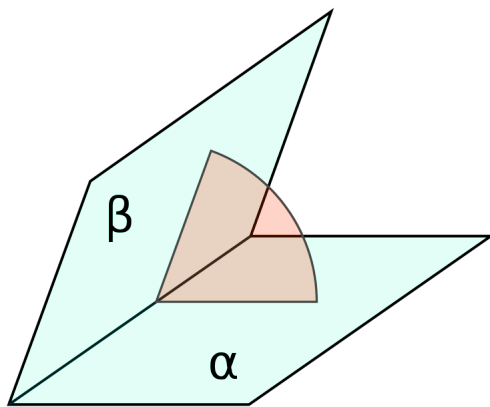


Figura 13: El ángulo diedro es el que se forma entre la intersección de los planos α y β .

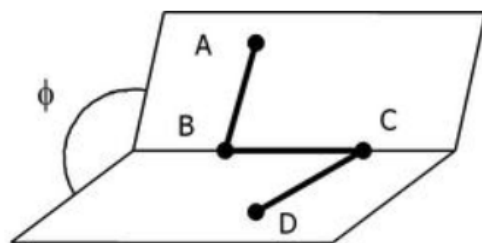


Figura 14: Los planos que forman los átomos enlazados A-B-C y B-C-D, el ángulo ϕ que forman los planos entre sí es el ángulo diedro.

Analizar este tipo de ángulos es de gran importancia en estereoquímica, ya que una misma molécula puede existir en distintas conformaciones, y su energía depende de la conformación en la que se encuentre. En la figura 15 se muestra el ΔG del butano como función del ángulo diedro que forman los 4 átomos de C, se muestran también las proyecciones de Newman de las conformaciones correspondientes a los ángulos marcados en la gráfica, que son los máximos y los mínimos. El $\Delta G = 0$ se toma en referencia a la conformación de menor energía, que es aquella en que los carbonos de los extremos (o los grupos metilo) están lo más alejados posibles, formando un ángulo diedro de 180° , y la conformación de mayor energía corresponde a un ángulo diedro de 0° , cuando se encuentran lo más cerca posible.

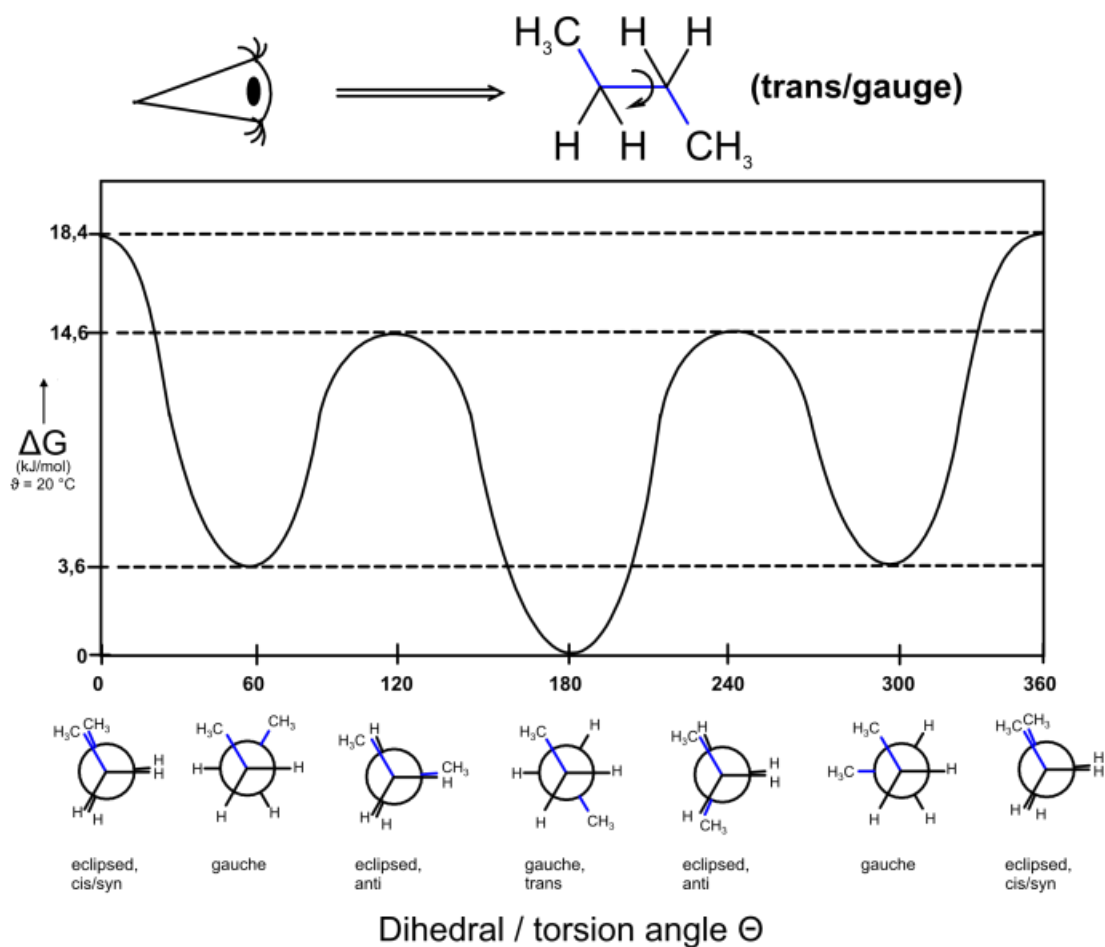


Figura 15: Gráfica del ΔG del butano respecto al ángulo diedro que forman los 4 átomos de C, debajo de cada ángulo marcado se coloca también la proyección de Newman de la conformación correspondiente.

Una forma de calcular el ángulo diedro de cualquier conjunto de 4 átomos enlazados A-B-C-D conociendo sus coordenadas x, y, z , es calculando el vector que es normal al plano formado por los vectores \vec{AB} y \vec{BC} y el vector que es normal al plano formado por los vectores \vec{BC} y \vec{CD} , el ángulo entre estos dos nuevos vectores corresponde al ángulo diedro que forman los átomos A-B-C-D.

Tomando la notación de $\langle \vec{V} \rangle$ para representar el vector unitario en dirección al vector \vec{V}

$$\langle \vec{V} \rangle = \frac{\vec{V}}{\|\vec{V}\|} \quad (9)$$

El vector unitario \vec{n}_1 normal al plano formado por \vec{AB} y \vec{BC} se calcula como

$$\vec{n}_1 = \langle \vec{AB} \times \vec{BC} \rangle \quad (10)$$

Y el vector unitario \vec{n}_2 normal al plano formado por \vec{BC} y \vec{CD} se calcula como

$$\vec{n}_2 = \langle \vec{BC} \times \vec{CD} \rangle \quad (11)$$

Para poder calcular el ángulo que forman \vec{n}_1 y \vec{n}_2 en un rango de 0 a 360° necesitamos ocupar la función $\text{atan2}(y, x)$, que arroja un valor entre $-\pi$ y π . Para ello, hay que calcular las coordenadas del vector \vec{n}_2 en un marco ortonormal formado por los vectores \vec{n}_1 , $\langle \vec{BC} \rangle$ y $\vec{m}_1 = \vec{n}_1 \times \langle \vec{BC} \rangle$. Las coordenadas de \vec{n}_2 en este marco son

$$x = \vec{n}_2 \cdot \vec{n}_1 \quad (12)$$

$$y = \vec{n}_2 \cdot \vec{m}_1 \quad (13)$$

La coordenada $z = \vec{n}_2 \cdot \langle \vec{BC} \rangle$ siempre es 0 ya que \vec{n}_2 es ortogonal a \vec{BC} . Usando estas nuevas coordenadas x, y en la función $\text{atan2}(y, x)$ se obtiene el ángulo diedro formado por los átomos enlazados A-B-C-D.

2.7 Potencial REBO

El potencial REBO (Reactive Empirical Bond Order)³² es una función de energía potencial parametrizada con datos experimentales reportados. Se trata de una segunda generación del potencial, que cambia la forma funcional respecto a la primera,³³ y aumenta la base de datos utilizados en la parametrización, generando una función más fiable para predecir simultáneamente distancias de enlace, energías y constantes de fuerza.³² Está parametrizado únicamente para sistemas con átomos de carbono e hidrógeno, a partir de datos como distancias de enlace, entalpías de formación, energías de enlace, energías de atomización, entre otros, de distintas moléculas así como de estructuras sólidas de carbono. Está diseñado para describir de manera muy precisa la zona de enlace gracias a un término en la función que contiene información del entorno de cada enlace y ajusta la energía en base a ello. Permite el rompimiento y formación de enlaces, y es computacionalmente barato para realizar simulaciones.

La forma general de este potencial es:

$$E_b = \sum_i \sum_{j(>i)} [V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij})] \quad (14)$$

Donde i y j son los índices de cada átomo y la suma se hace sobre todos los átomos. $V^R(r)$ y $V^A(r)$ son términos de interacción por pares, de repulsión y atracción, respectivamente. Estos dependen de la distancia que separa al par de átomos y tienen la forma:

$$V^R(r) = f^c(r)(1 + Q/r)Ae^{-\alpha r} \quad (15)$$

$$V^A(r) = f^c(r) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r} \quad (16)$$

Q , A , α , B_n y β_n son parámetros que se han ajustado para que la combinación de ambos términos, expresada en la ecuación 14, reproduzca adecuadamente la forma del potencial dependiendo de qué par de átomos están involucrados, por lo que son distintos para un enlace C-C, H-H y C-H.

Tanto el término repulsivo como el atractivo están multiplicados por una función de apagado f_{ij}^c , que depende de la distancia entre el par, y cumple la función de apagar la interacción entre pares de átomos que estén separados a una distancia grande, de manera que solo se tomen en cuenta interacciones entre vecinos más cercanos. Esta función toma valor de 1 para distancias menores a una cierta distancia mínima D_{ij}^{min} , y se va apagando suavemente hasta tomar valor de 0 para distancias mayores a una distancia máxima D_{ij}^{max} .

$$f_{ij}^c = \begin{cases} 1 & r < D_{ij}^{min} \\ [1 + \cos(\pi(r - D_{ij}^{min})/(D_{ij}^{max} - D_{ij}^{min}))]/2 & D_{ij}^{min} < r < D_{ij}^{max} \\ 0 & r > D_{ij}^{max} \end{cases} \quad (17)$$

Así, dado un cierto átomo, podemos definir como vecino a todo otro átomo que se encuentre a una distancia menor o igual que D_{ij}^{min} de él. Y podemos pensar como medios vecinos a todos aquellos átomos que se encuentran a una distancia mayor que D_{ij}^{min} pero menor que D_{ij}^{max} , para los que la interacción no se ve apagada completamente. Esto reduce la cantidad de interacciones a tomar en cuenta para cada átomo, ya que, aunque la ecuación 14 indica una suma sobre todas las parejas posibles, la función de apagado se encarga de eliminar todas aquellas que no cumplan las características de vecinos más cercanos. El valor de D_{ij}^{min} y D_{ij}^{max} cambia dependiendo de los átomos enlazados, para un par C-C son 1.7 y 2.0 Å, respectivamente.

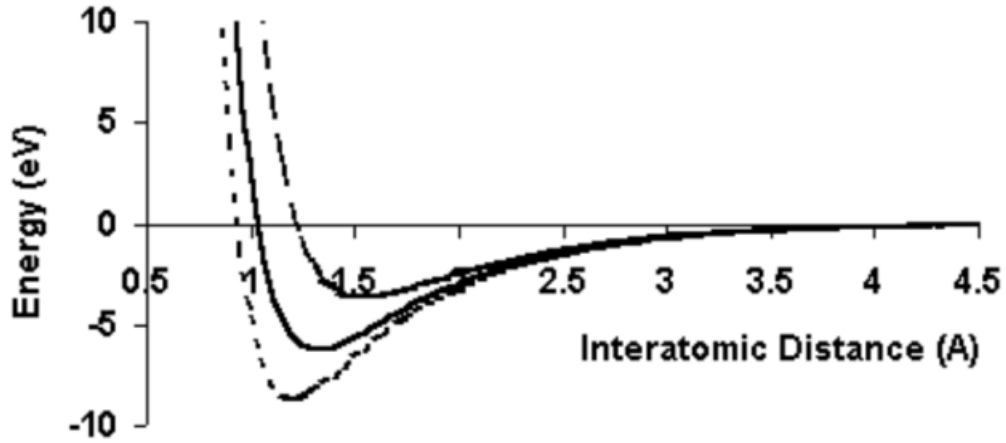


Figura 16: La forma del potencial expresado en la ecuación 14. La línea punteada es para un orden de enlace correspondiente a un enlace triple, la línea sólida para un orden de enlace correspondiente a un enlace doble, y la línea discontinua para un orden de enlace correspondiente a enlace sencillo. Figura tomada de [32].

El término clave que permite describir adecuadamente la variedad de estructuras de carbono, así como hidrocarburos en el potencial REBO es el orden de enlace, b_{ij} . A pesar de que el potencial considere solo interacciones por pares, este término dependiente de muchos cuerpos contiene información del entorno que rodea al enlace y modula la contribución del término atractivo al potencial total, como se expresa en la ecuación 14. Cuanto mayor sea el orden de enlace, más favorecido energéticamente se verá el enlace y tendrá carácter de enlace fuerte. Este comportamiento se ilustra en la figura 16. Los términos en los que se divide b_{ij} son tres:

$$b_{ij} = \frac{1}{2}[b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}] + \pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH} \quad (18)$$

Dado un par de átomos i y j , los términos $b_{ij}^{\sigma-\pi}$ y $b_{ji}^{\sigma-\pi}$ toman en cuenta el ángulo que forman con cada uno de los átomos k que sean vecinos a uno de ellos. La expresión para $b_{ij}^{\sigma-\pi}$ es:

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = [1 + \sum_{k(i,j)} f_{ik}^c(r_{ik})G(\cos(\theta_{ijk}))e^{\lambda_{ijk}} + P_{ij}(N_i^C, N_i^H)]^{-\frac{1}{2}} \quad (19)$$

La función de apagado se encarga de que la suma se haga únicamente sobre vecinos más cercanos a i . Para $b_{ji}^{\sigma-\pi}$ se tiene una expresión completamente análoga, intercambiando las j por i , de manera que ahora se toman en cuenta los vecinos más cercanos a j . La función $G(\cos(\theta_{ijk}))$ es una función de spline que da la contribución de cada vecino k al orden de enlace entre los átomos i y j , en función del ángulo que forman. La forma de esta función está ilustrada en la figura 17.

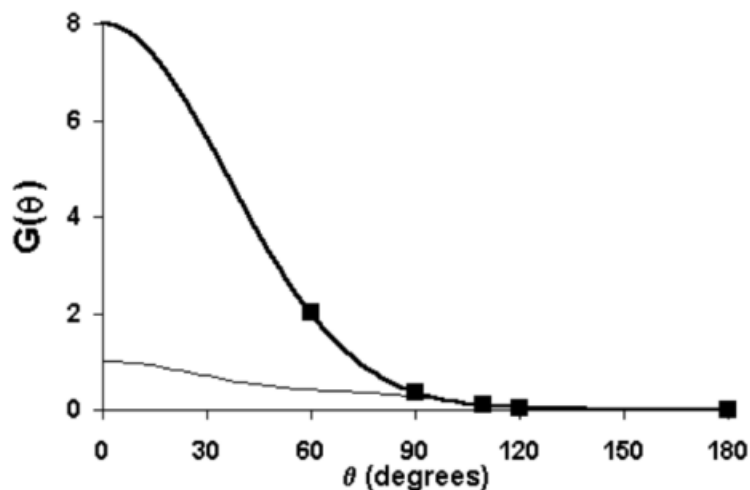


Figura 17: Función de contribución angular G . Figura tomada de [32].

Algunas de las estructuras a las que está ajustada la función son el grafeno, donde únicamente se tienen ángulos de 120° , y el diamante, que tiene ángulos de 109.47° solamente. Desde la ecuación 19 podemos ver que $b_{ij}^{\sigma-\pi}$ se hace más pequeño conforme

$G(\cos(\theta_{ijk}))$ aumenta, y G es una función monótonicamente decreciente con el ángulo θ . Esto quiere decir que las estructuras que forman ángulos grandes se verán más favorecidas energéticamente, y estructuras con ángulos menores de 90° se vuelven rápidamente altas en energía, conforme disminuimos el ángulo. La función de spline P_{ij} es una corrección que se agrega para describir correctamente hidrocarburos, y depende del número total de carbonos e hidrógenos que son vecinos de i .

$$N_i^C = \sum_{k(ij)}^{\text{carbon atoms}} f_{ik}^c(r_{ik}) \quad (20)$$

$$N_i^H = \sum_{l(ij)}^{\text{hydrogen atoms}} f_{il}^c(r_{il}) \quad (21)$$

Tanto el parámetro λ_{ijk} como la función P surgen de un ajuste que se hace para describir el potencial para hidrocarburos. Para estructuras de carbono sólidas, estos dos se toman como 0.

El término π_{ij}^{RC} es una función de spline que toma en cuenta la contribución energética de radicales y de efectos de conjugación. Depende de la cantidad total de vecinos, y es indispensable para describir sistemas donde los enlaces π juegan un papel importante, como es el caso de los PAH. Tiene la forma:

$$\pi_{ij}^{RC} = F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{\text{conj}}) \quad (22)$$

donde N_i^t es la suma total de carbonos e hidrógenos vecinos a i :

$$N_i^t = N_i^C + N_i^H \quad (23)$$

y N_j es una expresión análoga para vecinos de j . N_{ij}^{conj} contiene información de la cantidad de átomos de carbono vecinos a i y j , y de la conectividad de dichos átomos.

$$N_{ij}^{\text{conj}} = 1 + \left[\sum_{k(ij)}^{\text{carbon}} f_{ik}^c(r_{ik})F(x_{ik}) \right]^2 + \left[\sum_{l(ij)}^{\text{carbon}} f_{jl}^c(r_{jl})F(x_{jl}) \right]^2 \quad (24)$$

$$f_{ij}^c = \begin{cases} 1 & r < D_{ij}^{\text{min}} \\ [1 + \cos(\pi(r - D_{ij}^{\text{min}})/(D_{ij}^{\text{max}} - D_{ij}^{\text{min}}))]/2 & D_{ij}^{\text{min}} < r < D_{ij}^{\text{max}} \\ 0 & r > D_{ij}^{\text{max}} \end{cases} \quad (25)$$

$$x_{ik} = N_k^t - f_{ik}^c(r_{ik}) \quad (26)$$

Así, el potencial es capaz de identificar la hibridación de un carbono que forma un enlace, dada la cantidad de átomos a los que está conectado. De la misma manera puede identificar si un enlace forma parte de un sistema conjugado y puede discernir entre distintos tipos de ellos, por ejemplo, para un enlace C-C en un benceno y uno en una hoja de grafeno.

El último término sirve para incluir la energía que implica una torsión en torno a un ángulo diedro de una molécula. Tiene la forma:

$$b_{ij}^{DH} = T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{\text{conj}}) \left[\sum_{k(ij)} \sum_{l(ij)} (1 - \cos^2(\Theta_{ijkl})) f_{ik}^c(r_{ik}) f_{jl}^c(r_{jl}) \right] \quad (27)$$

Donde Θ_{ijkl} es el ángulo diedro que forman los átomos i , j , k y l , y que da una torsión a través del enlace $i - j$. La función T_{ij} es un spline que modula la contribución de este término.

2.8 Potencial AIREBO

El potencial empírico AIREBO (Adaptive Intermolecular REBO)³⁴ fue elaborado como una adaptación del potencial REBO diseñada para incluir interacciones intermoleculares, o de largo alcance. Considera que REBO describe bien las interacciones intramoleculares, o de corto alcance, pero es incapaz de describir correctamente sistemas donde hay interacciones intermoleculares importantes como en los líquidos, el grafito, o los fullerenos, ya que omite completamente interacciones que se encuentren más allá de una distancia de enlace. Así pues, AIREBO agrega un término de energía debido a dispersión y repulsión de átomos no enlazados, y un término para corregir la contribución del ángulo diedro a la energía. El primero de ellos esta dado por un potencial de Lennard-Jones (LJ)

$$V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (28)$$

Donde ϵ_{ij} y σ_{ij} son parámetros que dependen de la identidad de los átomos i , y j , y r_{ij} es la distancia que los separa.

Es muy importante poder distinguir cuáles son los átomos para los que se debe tomar en cuenta esta interacción, y no contar doblemente interacciones de enlace que ya han sido consideradas y descritas correctamente por parte del potencial REBO. Se eligen tres criterios para decidir cuándo apagar la interacción de LJ: (1) la distancia que separa al par de átomos en cuestión, (2) la fuerza de cualquier interacción enlazante entre ellos, y (3) la cadena de enlaces que los conectan.

Para tomar en cuenta los tres criterios, en la expresión de la energía de interacción de LJ entre los átomos i y j , E_{ij}^{LJ} , se utiliza un producto de funciones de apagado suaves que permiten apagar parcialmente la interacción conforme la configuración cambia. La expresión es

$$E_{ij}^{\text{LJ}} = S(t_r(r_{ij})) S(t_b(b_{ij}^*)) C_{ij} V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))] C_{ij} V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) \quad (29)$$

La primer función $S(t_r(r_{ij}))$ apaga la interacción para pares de átomos que se encuentren más allá de una cierta distancia máxima $r_{ij}^{\text{LJ max}}$. La segunda función $S(t_b(b_{ij}^*))$ calcula

un orden de enlace hipotético, análogo al de REBO, y apaga la interacción cuando este orden de enlace es grande, indicando que un enlace covalente puede ocurrir. Por último, la tercer función C_{ij} se encarga de eliminar la interacción para átomos que estén interconectados por 2 átomos o menos, para los que la parte de interacción enlazante calculada por REBO ya se hace cargo en describir correctamente.

Esta función de apagado por conectividad hace uso de la función w_{ij} , que es llamada el peso del enlace, y es un número entre 0 y 1 que permite saber si el par de átomos i y j están enlazados ($w_{ij} = 1$), no enlazados ($w_{ij} = 0$) o parcialmente disociados ($0 < w_{ij} < 1$). Es implementada como una función basada en la distancia, que cambia suavemente de 0 a 1 a lo largo de la región de enlace covalente.

$$w_{ij}(r_{ij}) = S'(t_c(r_{ij})) \quad (30)$$

Con

$$t_c(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{\min}}{r_{ij}^{\max} - r_{ij}^{\min}} \quad (31)$$

Y la función de apagado $S'(t)$ es

$$S'(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)\frac{1}{2}[1 + \cos(\pi t)] \quad (32)$$

Donde $\Theta(t)$ representa a la función escalón de Heaviside. Finalmente, la función de apagado por conectividad C_{ij} está dada por

$$C_{ij} = 1 - \max\{w_{ij}(r_{ij}), w_{ik}(r_{ik})w_{kj}(r_{kj}), \forall k, w_{ik}(r_{ik})w_{kl}(r_{kl})w_{lj}(r_{lj}), \forall k, l\} \quad (33)$$

Que nos dice que cuando los átomos i y j son vecinos, o están conectados por uno o dos vecinos intermediarios, C_{ij} es 0 y se apaga toda interacción de LJ entre los átomos.

Para mostrar con claridad cómo funciona esta función de apagado por conectividad, en la figura 18 se muestra una hoja de grafeno, tomando como referencia el carbono i de color negro, se marcan en rojo los carbonos j para los que la función C_{ij} toma valores de 1, y en amarillo para los que C_{ij} toma valores de 0, apagando completamente la interacción de LJ. Todos los átomos conectados por una cadena 1-4 o menor no son considerados para el cálculo de interacciones de LJ.

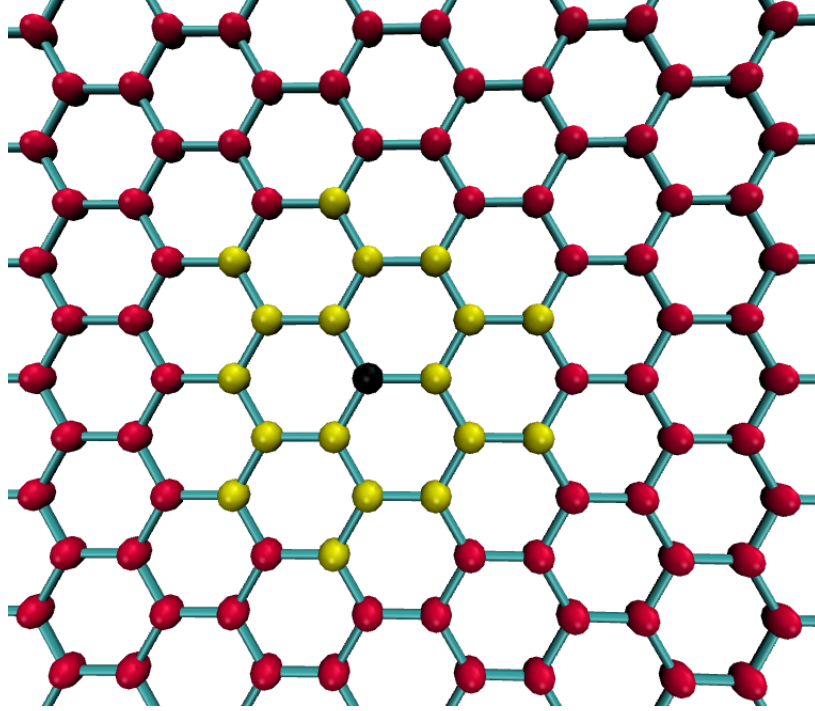


Figura 18: Comportamiento de la función de apagado por conectividad C_{ij} en una hoja de grafeno, en negro un carbono de referencia i , en rojo los carbonos j para los que la interacción de LJ es considerada, y en amarillo aquellos carbonos j cuya interacción de LJ es apagada completamente.

