



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

Caracterización experimental de una molécula artificial
de benceno

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

MAYRA PATRICIA TOLEDANO MARINO

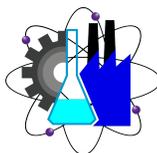
ASESOR INTERNO:

Dra. Miriam Navarrete Procopio

ASESOR EXTERNO:

Dr. Angel Marbel Martínez Argüello

Cuernavaca, Morelos, Mayo 2021



Dedicado a:

La memoria de mi padre, Caritino Toledano Aragón, un hombre renovado por la Fe en Dios, quién fue siempre mi motivación para terminar mis estudios y ser una mejor persona en todos los ámbitos de mi vida. Que tu luz siempre brille en mi. Hasta siempre papá.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi madre, Martha Marino Juárez, quién siempre se esforzó para sacarnos adelante a mis hermanos y a mi.

También agradezco por tener a unos hermanos talentosos, Alejandra, Daniela y a Jair, y por siempre brindarme su apoyo moral para nunca rendirme.

Agradezco a una persona muy especial en mi vida que me ha acompañado en toda esta travesía de culminar la última etapa de mi carrera. Gracias por motivarme a seguir y sacarme de mi entorno cuando ya no podía más. Agradezco tener a una persona como tú en mi vida.

También agradezco a mis asesores, a la Dra. Miriam Navarrete Procopio por su contribución a mejorar mi tesis y por el tiempo que ha brindado a la revisión de la misma. También agradezco a mi asesor externo, al Dr. Angel Marbel Martínez Argüello por todo el tiempo que invirtió en este trabajo y sobre todo por la paciencia que me tuvo. Él logró enseñarme a trabajar con excelencia y ser disciplinada con mi trabajo. Siempre estaré agradecida por su enorme apoyo.

Agradezco al Dr. Rafael ALberto Méndez Sánchez por aceptarme para ser parte de este gran proyecto y a su grupo de ondas GOMA por abrirme un espacio para exponer acerca de mi investigación. También a mis compañeros que fueron parte de este proyecto, al Dr. Enrique Flores por enseñarme a utilizar el equipo de laboratorio y por su contribución a la parte técnica para realizar mis experimentos correctamente. Al ingeniero Ángel Esteban Terán Juárez por su contribución con las simulaciones numéricas que se ocuparon en esta tesis y por ser un gran amigo durante la carrera.

Agradezco a mis amigas, Michelle García, Carolina Benitez, Miriam Torres y Erika Corro, quienes con sus palabras me motivaron a continuar y me hicieron mi vida mas agradable. Nunca encontraré a otras personas como ustedes.

Finalmente, agradezco al **Centro Internacional de Ciencias A.C** por las facilidades para llevar a cabo este trabajo. Al **CONACYT**, proyecto

284096, por una beca para mi tesis y por el apoyo de diversos materiales y equipos para la realización de mi proyecto. Por último a la **DGAPA-UNAM**, proyecto IN109318 por una beca para la continuación de mi tesis y por el apoyo de diversos materiales y equipos para la realización de este proyecto.

Índice general

Resumen	9
Abstract	11
1. Introducción	1
1.1. Hacia la electrónica molecular	1
1.2. Sistemas π conjugados	2
1.2.1. La molécula de benceno como dispositivo electrónico .	3
1.2.2. Descripción de sistemas π conjugados	4
1.3. Sistemas moleculares artificiales	5
1.4. Objetivos de la tesis	7
1.4.1. Objetivo general	7
1.4.2. Objetivos específicos	7
1.5. Organización de la tesis	8
2. Marco teórico	9
2.1. La molécula de benceno	9
2.2. La ecuación de Schrödinger	10
2.3. Modelo de amarre fuerte	11
2.4. Modelo de amarre fuerte para la molécula del benceno	13
2.4.1. Espectro de energías y orbitales moleculares	13
2.5. Modelo de amarre fuerte para ondas elásticas	15
2.5.1. Espectro de frecuencias y orbitales moleculares análogos	17
3. Espectroscopia acústica resonante	21
3.1. Espectroscopia acústica resonante	21
3.2. Instrumentos usados por la ARS	22
3.2.1. Analizador vectorial de redes o VNA	22
3.2.2. Amplificador de audio	23
3.2.3. Transductores electromagnético-acústicos	23

3.3. Montaje experimental	25
3.4. Experimentos	26
4. Resultados y análisis	29
4.1. Espectro de frecuencias del benceno artificial	29
4.2. Resonancias de Fano	32
4.3. Rompimiento de las degeneraciones	34
4.4. Rompimiento de la ciclicidad	36
4.5. Orbitales atómicos análogos	37
4.6. Orbitales moleculares análogos	38
5. Conclusiones y perspectivas	43

Resumen

En el presente trabajo de tesis se caracterizó experimentalmente una molécula artificial elástica tipo benceno. El sistema consta de seis resonadores que son placas de aluminio con forma hexagonal los cuales están unidos por medio de enlaces, también placas de aluminio pero con una estructura localmente periódica, en un arreglo hexagonal.

En la caracterización de la molécula artificial usamos la técnica conocida como espectroscopia acústica resonante, o ARS por sus siglas en inglés. Esta técnica nos permite obtener la respuesta de un sistema elástico ante una excitación externa, de forma no invasiva; típicamente en un espectro de frecuencias en magnitud y fase.

En las mediciones, primero se excita en uno de los resonadores y se detecta en el resonador opuesto, de donde se obtiene el espectro de frecuencias en la molécula elástica. Segundo, para medir las amplitudes de onda se excita en el mismo resonador y se mide en diferentes puntos en el resonador opuesto.

Los resultados que se obtienen de las mediciones son los análogos de los que se obtienen de una molécula real del benceno, y concuerdan con los obtenidos de simulaciones numéricas del correspondiente sistema elástico.

Abstract

In this thesis we experimentally characterize an artificial benzene-type elastic molecule. The system consists of six resonators which are aluminum plates with hexagonal shape which are bonded together, also in aluminum plates but with a locally periodic structure, in a hexagonal arrangement.

For the characterization of the artificial molecule we used the technique known as resonant acoustic spectroscopy, or ARS. This technique allows us to obtain the response of an elastic system to an external excitation, in a non-invasive way; typically in a frequency spectrum in magnitude and phase.

In our measurements, we first excite in one of the resonators and detect in the opposite resonator, from which we obtain the frequency spectrum in the elastic molecule. Second, to measure the wave amplitudes we excite in the same resonator and measure at different points in the opposite resonator.

The results we obtained in our measurements are the analogs of those obtained from a real benzene molecule, and agree with those obtained from numerical simulations of the corresponding elastic system.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Hacia la electrónica molecular

El desarrollo tecnológico actual ha generado una alta demanda de dispositivos cada vez más pequeños y eficientes. En la búsqueda de construcción de estos dispositivos identificamos dos enfoques básicos. El primer enfoque, conocido como enfoque descendente, consiste en reducir cada vez más el tamaño de los dispositivos electrónicos. Este es el caso de la electrónica actual, la cual está basada en el *transistor de efecto campo metal-óxido semiconductor* o MOSFET por sus siglas en inglés. En los últimos años se ha logrado reducir el tamaño de estos dispositivos hasta el orden de los nanómetros (1×10^{-9} metros), a un costo de producción relativamente bajo. Sin embargo, una mayor reducción en las dimensiones del MOSFET requiere de un mayor consumo de energía y la ganancia en el rendimiento de estos dispositivos está pronto a llegar a su límite [1]. El segundo enfoque, conocido como enfoque ascendente, tiene como idea principal el de ensamblar bloques básicos, formados de moléculas individuales, para construir dispositivos con funcionalidades electrónicas específicas [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Este enfoque tiene su origen, en gran parte, en las ideas de Ari Aviram y Mark Ratner quienes mostraron teóricamente, en 1974, la construcción de un dispositivo electrónico basado en una molécula orgánica [12].