El término de torsión del potencial AIREBO tiene la forma:

$$V^{\text{tors}}(\omega) = \epsilon \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega}{2} \right) - \frac{1}{10} \right] \quad (34)$$

Donde ω es el ángulo diedro. Para calcular la energía total de este término de torsión, se toma la suma sobre todos los átomos pero se asegura que exista la conectividad entre los átomos i, j, k y l utilizando las funciones w , que se apagan suavemente conforme la distancia entre los átomos se hace más grande que la distancia de enlace. La suma se expresa como

$$E^{\text{tors}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) \times V^{\text{tors}}(\omega_{ijkl}) \quad (35)$$

Y la energía total del potencial AIREBO es la suma de la energía REBO más los dos términos descritos arriba

$$E = E^{\text{REBO}} + E^{\text{LJ}} + E^{\text{tors}} \quad (36)$$

En la figura 19 se muestra la función de distribución radial entre átomos de carbono $g_{CC}(r)$ para el metano líquido a 92 K, con resultados de difracción de rayos x,³⁵ el modelo AIREBO y el modelo REBO. La estructura del metano a 92 K se utilizó para ajustar los parámetros del potencial AIREBO, y el potencial es capaz de reproducir la función de distribución radial experimental de manera muy precisa. El potencial REBO, por otra parte, genera líquidos mucho menos estructurados, debido a la falta de interacciones no enlazantes en el potencial.

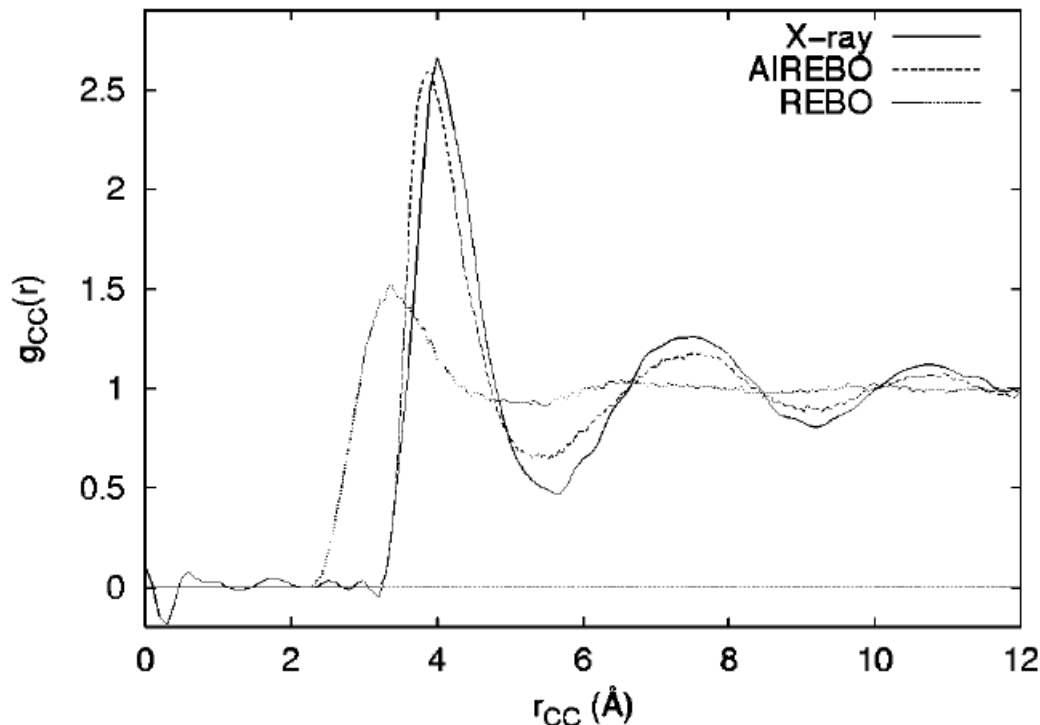


Figura 19: Función de distribución radial Carbono-Carbono $g_{CC}(r)$ para metano líquido a 92 K, las curvas representan resultados de rayos x,³⁵ el modelo AIREBO y el modelo REBO. Figura tomada de [34].

3 Justificación

La presencia de PAHs en medios interestelares es un hecho aceptado, sin embargo, el identificar con toda certeza moléculas específicas sigue siendo un reto y un tema de investigación actual. Identificar correctamente estos compuestos y saber como se dan los procesos de formación llevaría a entender más del proceso evolutivo de los sistemas estelares en el espacio. Aunque es un problema complicado, es posible hacer uso de herramientas tales como simulaciones computacionales para modelar la formación de estos PAHs interestelares, y hacer una análisis estructural y espectroscópico de las es-

estructuras encontradas que pueda dar información sobre la formación e identificación de estas moléculas.

4 Objetivos

4.1 Objetivos generales

Modelar la formación de estructuras de carbono e hidrógeno, a partir de condiciones iniciales amorfas utilizando potenciales reactivos, y comparar las estructuras formadas con resultados observacionales.

4.2 Objetivos específicos

Determinar la validez de los potenciales reactivos REBO y AIREBO para reproducir estructuras de carbono e hidrógeno, incluidos PAHs, mediante comparación con métodos ab initio como Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset perturbation theory (MP2, MP4) y Density Functional Theory (DFT).

Realizar simulaciones de Monte Carlo a partir de condiciones amorfas, con el fin de conseguir la formación de estructuras complejas de carbono e hidrógeno. Variando la temperatura, densidad y proporción de carbono, y determinando cuáles son las condiciones que favorecen la formación de estas estructuras.

Analizar los modos normales de vibración de las estructuras más interesantes, y comparar su espectro con los resultados observacionales reportados.

5 Metodología

5.1 Optimización de estructuras y validación de los potenciales reactivos REBO y AIREBO

Se hizo un análisis estructural y energético de algunos cúmulos pequeños de carbono (C_2 - C_{10}) y PAH's a distintos niveles de teoría. Realizando optimizaciones con los potenciales REBO y AIREBO, así como con métodos de función de onda y de DFT, para hacer una comparación entre los resultados y datos reportados. Ver figuras 20 y 21.

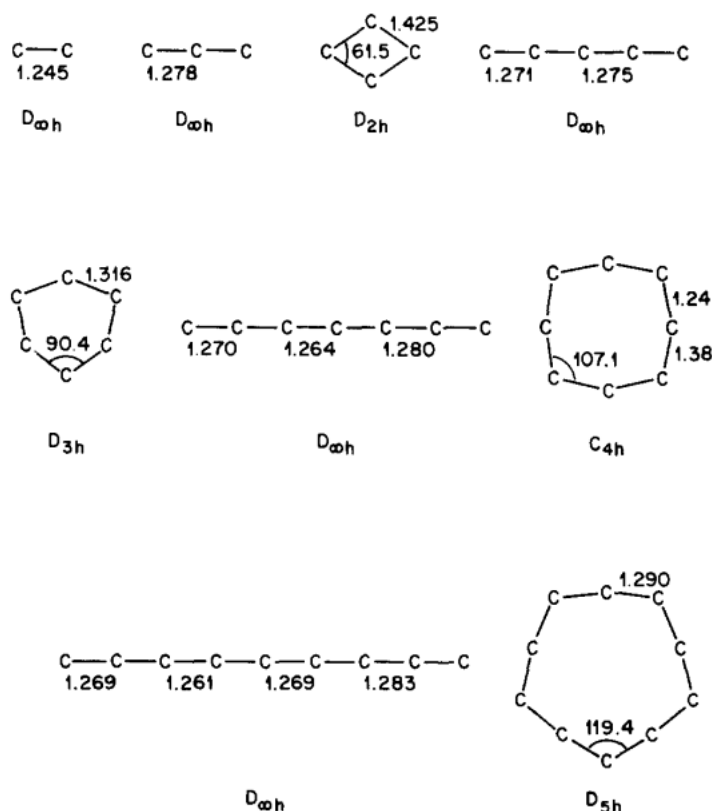


Figura 20: Estructuras de menor energía para cúmulos de carbono $C_2 - C_{10}$ optimizadas a nivel HF por Ragavachari et al. Figuras tomadas de [36].

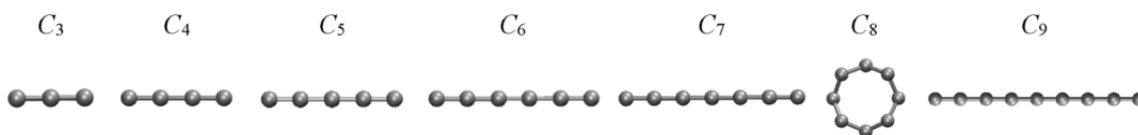


Figura 21: Estructuras de menor energía para cúmulos de carbono $C_3 - C_9$ optimizadas a nivel DFT calculados por Yen et al. Figura tomada de [37].

Se optimizaron las estructuras de cúmulos desde C_2 hasta C_{10} en su forma lineal y cíclica, ya que son estas configuraciones las que se reportan como las de menor energía para cúmulos de este tamaño^{36,37}. Para PAH's, se eligieron cuatro de distintos tamaños para ser optimizados: benceno, naftaleno, pireno y coroneno.

Se calcularon las coordenadas iniciales de cada estructura a ser optimizada, para ser proporcionadas a los programas. Las optimizaciones con los potenciales reactivos se llevaron a cabo en el programa de dinámica del Dr. Gamboa. En el programa Gaussian se realizaron las optimizaciones a nivel HF, MP2, MP4 y DFT con el funcional PBE, utilizando en todas la base 6-31g*.

Para poder hacer una comparación entre las energías de las estructuras optimizadas con los potenciales reactivos y las optimizadas con gaussian, se calcularon las energías de enlace de estas últimas de la siguiente manera:

$$E_{\text{enlace}} = E_{\text{total}} - N_{\text{C}}E_{\text{C}} - N_{\text{H}}E_{\text{H}}.$$

Donde E_{total} es la energía total del cúmulo o molécula optimizados, obtenida de gaussian, N_{C} y N_{H} son el número de carbonos e hidrógenos presentes, respectivamente, y E_{C} y E_{H} son las energías de un solo átomo aislado de carbono e hidrógeno, respectivamente.

Se calculó la variación de las distancias de enlace y energías de las estructuras obtenidas con REBO y AIREBO respecto a cada uno de los métodos cuánticos.

5.2 Simulaciones de Monte Carlo Metrópolis y Multi-tempering

Una vez que se determinó la confiabilidad de los potenciales reactivos para reproducir las distintas estructuras de carbono e hidrógeno, como se reporta en la sección 6, se procedió a realizar simulaciones con métodos de Monte Carlo Metrópolis y Multi-tempering.

La formación de PAHs no es un proceso claro, podría ocurrir en el medio interestelar, aunque se cree que se da en regiones cercanas a estrellas AGB.¹³ Sin embargo, la temperatura y densidad del medio interestelar son inmensamente bajas hace impráctico reproducirlas en una simulación, ya que se necesitaría una cantidad de tiempo de inmensa para obtener algún resultado. Por otro lado, las regiones de estrellas AGB donde se cree que se forman estas moléculas tienen temperaturas de entre 3000-4000 K, y densidades mayores a las del medio interestelar.

Todo lo que se puede hacer para obtener algún resultado de estas simulaciones en un periodo de tiempo finito, es aumentar las temperaturas y densidades, promoviendo la interacción entre los átomos y acelerando así la formación de moléculas. Además, tomando en cuenta la hipótesis de que los PAHs no se forman directamente en el medio interestelar, si no que son arrojados a éste luego de formarse en regiones cercanas a estrellas AGB (REF), con temperaturas entre 3000-4000 K, es congruente utilizar temperaturas similares a estas en las simulaciones.

Las simulaciones se hicieron en un ensamble canónico NVT, partiendo de una configuración aleatoria de 200 átomos de carbono e hidrógeno, con distintas proporciones de carbono: 50, 60, 70, 80, 90 y 100%. Se realizaron con tres densidades distintas: 0.01, 0.1 y 1.0 g/cm³, y siete temperaturas: 10, 68, 288, 754, 1220, 1974 y 3194 K. Se utilizaron condiciones periódicas a la frontera.

El potencial que se utilizó es AIREBO, que a diferencia del potencial REBO, incluye interacciones intermoleculares o de largo alcance que son necesarias para la formación de enlaces en las condiciones en las que se llevaron a cabo las simulaciones, especialmente a bajas densidades.

Luego de realizar varias simulaciones a distintos pasos de simulación, se determinó que 100 millones de pasos era la cantidad suficiente en la que la energía convergía, y todas las simulaciones de Monte Carlo Metropolis se realizaron a 100 millones de pasos. Para

asegurar una exploración lo más completa posible del espacio de configuraciones, cada simulación a unas ciertas condiciones específicas de temperatura, densidad y porcentaje de hidrógeno, se realizó 3 veces, verificando que las propiedades promedio se conservaban. Todas las simulaciones se realizaron en el programa de dinámica del Dr. Gamboa.

Para analizar las estructuras formadas se escribieron programas en fortran para realizar distintos tipos de cálculos a partir de las coordenadas obtenidas de las simulaciones, tomando las coordenadas del último 10% de configuraciones de cada simulación, es decir, los últimos 10 millones de pasos, considerando que es en estos en los que la energía ha convergido.

Lo primero que se realizó fue medir las distancias de enlace y calcular la función de distribución radial para cada simulación. Se calcularon también los ángulos entre todo conjunto de 3 átomos enlazados y los ángulos diedros que forman todos los conjuntos de 4 átomos enlazados, y se realizaron histogramas de cada uno. Para todos los cálculos se promediaron los datos entre los 10 millones de configuraciones y entre las 3 simulaciones a las mismas condiciones.

Se analizaron los datos de manera comparativa respecto a las 3 condiciones que variaron en las simulaciones: proporción de hidrógeno, temperatura y densidad, identificando como cambian las propiedades medidas conforme cambia una de las condiciones, y complementando con un análisis visual de las simulaciones.

Para las simulaciones de Multi-tempering se consideraron solo algunas de las densidades y porcentajes de carbono. Las temperaturas fueron un total de 13: 10, 16, 26, 42, 68, 110, 178, 288, 466, 754, 1220, 1974 y 3194 K. El intercambio de configuraciones se intentó cada 100 pasos. Se hizo un análisis similar al de MC.

5.3 Cálculo de frecuencias vibracionales

Se tomaron 2 estructuras pequeñas policíclicas formadas en las simulaciones y una estructura policíclica de 60 carbonos. Se optimizaron con AIREBO, DFTBA y DFT con los funcionales B3LYP y PBE para comparar las estructuras. Las frecuencias vibracionales se analizaron a partir de la estructura optimizada con B3LYP. Se compararon las señales con las observadas en los espectros observacionales y se analizaron los modos vibracionales correspondientes.

6 Resultados y Discusión

6.1 Optimización de estructuras y validación de los potenciales reactivos REBO y AIREBO

Los potenciales reactivos logran optimizar todas las estructuras de cúmulos desde C_2 hasta C_{10} , tanto en su forma lineal como cíclica. En la figura 22 se muestran las estructuras de algunos cúmulos optimizados. No se hace una diferencia entre los resultados obtenidos con REBO o AIREBO ya que en todos los casos las variaciones en distancias de enlace y energías de formación son despreciables o nulas, lo cuál indica que las interacciones intermoleculares o de largo alcance que AIREBO toma en cuenta no son de importancia para estas estructuras.

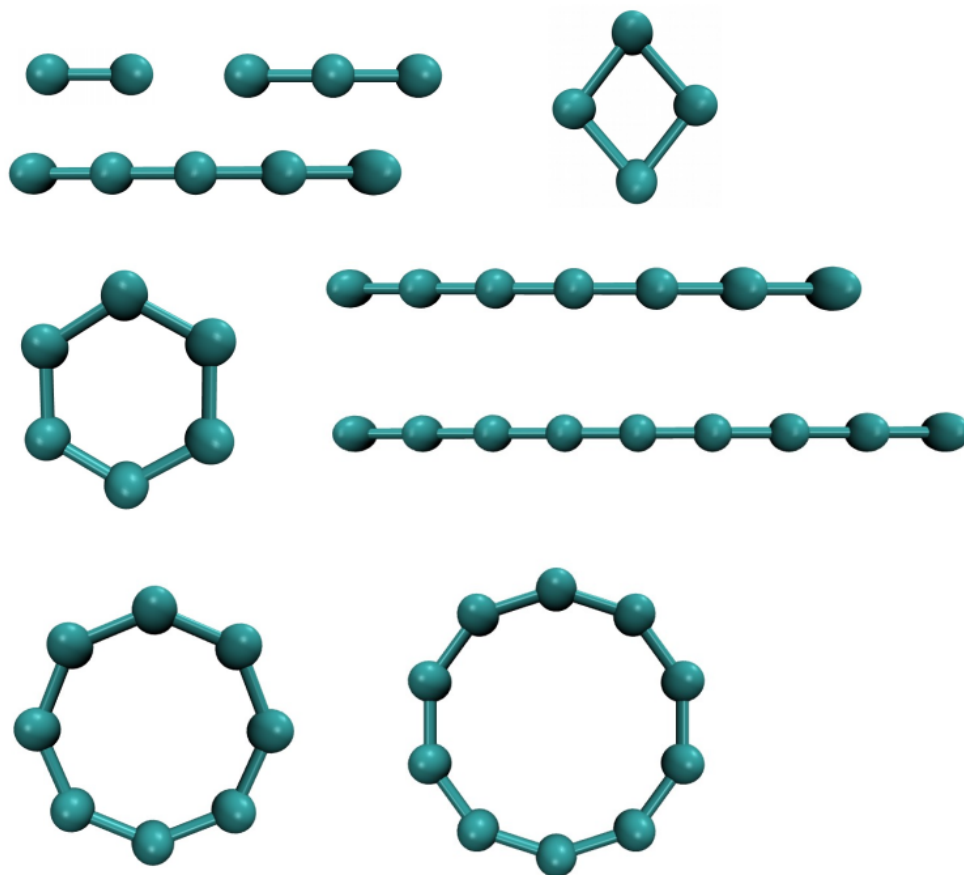


Figura 22: Estructura de los cúmulos optimizados con REBO/AIREBO.

Los datos de las energías de formación se muestran en la tabla 3. Las distancias de enlace y ángulos se muestran en las tablas 1 y 2, respectivamente.

Las estructuras lineales optimizadas con los potenciales tienen hasta dos distintas dis-

tancias de enlace, para una estructura lineal de n carbonos la distancia de enlace C_1-C_2 es igual a la de $C_{n-1}-C_n$, todos los demás enlaces comparten una misma distancia que es distinta a la anterior mencionada. Es decir, los enlaces de los carbonos que están a los extremos de la cadena comparten una misma distancia, y todos los enlaces interiores de la cadena comparten otra. Además, la distancia de los enlaces exteriores es siempre menor a la de los interiores.

Al intentar optimizar en Gaussian estas estructuras con métodos cuánticos, lo primero a notar es que algunas de ellas no lograron ser optimizadas con uno o más métodos, ya que al analizar el cálculo de frecuencias vibracionales se observa por lo menos una frecuencia imaginaria, que implica que la estructura a la que se llegó es un punto estacionario en la superficie de energía potencial, pero no un mínimo local. Las distancias de enlace marcadas con rojo en la tabla 1 corresponden a dichas estructuras que no se lograron optimizar.

Las propiedades observadas en las estructuras lineales optimizadas con los potenciales no se conservan del todo al optimizarse con métodos cuánticos, sigue existiendo una simetría de los enlaces pero los enlaces interiores ya no son todos iguales si no que van por pares, así como C_1-C_2 es igual a $C_{n-1}-C_n$, C_2-C_3 es igual a $C_{n-2}-C_{n-1}$, y así sucesivamente. Tampoco hay una relación entre la cercanía del enlace al extremo de la cadena y la distancia de dicho enlace.

Para estructuras cíclicas, los potenciales reactivos optimizan a todas las estructuras, con excepción del C_4 , como polígonos regulares, es decir, todas las distancias de enlace y todos los ángulos iguales. El C_4 es optimizado como un rombo, con todas las distancias de enlace iguales y dos pares de ángulos iguales entre sí. Al intentar optimizar estas estructuras con métodos cuánticos, con las mismas geometrías obtenidas con los potenciales reactivos, nuevamente se obtienen estructuras con al menos una frecuencia vibracional imaginaria, indicando que no se trata de una estructura optimizada.

Distancias de enlace de las estructuras optimizadas (Å)					
Estructura	HF/6-31g*	MP2/6-31g*	MP4/6-31g*	REBO	AIREBO
C ₂	1.244 (6.47%)	1.265 (4.74%)	1.282 (3.34%)	1.325	1.325
C ₃ (lineal)	1.277 (2.92%)	1.304 (0.79%)	1.320 (0.41%)	1.314	1.310
C ₄ (ciclo)	1.425 (9.92%)	1.452 (7.83%)	1.460 (7.25%)	1.566	1.566
C ₅ (lineal)	1.270 (3.47%) 1.274 (5.16%)	1.301 (1.02%) 1.292 (3.71%)	1.32 (0.38%) 1.30 (3.12%)	1.314 1.340	1.310 1.331
C ₆ (ciclo)	1.290 (7.81%)	1.323 (5.07%)	-	1.391	1.391
C ₇ (lineal)	1.269 (3.57%) 1.279 (4.75%) 1.264 (6.05%)	1.302 (0.92%) 1.297 (3.34%) 1.283 (4.48%)	-	1.314 1.340 1.340	1.310 1.331 1.331
C ₈ (ciclo)	1.289 (6.01%)	1.317 (3.75%)	-	1.366	1.363
C ₉ (lineal)	1.268 (3.65%) 1.282 (4.50%) 1.261 (6.27%) 1.268 (5.66%)	1.303 (0.87%) 1.299 (3.15%) 1.282 (4.55%) 1.287 (4.15%)	-	1.314 1.340 1.340 1.340	1.310 1.331 1.331 1.331
C ₁₀ (ciclo)	1.275 (6.49%)	1.301 (4.35%)	-	1.358	1.352

Tabla 1. Distancias de enlace de los cúmulos optimizados con REBO/AIREBO.

En la tabla 1 se enlistan todas las distancias de enlace de las estructuras optimizadas, en ángstroms. Para los métodos cuánticos, al lado de cada distancia se indica entre paréntesis la variación de la distancia obtenida con REBO/AIREBO respecto a la obtenida con el método cuántico en cuestión. Las distancias marcadas con rojo corresponden a estructuras con al menos una frecuencia vibracional imaginaria, que no se lograron optimizar y son solo puntos estacionarios en la superficie de energía potencial. Respecto a los resultados de MP2 y MP4, exceptuando al C₄, las distancias de enlace de las estructuras optimizadas con los potenciales reactivos tienen variaciones de hasta 5%, siendo la estructura lineal del C₃ la que menor variación presenta con menos de 1% y la estructura cíclica de C₆ la de mayor variación con un 5%.

Para el caso del C₄ cíclico se tienen las variaciones más grandes, de entre 7 y 8%, que corresponden a una distancia de enlace calculada por los potenciales reactivos alrededor de 0.1 Å mayor a la calculada por MP2 y MP4. Es de notar que esta es la única estructura cíclica que los potenciales no optimizan como un polígono regular, que correspondería a un cuadrado, si no como un rombo, con dos ángulos distintos. Esto permite que al optimizar con métodos cuánticos existan variaciones no solo en la distancia de enlace, si no también en los ángulos, pero conservando la simetría de un rombo. Los ángulos de las estructuras de C₄ cíclico optimizadas con los diferentes métodos se muestran en la tabla 2.

Ángulos de las estructuras optimizadas de C ₄					
Estructura	HF/6-31g*	MP2/6-31g*	MP4/6-31g*	REBO	AIREBO
C ₄ (ciclo)	118.5	116.7	116.8	101.5	101.5
	61.5	63.3	63.2	78.5	78.5

Tabla 2. Ángulos de C₄ optimizado con los potenciales reactivos y métodos cuánticos.

Las variaciones en las energías de formación obtenidas con los potenciales reactivos con respecto a MP2 y MP4 son de hasta 5% con excepción del C₄ y el C₈, donde las diferencias son más notables. En la tabla 3 se muestran las energías de formación calculadas con cada método y la variación de la energía calculada con los potenciales respecto a cada método cuántico. Para el caso del C₈ cíclico la variación de la energía respecto a MP2 es de 8%, y es de notar que esta estructura no corresponde a un mínimo según MP2 ni HF, únicamente a un punto estacionario. Por otro lado, esta estructura se ha reportado como un mínimo global calculado con otros métodos,³⁷ así que hay que tomar los resultados con cuidado, reconociendo que geometrías específicas que no son identificadas como mínimos por ciertos métodos pueden sí serlo según otros. En la tabla 3 se marcan en rojo las energías correspondientes a estructuras que no se pudieron optimizar, donde se observa que HF y MP2 a veces no están de acuerdo en cuáles estructuras son mínimos y cuáles no.

El C₄ cíclico presenta la variación de energía más alta entre todas las estructuras, con un 20% respecto a MP2 y 17% respecto a MP4, pero a diferencia del C₈, esta estructura sí se logró optimizar tanto con HF, MP2 y MP4. Las variaciones tan altas en energía se reflejan también en las grandes variaciones en distancias de enlace y ángulos de esta estructura, discutidas anteriormente.

Los valores de energía y distancias de enlace obtenidos con los potenciales llegan a variar notablemente respecto a HF, donde las variaciones en energía son tan grandes que ni siquiera se indican en la tabla 3. Sin embargo, la correlación con los resultados de MP2 y MP4, que son métodos más robustos, es razonablemente buena, por lo que las grandes variaciones respecto a HF no son indicación de un error de los potenciales, si no de que un método como HF es insuficiente para describir correctamente este tipo de estructuras con precisión.