Con las técnicas experimentales actuales y con instrumentos tales como el microscopio de efecto túnel, capaz de tomar imágenes de superficies a nivel atómico y de manipular átomos y moléculas pequeñas, o el microscopio de fuerza atómica, ha sido posible conectar grupos de moléculas y/o moléculas individuales a electrodos para estudiar sus propiedades electrónicas [3, 4, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. Esta área de investigación involucra distintas

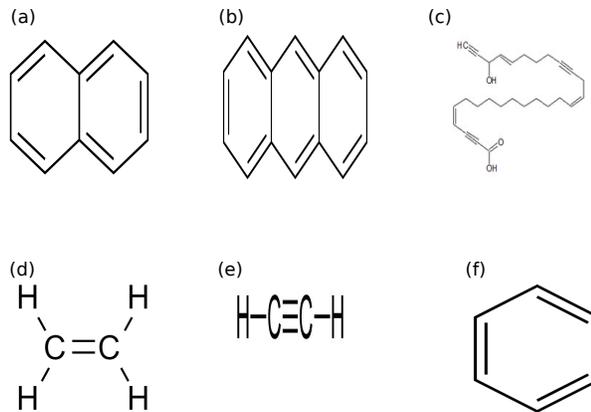


Figura 1.1: Representación esquemática de algunos sistemas y/o moléculas conjugadas: (a) naftaleno, (b) antraceno, (c) polidiacetileno, (d) etileno, (e) acetileno y (f) benceno.

áreas de la ciencia tales como física, química, biología, ciencia de materiales entre otras, y ha dado origen a la electrónica molecular [2]. Esta área de la nanociencia ofrece un gran potencial para aplicaciones tecnológicas, y dado el tamaño de algunas moléculas pequeñas una consecuente reducción de los dispositivos. Aunque la fabricación de bloques moleculares, para su uso en dispositivos moleculares electrónicos con funcionalidades específicas, aún representa un reto experimental [14] debido a que se requiere de un alto control de las moléculas, así como de sus conexiones a electrodos que establecen un flujo de carga a través de ellas y que en general afecta sus propiedades electrónicas [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]; en los últimos años se han logrado grandes avances en esta dirección. Por tanto, el estudio de los mecanismos básicos que influyen en las propiedades electrónicas a escala molecular es de gran interés y representa hoy en día un área de intensa actividad científica y tecnológica.

1.2. Sistemas π conjugados

La electrónica molecular ofrece un gran potencial para aplicaciones tecnológicas dado el gran número de moléculas y compuestos orgánicos existentes con propiedades electrónicas, y cuyo tamaño brinda la posibilidad de construir circuitos integrados densamente empaquetados. Entre los sistemas moleculares que muestran funcionalidades electrónicas, los llamados *siste-*

mas conjugados¹, o moléculas conjugadas, son de gran interés [13, 21, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Esto es debido a que poseen electrones deslocalizados, conocidos como electrones π , que son los responsables de las propiedades de conducción de estas moléculas. A estos sistemas también se le conoce como sistemas π conjugados. Entre los sistemas conjugados encontramos a la naftalina, el antraceno, u oligómeros conjugados tales como el poliacetileno, polidiacetileno, politriacetileno, entre otros. También encontramos moléculas conjugadas individuales tales como el etileno, el acetileno, y el benceno por mencionar solo algunos. Dada su importancia, por su tamaño y por ser el elemento básico de una gran cantidad de compuestos orgánicos, la molécula de benceno es de especial interés [34]. En la figura 1.1 se muestra la representación esquemática de algunos de estos sistemas conjugados.

1.2.1. La molécula de benceno como dispositivo electrónico

En los últimos años se ha mostrado que la molécula de benceno, a pesar de tener una brecha de energía muy grande entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO por sus siglas en inglés) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO por sus siglas en inglés) puede mostrar propiedades de semiconductor. Esto se ha observado en un dispositivo de tres terminales formado de una molécula de benceno, a la cual se le reemplazan dos de sus átomos de hidrógeno, opuestos entre ellos, por átomos de azufre que a su vez se conectan a electrodos de oro en donde se establece un flujo de corriente, como se muestra en la figura 1.2 (a). Este dispositivo se conecta a una compuerta capacitiva, y en su totalidad el dispositivo muestra funcionalidades electrónicas de transistor² [34] (es decir, muestra una corriente amplificada como se observa en el panel (b) de la misma figura); es decir, el benceno tiene la posibilidad de usarse en circuitos integrados moleculares. También, es importante mencionar que la aparición de brechas grandes de energía se ha observado en cadenas de anillos de benceno, cintas de grafeno con orillas tipo armchair, y nanotubos de carbono, los cuales están formados de múltiples anillos de benceno.

¹Un sistema conjugado es un sistema molecular conectado a través de orbitales π , con electrones deslocalizados, que en general disminuyen su energía total e incrementa su estabilidad. Normalmente se representan mediante enlaces simples y múltiples, de forma alternada.

²El transistor es un dispositivo electrónico semiconductor controlado por una corriente y del que se obtiene una corriente amplificada. El transistor está formado de tres terminales: un emisor que emite portadores de carga, un colector que los recibe y una tercera terminal que modula el paso de dichos portadores de carga.

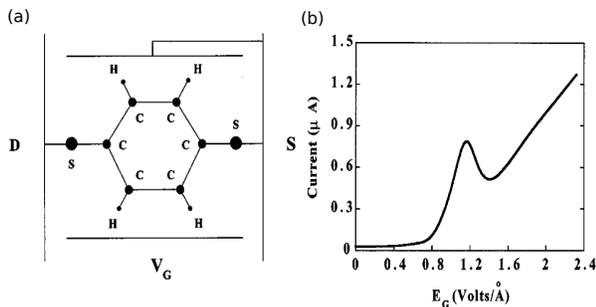


Figura 1.2: (a) Esquema de un dispositivo electrónico de tres terminales formado de una molécula de benceno y dos compuertas capacitivas puestas a un voltaje de compuerta V_G (líneas horizontales superior e inferior). A la molécula del benceno se le reemplazan dos de sus átomos de hidrógeno por dos átomos de azufre (S) y se establece un flujo de corriente entre S y D . (b) Corriente como función del campo eléctrico E_G generado por las compuertas capacitivas. Ver la referencia [34].

1.2.2. Descripción de sistemas π conjugados

Los sistemas conjugados, o moléculas conjugadas, muestran funcionalidades electrónicas. Esto debido a que poseen electrones deslocalizados π que son los responsables de las propiedades de conducción de estas moléculas.

Recientemente, la construcción de dispositivos moleculares a base de moléculas simples ha mostrado avances significativos. Para obtener estos resultados se ha requerido de una ingeniería atómica de alta precisión; sin embargo aún existen retos experimentales debido al tamaño y la sensibilidad de las moléculas. Para realizar mediciones de conducción de forma precisa a través de moléculas simples, se requiere de un alto control del acoplamiento de los orbitales π de la molécula y de los orbitales de los electrodos a los que se conectan. Este acoplamiento produce un ensanchamiento y cambio en los niveles de energía de la molécula; es decir modifica las propiedades de conducción de la molécula misma. Por lo tanto, es de gran importancia entender los mecanismos y procesos de conducción a través de la molécula y distinguirlos de los efectos producidos por los electrodos. Además, también es de interés controlar la razón de tunelamiento de los electrones de electrodos hacia las moléculas, el cual es un efecto ondulatorio. Esto es, la conducción electrónica a nivel molecular se puede entender como un fenómeno ondulatorio.

En la búsqueda de resolver estos y otros retos experimentales, y para obtener un mejor entendimiento de las propiedades electrónicas de siste-

mas π conjugados, se han desarrollado algunos modelos teóricos. Uno de los modelos más usados para describir estas propiedades es el modelo llamado modelo de amarre fuerte [2, 11, 35, 36, 43]. Este modelo toma en cuenta efectos de interferencia ondulatoria y retiene detalles atómicos y de estructura electrónica. También captura rasgos moleculares importantes tales como corrientes circulares. En el modelo de amarre fuerte, la función de onda de un sistema de átomos interactuantes se escribe en términos de las funciones de onda de un sistema de átomos aislados, más el acoplamiento que normalmente se considera a primeros vecinos.

Más adelante describiremos el modelo de amarre fuerte con más detalle.

1.3. Sistemas moleculares artificiales

Recientemente, el modelo de amarre fuerte se ha logrado emular de forma exitosa en sistemas ondulatorios clásicos mediante el uso de fibras ópticas [47], y de resonadores dieléctricos en el régimen de las microondas [48]. En estos últimos, los resonadores juegan el papel de sitios atómicos con los cuales se han construido sistemas moleculares artificiales análogos del benceno, del poliacetileno [50] y sistemas más complejos como el grafeno [49], como se muestra en la figura 1.3.

Más aún, este modelo se puede emular en sistemas elásticos [51]. Para su implementación se requiere de un resonador elástico cuya amplitud de onda esté bien localizada en una cierta región del espacio, y decaiga de forma exponencial fuera de esta región. Esto representa un sitio atómico elástico. Además, para establecer el régimen de amarre fuerte a primeros vecinos en sistemas elásticos, la amplitud de onda de un sitio atómico debe ser capaz de acoplarse de forma evanescente con la amplitud de onda de otro sitio atómico. Contrario al modelo de amarre fuerte en sistemas de microondas, en los cuales los resonadores dieléctricos radian energía electromagnética a otros resonadores produciendo interacción a segundos o terceros vecinos, la emulación del modelo de amarre fuerte en sistemas elásticos ofrece un alto control sobre la interacción a primeros vecinos, el cual es en muchos casos la interacción más dominante.

En esta tesis nos enfocamos en la caracterización experimental de una molécula artificial de benceno, dado su interés actual. Esta molécula se emuló mediante el modelo de amarre fuerte en sistemas elásticos. El diseño y construcción de la molécula artificial se realizó mediante simulaciones numéricas mediante el método de los elementos finitos, y forma parte del trabajo de tesis de licenciatura en Ingeniería Mecánica del estudiante Ángel Esteban

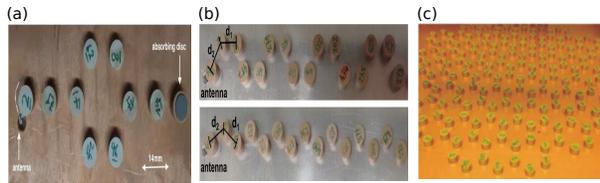


Figura 1.3: Sistemas moleculares artificiales de microondas contruidos con resonadores dieléctricos para el (a) benceno, (b) cis-poliacetileno (superior) y trans-poliacetileno (inferior) y (d) grafeno. Figuras tomadas de las referencias [49, 50].

Terán Juárez, en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. En las siguientes secciones presentamos los objetivos de esta tesis, así como la organización de la misma.

1.4. Objetivos de la tesis

1.4.1. Objetivo general

Caracterizar de forma experimental una molécula artificial de benceno.

1.4.2. Objetivos específicos

- Usar la técnica experimental de espectroscopia acústica resonante (ARS) para la caracterización de nuestro sistema.
- Medir el espectro de frecuencias del benceno artificial.
- Comparar los espectros de frecuencias experimentales con las correspondientes predicciones teóricas.
- Estudiar las propiedades de ciclicidad de la molécula mediante la adición de impurezas.
- Medir la amplitud de onda análoga de un orbital atómico.
- Construir los orbitales moleculares del benceno artificial.

1.5. Organización de la tesis

En el capítulo 1 se presenta una breve introducción sobre la electrónica molecular y de sistemas moleculares artificiales. También se presentan los objetivos de esta tesis para caracterizar una molécula artificial de benceno.

En el capítulo 2 se describe el marco teórico que permite relacionar las propiedades de la molécula de benceno, a nivel atómico, con las correspondientes propiedades de la molécula artificial. Se demuestra que ambos sistemas se pueden describir por medio del mismo modelo de amarre fuerte. En ese mismo capítulo se muestra la estructura y características geométricas de la molécula artificial que permiten emular los espectros de niveles y orbitales moleculares análogos a los de la molécula de benceno.

En el capítulo 3 se describe la técnica experimental que se usa para caracterizar al benceno artificial, conocida como *espectroscopia acústica resonante* o ARS por sus siglas en inglés. Se muestran los elementos que componen a la ARS, la función que cumple cada uno de ellos, y el montaje experimental que se usa para la caracterización de la molécula artificial.

En el capítulo 4 se muestran los resultados de nuestros experimentos.

Finalmente, las conclusiones y perspectivas de esta tesis se muestran en el capítulo 5.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se estudian los rasgos característicos de la molécula de benceno, como son su estructura química y electrónica, y su espectro de energías y orbitales moleculares. Se muestra que estas últimas características se pueden estudiar por medio del modelo de amarre fuerte. Después se presenta el modelo de amarre fuerte para ondas elásticas con lo cual se emulan las principales características de la molécula de benceno, en un sistema elástico, mediante simulaciones numéricas de elementos finitos. Se muestra que esta molécula artificial reproduce el espectro y la simetría de los orbitales moleculares del benceno.

2.1. La molécula de benceno

La molécula de benceno con fórmula química C_6H_6 , es una molécula compuesta por seis átomos de carbono, cada uno de ellos unidos a un átomo de hidrógeno, ordenados en un arreglo hexagonal. Esta molécula es uno de los hidrocarburos más importantes y uno de los elementos básicos presente en un gran número de compuestos orgánicos. Su estructura hexagonal se debe a la hibridación sp^2 de los átomos de carbono. Esto es, el carbono que tiene un número atómico seis, es decir, tiene seis electrones, posee una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. Los dos electrones que se encuentran en la capa $1s$ están fuertemente ligados al núcleo atómico, mientras que los cuatro electrones restantes, conocidos como *electrones de valencia* y que son además los responsables de formar los enlaces químicos, se encuentran en las capas $2s$ y $2p$. Debido a que la diferencia de energía entre las capas $2s$ y $2p$ es lo suficientemente pequeña, sus orbitales se pueden combinar de varias maneras. A las combinaciones de los orbitales $2s$ y $2p$, del átomo

de carbono, se le conoce como hibridación sp^n . Desde el punto de vista matemático, la hibridación sp^n se entiende como la combinación lineal de un solo orbital $2s$ con n orbitales $2p$, donde $n = 1, 2$ ó 3 , y que da como resultado $(n+1)$ enlaces σ y $(3-n)$ electrones en los orbitales π . Los enlaces σ son los responsables de producir la estructura molecular y los orbitales π determinan las propiedades electrónicas de la molécula [52].

En particular, en la hibridación sp^2 un electrón del orbital $2s$ se combina con dos electrones del orbital $2p$ dando como resultado tres enlaces σ , los cuales se encuentran en el plano de los átomos de carbono y a un ángulo de 120° entre ellos, y un electrón en el orbital π ($2pz$) el cual queda libre (los electrones en los orbitales π tienen una energía de enlace al núcleo atómico más pequeña que la de los electrones en los enlaces σ) y que está perpendicular al plano. Así, en la molécula de benceno cada átomo de carbono se enlaza a un átomo de hidrógeno y a dos átomos de carbono cercanos mediante tres enlaces σ , formando la estructura hexagonal. El cuarto electrón en el orbital π de cada átomo de carbono se enlaza con el de los otros átomos de carbono formando enlaces π . Esto da como resultado electrones deslocalizados, los cuales no pertenecen a un átomo o enlace en particular, si no a un grupo de átomos y son responsables de las propiedades electrónicas del benceno. A los sistemas con electrones π deslocalizados, tales como el benceno, se les conoce como sistemas π (sistemas ligados por medio de enlaces π). Los sistemas π conjugados son sistemas π que se extienden a varios átomos vecinos.