Energías de formación de las estructuras optimizadas (eV)					
Estructura	HF/6-31g*	MP2/6-31g*	MP4/6-31g*	REBO	AIREBO
C ₂	-0.47	-6.26 (0.95%)	-6.36 (2.51%)	-6.20	-6.20
C ₃ (lineal)	-8.50	-13.42 (4.99%)	-13.40 (4.85%)	-12.75	-12.90
C ₄ (ciclo)	-11.49	-18.64 (19.52%)	-18.05 (16.89%)	-15.00	-15.00
C ₅ (lineal)	-16.64	-25.86 (4.47%)	-25.51 (3.13%)	-24.71	-25.13
C ₆ (ciclo)	-17.54	-31.78 (0.18%)	-	-31.72	-31.72
C ₇ (lineal)	-24.75	-38.32 (4.30%)	-	-36.67	-37.36
C ₈ (ciclo)	-23.44	-41.44 (8.25%)	-	-44.86	-45.18
C ₉ (lineal)	-32.88	-50.85 (4.36%)	-	-48.63	-49.60
C ₁₀ (ciclo)	-37.41	-60.36 (5.15%)	-	-57.25	-58.13

Tabla 3. Energías de enlace de los cúmulos de carbono optimizados a diferentes niveles de teoría. En paréntesis la variación de REBO/AIREBO respecto a cada método.

Como se menciona anteriormente, varias de las estructuras que los potenciales reactivos optimizan no se pudieron optimizar con algunos de los métodos cuánticos utilizados, cuestionando si verdaderamente se pueden considerar como mínimos reales. Es de notar también que algunas de estas estructuras que no son mínimos de acuerdo a los métodos cuánticos aquí utilizados se encuentran reportadas como mínimos por otros métodos, como en el caso del C₈ cíclico.

Para clasificar estas estructuras como mínimos reales, siendo consistentes con los cálculos aquí realizados, se tomó como criterio que hayan logrado ser optimizadas por al menos uno de los métodos cuánticos, sea HF, MP2 o MP4. Las estructuras que no pudieron ser optimizadas por ninguno de estos métodos se consideran mínimos espurios, producto de los potenciales reactivos. Estas estructuras se muestran en la figura 23.

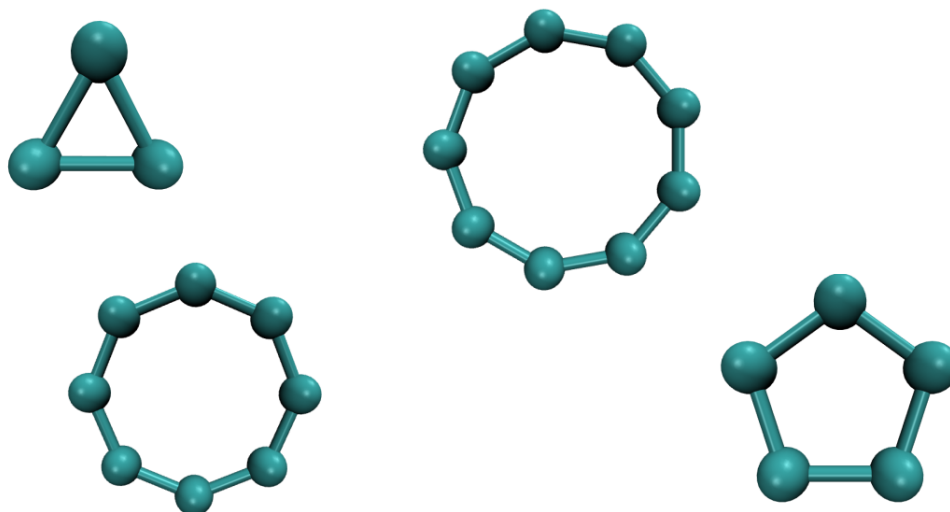


Figura 23: Mínimos espurios encontrados con los potenciales reactivos.

En la figura 24 se muestran las estructuras de PAHs optimizados con los potenciales reactivos. Al igual que con los cúmulos de carbono, las diferencias en los resultados de REBO y AIREBO son despreciables, y no se hace una distinción entre ambos.

Para estos hidrocarburos, las optimizaciones con los potenciales reactivos dieron las estructuras esperadas, y la optimización posterior con métodos cuánticos confirmó que todas las estructuras calculadas son mínimos, de acuerdo a los cálculos de frecuencias vibracionales donde todas las frecuencias son positivas.

Las distancias de enlace obtenidas con REBO y AIREBO están aún en mejor acuerdo con los métodos cuánticos que las obtenidas para cúmulos de carbono. Esto es, hasta cierto punto, algo que se espera de estos potenciales ya que están parametrizados principalmente con base en hidrocarburos, aunque incluyen información de las estructuras de carbono más significativas como grafeno o diamante. En la tabla 4 se muestran todas las distintas distancias de enlace para cada uno de los PAHs optimizados, las distancias en negro corresponden a enlaces C-C y las distancias en azul a C-H, entre paréntesis la variación de los potenciales respecto a cada método cuántico.

Las diferencias con las distancias calculadas por los distintos métodos cuánticos son en su mayoría alrededor del 1%, las diferencias más significativas son del 2%. Esto nos indica que los potenciales reactivos son bastante confiables para reproducir este tipo de hidrocarburos a nivel estructural.

Las energías de formación calculadas se muestran en la tabla 5. Los resultados muestran unas diferencias máximas de hasta 4% para el benceno respecto a MP2 y 5% para el coroneno respecto a PBE. Estas diferencias se consideran suficientemente buenas para considerar a los potenciales como buenas herramientas para reproducir estructuras de PAHs.

Respecto a HF las variaciones en distancias de enlace son en general ligeramente may-

ores que con MP2 y PBE. En cuanto a energías de formación las variaciones son mucho mayores, con más del 30% de diferencia para todas las estructuras. Nuevamente, estas diferencias tan marcadas indican que HF es un método insuficiente para calcular correctamente este tipo de estructuras, sobretodo energéticamente, y métodos clásicos como REBO y AIREBO se acercan mucho más a los resultados obtenidos con métodos de mayor nivel de teoría.

Estructura	HF/6-31g*	MP2/6-31G*	PBE/6-31g*	REBO	AIREBO
Benceno	1.386 (0.24%)	1.397 (1.00%)	1.402 (1.43%)	1.383	1.383
	1.075 (2.25%)	1.087 (1.14%)	1.095 (0.42%)	1.100	1.100
Naftaleno	1.420 (1.33%)	1.419 (1.22%)	1.424 (1.62%)	1.402	1.401
	1.409 (1.65%)	1.432 (0.02%)	1.443 (0.69%)	1.433	1.434
	1.358 (1.61%)	1.379 (0.05%)	1.385 (0.35%)	1.380	1.380
	1.416 (2.58%)	1.414 (2.43%)	1.420 (2.84%)	1.380	1.380
	1.076 (2.23%)	1.089 (1.01%)	1.096 (0.37%)	1.100	1.100
	1.075 (2.28%)	1.088 (1.13%)	1.095 (0.44%)	1.099	1.099
Pireno	1.432 (0.56%)	1.422 (0.14%)	1.429 (0.34%)	1.424	1.425
	1.411 (1.09%)	1.428 (0.10%)	1.436 (0.60%)	1.427	1.428
	1.391 (0.63%)	1.404 (0.29%)	1.411 (0.79%)	1.400	1.400
	1.445 (3.20%)	1.433 (2.37%)	1.438 (2.71%)	1.399	1.399
	1.383 (0.33%)	1.395 (1.10%)	1.4 (1.48%)	1.379	1.379
	1.339 (2.92%)	1.367 (0.84%)	1.372 (0.49%)	1.379	1.378
	1.076 (2.25%)	1.089 (0.99%)	1.096 (0.39%)	1.100	1.100
	1.076 (2.28%)	1.089 (0.99%)	1.096 (0.39%)	1.100	1.100
	1.075 (2.30%)	1.088 (1.10%)	1.095 (0.46%)	1.100	1.100
	1.426 (0.24%)	1.424 (0.09%)	1.431 (1.43%)	1.422	1.423
1.398 (1.98%)	1.423 (0.16%)	1.430 (0.32%)	1.426	1.427	
1.424 (1.74%)	1.421 (1.54%)	1.427 (1.97%)	1.399	1.399	
1.353 (1.83%)	1.376 (0.13%)	1.381 (0.17%)	1.379	1.378	
1.075 (2.26%)	1.089 (0.98%)	1.096 (0.39%)	1.100	1.100	

Tabla 4. Distancias de enlace de los PAHs optimizados, en negro las distancias C-C y en azul las C-H, entre paréntesis la variación de los potenciales respecto a los métodos cuánticos.

Estructura	Energías en eV				
	HF/6-31g*	MP2/6-31G*	PBE/6-31g*	REBO	AIREBO
Benceno	-44.31 (31.66%)	-56.34 (3.56%)	-61.31 (4.83%)	-58.34	-58.34
Naftaleno	-69.67 (32.89%)	-89.77 (3.15%)	-97.40 (4.93%)	-92.60	-92.60
Pireno	-105.90 (33.74%)	-138.16 (2.51%)	-149.37 (5.17%)	-141.64	-141.64
Coroneno	-153.28 (34.04%)	-201.81 (1.81%)	-217.38 (5.48%)	-205.47	-205.47

Tabla 5. Energías de formación de los PAHs optimizados, entre paréntesis la variación de los potenciales respecto a los métodos cuánticos.

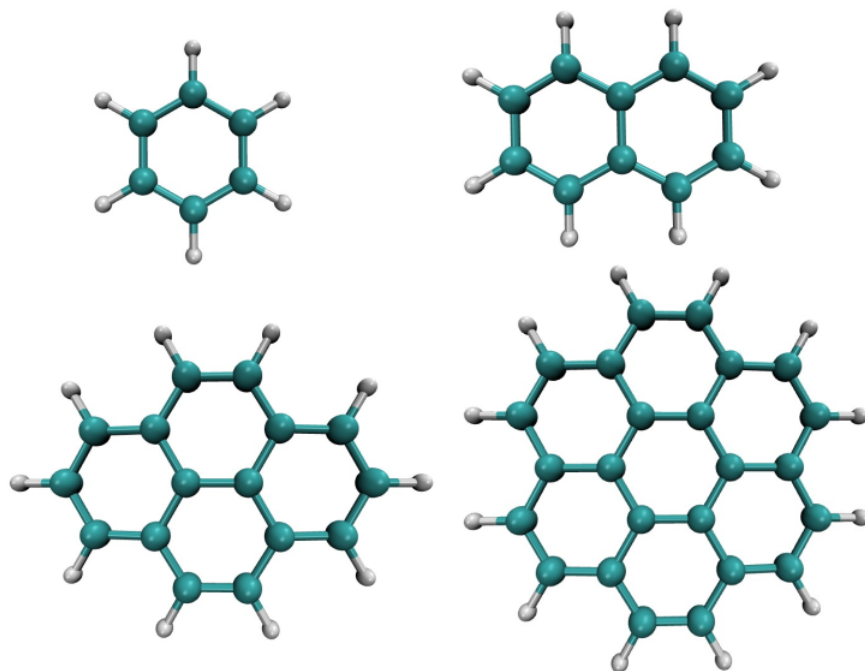


Figura 24: Estructura de los PAHs optimizados con REBO/AIREBO. De izquierda a derecha: arriba el benceno y el naftaleno, abajo el pireno y el coroneno.

En las figuras 25 - 30 se muestran las distancias de enlace para benceno, naftaleno y coroneno, comparando todos los métodos con los que se optimizaron.

Como se ve en las figuras 26, 28 y 30, en todos los casos las distancias de enlace C-H muestran una tendencia: HF da los enlaces más cortos, siguiendo MP2 y luego PBE, para llegar a los potenciales REBO y AIREBO que siempre tienen el valor más grande. Como ya se comentó, las diferencias entre los potenciales reactivos y los métodos ab initio no son significativas, sobretodo comparados con MP2 y PBE, pero es interesante que todas las distancias C-H de estos PAHs siguen la misma tendencia.

Se sabe que HF tiende a dar distancias de enlace en el equilibrio muy cortas,³⁸ que es precisamente lo que observamos para todas las distancias C-H de estos PAHs.

Para el benceno, las distancias C-C mantienen la tendencia entre los métodos ab initio para distancias C-H: HF tiene la menor distancia, siguiendo MP2 y PBE. Pero ahora los potenciales reactivos tienen las distancias de enlace más cortas de entre todos los métodos, siendo ligeramente más cortas que las de HF (figura 25).

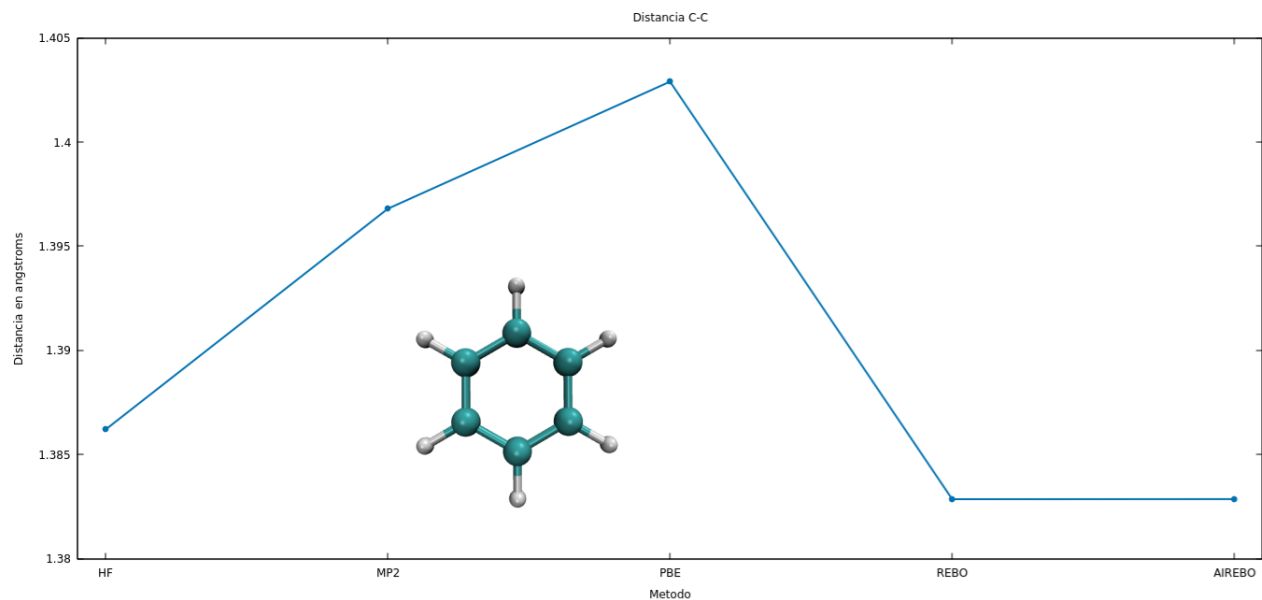


Figura 25: Distancias de enlace C-C en el benceno.

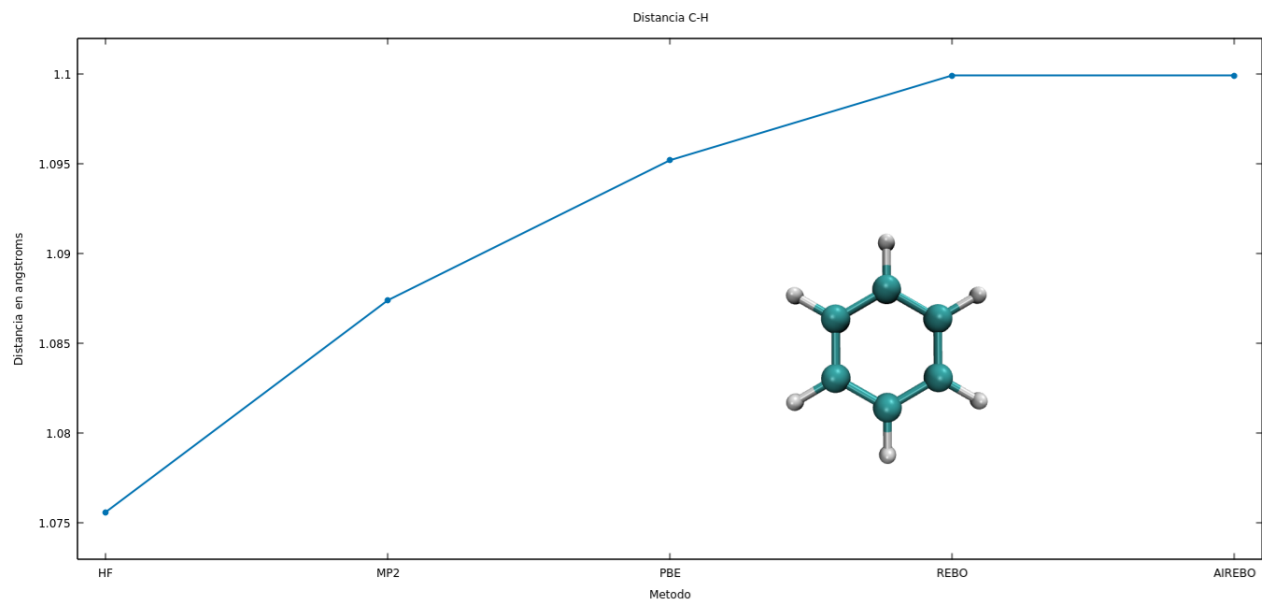


Figura 26: Distancias de enlace C-H en el benceno.

En el naftaleno, hay 4 distancias C-C distintas, y cada una se indica con un color distinto en la figura 27. Cada enlace es un poco distinto según cada método, pero se pueden distinguir ciertas cosas: todos los métodos ab initio concuerdan con que la distancia de enlace marcada en azul claro es notablemente la más corta. Sin embargo, los potenciales reactivos no hacen una diferencia entre la distancia en azul claro y la distancia en amarillo. Esta diferencia se refleja en la tabla 4, donde la variación de los potenciales respecto a MP2 y PBE es de poco más de 2%. De manera general, todas las distancias se pueden ordenar de mayor a menor: verde > azul fuerte > amarillo > azul claro. Este orden se cumple con la excepción de HF que identifica la distancia en verde como la segunda más corta.

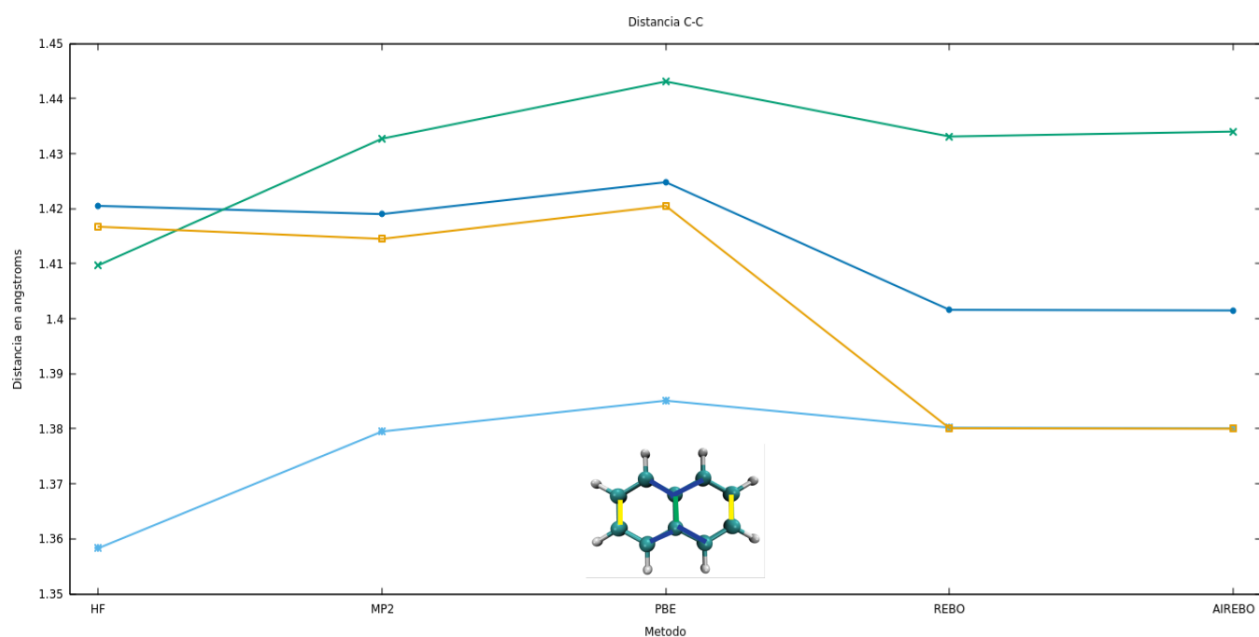


Figura 27: Distancias de enlace C-C en el naftaleno.

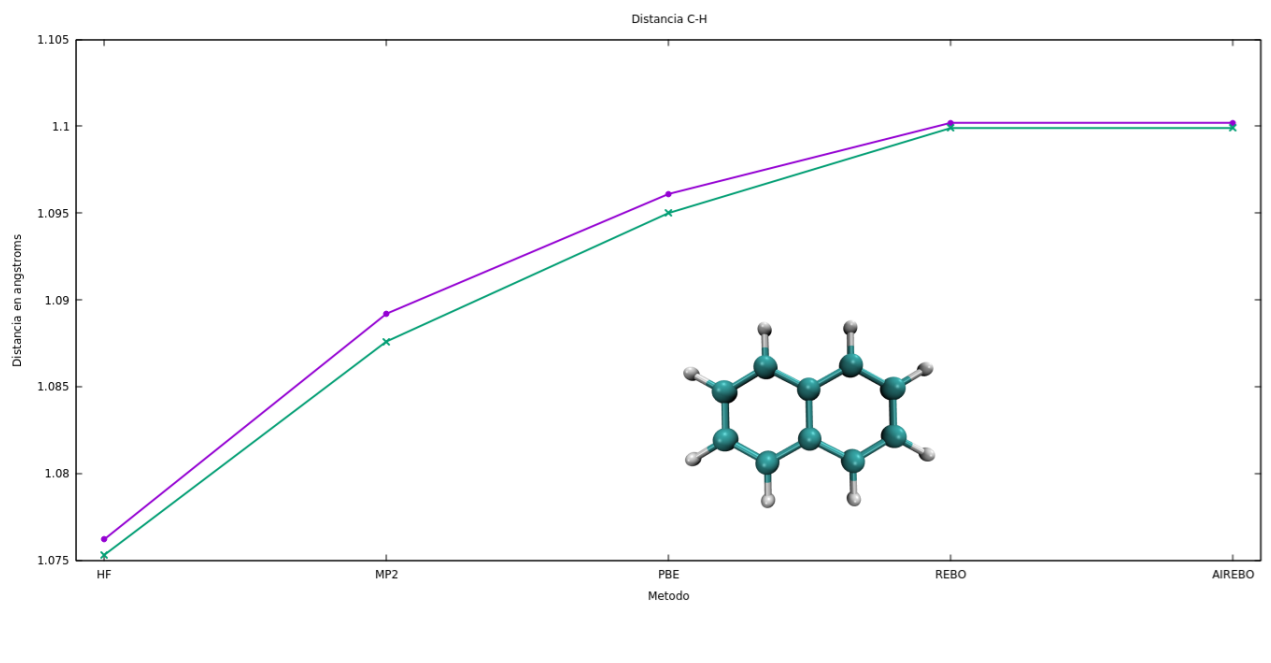


Figura 28: Distancias de enlace C-H en el naftaleno.

Para el coroneno en la figura 29, nuevamente todos los métodos están de acuerdo en que hay una distancia de enlace notablemente más corta que las demás. Hay algunas distancias de enlace que HF considera más cortas que los otros métodos. Tomando en cuenta MP2, PBE y los potenciales reactivos, las distancias de enlace tienen variaciones muy pequeñas, como se vio anteriormente. La única excepción es la distancia en azul claro que los potenciales consideran más corta que todos los demás métodos.

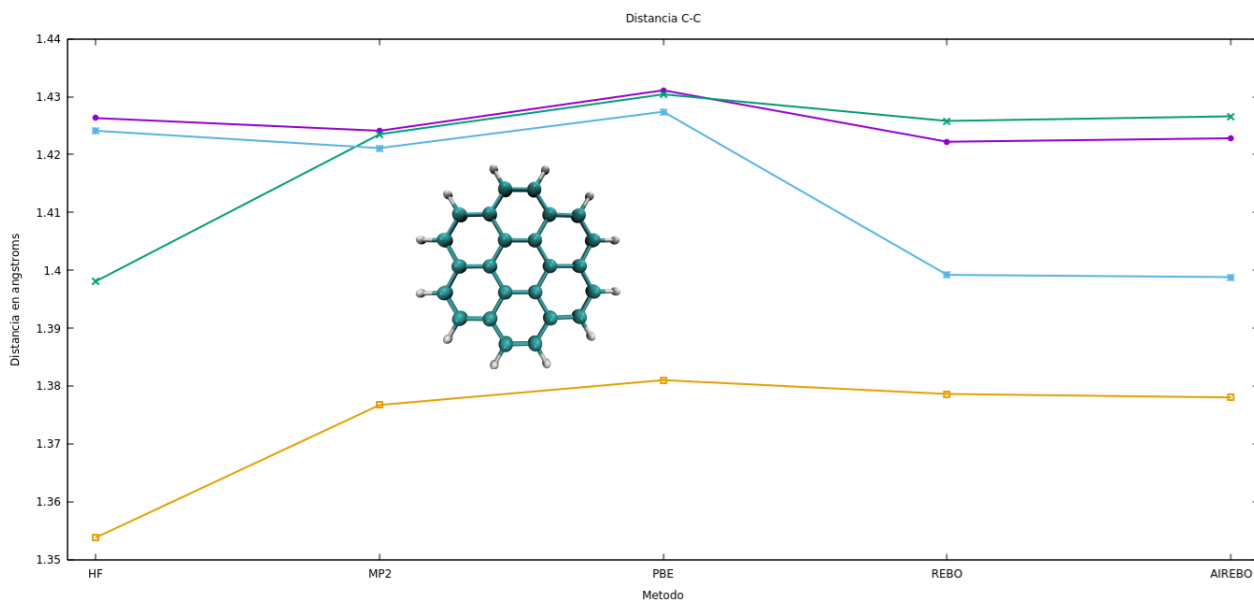


Figura 29: Distancias de enlace C-C en el coroneno.