2.2. La ecuación de Schrödinger

La ecuación que describe la dinámica de la función de onda electrónica está dada por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = H\Psi(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

donde $\Psi(\vec{r}, t)$ es la función de onda del electrón en \vec{r} al tiempo t , i es la unidad imaginaria ($i = \sqrt{-1}$), \hbar es la constante de Planck en unidades de 2π ($\hbar = h/2\pi$). $\frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t)$ representa la derivada parcial de la función de onda con respecto al tiempo, y H es el operador Hamiltoniano que describe la energía total del sistema la cual está dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t), \quad (2.2)$$

donde $V(\vec{r}, t)$ es el potencial al que se encuentra sujeto el electrón de masa m y ∇^2 es el operador Laplaciano. Si el Hamiltoniano, H , no depende explíci-

tamente del tiempo, la dependencia espacial y temporal en la ecuación (2.1) se puede separar mediante el ansatz

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right), \quad (2.3)$$

donde la función de onda $\psi_n(\vec{r})$ satisface la llamada *ecuación de Schrödinger estacionaria*,

$$H\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r}), \quad (2.4)$$

donde n es el número cuántico que etiqueta los niveles de energía, o energías, E_n , del sistema.

La ecuación (2.4) es una ecuación de eigenvalores cuya solución da los eigenvalores de la energía E_n , o eigenenergías, y los eigenestados, $\psi_n(\vec{r})$, asociados a esos eigenvalores.

2.3. Modelo de amarre fuerte

Desde el punto de vista teórico, un aspecto notable de sistemas π conjugados, en particular polienos y arenos conjugados¹, es que sus principales propiedades electrónicas se pueden estudiar por medio del llamado *modelo de amarre fuerte*. En este modelo, la función de onda del sistema de átomos interactuantes (orbitales moleculares) se escribe en términos de las funciones de onda del sistema de átomos aislados (orbitales atómicos), donde para cada átomo solo se considera un estado cuántico. Esto es,

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_m c_{nm} \phi_m(\vec{r}), \quad (2.5)$$

donde c_{nm} son los coeficientes de la expansión y la base de funciones $\phi_m(\vec{r})$ representa la base de orbitales atómicos localizados. Esto es en esencia el método conocido como *Combinación Lineal de Orbitales Atómicos*, ó LCAO por sus siglas en inglés.

Si sustituimos la ecuación (2.5) en la ecuación de Schrödinger, ecuación (2.4), obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones para los coeficientes c_{nm}

$$\sum_m (H_{nm} - ES_{nm})c_{nm} = 0, \quad (2.6)$$

¹Los polienos son compuestos orgánicos poli-insaturados que contienen al menos tres enlaces simples y dobles de forma alternada entre átomos de carbono. Los arenos son hidrocarburos con enlaces simples y dobles alternados entre átomos de carbono formando una estructura de anillo.

donde E es la energía, H_{nm} son los elementos de matriz del Hamiltoniano H en la base de orbitales atómicos $\phi_m(\vec{r})$, los cuales están dados por

$$H_{nm} = \langle \phi_n | H | \phi_m \rangle = \int \phi_n^*(\vec{r}) H \phi_m(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.7)$$

y

$$S_{nm} = \langle \phi_n | \phi_m \rangle = \int \phi_n^*(\vec{r}) \phi_m(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.8)$$

es la integral de traslape entre los estados en los sitios n y m . Notemos que los orbitales localizados de los diferentes átomos pueden ser ortonormales, ver la ecuación (2.8), en cuyo caso $S_{nm} = \delta_{nm}$ donde δ_{nm} es la delta de Kronecker ($\delta_{nm} = 1$ si $n = m$ y $\delta_{nm} = 0$ si $n \neq m$). La ecuación (2.6) tiene soluciones no triviales si el determinante $\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$. La soluciones a esta última ecuación da los eigenvalores ó niveles de energía y las eigenfunciones, que corresponden con los orbitales moleculares asociados a esos eigenvalores.

Para moléculas formadas de átomos de una sola especie, una primera aproximación consiste en considerar que la energía de los sitios atómicos, ε , son iguales, es decir $H_{nm} = \varepsilon$. Una segunda aproximación es considerar que los electrones sólo pueden saltar a sus sitios vecinos cercanos, $\langle n, m \rangle$, lo cual implica que $H_{\langle n, m \rangle} = -\nu$ donde $\nu > 0$ es la energía de salto del electrón del sitio n al sitio m . En el modelo de amarre fuerte también se pueden considerar interacciones de largo alcance. Sin embargo, estas tienen energías muy pequeñas, típicamente decaen exponencialmente como función de la distancia. Así, en muchos casos, para describir el sistema sólo necesitamos los términos de salto a vecinos cercanos.

Notemos que el modelo de amarre fuerte es equivalente a la llamada *aproximación de Hückel*². En ésta aproximación sólo se consideran los orbitales atómicos π . Esto debido a que los electrones en los orbitales σ están fuertemente ligados al átomo, contrario a los electrones en los orbitales π los cuales tienen una energía de enlace al átomo más pequeña. Así, los orbitales π y σ tienen muy poca interacción. En la llamada *aproximación de Hückel extendida* se consideran ambos orbitales π y σ .

²En la aproximación de Hückel la matriz Hamiltoniana se obtiene por medio de la elección de una base formada de funciones de onda de átomos localizados (LCAO). Los elementos en la diagonal del Hamiltoniano H tienen la misma energía, es decir, $H_{ii} = \varepsilon$; mientras que los elementos fuera de la diagonal de H son iguales a cero excepto aquellos entre átomos vecinos cercanos, los cuales tienen una energía igual a $-\nu$ con $\nu > 0$ [54]. Esto es, $H_{ii} = \varepsilon$ y $H_{\langle i, j \rangle} = -\nu$ donde $\langle i, j \rangle$ con $i \neq j$ indica átomos vecinos cercanos.

2.4. Modelo de amarre fuerte para la molécula del benceno

Como mencionamos en la sección anterior, la solución a la ecuación de Schrödinger se reduce a la diagonalización de la matriz Hamiltoniana H que describe el sistema bajo estudio, ver la ecuación (2.6). Las soluciones corresponden con los eigenvalores, ó niveles de energía, y las eigenfunciones, u orbitales moleculares, asociados a esos eigenvalores. Para la molécula de benceno, del modelo de amarre fuerte tenemos que los elementos en la diagonal de H están dados por $H_{nn} = \varepsilon$ y los elementos fuera de la diagonal son $H_{(n,m)} = -\nu$. Es decir,

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon & -\nu & 0 & 0 & 0 & -\nu \\ -\nu & \varepsilon & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\nu & \varepsilon & -\nu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\nu & \varepsilon & -\nu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\nu & \varepsilon & -\nu \\ -\nu & 0 & 0 & 0 & -\nu & \varepsilon \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Notemos que los elementos de la matriz $H_{16} = H_{61}$, lo cual se debe a la ciclicidad de la molécula.

2.4.1. Espectro de energías y orbitales moleculares

Para la molécula de benceno, el Hamiltoniano está dado por la ecuación (2.9) cuyos eigenvalores, o espectro energético es

$$\begin{aligned} E_1 &= \varepsilon - 2\nu, \\ E_2 = E_3 &= \varepsilon - \nu, \\ E_4 = E_5 &= \varepsilon + \nu, \\ E_6 &= \varepsilon + 2\nu, \end{aligned} \quad (2.10)$$

y los eigenestados asociados a esos eigenvalores son

$$\begin{aligned} |\varphi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle + |\phi_3\rangle + |\phi_4\rangle + |\phi_5\rangle + |\phi_6\rangle), \\ |\varphi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle - |\phi_3\rangle - 2|\phi_4\rangle - |\phi_5\rangle + |\phi_6\rangle), \\ |\varphi_3\rangle &= \frac{1}{2}(|\phi_2\rangle + |\phi_3\rangle - |\phi_5\rangle, -|\phi_6\rangle), \end{aligned}$$

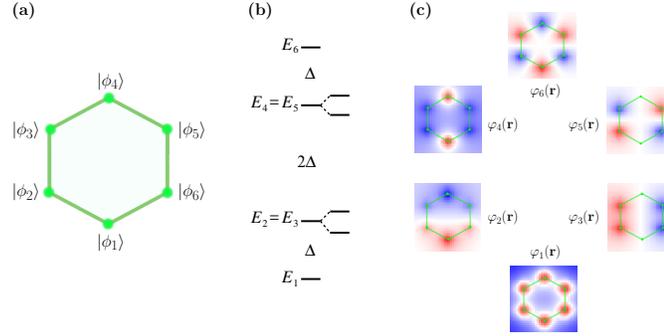


Figura 2.1: (a) Representación esquemática de la molécula de benceno; cada átomo en el sitio j contribuye con un sólo estado atómico etiquetado por $|\phi_j\rangle$. (b) Niveles de energía de la molécula de benceno obtenida por el método de Hückel. El espectro de energías muestra dos singletes, E_1 y E_6 , y dos niveles doblemente degenerados o dobletes, $E_2 = E_3$ y $E_4 = E_5$. La diferencia entre singlete y doblete es Δ mientras que la diferencia entre doblete y doblete es 2Δ . (c) Orbitales moleculares, $\varphi_j(\mathbf{r})$, asociados a las eigenenergías E_j . La intensidad de los colores indica la magnitud de la función de onda. Los hexágonos en líneas verdes se muestran como una guía.

$$\begin{aligned}
 |\varphi_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle - |\phi_3\rangle + 2|\phi_4\rangle - |\phi_5\rangle - |\phi_6\rangle), \\
 |\varphi_5\rangle &= \frac{1}{2}(|\phi_2\rangle - |\phi_3\rangle + |\phi_5\rangle - |\phi_6\rangle), \\
 |\varphi_6\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle + |\phi_3\rangle - |\phi_4\rangle + |\phi_5\rangle - |\phi_6\rangle). \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

Notemos que cada orbital molecular, $|\varphi_j\rangle$ con $j = 1, 2, \dots, 6$, es una combinación de los orbitales atómicos $|\phi_j\rangle$, u orbitales π ($2p_z$). Dado que los orbitales $|\varphi_j\rangle$ se encuentran en la base de sitios del Hamiltoniano, podemos proyectarlos en la base de configuración, es decir, $\varphi_j(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \varphi_j \rangle$, donde \mathbf{r} es el vector que da la posición de cada sitio j . Una suposición razonable es considerar que los orbitales atómicos π decaen de forma exponencial fuera de su sitio atómico, con una longitud de decaimiento ξ . Bajo esta suposición, los orbitales atómicos toman la forma

$$\phi_j(r) = c \exp\left(-\frac{|x_j - x|}{\xi} - \frac{|y_j - y|}{\xi}\right), \quad (2.12)$$

donde el par ordenado (x_j, y_j) indica las coordenadas del sitio atómico j y c es una constante de normalización.

En la figura 2.1, panel (a), se muestra la representación esquemática de la molécula de benceno, cada sitio atómico está etiquetado por $|\phi_j\rangle$, con $j = 1, 2, \dots, 6$. En el panel (b) de la misma figura se muestra el espectro de energías del benceno. Se observan seis niveles: dos singuletes, E_1 y E_6 y dos niveles doblemente degenerados, o dobletes, $E_2 = E_3$ y $E_4 = E_5$. Estas degeneraciones son debidas a la estructura de anillo de la molécula. La diferencia de energías entre singulete y doblete, y entre doblete y doblete, es Δ y 2Δ , respectivamente. Esta estructura de los niveles de energía es característica del benceno. Finalmente, en el panel (c) se muestran los orbitales moleculares, φ_j , asociados a cada eigenenergía E_j . Como podemos notar, el modelo de Hückel da una muy buena aproximación al espectro de energías y a la simetría de los orbitales moleculares de la molécula de benceno [2].

2.5. Modelo de amarre fuerte para ondas elásticas

El modelo de amarre fuerte descrito en la sección anterior se puede emular en sistemas elásticos. Para su implementación se requiere que la amplitud de onda este bien localizada en una cierta región del espacio y que decaiga de forma exponencial fuera de esta región. Esto constituye un *sitio atómico artificial elástico*, y la aproximación de amarre fuerte, a vecinos cercanos, se logra haciendo que la amplitud de onda de un sitio atómico se acople de forma evanescente con la amplitud de onda de otro sitio atómico, hasta formar así una molécula, en nuestro caso la molécula artificial de benceno.

En la figura 2.2 (a) se muestra una estructura localmente periódica formada con la repetición de una unidad básica, ó celda unitaria. La celda unitaria está compuesta de una placa de aluminio de espesor e , lado L , y dos subplacas, una en cada lado de la placa cuadrada, de lado $a/2$ y longitud b , como se muestra en la figura 2.2 (b). Los niveles de frecuencia de la estructura localmente periódica se muestran en el inciso (e) de la misma figura. Se observa la aparición de una estructura de bandas, en el espectro de frecuencias, con bandas permitidas (bandas de niveles), en donde se pueden propagar las ondas, y bandas prohibidas (bandas vacías), en donde las ondas no se pueden propagar. Esta propiedad de la estructura localmente periódica la usamos para atrapar a las vibraciones. Esto es, al elegir una frecuencia de vibración de un resonador que se encuentre dentro de la banda prohibida, de las estructuras localmente periódicas, permite no solo atrapar a las vibraciones del resonador sino también que su amplitud de onda decaiga de forma exponencial a lo largo del enlace. Este decaimiento exponencial representa un ejemplo del efecto túnel clásico, análogo del que se encuen-

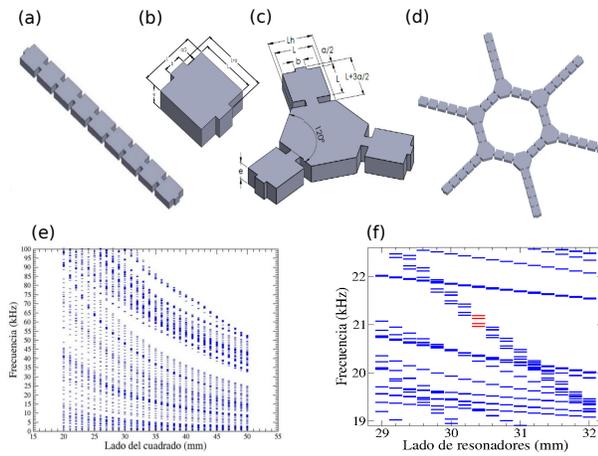


Figura 2.2: (a) Estructura localmente periódica elástica formada con la repetición de una unidad básica, ó celda unitaria. Estas estructuras juegan el papel de enlaces. (b) Celda unitaria compuesta de una placa cuadrada de aluminio de espesor e , lado L y dos subplacas, una en cada lado, de lado $a/2$ y longitud b . (c) Sitio atómico artificial elástico compuesto de un resonador con forma hexagonal de longitud L_h y espesor e , conectado a tres enlaces, también de aluminio, con un ángulo de 120° entre ellos. (d) Benceno artificial elástico, los enlaces entre resonador y resonador tienen dos celdas unitarias mientras que los enlaces al exterior tienen cinco celdas unitarias. (e) Niveles de frecuencias de la estructura periódica de la figura del panel (a). Debido a la periodicidad surgen bandas prohibidas y bandas permitidas en el espectro de niveles. (f) Niveles de frecuencia del benceno artificial de la figura (d). Las estructuras localmente periódicas permiten atrapar a los niveles del benceno que se muestran en líneas rojas. Los parámetros geométricos son: $e = 6.05$ mm, $L = 26$ mm, $a/2 = 2.5$ mm, $b = 8.2$ mm.

tra en sistemas cuánticos. En la figura 2.2 (c) se muestra el sitio artificial atómico compuesto de un resonador, con forma hexagonal, conectado a tres estructuras localmente periódicas, también de aluminio los cuales juegan el papel de los *enlaces*. El ángulo entre los enlaces es de 120° lo cual permite la configuración típica de moléculas que presentan una hibridación sp^2 , tales como el etileno y el benceno. En el inciso (d) se muestra la molécula artificial de benceno, como se observa la molécula está compuesta de seis resonadores, con forma hexagonal, de lado L_h , y conectados por medio de tres estructuras localmente periódicas compuestas de dos celdas unitarias. La tercera estructura localmente periódica de cada resonador, que no está conectada al exterior, está formada de cinco celdas unitarias con el propósito de evitar efectos de borde. Los parámetros geométricos de la molécula artificial son los mismos que en los de la figura 2.2 (c). Finalmente en el inciso (f) se muestra el espectro de frecuencias del benceno artificial. Las estructuras localmente periódicas atrapan a las vibraciones de cada resonador. Esto se observa en el rango de frecuencias entre 20500 Hz y los 22000 Hz, donde las eigenfrecuencias de la molécula artificial están en la banda prohibida de las estructuras localmente periódicas (líneas horizontales en rojo).