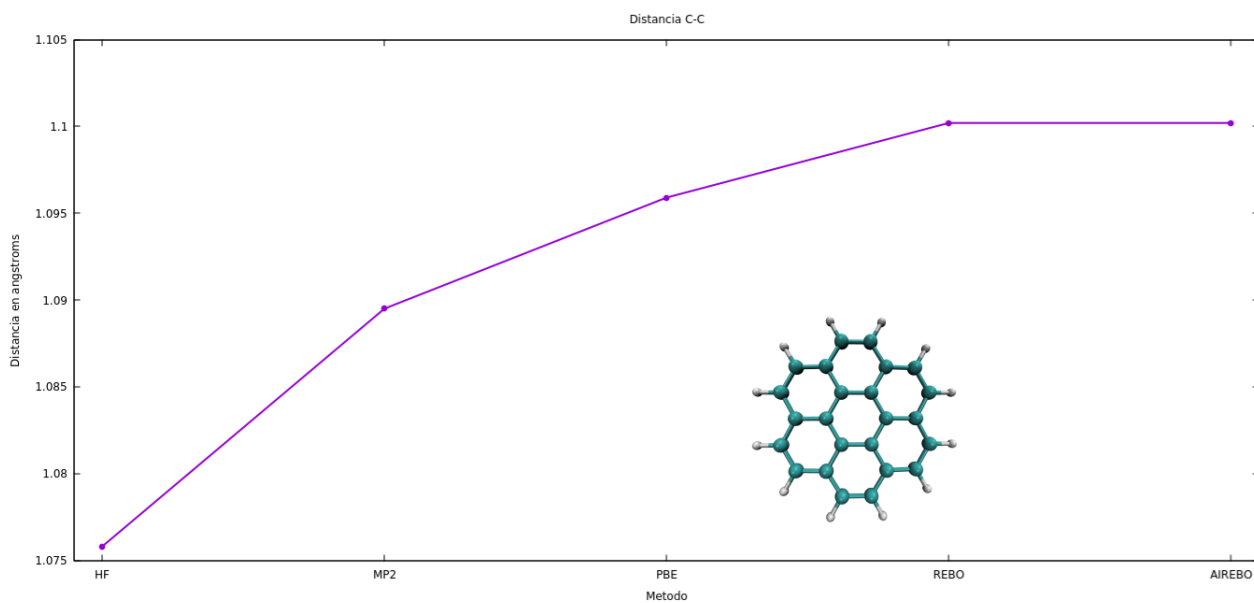


Figura 30: Distancias de enlace C-H en el coroneno.

6.2 Simulaciones de Monte Carlo Metrópolis y Multitempering

Lo primero a determinar de las simulaciones de MC fue el número de pasos. Se realizaron múltiples simulaciones a distintas condiciones de temperatura, densidad y porcentaje de carbono, de entre 1 millón y 100 millones de pasos, algunas de hasta 400 millones, y se encontró que para estos sistemas 100 millones de pasos es suficiente para que la energía converja. La convergencia de la energía potencial para algunas simulaciones se ilustra en las figuras 31 - 33. De manera general, la energía disminuye rápidamente en los primeros 10 millones de pasos y luego empieza a converger, después de 60 millones la energía mantiene pequeñas variaciones alrededor de un valor.

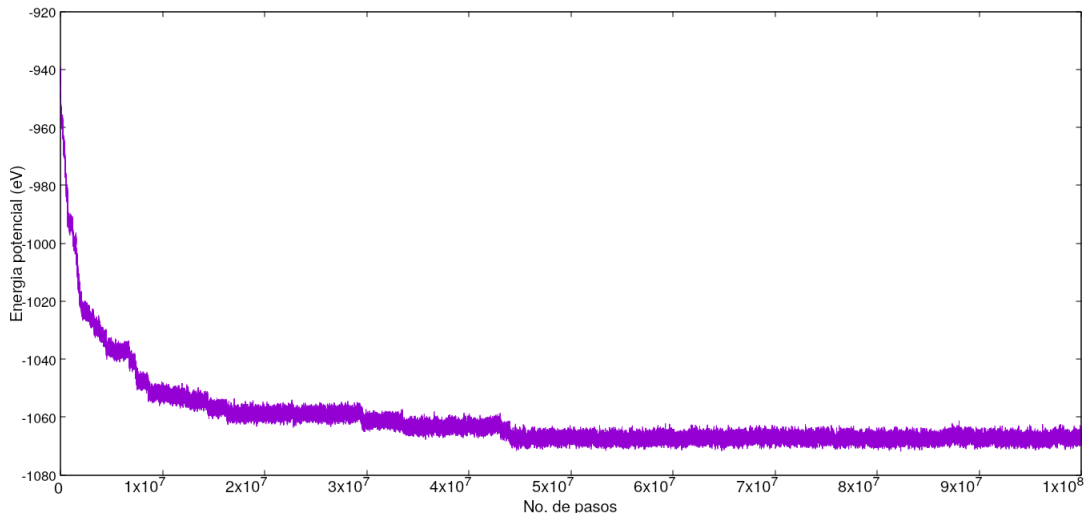


Figura 31: Gráfica de energía potencial respecto al número de pasos de simulación, para una simulación a 1.0 g/cm^3 , 754 K y 70% de C.

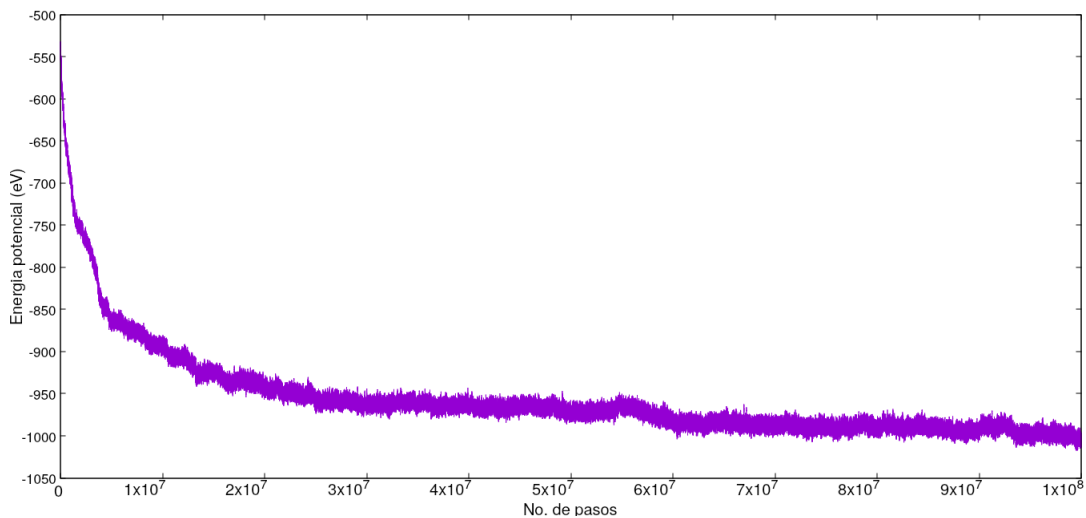


Figura 32: Gráfica de energía potencial respecto al número de pasos de simulación, para una simulación a 0.01 g/cm³, 3194 K y 80% de C.

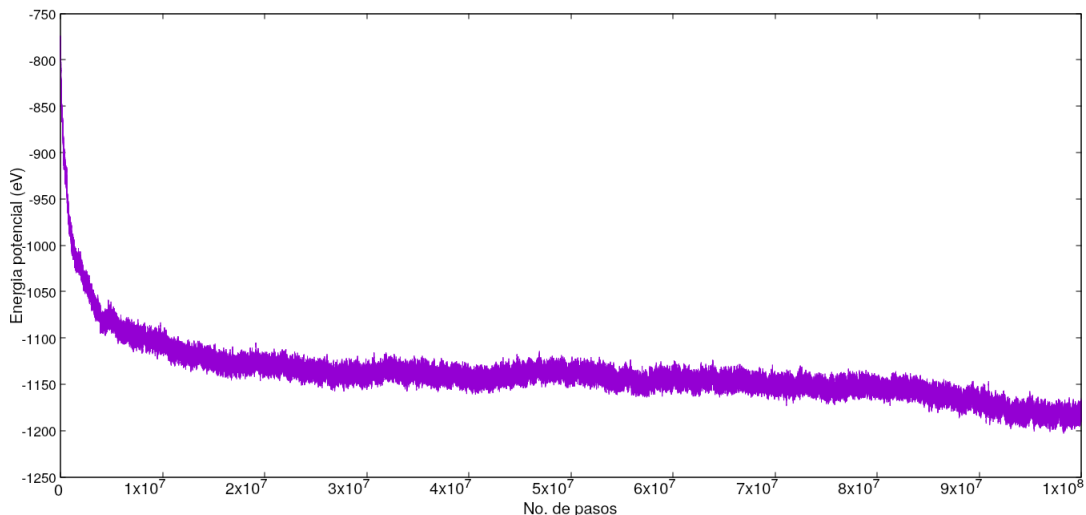


Figura 33: Gráfica de energía potencial respecto al número de pasos de simulación, para una simulación a 0.1 g/cm³, 3194 K y 100% de C.

Tan solo un conjunto de 3 densidades, 6 porcentajes de carbono y 7 temperaturas nos permite realizar 126 simulaciones distintas, por lo que es necesario limitar el número de combinaciones a elegir para poder analizar los resultados. Las condiciones se eligieron de manera que se pueda hacer una comparación variando una de ellas y dejando las otras dos constantes, analizando el efecto de la variación en el sistema y determinando cuáles son las condiciones favorables para la formación de estructuras de tipo PAH. Por esta razón las simulaciones se inclinaron hacia las temperaturas, densidades, y porcentajes de carbono más altos, ya que de acuerdo con los análisis de las primeras simulaciones, estas son las condiciones en donde predomina la formación de estructuras de interés.

La primer comparación es la de densidades, se realizaron simulaciones a 3194 K con un 80% de C, variando la densidad entre 0.01, 0.1 y 1.0 g/cm³. Los histogramas de ángulos y diedros para cada simulación se muestran en las figuras 34 y 35, respectivamente.

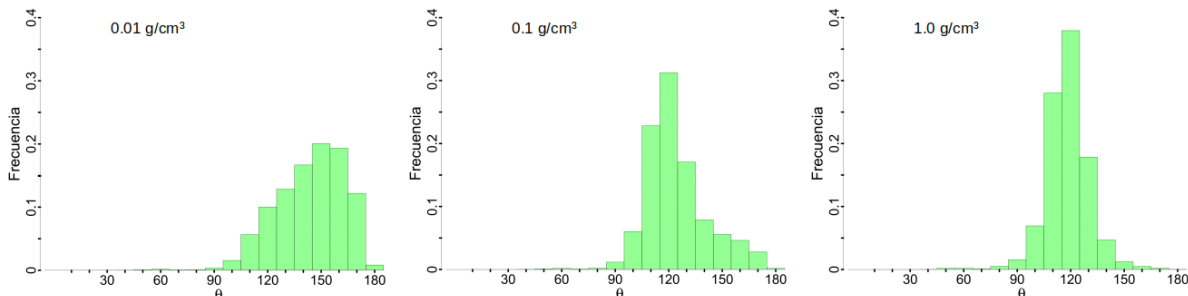


Figura 34: Histogramas de ángulos θ entre carbonos vecinos para simulaciones a 3194 K y 80% de C. De izquierda a derecha: 0.01, 0.1 y 1.0 g/cm³.

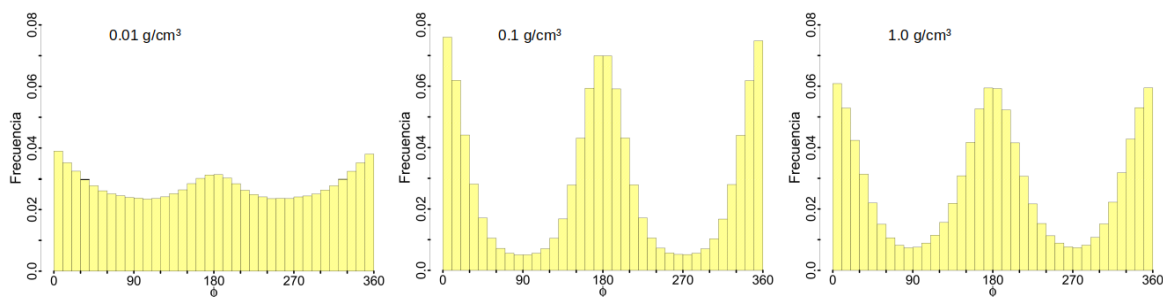


Figura 35: Histogramas de ángulos diedros ϕ entre carbonos vecinos para simulaciones a 3194 K y 80% de C. De izquierda a derecha: 0.01, 0.1 y 1.0 g/cm³.

Se puede a partir de los histogramas de ángulos, representados con θ en la figura 34, que las estructuras formadas a 0.01 g/cm³ con estas condiciones tienen ángulos en el intervalo entre 100 y 180°, el máximo aparece en 150° con una frecuencia de alrededor de 0.2, ningún intervalo de ángulos predomina fuertemente. Conforme aumentamos la densidad, comienzan a predominar los ángulos alrededor de 120°, siguiendo los de 110 y 130°, y aún se observa la ocurrencia de ángulos mayores a 130°. Para la densidad máxima, los ángulos de 120° aparecen con una frecuencia de alrededor de casi 0.4, y la gran mayoría de los ángulos tienen un valor alrededor de 100 y 130°.

Aumentar la densidad induce la formación de ángulos de enlace entre carbonos de alrededor de 120°, o bien, carbonos con hibridación sp², que generalmente son el tipo de carbonos presentes en las estructuras de tipo PAH, con una deslocalización en los orbitales p perpendiculares a la molécula.

Los histogramas de diedros, representados con ϕ en la figura 35, muestran que para la densidad más baja hay una distribución bastante homogénea, todos aparecen con una frecuencia de entre 0.02 y 0.04, y hay unas ligeras acumulaciones en 0°/360° y

180°. Aumentando la densidad, este par de ángulos se vuelven altamente predominantes, tomando un valor máximo mayor a 0.07 para 0°, y un valor ligeramente menor para 180°, los valores mínimos son de menos de 0.01 y caen alrededor de 90 y 270° (90 y -90°). El comportamiento es muy similar para la densidad de 1.0 g/cm³, pero los máximos son de 0.6 y son iguales para 0 y 180°.

Para estas simulaciones la densidad es determinante para el tipo de estructuras formadas. Con densidades tan bajas de 0.01 g/cm³ no hay realmente favorecimiento hacia algún ángulo diedro en específico, pero tan pronto como aumentamos la densidad la mayoría de diedros formados entre carbonos vecinos toman valores de 0 ó 180° y conforme nos alejamos de estos ángulos la frecuencia con que ocurren disminuye.

Esta distribución de ángulos diedros centrados en 0 y 180° nos pueden dar una idea de la planaridad de las estructuras formadas, que es una de las características de los PAHs, pero también pueden representar estructuras lineales. Mientras más predominen estos ángulos, más lineales o planas son las estructuras.

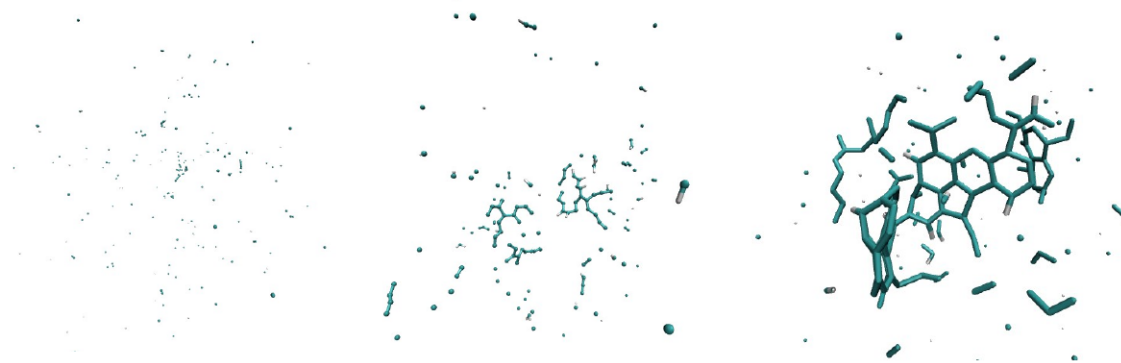


Figura 36: Imagen de tres simulaciones a 3194 K y 80% de C. De izquierda a derecha: 0.01, 0.1 y 1.0 g/cm³. En azul claro los átomos de carbono y en blanco los átomos de hidrógeno.

Finalmente, la visualización de algunas de las simulaciones ayuda a relacionar los resultados de los histogramas con el tipo de estructuras formadas. En la figura 36 se observa una simulación para cada una de las condiciones comparadas. En la densidad más baja, la mayoría de los átomos se encuentran separados y no interactúan con ningún otro. Sí se observan estructuras lineales con ángulos de enlace que varían, como se ve en el histograma, alrededor de 150°, pero estas estructuras son muy pocas y muy pequeñas, con las cadenas más largas consistiendo de alrededor de 5 carbonos.

Para la densidad intermedia, las estructuras son más interesantes, hay menos átomos no enlazados y se forman cadenas lineales y ramificadas, que es lo que se refleja en los histogramas con la predominación de ángulos de 120° pero con ocurrencia aún de ángulos mayores. Aún así, sigue habiendo bastantes átomos no enlazados y cadenas lineales pequeñas. La formación de algún ciclo llega a ocurrir pero de manera muy ocasional.

En la densidad más alta se observan algunas cadenas lineales ramificadas y la formación

de estructuras cíclicas, en su mayoría de 6 carbonos y en menor cantidad de 5 o más de 6. Sigue habiendo cadenas lineales pequeñas de 2 ó 3 átomos, así como átomos no enlazados, pero en menor cantidad que las dos densidades más bajas. La ocurrencia de cadenas lineales con ángulos cercanos a 180° , en comparación con la densidad intermedia es bastante menor, que es precisamente lo que observamos en los histogramas de ángulos. Las diferencias en las distribuciones de ángulos diedros se pueden ver también en las estructuras: para la densidad más baja son muy pocas las estructuras que participan para el conteo de diedros y consisten únicamente en cadenas lineales que al tener una temperatura tan alta no mantienen un ángulo rígido de 0 ó 180° , si no que pueden estar vibrando.

Las estructuras de densidades de 0.1 y 1.0 g/cm^3 son lo que se predice a partir de los histogramas: carbonos formando estructuras lineales y planas, sin embargo, solo en la densidad más alta se forman estructuras cíclicas. Las diferencias en los histogramas son más sutiles, los diedros tienen un comportamiento muy similar, y la mayor diferencia se encuentra en los ángulos de enlace de 120° , que para la densidad de 1.0 g/cm^3 son bastante más predominantes.

Los átomos de hidrógeno se unen a las estructuras a lo largo de la simulación, pero no se observa una gran diferencia en su comportamiento al cambiar la densidad, más que el hecho de que al aumentarla consiguen interactuar más fácilmente con otro átomo. Las estructuras formadas a la densidad máxima son las más similares a un PAH, pero la disposición de los átomos de hidrógeno no es realmente la que se observa en los PAHs más comunes, donde una estructura policíclica de carbonos está rodeada por átomos de hidrógeno unidos a los carbonos terminales.

Una segunda comparación de densidades se hizo con simulaciones a la misma temperatura pero aumentando el porcentaje de carbono al 100%. Los histogramas de ángulos y diedros se muestran en las figuras 37 y 38 respectivamente. Una imagen de las simulaciones se muestra en la figura 39.

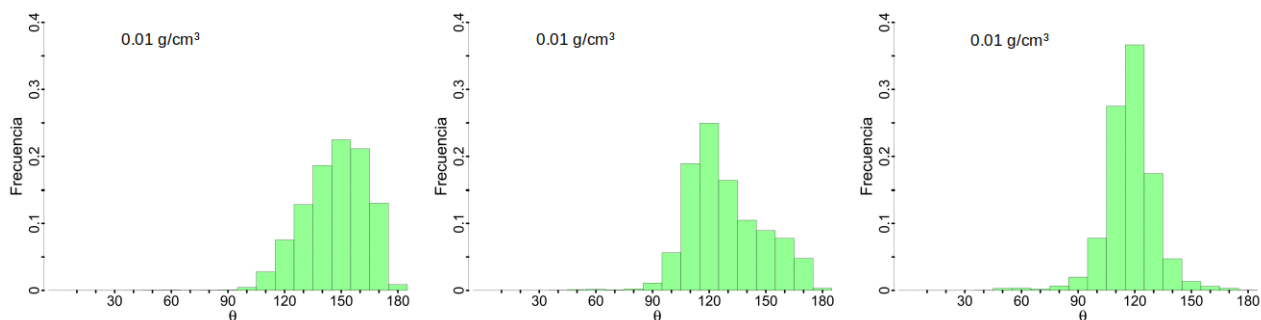


Figura 37: Histogramas de ángulos de enlace θ entre carbonos para simulaciones a 3194 K y 100% de C. De izquierda a derecha: 0.01 , 0.1 y 1.0 g/cm^3 .

El comportamiento general para estos sistemas con 100% de C es muy similar a los de 80%. Una de las principales diferencias en los histogramas es que para la densidad de 0.1

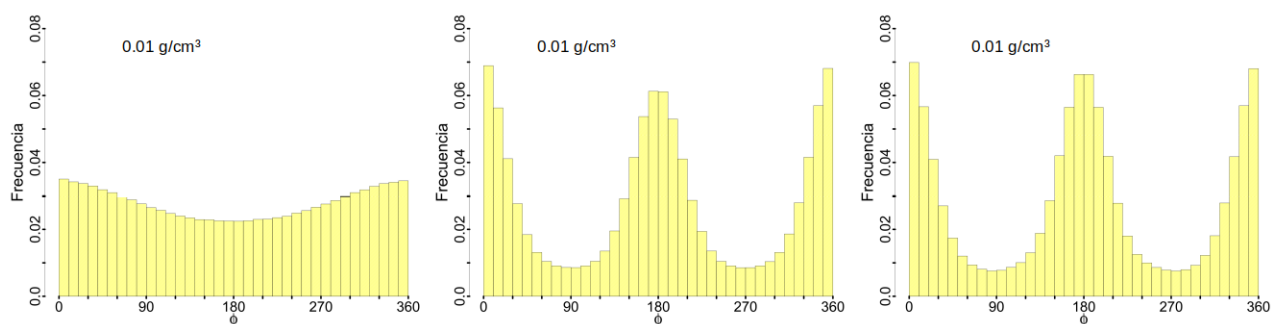


Figura 38: Histogramas de ángulos diedros ϕ entre carbonos para simulaciones a 3194 K y 100% de C. De izquierda a derecha: 0.01, 0.1 y 1.0 g/cm^3 .

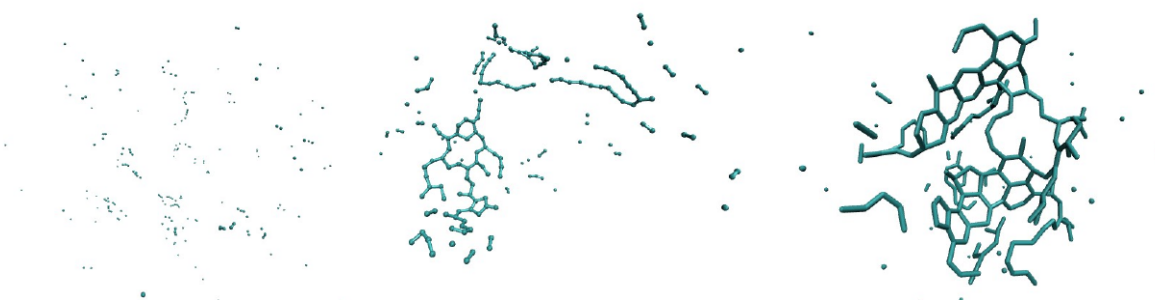


Figura 39: Imagen de tres simulaciones a 3194 K y 100% de C. De izquierda a derecha: 0.01, 0.1 y 1.0 g/cm^3 . En azul claro los átomos de carbono y en blanco los átomos de hidrógeno.

g/cm^3 los ángulos de enlace de 120° no son tan predominantes y los ángulos mayores, asociados a estructuras lineales, ocurren con más frecuencia. Los histogramas de diedros vuelven a ser muy similares. A $0.01 \text{ g}/\text{cm}^3$ hay una distribución homogénea de ángulos diedros, aunque ahora solo tenemos un pequeño máximo en 0° y un pequeño mínimo en 180° .

Las estructuras en la figura 39 son similares a las que observamos en las simulaciones con 80% de carbono, y el efecto de aumentar la densidad es el mismo en estos sistemas. La diferencia principal es que ahora se forman estructuras de mayor tamaño. En la densidad mínima, siguen apareciendo cadenas lineales, pero ahora las cadenas más largas tienen alrededor de 8 carbonos. En la densidad intermedia hay cadenas lineales con muchos más carbonos, al igual que las estructuras planas, que además ahora presentan algunos ciclos. Para la densidad más alta se ve la misma tendencia, la estructura principal consta de muchos carbonos formando estructuras cíclicas en mayor cantidad.

Con estas comparaciones de densidad podemos ver que la densidad mínima de $0.01 \text{ g}/\text{cm}^3$ es muy baja como para poder observar la formación de estructuras más allá de cadenas lineales pequeñas. Los átomos están muy alejados entre sí, y no es posible observar la formación de estructuras más grandes, por lo menos no con una cantidad finita de pasos

de simulación. Interesantemente, este tipo de estructuras pequeñas han sido detectadas en el medio interestelar.³⁹⁴⁰ Con 0.1 g/cm^3 los átomos tienen una mayor probabilidad de interactuar con un átomo cercano, lo que se refleja en cadenas de tamaño más grande. Aún así, las estructuras cíclicas son muy pocas.