Es importante mencionar que para construir la molécula artificial de benceno asumimos que su geometría hexagonal es producida por los enlaces σ de la hibridación sp^2 . Así, podemos ignorar a los átomos de hidrógeno. Los análogos de los orbitales atómicos π corresponden con las vibraciones de los sitios artificiales. Estos orbitales se acoplan con los de los orbitales π de los otros sitios atómicos dando origen a los análogos de los enlaces π . Es decir, la molécula artificial de benceno emula los seis orbitales π , asumiendo que la estructura hexagonal proviene de la hibridación sp^2 de los átomos de carbono con los átomos de carbono vecinos y los átomos de hidrógeno. A este sistema lo llamamos *benceno artificial*. En la siguiente sección mostraremos como este sistema artificial reproduce el espectro y la simetría de las amplitudes de onda típicos de la molécula de benceno.

2.5.1. Espectro de frecuencias y orbitales moleculares análogos

En la figura 2.2 (d) se muestra la molécula artificial de benceno. Esta molécula artificial reproduce la repulsión entre eigenfrecuencias y los eigenmodos u orbitales moleculares, y representan el espectro y los orbitales moleculares análogos de los de la molécula de benceno. Los parámetros geométricos del sistema son tales que permiten un espectro de frecuencias en el rango de los 19 kHz a los 22 kHz, lo cual es posible medir con el

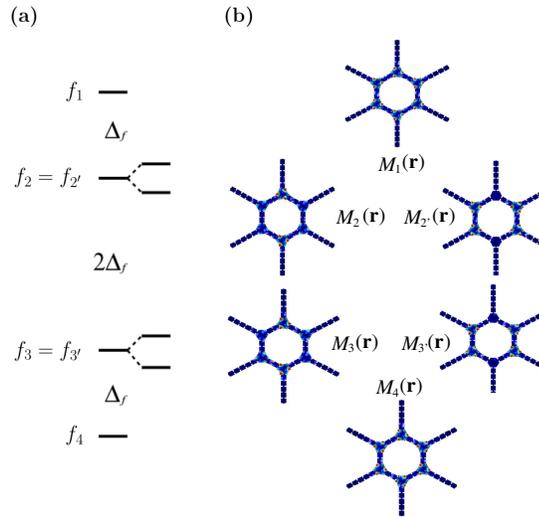


Figura 2.3: (a) Niveles de frecuencia, ó eigenfrecuencias del benceno artificial. La estructura de los niveles de frecuencia del benceno artificial es la misma que se tiene para el benceno a nivel atómico, como se observa en la figura 2.1 (b). (b) Modos de vibración, $M_j(\mathbf{r})$, asociados a las eigenfrecuencias f_j . Estos modos de vibración representan los análogos de los orbitales moleculares del benceno. La barras de colores indican la magnitud de la amplitud de onda.

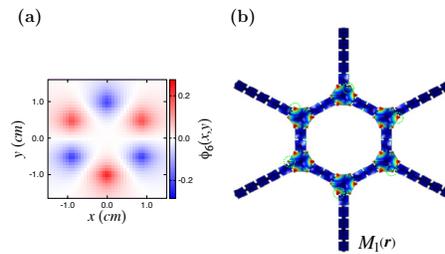


Figura 2.4: Comparación entre (a) el orbital molecular $\varphi_6(x, y)$ en unidades atómicas (u.a) y (b) el orbital análogo correspondiente $M_1(\mathbf{r})$. El orbital molecular $\varphi_6(x, y)$ en cada punto de la molécula en rojo (azul) corresponde con la vibración hacia arriba (hacia abajo), indicado en los círculos discontinuos en color verde en los correspondientes puntos equivalentes de la molécula artificial. Las barras de colores indican la magnitud de la función y amplitud de onda en (a) y (b), respectivamente.

equipo experimental disponible. Las simulaciones numéricas predicen que las eigenfrecuencias de la molécula artificial se encuentran en

$$\begin{aligned}
 f_1 &= 20989 \text{ Hz}, \\
 f_2 &= 21042 \text{ Hz}, \quad f_{2'} = 21043 \text{ Hz}, \\
 f_3 &= 21153 \text{ Hz}, \quad f_{3'} = 21155 \text{ Hz} \quad \text{y} \\
 f_4 &= 21209 \text{ Hz}.
 \end{aligned}$$

Notemos que las frecuencias $f_2 \approx f_{2'}$ y $f_3 \approx f_{3'}$, es decir, los modos de vibración u orbitales análogos asociados a esas eigenfrecuencias se encuentran degenerados, y representan dobletes en la molécula. Así, el sistema artificial análogo del benceno muestra seis niveles, en este caso de frecuencias, dos de ellos degenerados con una separación de $\Delta_f \approx 53$ Hz entre singulete y doblete, y de aproximadamente $2\Delta_f$ (≈ 111 Hz) entre doblete y doblete, como se muestra en la figura 2.3 (a). Esta misma estructura se observa en el espectro de energías de la molécula de benceno, en el caso cuántico (ver figura 2.1 (b)). Además, notemos que los modos de vibración reproducen la simetría de los orbitales moleculares del benceno, como se muestra en el panel (b) de la figura 2.3. En la figura 2.4 se muestra con más detalle esta equivalencia entre un orbital del benceno, por ejemplo el $\varphi_6(x, y)$, y el correspondiente orbital análogo del benceno artificial $M_1(\mathbf{r})$. El orbital molecular $\varphi_6(x, y)$ en cada punto (sitio atómico) de la molécula color rojo (color azul) corresponde con la vibración hacia arriba (hacia abajo) en los correspondientes puntos equivalentes de la molécula artificial. Estos puntos equivalentes se indican en círculos discontinuos en color verde. Como se observa, el orbital artificial análogo $M_1(\mathbf{r})$ reproduce la simetría del orbital molecular $\varphi_6(x, y)$. De manera similar, tenemos que el resto de los orbitales análogos reproducen la simetría de sus correspondientes orbitales moleculares. Estas correspondencias son

$$\begin{aligned}
 \varphi_6(x, y) &\rightarrow M_1(\mathbf{r}) \\
 \varphi_4(x, y) &\rightarrow M_2(\mathbf{r}), \quad \varphi_5(x, y) \rightarrow M_{2'}(\mathbf{r}) \\
 \varphi_2(x, y) &\rightarrow M_3(\mathbf{r}), \quad \varphi_3(x, y) \rightarrow M_{3'}(\mathbf{r}) \\
 \varphi_1(x, y) &\rightarrow M_4(\mathbf{r}),
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

y se muestran en la figura 2.5. Así, estos resultados muestran la emulación exitosa de las propiedades características de la molécula de benceno como son su estructura de niveles y sus orbitales moleculares. Contrario a la emulación de sistemas moleculares en el régimen de las microondas, el

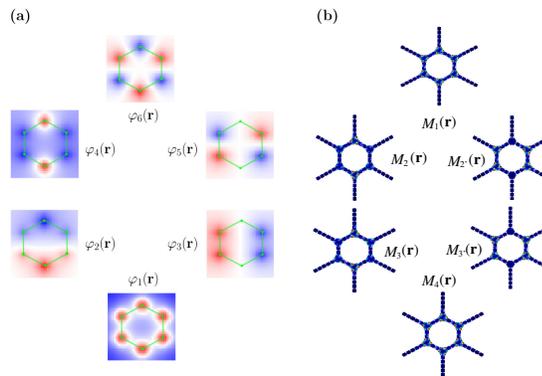


Figura 2.5: Correspondencia entre (a) los orbitales moleculares $\varphi_j(x, y)$ y (b) los orbitales análogos $M_j(\mathbf{r})$, ver la expresión (2.13).

modelo de amarre fuerte elástico ofrece la ventaja de tener un alto control sobre las interacciones a primeros vecinos, los cuales son en muchos casos las interacciones más dominantes.

Las simulaciones numéricas que permitieron emular al benceno artificial, así como la obtención de los parámetros óptimos, fueron parte del trabajo de Tesis de licenciatura del estudiante de Ingeniería Mecánica Ángel Estaban Terán Juárez de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. En estas simulaciones se consideraron condiciones de frontera libres, es decir, el sistema no se encuentra empotrado a ninguna superficie, y se realizaron estudios sobre análisis de frecuencias y modos de vibración.

Finalmente, esta molécula artificial se construyó en una placa de aluminio para su caracterización experimental. Esta caracterización es el propósito de la presente tesis y cuyo desarrollo mostraremos en los siguientes capítulos.

Capítulo 3

Espectroscopia acústica resonante

En este capítulo se muestra la caracterización experimental de la molécula artificial de benceno, descrita en el capítulo anterior. Esta caracterización se realiza mediante el uso de la técnica conocida como *Espectroscopia Acústica Resonante*, ó ARS por sus siglas en inglés. Primero se describen los componentes que integran a la ARS: analizador vectorial de redes, amplificador de audio de alta fidelidad, transductores electromagnético-acústicos y una computadora tanto para fijar los parámetros necesarios en la ARS como para la adquisición de los datos experimentales. Posteriormente se describe el montaje experimental usado así como los materiales usados para soportar el sistema artificial y para posicionar los excitadores y detectores.

3.1. Espectroscopia acústica resonante

La *Espectroscopia Acústica Resonante*, ó ARS por sus siglas en inglés, es una técnica de medición no destructiva que permite obtener la respuesta de un sistema paramagnético, es decir, de un sistema que no muestra una respuesta magnética, ante una excitación externa. En la figura 3.1 se muestra una representación esquemática con los componentes que integran la ARS. Por ejemplo, con esta técnica ARS se han estudiado y verificado predicciones de diferentes fenómenos físicos tales como la dispersión y el transporte de ondas en sistemas elásticos cuasi-unidimensionales [55, 56], el efecto del caos ondulatorio sobre la transmisión de ondas a través de cavidades elásticas caóticas [57]. Las llamadas oscilaciones de Bloch y atrapamiento de arcoíris en sistemas mecánicos estructurados [58], y más recientemente la emulación

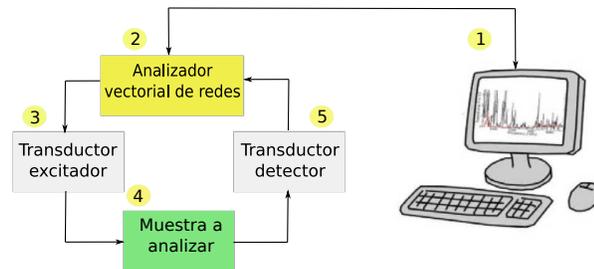


Figura 3.1: Representación esquemática de la ARS. (1) Computadora. (2) Analizador vectorial de redes o VNA por sus siglas en inglés. (3) Transductor electromagnético-acústico como excitador. (4) Muestra a analizar. (5) Transductor electromagnético-acústico como detector.

exitosa del modelo de amarre fuerte en sistemas mecánicos [59]. Además, con esta técnica también se pueden medir propiedades físicas de sistemas mecánicos tales como el módulo de Young y el módulo de corte.

3.2. Instrumentos usados por la ARS

Los instrumentos que integran a la ARS son: analizador vectorial de redes o VNA por sus siglas en inglés, amplificador de audio de alta fidelidad, transductores electromagnético-acústicos y una computadora. En la ARS el VNA se utiliza como un generador de funciones, es decir, que son capaces de generar funciones o señales, también filtra la señal medida eliminando el ruido de fondo generado por la señal original. El amplificador de audio de alta fidelidad se utiliza para potenciar la señal generada por el VNA. Los transductores electromagnético-acústicos o EMAT's por sus siglas en inglés, tienen dos funcionamientos, uno como excitador y otro como detector. El excitador produce una respuesta del sistema y el detector detecta la respuesta del sistema. El funcionamiento y las características de cada uno de estos instrumentos se describe con más detalle en las siguientes secciones.

3.2.1. Analizador vectorial de redes o VNA

El *Analizador Vectorial de Redes* o VNA, ver figura 3.2 (a), es un generador de funciones o señales. Este instrumento puede realizar medidas de espectro y demodulación, es decir, que se enfoca en las vibraciones de alta frecuencia. También puede medir la magnitud y fase de una señal de entrada a una determinada frecuencia, dentro de un rango de frecuencias. El rango

de frecuencias en el que mide el VNA es de 10 Hz hasta 4 GHz. El VNA se caracteriza por ser más preciso y rápido en sus mediciones, comparado con un analizador de espectros convencional.

3.2.2. Amplificador de audio

El *amplificador de audio* de alta fidelidad, ver figura 3.2 (b), trabaja en un rango audible de frecuencias y se utiliza en la ARS para potenciar la señal generada por el VNA, y así lograr que los transductores electromagnético-acústicos perciban esta señal. La ventaja de usar este instrumento es que es fácil de encontrar comercialmente y a un costo bajo.



Figura 3.2: (a) Analizador vectorial de redes o VNA, marca Anritsu, modelo MS4630B, se utiliza como un generador de funciones que produce una señal tipo sinusoidal de frecuencia f . (b) Amplificador de audio, marca Cerwim-Vega, modelo CV-900, potencia la señal producida por el VNA.

3.2.3. Transductores electromagnético-acústicos

Los *transductores electromagnético-acústicos* o EMAT's convierten una señal mecánica en una señal eléctrica y viceversa. Estos consisten de una bobina de cobre y un imán permanente, como se muestra en los paneles (a) y (b) de la figura 3.3. La ventaja de usar EMAT's en el experimento es que es barato y además no entran en contacto físico con el sistema. A continuación se explica el funcionamiento de los EMAT's.

El EMAT excitador funciona de la siguiente manera:

1. Una corriente armónica, de frecuencia f , pasa a través de la bobina del EMAT la cual genera un campo magnético $B(t)$ que varía en el tiempo con la misma frecuencia f .
2. Debido a la ley de inducción de Faraday, en cualquier circuito de un material paramagnético que esté cerca de la bobina del EMAT se gene-

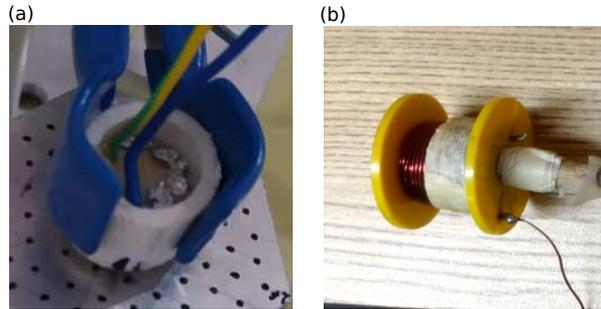


Figura 3.3: Transductores electromagnético-acústicos o EMAT's. (a) EMAT como detector, construido con un tubo de PVC de diámetro $D = 0.5$ mm, y en su interior un imán de neodimio de diámetro $D = 2$ mm y un espesor $e = 1$ mm, una bobina de alambre de cobre calibre 18. (b) EMAT como excitador, construido con una bobina de diámetro $D = 45$ mm y alambre de cobre de calibre 18, con un imán de neodimio de diámetro $D = 5$ mm y un espesor $e = 3$ mm.

ran corrientes parásitas locales¹. Estas corrientes también son armónicas de frecuencia f .

3. Las corrientes parásitas, inducidas en el metal paramagnético, interactúan con el imán del EMAT a través de la fuerza de Lorentz.
4. El efecto de la fuerza de Lorentz sobre el metal se convertirá en una vibración mecánica que se propaga por el material.

El EMAT detector funciona de la siguiente manera:

1. Se produce un cambio del flujo magnético dentro del metal paramagnético vibrante cuando el imán permanente del EMAT está cerca de este mismo metal.
2. Las corrientes parásitas que generó el EMAT excitador son variables en el tiempo, por lo tanto genera su propio campo magnético alterno. Al acercar un EMAT detector a este campo magnético, una fuerza electromotriz será inducida en la bobina del mismo EMAT y este detectará la respuesta del metal vibrante y será enviada al VNA para su posterior análisis.