Solo en la densidad más alta, de 1.0 g/cm^3 , se puede observar la formación de estructuras que podrían entrar en la categoría de PAH. Las estructuras principales consisten en ciclos de carbono unidos unos con otros, pero también presentan ramificaciones, y en el caso de 80% de C los hidrógenos están unidos en solo algunos pocos de los carbonos terminales. El porcentaje de C también parece intervenir en el tipo de estructuras formadas en estas condiciones, pero este efecto se analiza de manera más completa en las siguientes comparaciones.

Con esta información, se decidió limitar las simulaciones posteriores únicamente a densidades de 1.0 g/cm^3 , aquellas donde se podría observar la formación de estructuras de tipo PAH con la cantidad de pasos elegidos.

La siguiente comparación fue la de temperaturas. Se realizaron simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 70% de C con temperaturas de 10, 68, 288, 754, 1220 y 1974 K. En la figura 42 se muestra una imagen de cada simulación.

Los histogramas de ángulos de enlace se muestran en la figura 40. Se puede ver que a 10 K los ángulos toman valores, en orden decreciente, alrededor de 120, 180, 150 y 60° principalmente, siendo 120° el valor máximo con una frecuencia de 0.3. Aumentando la temperatura a 68 K los ángulos de 120° se vuelven mucho más predominantes, con una frecuencia de casi 0.45, y ahora el máximo que estaba en 180° se mueve a 170° . Al ir aumentando la temperatura, los ángulos alrededor de 60° van disminuyendo hasta desaparecer a 1220 K, los ángulos mayores a 150° van disminuyendo hasta que su frecuencia es de menos de 0.02 a 1974 K, y todos los ángulos se agrupan alrededor de 120° de manera muy similar a una distribución normal.

Los ángulos diedros en la figura 41 presentan un comportamiento muy peculiar, excepto alrededor de 0 y 180° todos los diedros ocurren con una frecuencia bastante homogénea de 0.02, y alrededor de 0 y 180° tenemos dos picos abruptos que llegan a 0.13 para 0° y 0.10 para 180° . Aumentando la temperatura la frecuencia de estos dos ángulos va disminuyendo, a la vez que aumenta la de los demás, y los histogramas van tomando la forma de distribuciones normales centradas en 0 y 180° con un máximo no muy grande cerca de 0.05.

Las estructuras correspondientes a cada simulación se ven en la figura 42. En la temperatura mínima las estructuras son bastante rígidas, principalmente cadenas lineales y algunas ramificadas, debido a la temperatura tan baja las estructuras no varían demasiado sus ángulos. Se observan algunos ciclos pequeños de carbono. Conforme aumenta la temperatura las estructuras formadas tienden a ser más grandes y menos rígidas, aunque sigue habiendo cadenas lineales no tienen ángulos de exactamente 180° y las cadenas tienden a ramificarse. Ciclos de 3 carbonos suelen ocurrir pero desaparecen a temperaturas altas, que es lo que se observa en los histogramas de ángulos en 60° . La formación de ciclos sí aumenta ligeramente con la temperatura pero en ninguna simu-

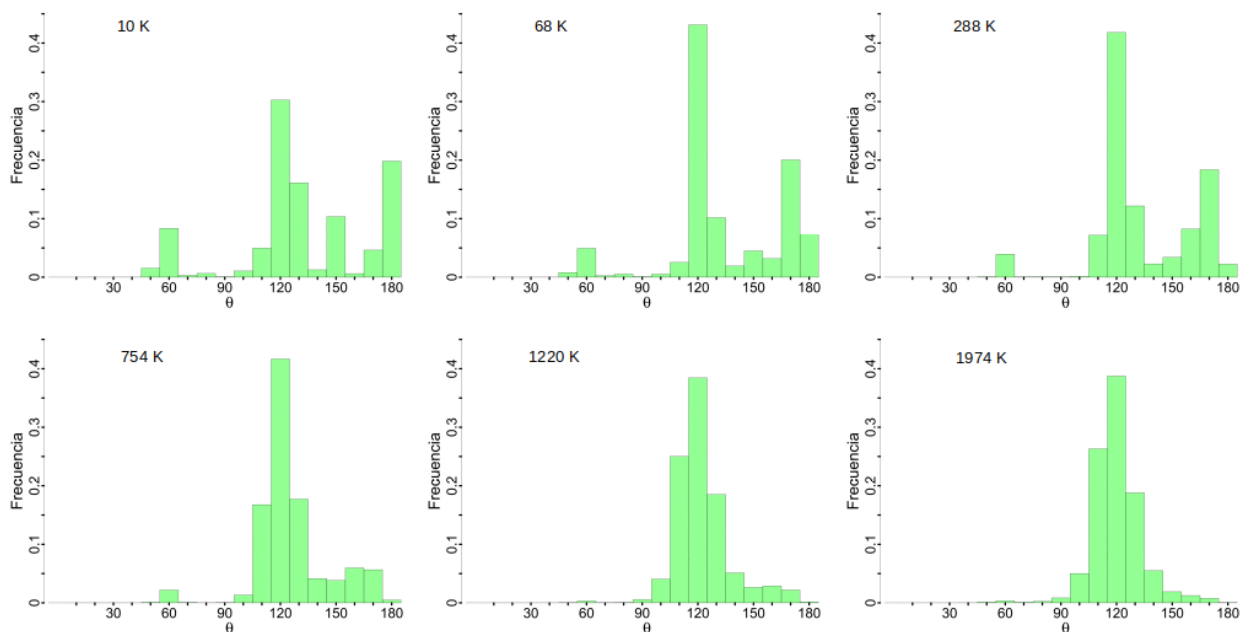


Figura 40: Histogramas de ángulos de enlace θ entre carbonos para simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 70 % de C. De izquierda a derecha: arriba 10, 68 y 288 K, abajo 754, 1220 y 1974 K.

lación se forman en gran cantidad. Aunque sí predominan un poco los ángulos diedros en 0 y 180° las estructuras no son muy planas, si no tridimensionales con cierta planaridad en los lugares donde se forman los ciclos.

En algunas simulaciones se observa la formación de hidrocarburos pequeños, tal como el etileno (C_2H_4). Algunos hidrógenos llegan a unirse a ciclos de carbono, pero nunca llega a formarse un benceno o una estructura similar a un PAH.

Para la segunda comparación de temperaturas se aumentó el porcentaje de C a 100%, con 1.0 g/cm^3 y las mismas temperaturas. Los histogramas se muestran en las figuras 43 y 44. Los histogramas de ángulos presentan un comportamiento similar al caso con 70% de C, excepto que no hay predominación de ángulos en 150° , pero el efecto de aumentar la temperatura, en general, es de agrupar los ángulos alrededor de 120° . Para 1974 K, el máximo en 120° es aproximadamente 0.32, mientras que en el caso anterior a 70% de C alcanzaba casi 0.4.

Los histogramas de ángulos diedros en la figura 44 también son similares al caso anterior, con la principal diferencia de que a 10 K en 180° la frecuencia es menor, de solo 0.06.

Sin embargo, las estructuras formadas en estas simulaciones son más interesantes (figura 45). A 10 K se forman cadenas muy largas de C que se conectan entre sí, de decenas de átomos, y conforme se aumenta la temperatura no solo se forman más carbonos sp^2 , ó con ángulos de 120° , si no que también se observa el aumento en la formación de ciclos, siendo 1974 K la temperatura donde más ciclos hay, y a su vez la estructura más plana. Una continuación de la figura 45, con una temperatura aún más alta se puede observar

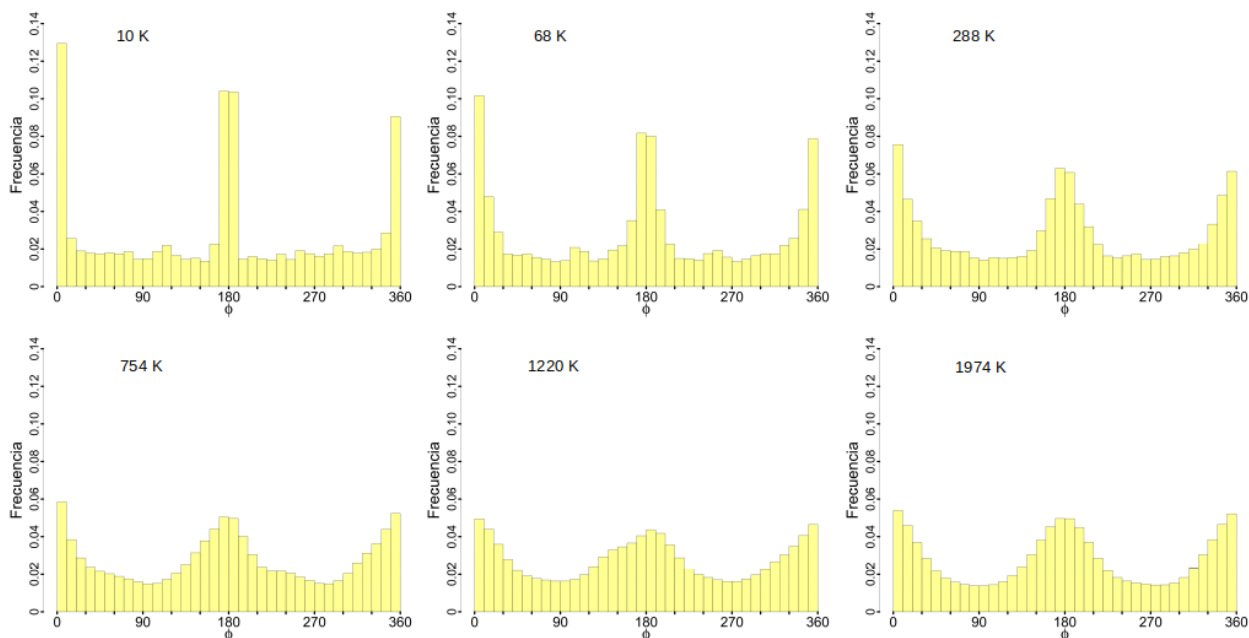


Figura 41: Histogramas de ángulos diedros ϕ entre carbonos para simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 70 % de C. De izquierda a derecha: arriba 10, 68 y 288 K, abajo 754, 1220 y 1974 K.

en la figura 39 a 1.0 g/cm^3 y 3194 K, donde hay gran formación de ciclos y la estructura principal es bastante plana.

De estas comparaciones vemos que aumentar la temperatura favorece la formación de estructuras cíclicas. Con 100% de C llegan a formarse ciclos a 288 o 754 K, pero es arriba de 1220 K que comienzan a formarse estructuras policíclicas de gran tamaño, que es una de las características asociadas a los PAHs interestelares. Sin embargo para 70%, a pesar de la distribución de ángulos y diedros muy similar al caso de 100%, las estructuras son muy diferentes. Los ciclos son muy escasos y las estructuras son bastante amorfas aún en las temperaturas más altas. Al igual que se vio en la comparación de densidades, parece que el porcentaje de carbono es determinante para la estructura formada.

Por último, para las comparaciones de porcentaje de C se realizaron simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 1220 K variando el porcentaje de C desde 50% hasta 100% aumentando en 10%. Los histogramas de ángulos de enlace y diedros se muestran en las figuras 46 y 47 respectivamente.

Los ángulos de enlace tienen un comportamiento curioso respecto al porcentaje de C. Al porcentaje mínimo de 50% todos los ángulos están distribuidos alrededor de 120° con un máximo en una frecuencia de 0.45. Aumentar el porcentaje tiene el efecto de disminuir los ángulos de 120° y aumentar, sobretodo, los ángulos mayores a 130° .

Por su parte, los ángulos diedros comienzan distribuidos alrededor de 0 y 180° y conforme aumentamos el porcentaje de C se comienza a aumentar la formación de todos los demás, de manera que a 100% de C la distribución es bastante homogénea con unas pequeñas

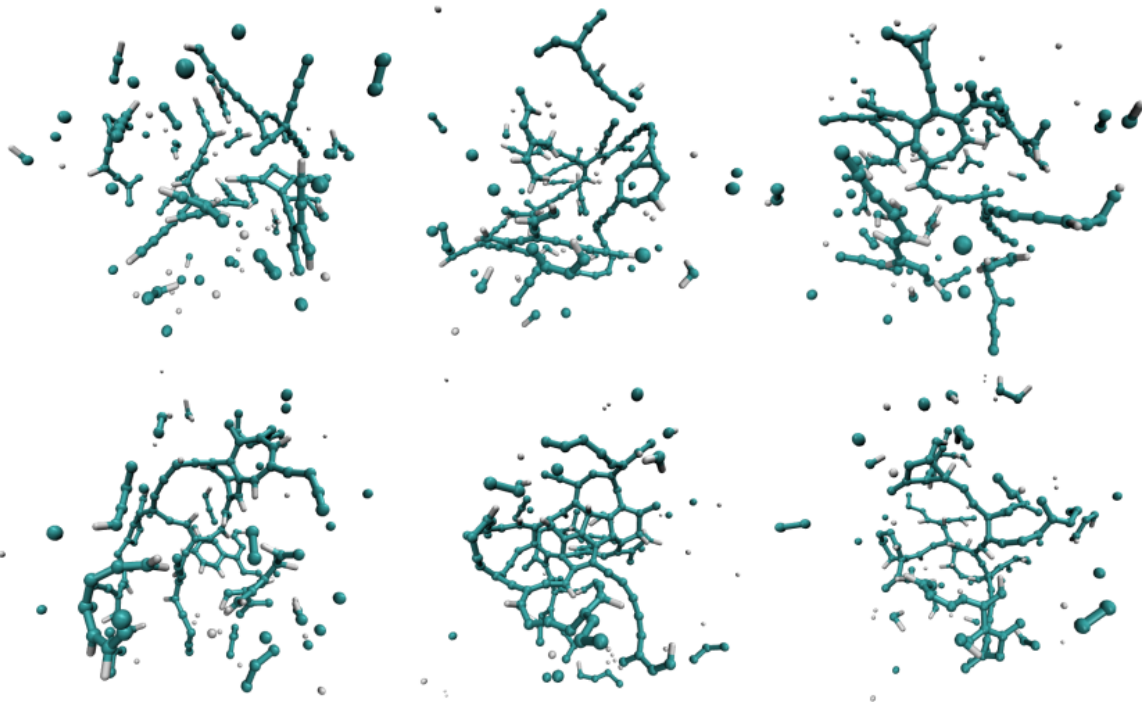


Figura 42: Imágenes de simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 70 % de C. De izquierda a derecha: arriba 10, 68 y 288 K, abajo 754, 1220 y 1974 K.

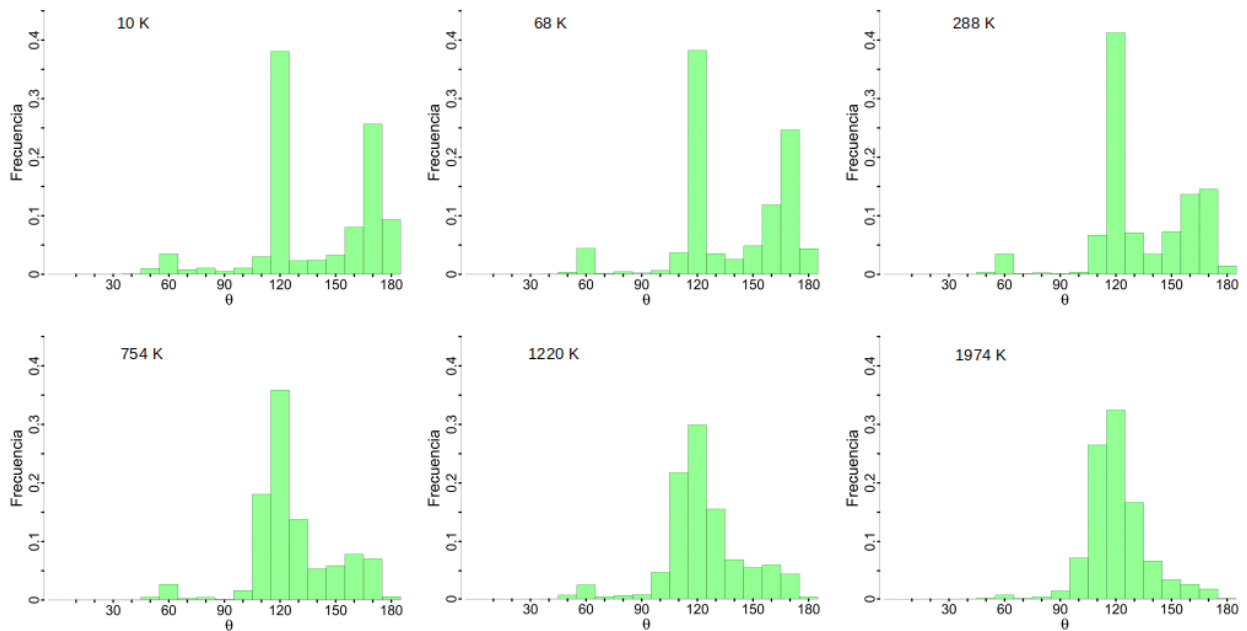


Figura 43: Histogramas de ángulos de enlace θ entre carbonos para simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 100 % de C. De izquierda a derecha: arriba 10, 68 y 288 K, abajo 754, 1220 y 1974 K.

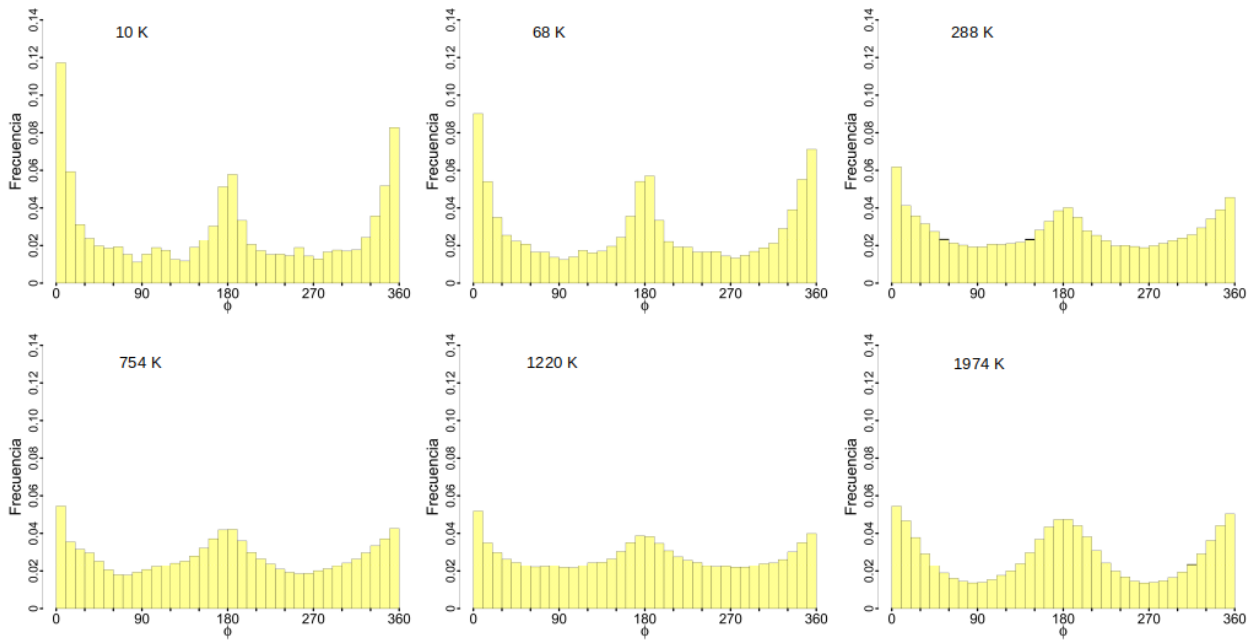


Figura 44: Histogramas de ángulos diedros ϕ entre carbonos para simulaciones a 1.0 g/cm³ y 100 % de C. De izquierda a derecha: arriba 10, 68 y 288 K, abajo 754, 1220 y 1974 K.

acumulaciones en 0 y 180°.

Las estructuras formadas (figura 48) muestran que a 50 % de C se forman algunas cadenas ramificadas y algunos hidrocarburos pequeños, pero ningún ciclo. A partir de 60% se comienzan a formar ciclos y cadenas cada vez más grandes conforme aumentamos el porcentaje de C, o bien, disminuimos el porcentaje de H. Aún así, para esta temperatura las estructuras son en general bastante amorfas, no hay suficientes ciclos para formar estructuras policíclicas planas.

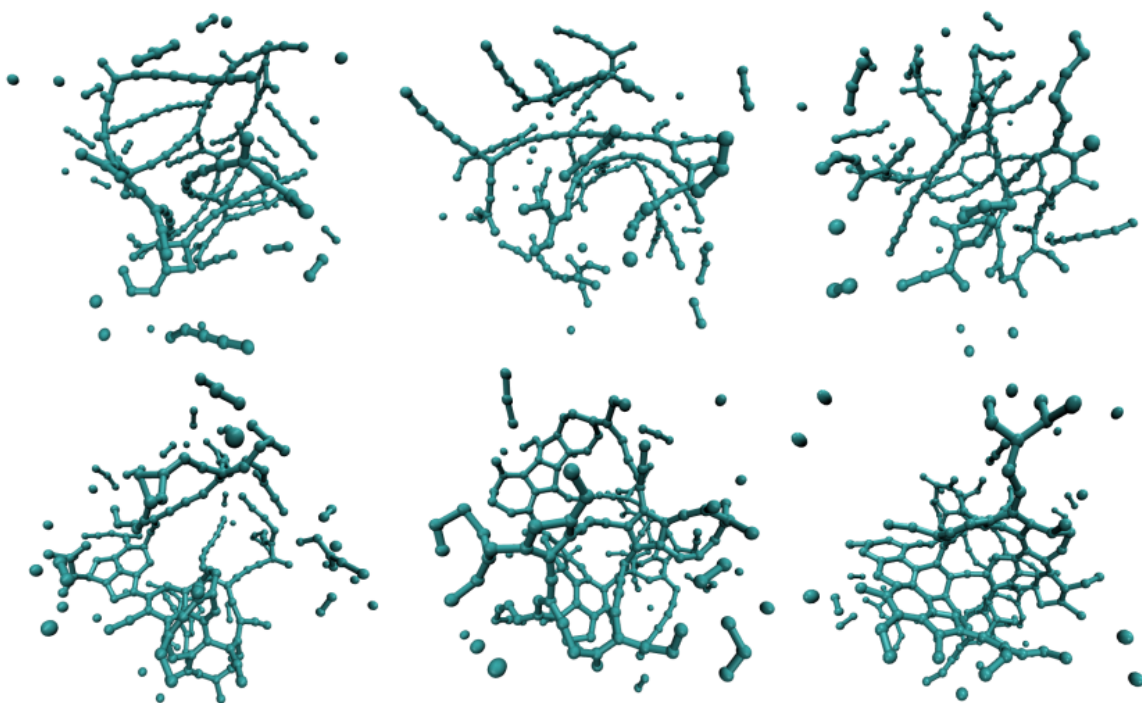


Figura 45: Imágenes de simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 100 % de C. De izquierda a derecha: arriba 10, 68 y 288 K, abajo 754, 1220 y 1974 K.

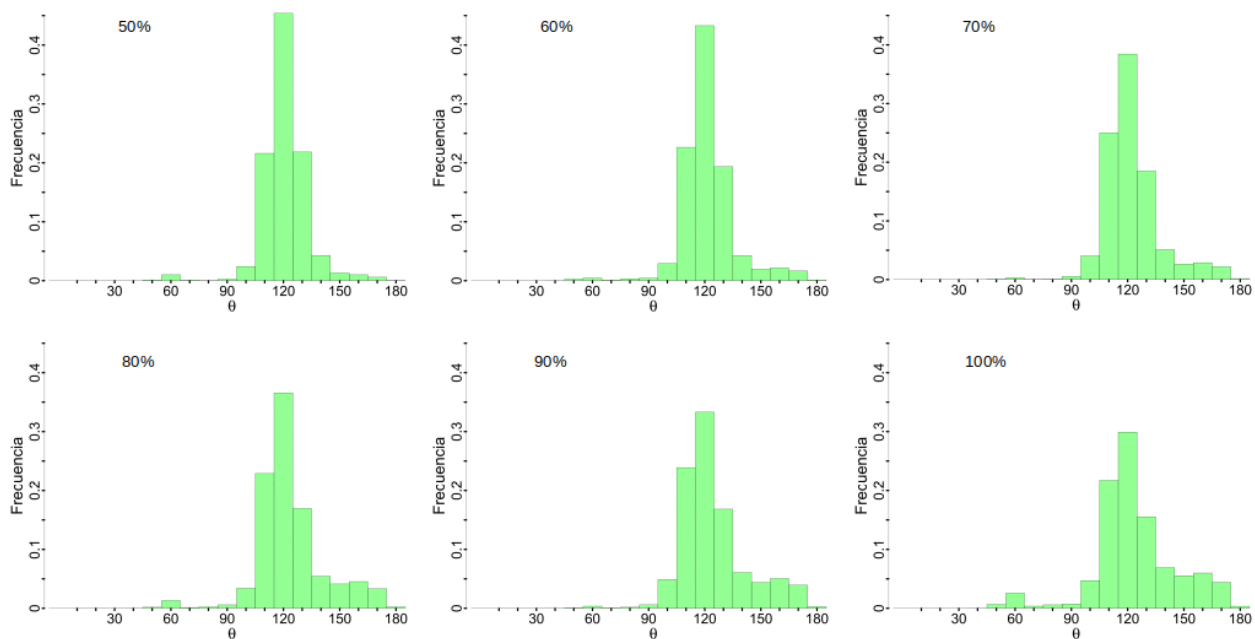


Figura 46: Histogramas de ángulos de enlace θ entre carbonos para simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 1220 K. De izquierda a derecha: arriba 50%, 60% y 70% de C, abajo 80%, 90% y 100% de C.

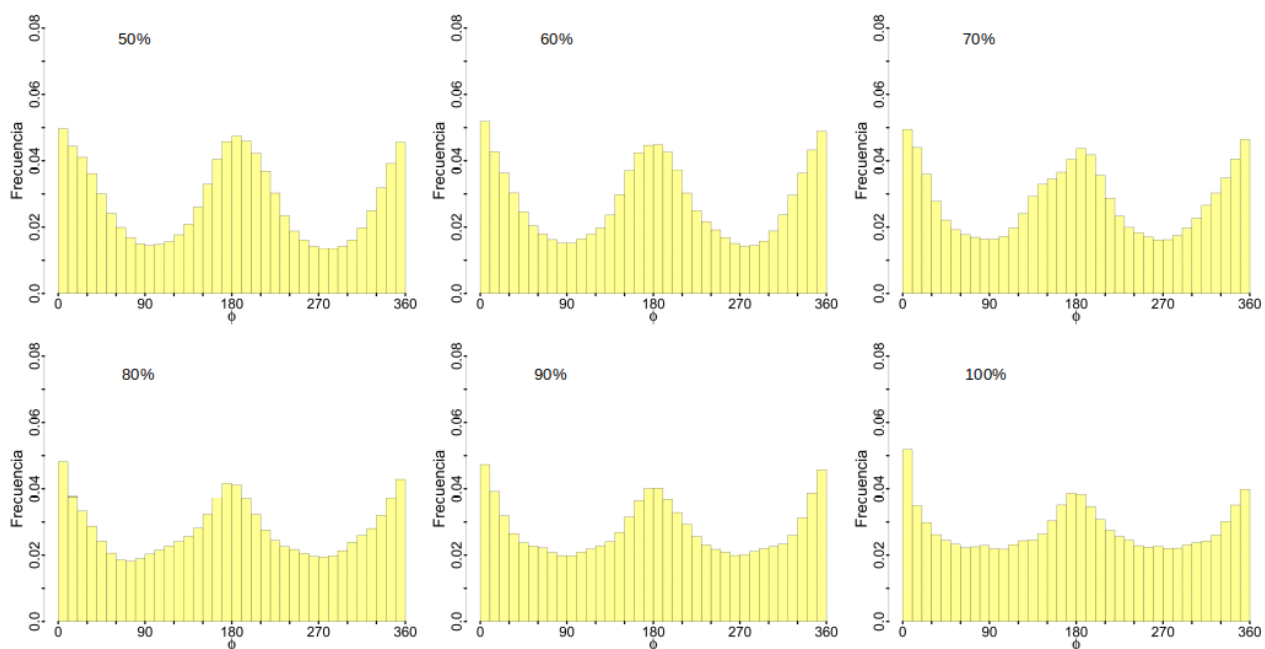


Figura 47: Histogramas de ángulos diedros ϕ entre carbonos para simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 1220 K . De izquierda a derecha: arriba 50%, 60% y 70% de C, abajo 80%, 90% y 100% de C.

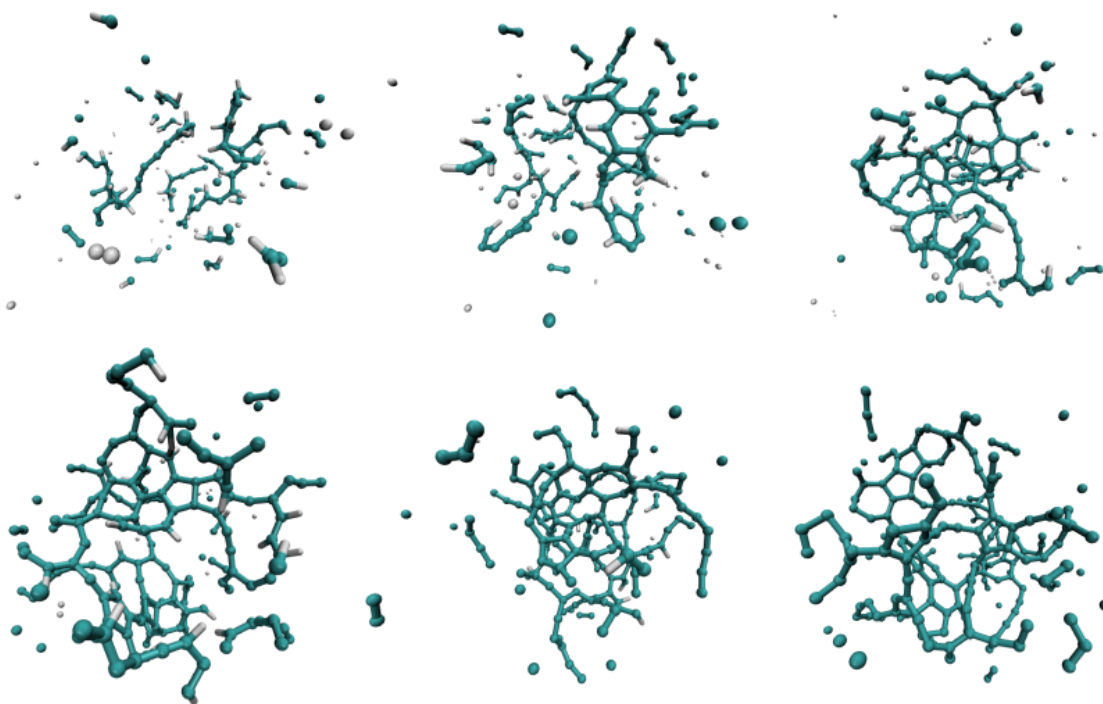


Figura 48: Imagen de tres simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 1220 K . De izquierda a derecha: arriba 50%, 60% y 70% de C, abajo 80%, 90% y 100% de C.

Con la segunda comparación de porcentaje de carbono, se utilizó la temperatura máxima de 3194 K, 1.0 g/cm^3 y los mismos porcentajes.

Del histograma de ángulos en la figura 49 vemos que conforme aumenta el porcentaje de C aumenta ligeramente la frecuencia con que ocurren los ángulos de 120° . El comportamiento de los diedros en la figura 50 es más marcado, aumentar el porcentaje de C hace que predominen cada vez más los diedros en 0 y 180° : para 50% de C el máximo es de 0.04 para estos ángulos, mientras que para 100% es de 0.07.

Las estructuras formadas se muestran en la figura 51. El efecto de aumentar el porcentaje de C es similar que en el caso anterior, las estructuras son cada vez más grandes y presentan más ciclos, pero como se espera al ver los histogramas, ahora tenemos estructuras mucho más planas en todos los casos.

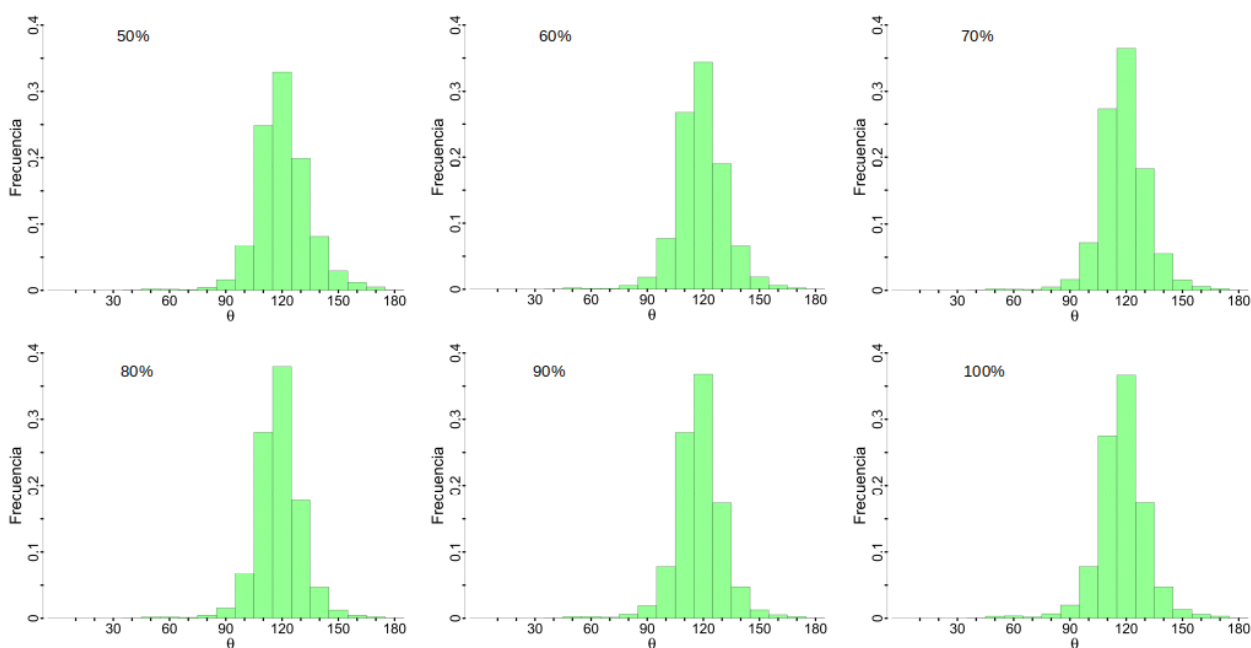


Figura 49: Histogramas de ángulos de enlace θ entre carbonos para simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 3194 K. De izquierda a derecha: arriba 50%, 60% y 70% de C, abajo 80%, 90% y 100% de C.

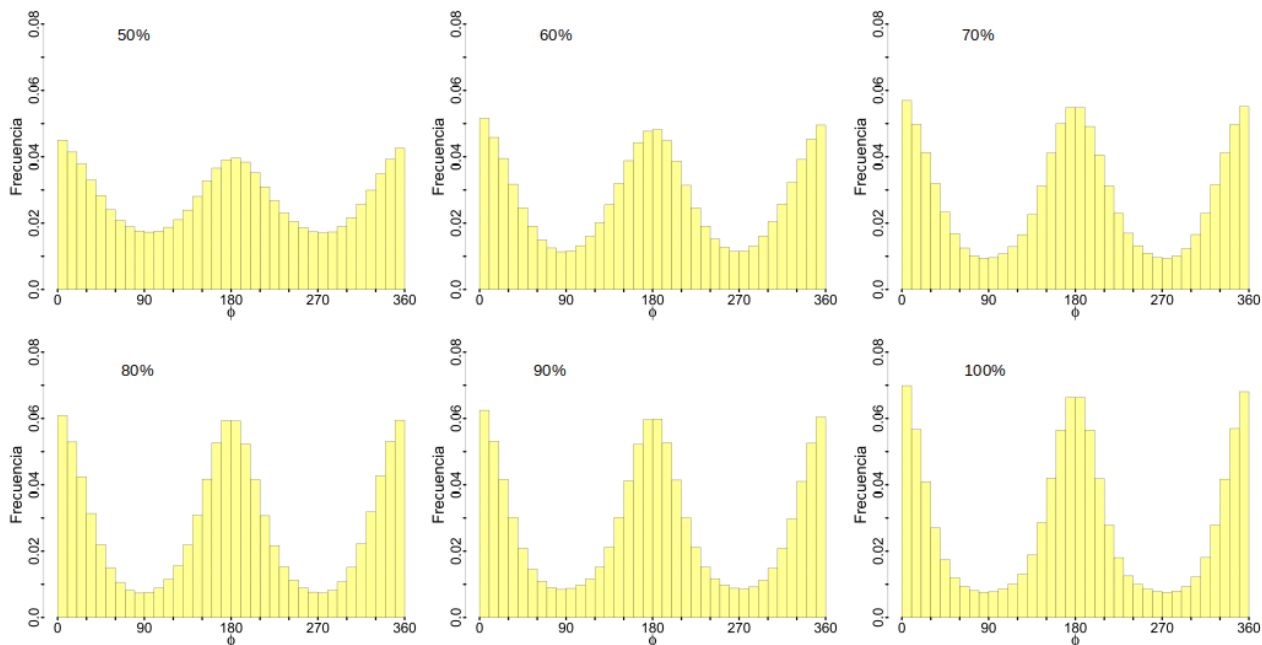


Figura 50: Histogramas de ángulos diedros ϕ entre carbonos para simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 3194 K . De izquierda a derecha: arriba 50%, 60% y 70% de C, abajo 80%, 90% y 100% de C.

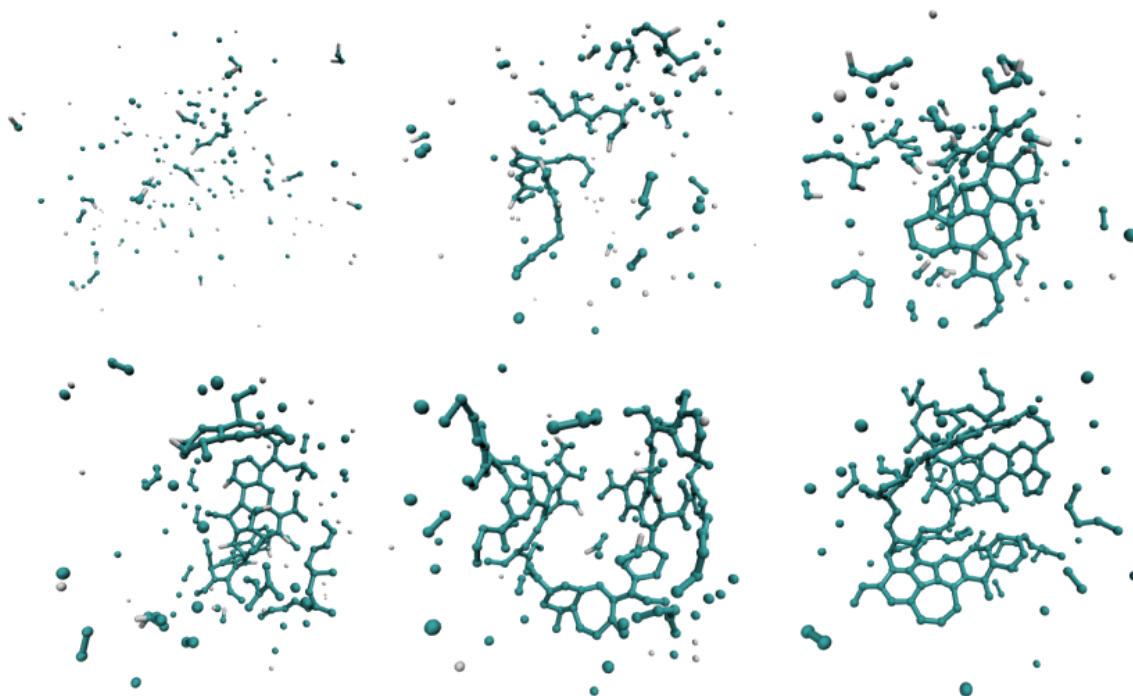


Figura 51: Imagen de simulaciones a 1.0 g/cm^3 y 3194 K . De izquierda a derecha: arriba 50%, 60% y 70% de C, abajo 80%, 90% y 100% de C.

Con estas comparaciones se puede ver que añadir hidrógeno al sistema hace que se formen pequeñas cadenas de hidrocarburos, que ya no se unen entre sí para formar estructuras más grandes, los átomos de hidrógeno enlazados a los carbonos limitan la reactividad con otros carbonos, por lo que los sistemas capaces de formar estructuras policíclicas más grandes son aquellas que no contienen hidrógeno. Para nuestra búsqueda de PAHs en las simulaciones aquí presentadas esto es una clara limitante, porque se necesita de hidrógeno para formar PAHs, pero la presencia de hidrógeno impide la formación de estructuras policíclicas de carbono de gran tamaño, que se cree que son las que conforman los PAHs interestelares. Sin embargo, esto también puede ser una pista del tipo de procesos en el que se forman los PAHs interestelares, que podrían no involucrar la interacción de carbono e hidrógeno simultáneamente, si no algún proceso de formación de la estructura de carbono seguido por la hidrogenación de dicha estructura.

Como se vio en la comparaciones anteriores, a mayor temperatura mayor la formación de estructuras cíclicas, pero incluso una temperatura de 3194 K te puede llevar a estructuras lineales o con pocos ciclos si la cantidad de hidrógeno es muy alta. De manera análoga, una cantidad de hidrógeno baja también te puede llevar a este tipo de estructuras si la temperatura no es lo suficientemente alta.

La formación de estructuras policíclicas se favorece con altas densidades, altas temperaturas y bajas cantidades de hidrógeno, simultáneamente.

Para las simulaciones de multi-tempering se usaron 13 temperaturas distintas, desde 10 K hasta 3194 K. Debido a esta cantidad de simulaciones paralelas y por cuestiones de tiempo se limitaron los pasos de simulación a solo 10 millones y el conjunto de condiciones que se simuló fue mucho menor que con MC Metropolis, aunque con una cantidad mayor que temperaturas.

Los resultados fueron similares: los efectos de la variación de las condiciones se mantienen igual que con MC Metropolis. Se muestra únicamente el análisis de las simulaciones con Metropolis porque se consideran más completos en cuestión de condiciones simuladas y número de pasos de simulación. Se considera también que aún queda bastante por explorar con multi-tempering, aumentando el número de pasos y limitando las condiciones a aquellas que favorecen la formación de PAHs.

6.3 Cálculo de frecuencias vibracionales

En la última parte del proyecto se realizó un cálculo de frecuencias vibracionales para algunas estructuras interesantes formadas en las simulaciones de Monte Carlo que fueran similar a un PAH, y se compararon con los espectros vibracionales correspondientes a los PAHs interestelares.

Como se discute en la sección 6.2, no se logró observar la formación de PAHs en las simulaciones. Algunas estructuras policíclicas pequeñas contienen unos pocos átomos de hidrógeno unidos, pero en ningún caso se ven rodeadas completamente de hidrógenos como suele encontrarse en los PAHs (figura 4). Aún así, se calcularon las frecuencias de algunas estructuras policíclicas pequeñas en las que hubiera algún átomo de hidrógeno

unido y que pudieran compararse con espectros observacionales.

Ya que se cree que los PAHs interestelares están conformados por alrededor de 50 átomos de carbono¹⁸¹⁷¹⁹, se optó también por realizar un cálculo de frecuencias vibracionales a una estructura policíclica con esta características, aunque no contara con átomos de hidrógeno unidos.

Las estructuras pequeñas se muestran en las figuras 52 y 53. La primera consta de tres ciclos de 6 carbonos, uno de 5 y uno de 7. Hay dos hidrógenos, unidos a uno de los hexágonos y al heptágono. La estructura es ligeramente plana pero presenta una curvatura, como se ve en la figura 52. La segunda estructura consta de cuatro ciclos de 6 carbonos, y cuatro átomos de hidrógeno unidos a la estructura. Es mucho más plana que la anterior debido a que tiene solo hexágonos.

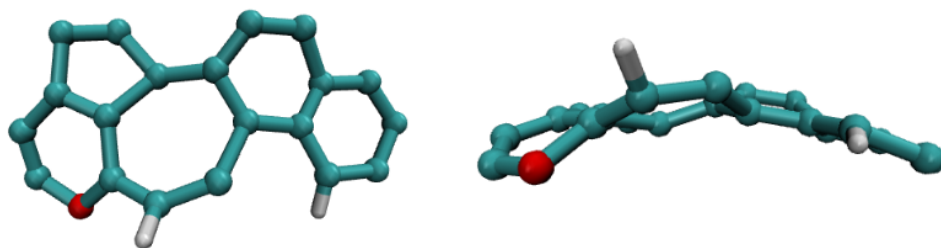


Figura 52: Una estructura pequeña tomada de las simulaciones para el cálculo de frecuencias vibracionales vista desde dos perspectivas. Se marcó en rojo uno de los carbonos como referencia.

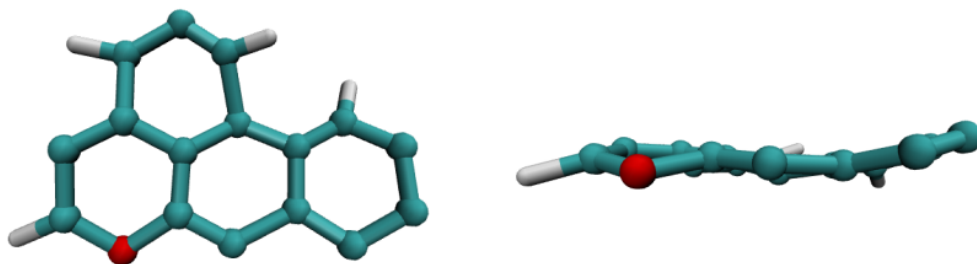


Figura 53: Una estructura pequeña tomada de las simulaciones para el cálculo de frecuencias vibracionales vista desde dos perspectivas. Se marcó en rojo uno de los carbonos como referencia.

El primer paso para poder calcular las frecuencias es optimizar las estructuras, se optimizaron con métodos de DFT, utilizando el funcional B3LYP y PBE con la base 6-31g*. Con el objetivo de comparar las estructuras, también se optimizaron utilizando el método

de DFTBA, que es un menos riguroso pero ha sido utilizado para optimización de estructuras de carbono.³⁷ De igual manera se optimizó con el potencial AIREBO. Los resultados de la optimización de la primer estructura se observan en la figura 54. Todas las estructuras mantienen, de manera general, la estructura inicial. B3LYP y DFTBA dan estructuras muy similares, la principal diferencia con PBE es que este nos da una geometría similar a un triángulo para uno de los hexágonos. Aparte de eso, las estructuras son muy similares con una curvatura prácticamente igual. La optimización con AIREBO nos da una estructura completamente plana, donde todos los ciclos son lo más cercano a un polígono regular, con excepción del heptágono.

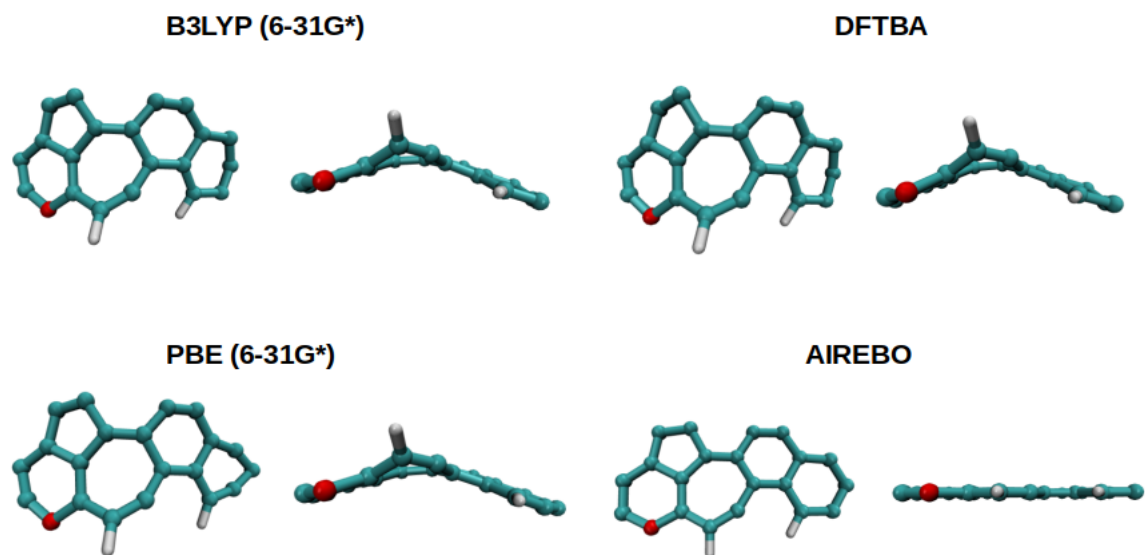


Figura 54: Estructura optimizada con diferentes métodos. Se marcó en rojo uno de los carbonos como referencia.

La optimización de la segunda estructura se muestra en la figura 55. Todos los métodos concuerdan con que la estructura es completamente plana. B3LYP y PBE muestran un comportamiento curioso, uno de los carbonos que está unido a un hidrógeno se separa mucho más del ciclo, convirtiéndose en un pentágono pegado a un triángulo. DFTBA y AIREBO dan estructuras similares, siendo AIREBO el que presenta los hexágonos más regulares.

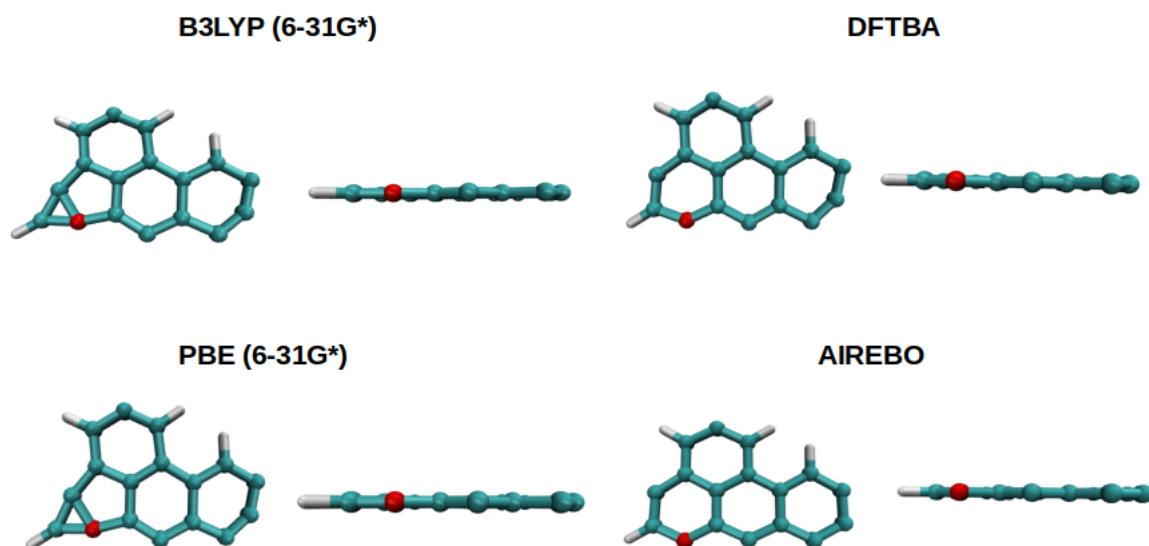


Figura 55: Estructura optimizada con diferentes métodos. Se marcó en rojo uno de los carbonos como referencia.

Se analizaron las frecuencias vibracionales calculadas con B3LYP. Para la primer estructura, el espectro completo de infrarrojo se muestra en la figura 56.

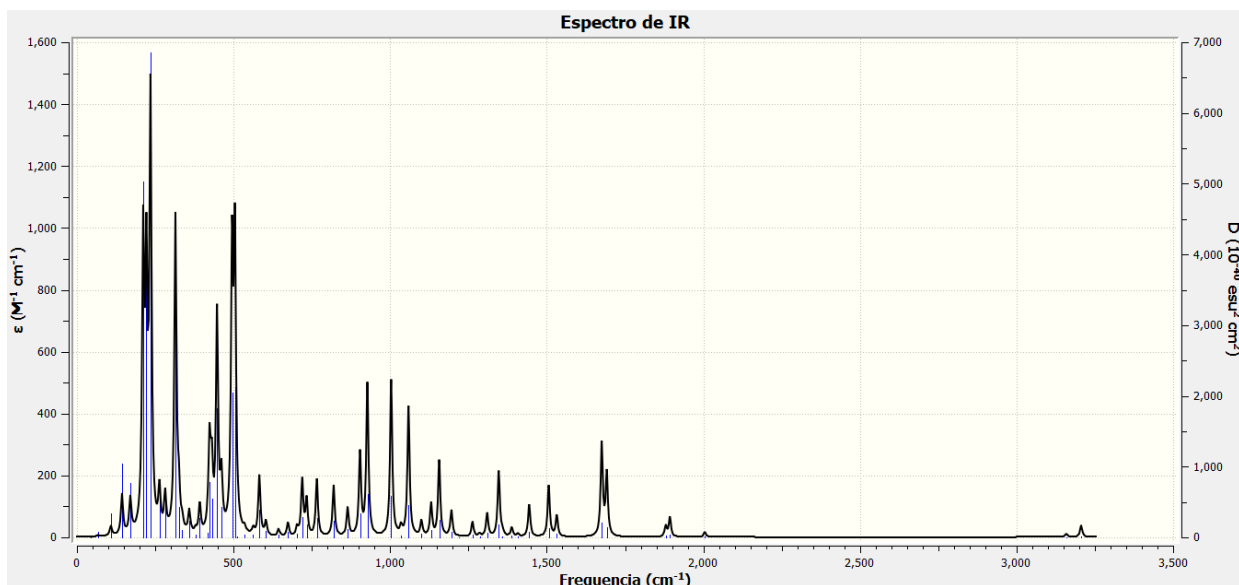


Figura 56: Espectro de infrarrojo del candidato 1 (figura 54) calculado con B3LYP, en función de la frecuencia.

Para una mejor comparación con los espectros observacionales, se cambió el espectro en función de la longitud de onda y se modificó el rango para abarcar el mismo que la figura

1. Este espectro se muestra en la figura 57.

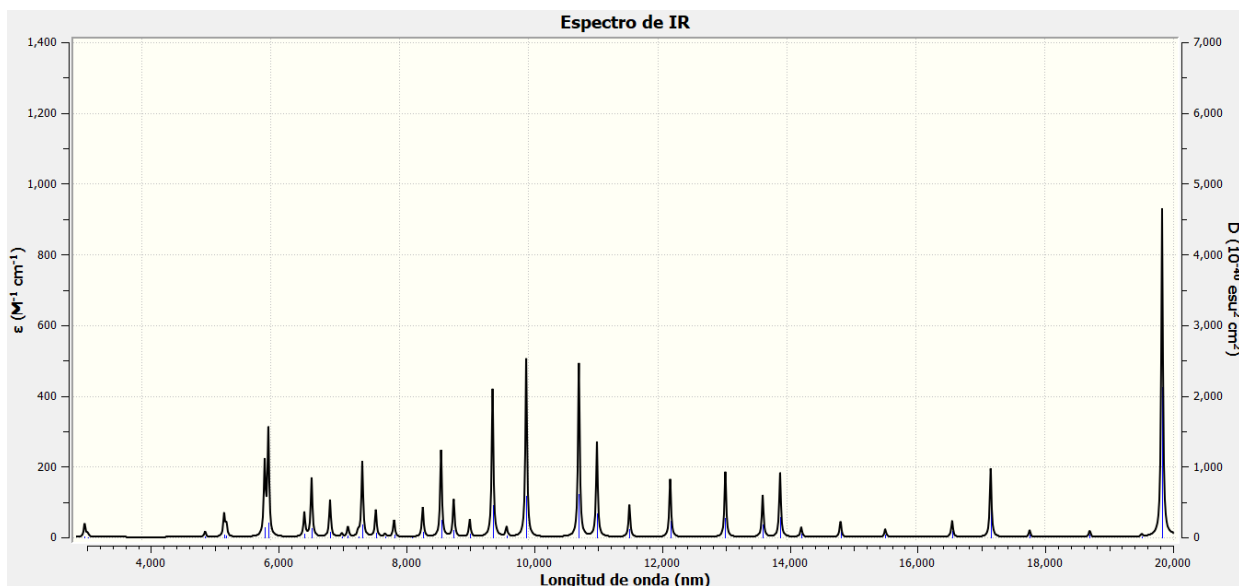


Figura 57: Espectro de infrarrojo del candidato 1 (figura 54) calculado con B3LYP, en función de la longitud de onda.

El mismo proceso se hizo con la segunda estructura (figura 55), el espectro completo de infrarrojo se muestra en la figura 58, el espectro en función de la longitud de onda en la figura 59.

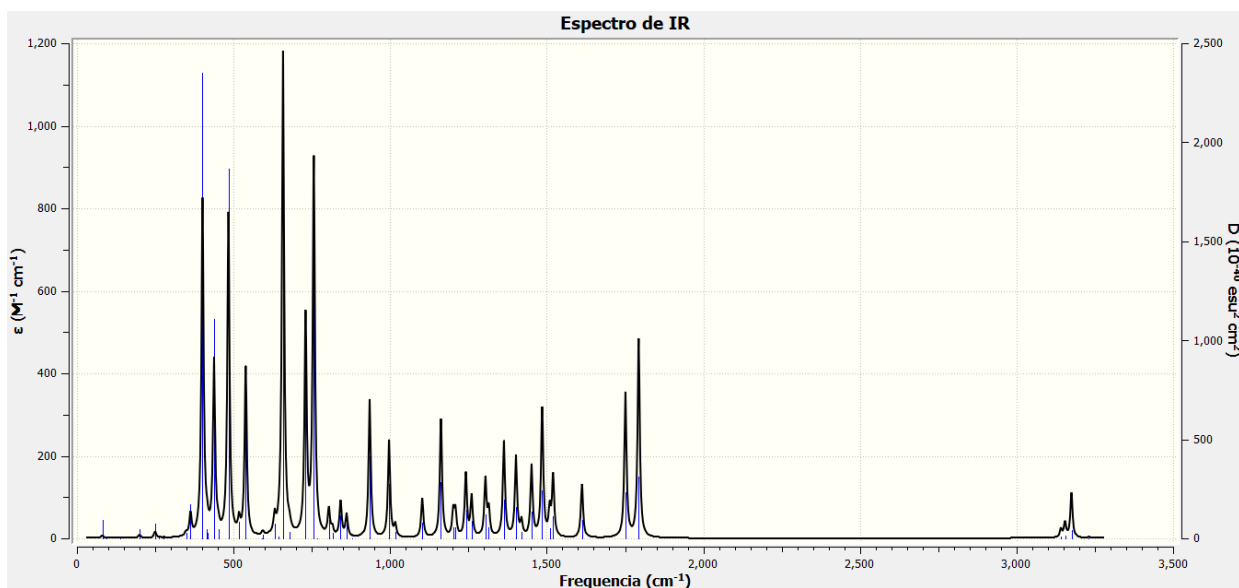


Figura 58: Espectro de infrarrojo del candidato 2 (figura 55) calculado con B3LYP, en función de la frecuencia.

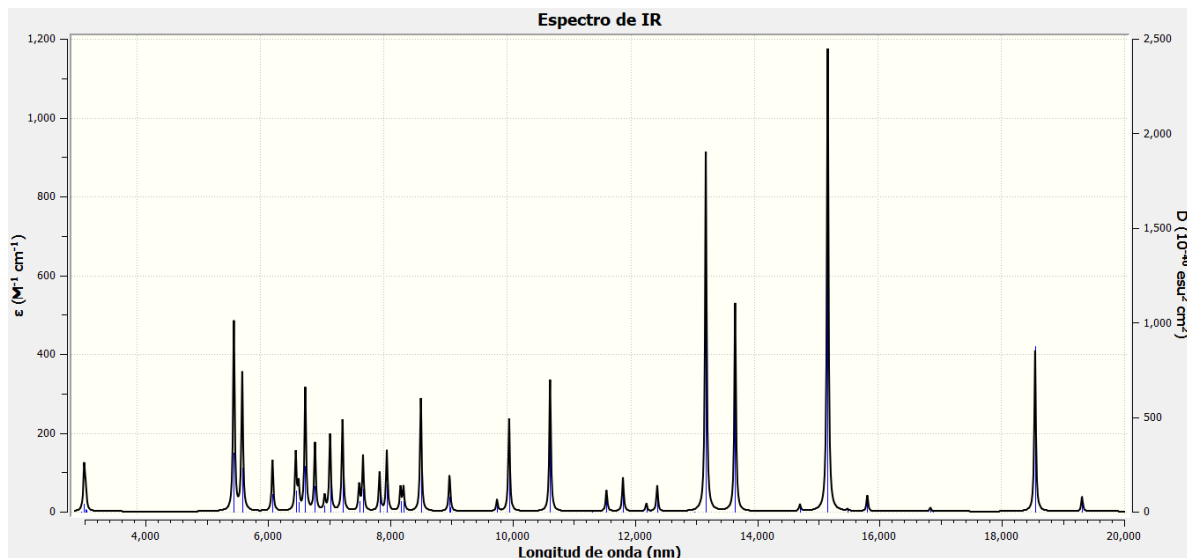


Figura 59: Espectro de infrarrojo del candidato 2 (figura 55) calculado con B3LYP, en función de la longitud de onda.

Se analizaron los modos vibracionales del candidato 2, identificando a qué tipo corresponde cada uno. Para la región de 3 μm los modos vibracionales se ilustran en la figura 60, y corresponden a estiramientos CH. Esta banda es característica de este tipo de modos, como se ve en la figura 1, aunque se encuentra a longitudes de onda ligeramente menores a las que se conocen para especies aromáticas (3.3 μm).

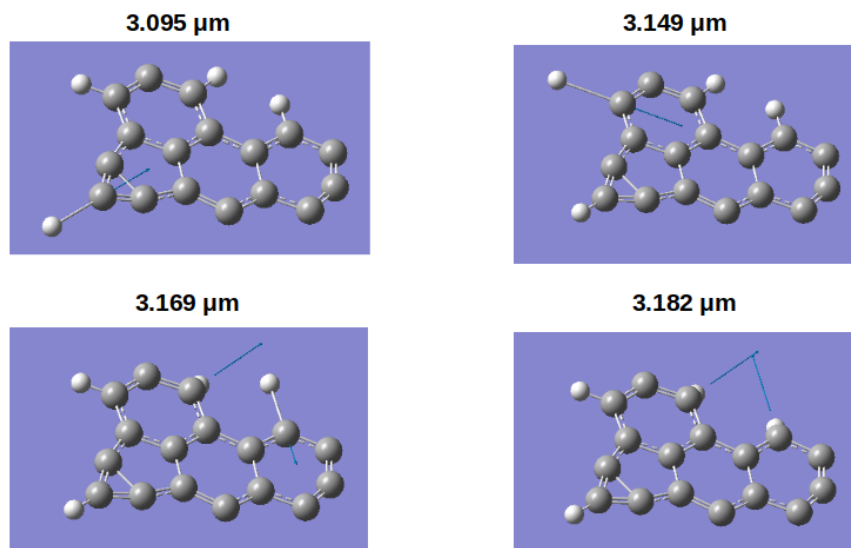


Figura 60: Modos vibracionales del candidato 2 correspondientes a estiramientos CH, en la región de 3 μm . En azul fuerte se señalan los vectores de desplazamiento para cada modo.

Los modos correspondientes a únicamente estiramientos CC caen en 5.5 y 6.2 μm , como se ve en la figura 61. Para PAHs se sabe que generalmente caen entre 6.1 y 6.5 μm . Nuevamente los modos calculados caen en longitudes de onda ligeramente menores a las esperadas.

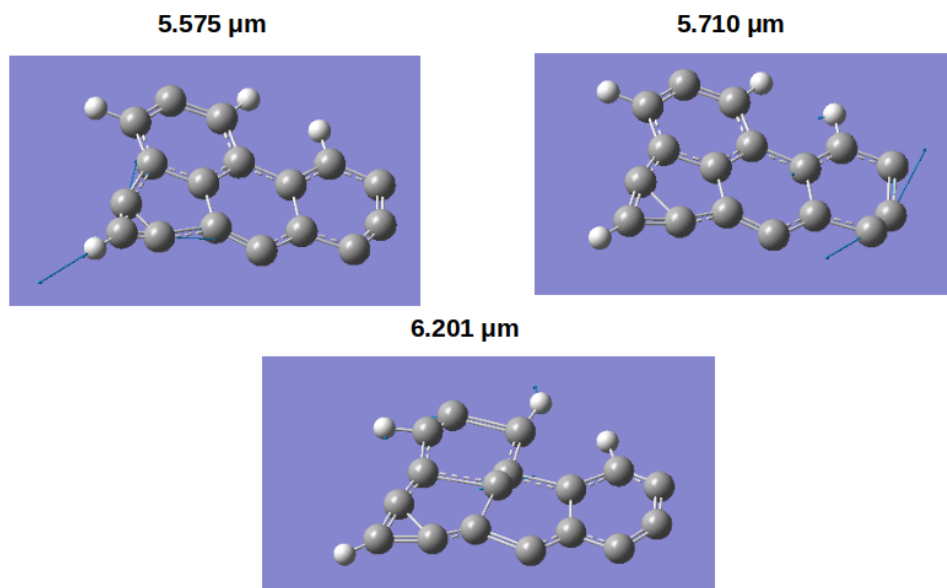


Figura 61: Modos vibracionales del candidato 2 correspondientes a únicamente estiramientos CC, entre 5.5 y 6.2 μm . En azul fuerte se señalan los vectores de desplazamiento para cada modo.

En la región de 6.5 - 8.5 μm se sabe que aparecen señales correspondientes a combinaciones de estiramientos CC y doblamientos CH en el plano. Y en 8.3 - 8.9 μm señales correspondientes a movimientos de cabeceo CH en el plano. Los modos vibracionales calculados son congruentes con la combinación de estiramientos CC y doblamientos CH, pero es difícil caracterizar un modo de cabeceo CH en una estructura con tan pocos átomos de hidrógeno.

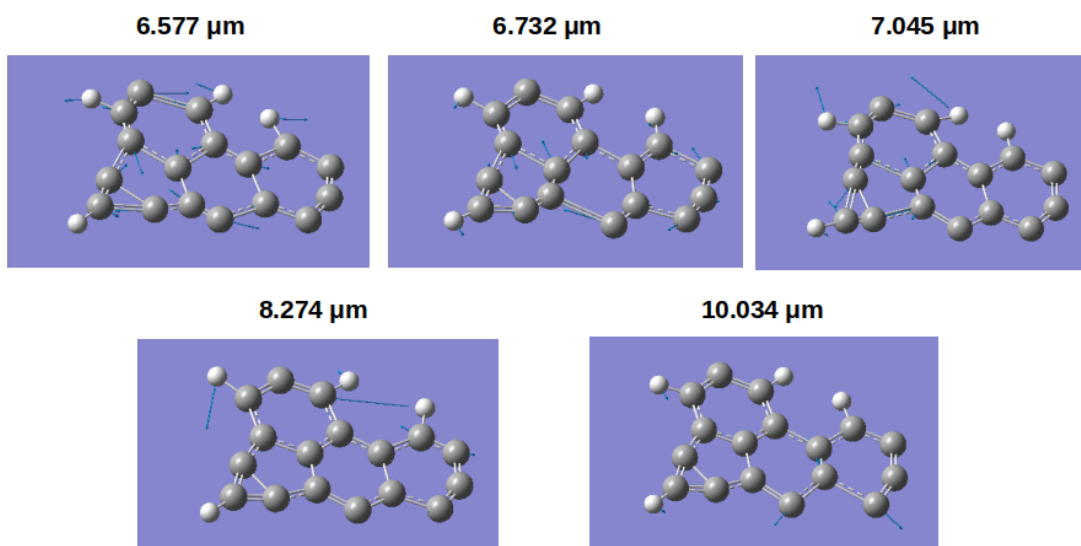


Figura 62: Modos vibracionales del candidato 2 correspondientes a combinaciones de estiramientos CC y doblamientos CH en el plano. En azul fuerte se señalan los vectores de desplazamiento para cada modo.

Vibraciones de doblamiento CH fuera del plano se observan en 11 y 13 μm (figura 63), que coincide con el rango en el que se observan estas señales para PAHs (11 - 15 μm).

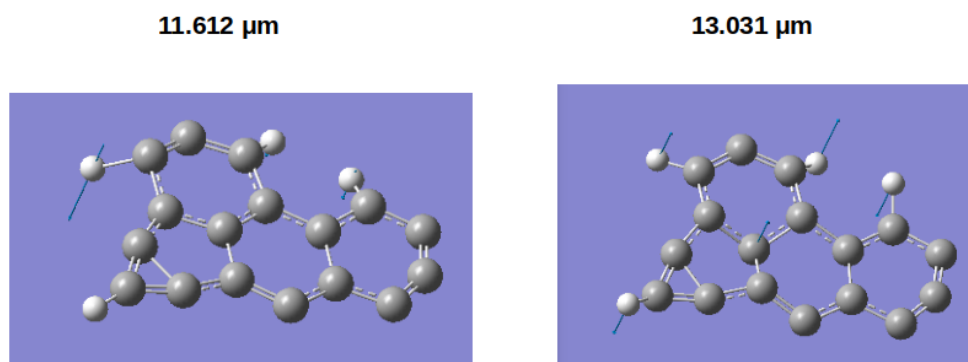


Figura 63: Modos vibracionales del candidato 2 correspondientes a doblamientos CH fuera del plano. En azul fuerte se señalan los vectores de desplazamiento para cada modo.

Las señales en longitudes de onda mayor a 15 μm se asocian con movimientos de doblamiento de anillos (ciclos) dentro y fuera del plano, específicos de cada molécula. En la figura 64 se muestra el modo vibracional correspondiente a la señal de mayor intensidad en el espectro calculado, en una longitud de onda de 18.557 μm (figura 59).

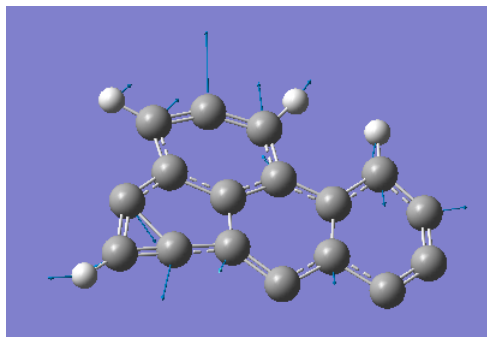


Figura 64: Modo vibracional del candidato 2 correspondiente a doblamientos de anillos. En azul fuerte se señalan los vectores de desplazamiento para cada modo.

Para el cálculo de frecuencias de la estructura de mayor tamaño se tomó de una estructura formada en una de las simulaciones a 1.0 g/cm^3 , 3194 K y 100% , como se muestra en la figura 65. Solo se consideraron los carbonos que forman parte de los ciclos y se omitieron las ramificaciones.

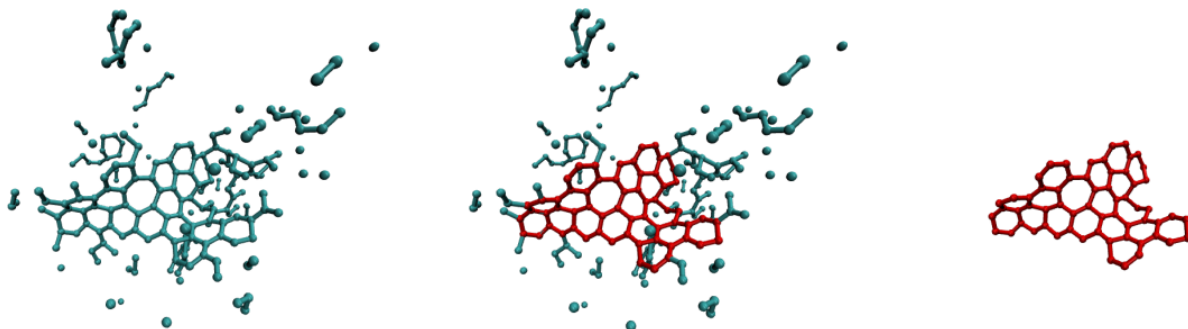


Figura 65: A la izquierda una imagen de una de las simulaciones de MC a 1.0 g/cm^3 , 3194 K y 100% de C. En el centro se marca en rojo la estructura tomada para el cálculo de frecuencias vibracionales y a la derecha únicamente se muestra la estructura.

Esta estructura consiste de 60 carbonos formando 16 ciclos hexagonales y 2 heptagonales. No es completamente plana, la geometría se asemeja a una silla de montar, como se ve en la figura 66. Para poder calcular frecuencias vibracionales se optimizó la molécula con los mismos métodos utilizados para las estructuras pequeñas: DFT, utilizando el funcional B3LYP y PBE con la base 6-31g*, así como DFTBA y AIREBO.

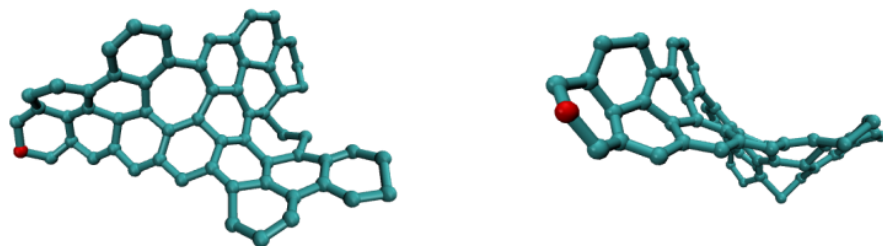


Figura 66: La estructura tomada para el cálculo de frecuencias vibracionales vista desde dos perspectivas. Se marcó en rojo uno de los carbonos como referencia.

La estructura optimizada con el potencial AIREBO (figura 67) mantiene la misma conectividad de los carbonos pero se vuelve aún menos plana, curvándola aún más de lo que estaba inicialmente.

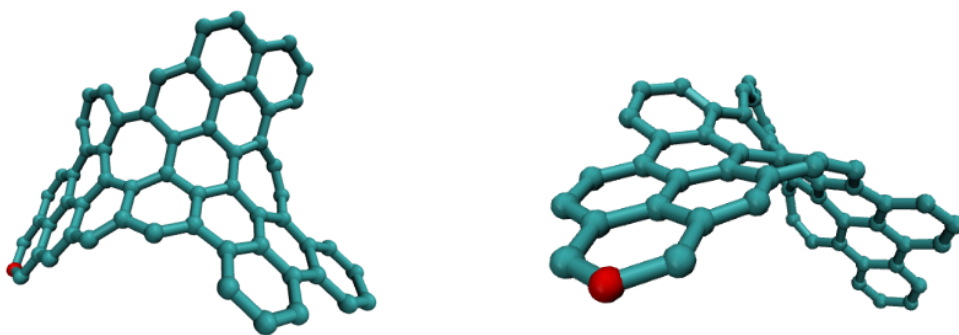


Figura 67: Estructura optimizada con AIREBO. Se marcó en rojo uno de los carbonos como referencia.

La estructura optimizada con B3LYP (figura 68) y la optimizada con PBE (69) son muy similares, tal como ocurrió con los candidatos más pequeños. La estructura se cierra formando dos ciclos de 4 carbonos, lo que vuelve la estructura más plana. La introducción de estos dos ciclos con ángulos alrededor de 90° es curiosa, ya que se sabe que estos ángulos no son muy favorecidos en estructuras de carbono.⁴¹

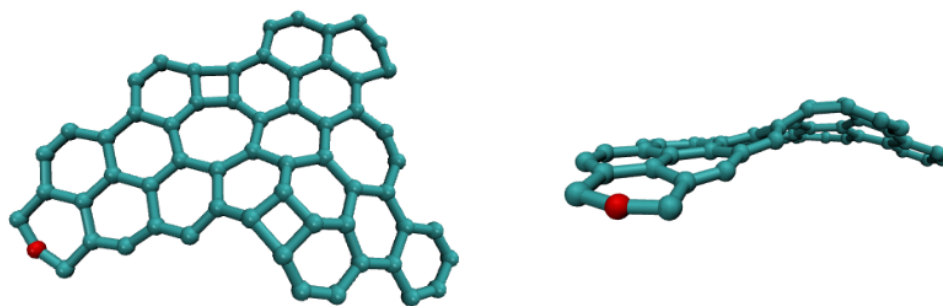


Figura 68: Estructura optimizada con B3LYP. Se marcó en rojo uno de los carbonos como referencia.

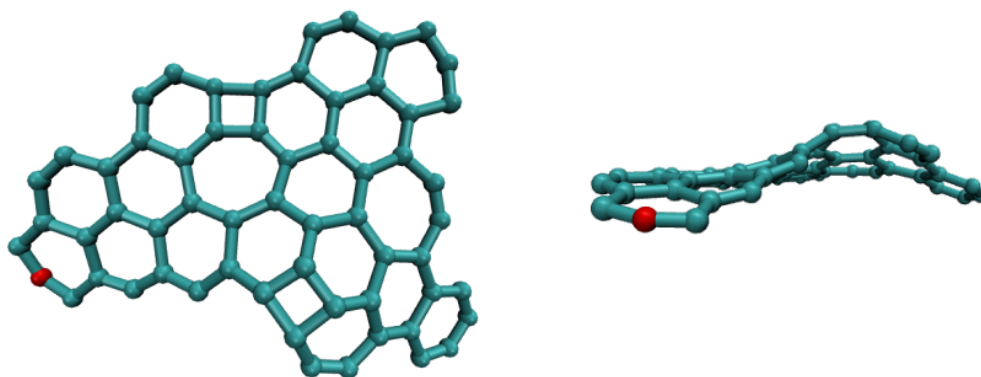


Figura 69: Estructura optimizada con PBE. Se marcó en rojo uno de los carbonos como referencia.

La estructura optimizada con DFTBA (figura 70) da un resultado intermedio entre B3LYP/PBE y AIREBO. Crea solo uno de los ciclos de 4 carbonos que se observan en la optimización con B3LYP/PBE, por lo que se hace un poco más plana que la estructura optimizada con AIREBO, pero menos que con B3LYP/PBE.

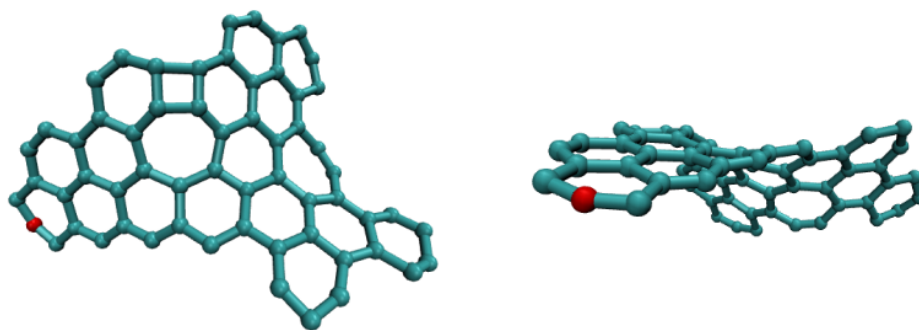


Figura 70: Estructura optimizada con DFTBA. Se marcó en rojo uno de los carbonos como referencia.

Se hizo el análisis de las frecuencias vibracionales a partir del espectro calculado con B3LYP. El espectro completo se muestra abajo en la figura 71. El espectro en función de la longitud de onda, para comparación con los espectros observacionales, se muestra en la figura

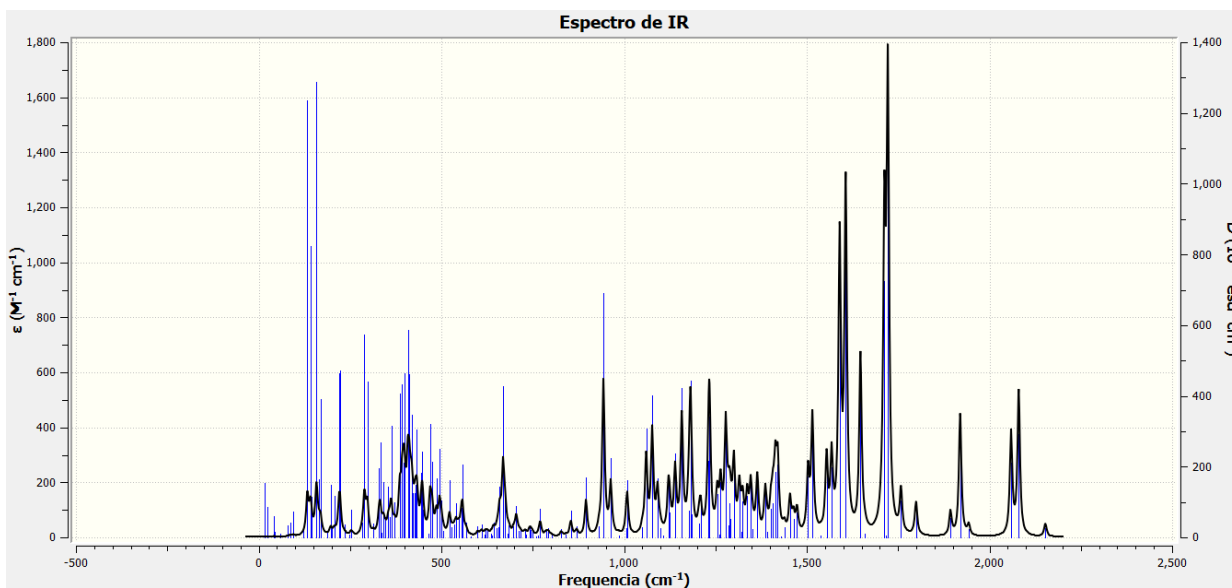


Figura 71: Espectro de infrarrojo de la estructura optimizada con B3LYP (figura 68)

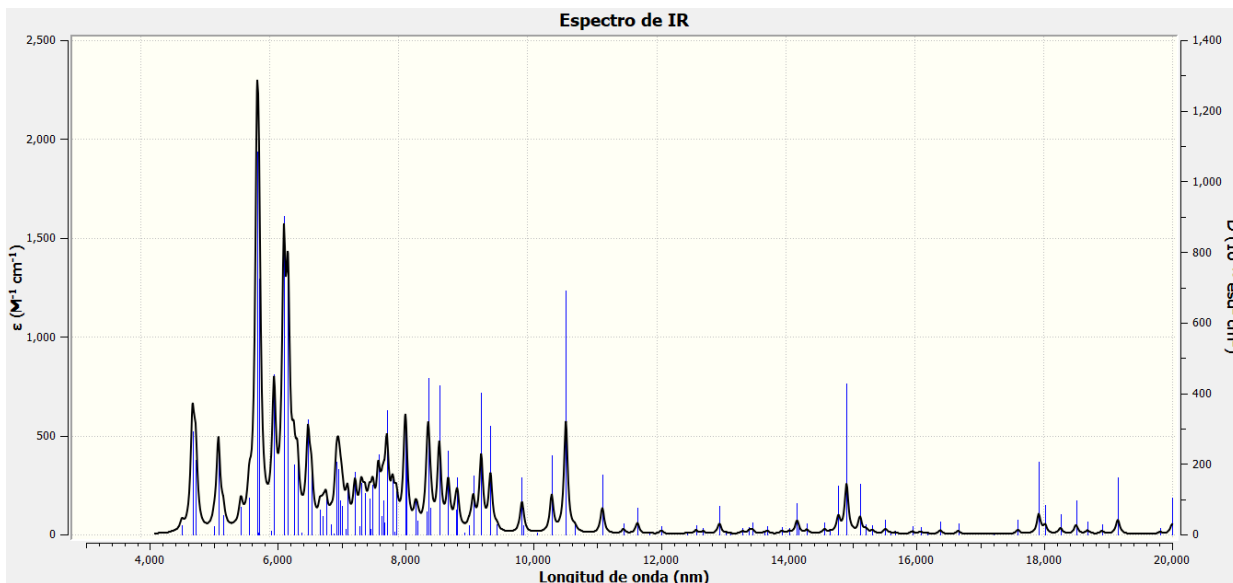


Figura 72: Espectro de infrarrojo de la estructura optimizada con B3LYP (figura 68), en función de la longitud de onda.

Es claro desde el espectro de IR que la banda que corresponde a estiramientos CH no aparece. Esta banda aparecía en los espectros de las estructuras pequeñas en el rango de 3 μm , aunque con una intensidad muy baja. De igual manera, ninguna de las señales que involucran modos vibracionales CH van a poder observarse. Aún así, podemos intentar clasificar las señales que aparecen y compararlas con los resultados observacionales.

Omitiendo todas las señales que involucren CH, podríamos aún esperar ver las señales que corresponden a estiramientos CC, que se sabe aparecen en 6.1 - 6.5 μm , más las señales que aparecían como combinación de estiramientos CC y doblamientos CH en el rango de 6.5 - 8.5 μm .

Lo que en realidad se observa en el espectro es la aparición de señales desde 4.8 μm hasta alrededor de 11 μm , en donde empiezan a aparecer señales muy débiles. La intensidad máxima aparece para una longitud de onda de 5.8 μm . Al analizar los modos nos damos cuenta que todo el rango de 4.8 - 11 μm corresponde a modos de vibración que involucran estiramientos CC en el plano (o semiplano) de la estructura. Y a partir de 12.6 μm aparecen señales de muy poca intensidad que involucran doblamientos CC fuera del plano. Algunos de estos modos se muestran en las figuras 73 y 74.

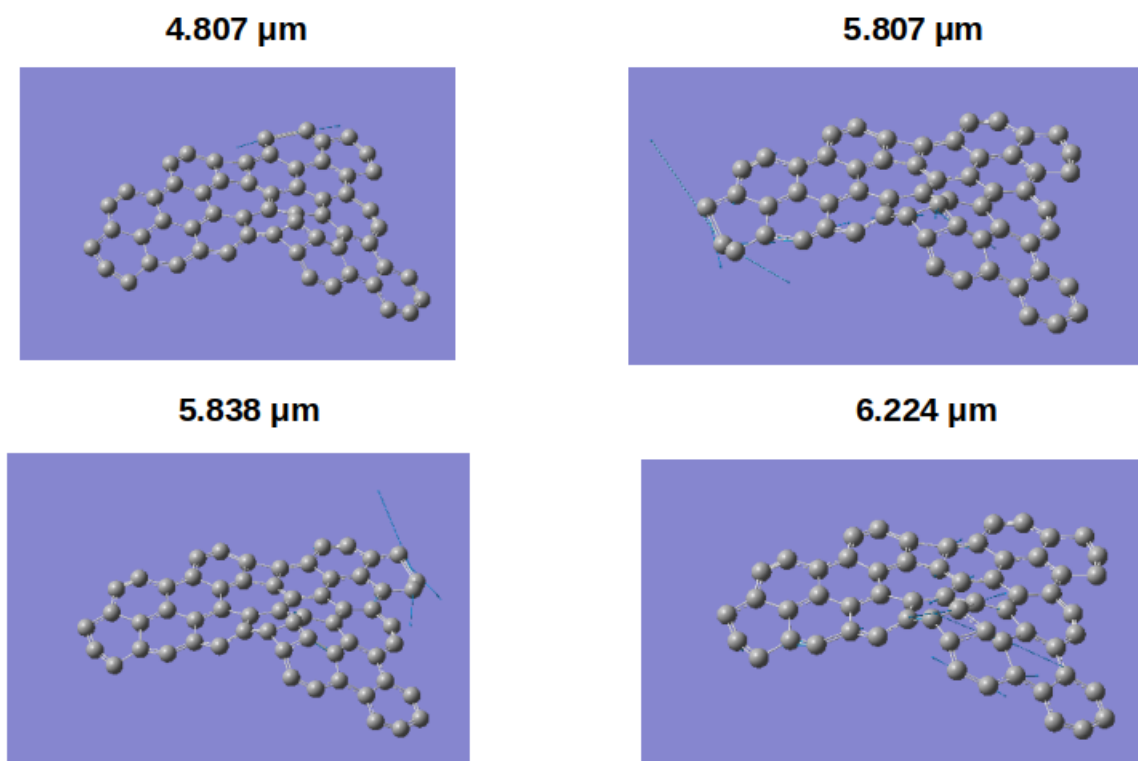


Figura 73: Algunos modos de vibración de la estructura optimizada con B3LYP (figura 68), correspondientes a movimientos en el plano. En azul fuerte se señalan los vectores de desplazamiento del modo.

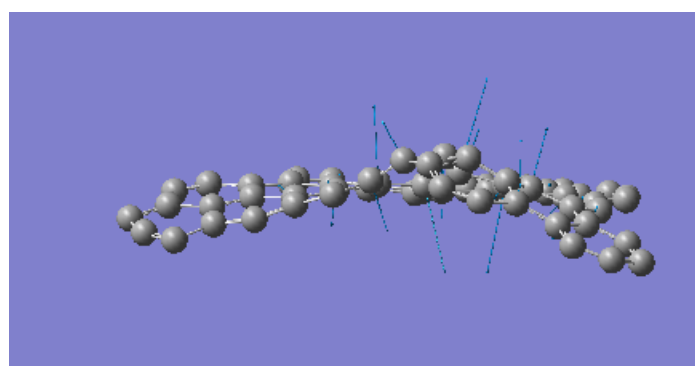


Figura 74: Un modo de vibración de la estructura optimizada con B3LYP (figura 68), correspondientes a doblamientos fuera del plano, en una longitud de onda de 12.616 μm . En azul fuerte se señalan los vectores de desplazamiento para cada modo.

Los resultados del análisis de las frecuencias y su comparación con los datos de espectros interestelares muestran que, aunque no podemos decir que las estructuras formadas en las simulaciones están presentes en el medio interestelar, podemos llegar a simular la formación de estructuras cuyas frecuencias de vibración estén en el rango de las fre-

cuencias características de PAHs interestelares. Identificamos estas frecuencias incluso en una estructura pequeña con características de un PAH, aún sin estar rodeada completamente de hidrógenos. Analizamos los modos de vibración para asignarlos a cada señal y corroboramos que las señales de las estructuras calculadas corresponden a los modos de vibración asignados a los PAHs interestelares, y que algunas señales aparecen a longitudes de onda ligeramente más cortas de las observadas. Para la estructura más grande, a pesar de la incapacidad de observar frecuencias relacionadas a CH, vemos que las frecuencias CC están, de manera general, en el rango en el que se observan las frecuencias CC de PAHs interestelares.

Es interesante también comparar la energía de esta estructura con la de otras con la misma cantidad de átomos. En la figura 75 se muestran las energías calculadas con B3LYP/6-31g* para esta estructura, un fulereno C₆₀ y una estructura en forma de una hoja de grafeno.

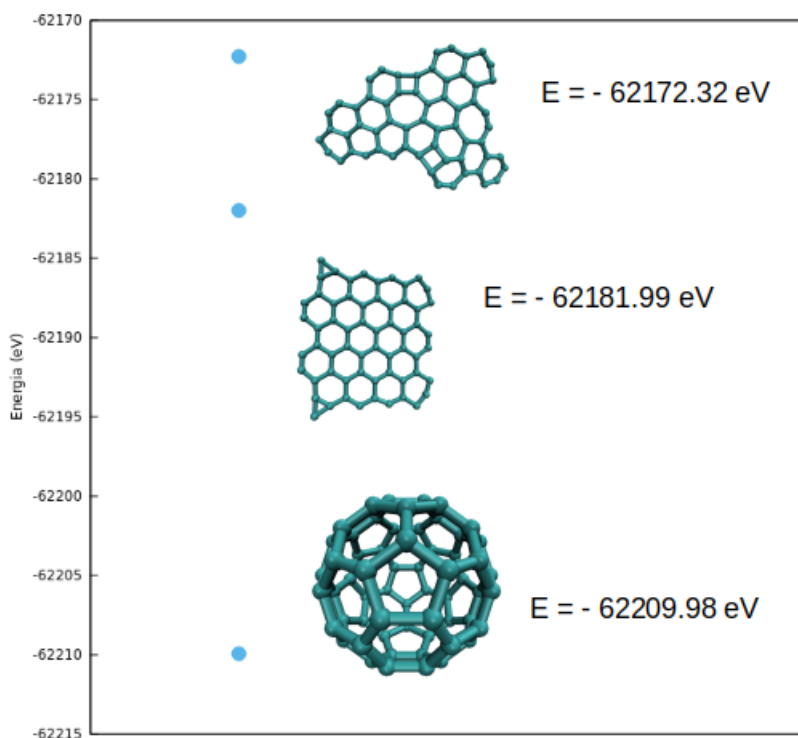


Figura 75: Comparación de energías de estructuras con 60 átomos de carbono: un fulereno, una lámina de grafeno y la estructura formada en las simulaciones.

La estructura de las simulaciones es la que cuenta con la energía más alta de las tres, la lámina de grafeno es 9.67 eV más baja en energía, mientras que el fulereno es 37.66 eV más bajo.

7 Conclusiones

1. Con una optimización de cúmulos pequeños de carbono, así como de distintos PAHs a distintos niveles de teoría, se hizo una validación de los potenciales reactivos REBO y AIREBO. Se encontró que los potenciales reactivos REBO y AIREBO son adecuados para reproducir estructuras de carbono e hidrógeno, incluidos PAHs, a nivel estructural y energético, comparados con métodos ab initio.

2. Se realizaron simulaciones de Monte Carlo Metropolis y Multi-tempering utilizando el potencial reactivo AIREBO, a partir de sistemas de carbono e hidrógeno en configuraciones iniciales aleatorias y se simuló la formación de estructuras, variando la temperatura, porcentaje de carbono y densidad. Se llegó a las siguientes conclusiones:

2.1 El efecto de aumentar la temperatura es el de crear mayor cantidad de carbonos sp^2 (con ángulos alrededor de 120°) y, si se tiene alto porcentaje de carbono, crear más estructuras cíclicas .

2.2 El efecto de aumentar la densidad es el de crear estructuras de mayor tamaño y permitir la formación de ciclos. Bajas densidades solo logran formar cadenas lineales pequeñas de carbono. Solo en la densidad más alta se puede ver formación considerable de ciclos.

2.3 El efecto de aumentar el porcentaje de carbono es el de formar estructuras de mayor tamaño y, a temperaturas altas, más planas y cíclicas. Altos porcentajes de H inducen la formación de H_2 que reduce de manera artificial la concentración de hidrógeno en el sistema. La unión de átomos de H a cadenas de carbono reduce su reactividad y la posibilidad de crear estructuras más grandes.

En resumen, las simulaciones que tienen mayor temperatura, mayor densidad y mayor porcentaje de carbono (menor porcentaje de hidrógeno) son aquellas en las que se observan las estructuras más grandes y policíclicas, que se asemejan más a un PAH interestelar. Aún aumentando dos de las condiciones, si la tercera no es suficientemente alta, puede no llevar a la formación de este tipo de estructuras.

3. Se eligieron estructuras formadas en las simulaciones que fueran similares a un PAH, y con un cálculo de frecuencias vibracionales se compararon los espectros calculados con los espectros observados en los medios interestelares. Las estructuras formadas presentan frecuencias en los rangos característicos de frecuencias vibracionales de PAHs interestelares. Algunas frecuencias presentan longitudes de onda más cortas que las observadas. Para una estructura policíclica pequeña con pocos átomos de hidrógeno, pudimos identificar todos los modos vibracionales que se atribuyen a los PAHs interestelares. Para una estructura de 60 átomos de C sin ningún hidrógeno, fue claramente imposible observar frecuencias CH, pero las frecuencias CC caen, de manera general, en el rango de frecuencias características de PAHs interestelares. Podría ser posible que estas estructuras existan en el medio interestelar.

8 Perspectivas

Una de las cosas que se pueden hacer a futuro es aumentar el rango de condiciones que tomar para las simulaciones, temperaturas más altas ó alguna otra densidad. También se puede partir de alguna estructura ya formada, PAHs pequeños, o bencenos ya formados. Esto podría fomentar la formación de PAHs de mayor tamaño. Es seguramente más fácil la formación de estas estructuras a partir de otra estructura más pequeña que a partir de configuraciones aleatorias.

Las simulaciones de multi-tempering podrían explorarse a mayor detalle, ahora que conocemos mejor las condiciones que favorecen la formación de PAHs, podemos elegir mejor las condiciones de estas simulaciones y limitarlas a un conjunto más pequeño que nos permita alargar el número de pasos de simulación.

Aunque se intentó hacer un análisis donde el espacio de configuraciones sea bien explorado, sería buena idea comparar con otros métodos, por ejemplo Dinámica Molecular que nos podría llevar a distintas configuraciones y puede dar resultados interesantes. Conectado con Dinámica Molecular está otro método llamado Metadinámica que sirve para mejorar la exploración del espacio de configuraciones, ayudando al sistema a salir de pozos de energía en los que podría quedar estancado.⁴²

Pueden hacerse simulaciones con el método de Wang-Landau, que se usa para obtener un estimado de la densidad de estados del sistema. Este algoritmo visita todos los estados accesibles, favorables y no favorables, mucho más rápido que un algoritmo de MC Metropolis.⁴³

Debido a que los sistemas que estamos intentando simular son sistemas abiertos, es una idea interesante realizar simulaciones de ensamblajes grancanónicos, donde las condiciones del sistema que se mantienen fijas son el potencial químico, el volumen y la temperatura. Esto quiere decir que se permite variar la cantidad de materia en el sistema. Ya que así es como existen los sistemas en el medio interestelar, podría llevarnos a resultados interesantes.

9 Bibliografia

- (1) Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H. *Progress in polymer science* **2010**, *35*, 1350–1375.
- (2) Akinwande, D.; Brennan, C. J.; Bunch, J. S.; Egberts, P.; Felts, J. R.; Gao, H.; Huang, R.; Kim, J.-S.; Li, T.; Li, Y., et al. *Extreme Mechanics Letters* **2017**, *13*, 42–77.
- (3) Umeno, Y.; Yachi, Y.; Sato, M.; Shima, H. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2019**, *106*, 319–325.
- (4) Golzari, A.; Nejat Pishkenari, H. *Scientia Iranica* **2020**, *27*, 1933–1944.
- (5) Qi, H.; Picaud, S.; Devel, M.; Liang, E.; Wang, Z. *The Astrophysical Journal* **2018**, *867*, 133.
- (6) Hanine, M.; Meng, Z.; Lu, S.; Xie, P.; Picaud, S.; Devel, M.; Wang, Z. *The Astrophysical Journal* **2020**, *900*, 188.
- (7) Parneix, P.; Gamboa, A.; Falvo, C.; Bonnin, M.; Pino, T.; Calvo, F. *Molecular Astrophysics* **2017**, *7*, 9–18.
- (8) Carroll, B. W.; Ostlie, D. A., *An introduction to modern astrophysics*; Cambridge University Press: 2017.
- (9) Lequeux, J., *The interstellar medium*; Springer Science & Business Media: 2004.
- (10) Kwok, S., *Physics and chemistry of the interstellar medium*; University Science Books: 2007.
- (11) Tielens, A. G., *The physics and chemistry of the interstellar medium*; Cambridge University Press: 2005.
- (12) Maciel, W. J., *Astrophysics of the interstellar medium*; Springer: 2013; Vol. 1.
- (13) Tielens, A. G. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2008**, *46*, 289–337.
- (14) Thiele, S.; Brümmer, G. W. *Soil Biology and Biochemistry* **2002**, *34*, 733–735.
- (15) Cram, S.; Siebe, C.; Ortíz-Salinas, R.; Herre, A. *Soil & Sediment Contamination* **2004**, *13*, 341–360.
- (16) Wang, H.; Frenklach, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11465–11489.
- (17) Sellgren, K. *The Astrophysical Journal* **1984**, *277*, 623–633.
- (18) Allamandola, L.; Tielens, A.; Barker, J. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **1989**, *71*, 733–775.
- (19) Puget, J.; Léger, A. *Annual review of astronomy and astrophysics* **1989**, *27*, 161–198.
- (20) Allamandola, L.; Tielens, A.; Barker, J. *The Astrophysical Journal* **1985**, *290*, L25–L28.

- (21) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (22) Cami, J.; Bernard-Salas, J.; Peeters, E.; Malek, S. E. *Science* **2010**, *329*, 1180–1182.
- (23) García-Hernández, D.; Manchado, A.; García-Lario, P.; Stanghellini, L.; Villaver, E.; Shaw, R.; Szczerba, R.; Perea-Calderón, J. *The Astrophysical Journal Letters* **2010**, *724*, L39.
- (24) Berné, O.; Tielens, A. G. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109*, 401–406.
- (25) Berné, O.; Cox, N.; Mulas, G.; Joblin, C. *Astronomy & Astrophysics* **2017**, *605*, L1.
- (26) Harrison, R. L. In *AIP conference proceedings*, 2010; Vol. 1204, pp 17–21.
- (27) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *The journal of chemical physics* **1953**, *21*, 1087–1092.
- (28) Allen, M. P.; Tildesley, D. J., *Computer simulation of liquids*; Oxford university press: 2017.
- (29) Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids*, new edition, 1989.
- (30) McQuarrie, D. *Harper's Chemistry Series. New York: HarperCollins Publishing, Inc* **1976**.
- (31) McNaught, A. D.; Wilkinson, A., et al., *Compendium of chemical terminology*; Blackwell Science Oxford: 1997; Vol. 1669.
- (32) Brenner, D. W.; Shenderova, O. A.; Harrison, J. A.; Stuart, S. J.; Ni, B.; Sinnott, S. B. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, 783.
- (33) Brenner, D. W. *Physical review B* **1990**, *42*, 9458.
- (34) Stuart, S. J.; Tutein, A. B.; Harrison, J. A. *The Journal of chemical physics* **2000**, *112*, 6472–6486.
- (35) Habenschuss, A.; Johnson, E.; Narten, A. *The Journal of Chemical Physics* **1981**, *74*, 5234–5241.
- (36) Raghavachari, K.; Binkley, J. *The Journal of chemical physics* **1987**, *87*, 2191–2197.
- (37) Yen, T.; Lai, S. *The Journal of chemical physics* **2015**, *142*, 084313.
- (38) Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*; John wiley & sons: 2017.
- (39) Galazutdinov, G.; Musaev, F.; Krelowski, J. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **2001**, *325*, 1332–1334.
- (40) Lambert, D. L.; Sheffer, Y.; Federman, S. *The Astrophysical Journal* **1995**, *438*, 740–749.

- (41) Leyssale, J.-M.; Vignoles, G. L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 8200–8216.
- (42) Laio, A.; Parrinello, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, 12562–12566.
- (43) Landau, D.; Tsai, S.-H.; Exler, M. *American Journal of Physics* **2004**, *72*, 1294–1302.