¹Cuando un campo magnético entra en contacto con un material paramagnético, éste produce corrientes en circuito en la superficie del material. A estas corrientes se les conoce como corrientes parásitas.

3.3. Montaje experimental

El montaje experimental con la ARS usado en el laboratorio se muestra en la figura 3.4. Primero se suspende la molécula artificial haciendo que tenga el menor contacto posible con cualquier superficie. Esto se logró colocando el benceno artificial sobre una estructura que consta de soportes universales e hilos de nailon, que son sujetados entre dos soportes, con el propósito de minimizar el contacto físico del sistema con cualquier superficie, como se muestra en la figura 3.4 en (4), (5) y (6). Posteriormente, se configura el VNA por medio de una computadora utilizando un programa de automatización y adquisición de datos llamado *phase*, en LabView. Los parámetros que se introdujeron al VNA son los siguientes:

- frecuencia central en Hz: 20950,
- span (ancho de la resonancia) en Hz: 50,
- tiempo en ms: 300000,
- incremento en Hz: 50,
- número de iteraciones: 7 y
- formato de medición: 3 (magnitud y fase).

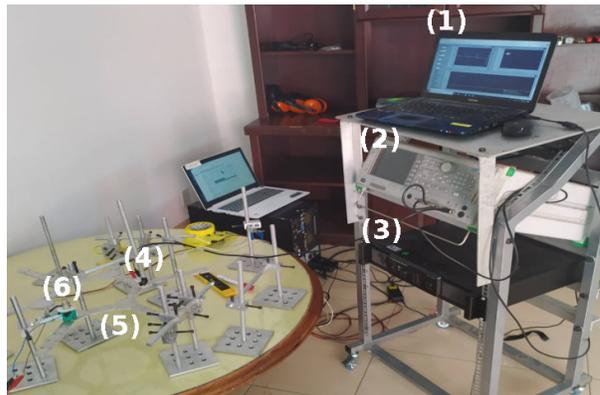


Figura 3.4: Montaje del experimento realizado en el laboratorio. (1) Computadora, (2) Analizador de redes vectorial o VNA, (3) Amplificador de audio de alta fidelidad, (4) EMAT detector, (5) Benceno artificial y (6) EMAT excitador.

La perilla de volumen del amplificador de audio se coloca a la mitad de la máxima amplificación, con el propósito de evitar distorsiones en la señal.

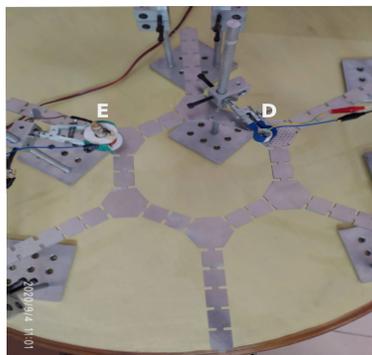


Figura 3.5: Posición de los EMAT's, estos se colocan de forma paralela al plano de la superficie del resonador. Las letras E y D identifican la posición del EMAT excitador y detector, respectivamente. Aquí, el EMAT excitador no cambia de posición mientras que la posición del EMAT detector es variable, dependiendo del experimento.

Después, se colocan los EMAT's, excitador y detector, en dos de los resonadores de la molécula con una configuración o posición paralela al plano de la superficie de cada resonador, ver figura 3.5, con el propósito de producir vibraciones fuera del plano. El EMAT excitador se conecta al amplificador de audio en modo puente ² y el EMAT detector se conecta directamente al VNA.

3.4. Experimentos

Se realiza una serie de experimentos para corroborar las propiedades generales de la molécula, tales como: espectro de frecuencias, degeneraciones del espectro de frecuencias, ciclicidad, orbital atómico análogo o modos de vibración del resonador y las amplitudes relativas en puntos equivalentes del resonador. Para esto se usó el montaje y la técnica de la ARS que se describe en la sección anterior. Aquí, se realizó una serie de experimentos haciendo un barrido en el rango de frecuencias de los 20900 Hz a los 21300 Hz. En todos los experimentos se excitó en uno de los resonadores de la molécula y se detectó en el resonador más lejano. Los EMAT's se colocan de forma vertical, perpendicular al benceno, y lo más cerca posible de la superficie del resonador, sin llegar hacer contacto con este. A continuación se enlistan los experimentos que se realizaron para obtener todas estas mediciones:

²En el modo puente entra una señal de audio y sale un único canal de amplificación con el doble de potencia.

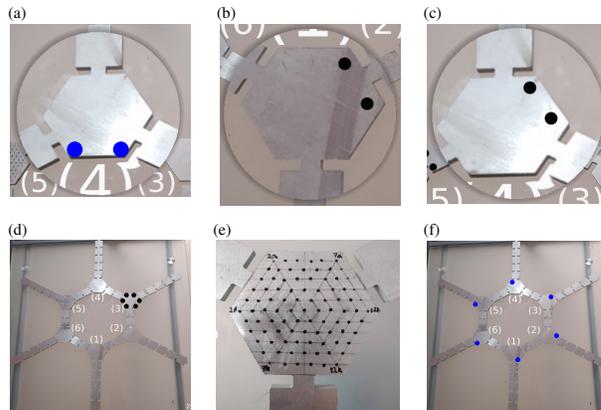


Figura 3.6: (a) Posiciones en donde se coloca el EMAT detector para medir los espectros de frecuencias. (b), (c) Posiciones de las impurezas. (d) Molécula de benceno artificial. Los números del (1) al (6) etiquetan a cada resonador. Los círculos negros en el resonador (3) indican las posiciones de las impurezas. (e) Mallado del resonador donde se identifican los puntos de referencia de los vértices del resonador. Para medir la amplitud de onda del resonador se coloca el EMAT detector en cada uno de esos puntos. (f) Puntos equivalentes del resonador para medir las amplitudes relativas.

1. Se mide el espectro de frecuencias de la molécula artificial detectando en dos de los vértices del resonador más lejano de la molécula, estos vértices se muestran en la figura 3.6 panel (a) en círculos azules.
2. Se mide el espectro de frecuencias del benceno colocando dos imanes de neodimio de diámetro $D = 2$ mm y espesor $e = 1$ mm en el resonador más lejano, en las posiciones que se indican con círculos negros en la figura 3.6 (b) y (c), y en los resonadores (1) y (2) que se indican en el panel (d) de la misma figura. Con este experimento se rompen las degeneraciones de la molécula.
3. Se mide el espectro de frecuencias del benceno colocando un mayor número de imanes, de diámetro $D = 4$ mm y espesor $e = 2$ mm, en el resonador (3) que se indica en la figura 3.6 (d). Con este experimento se rompe la ciclicidad de la molécula. En este experimento y en el anterior los imanes juegan el papel de impurezas en la molécula.
4. Se mide el espectro de frecuencias en cada uno de los puntos del mallado que se muestra en la figura 3.6 panel (e). Con este experimento se mide la amplitud de onda de un resonador.

5. Se mide el espectro de frecuencias en los puntos equivalentes, de cada resonador del benceno artificial, que se muestran en la figura 3.6 (f) en círculos azules. Con estos experimentos se construyen los orbitales moleculares análogos del benceno artificial.

Capítulo 4

Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos descritos en el capítulo anterior. Se analiza la estructura del espectro de frecuencias de la molécula y el perfil de cada una de sus resonancias. También se estudia el rompimiento de las degeneraciones y de la ciclicidad en los espectros de frecuencia, y su comportamiento en el plano de Argand. Finalmente, se analizan los orbitales atómicos y orbitales moleculares análogos de la molécula de benceno.

4.1. Espectro de frecuencias del benceno artificial

En la figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos del primer experimento, discutido en la sección 3.4 del capítulo anterior. En los paneles (a) y (c) se muestran los espectros de frecuencia en amplitud y fase, respectivamente, cuando se mide en uno de los vértices del resonador. En esos paneles se observan cuatro resonancias que corresponden con cuatro de los niveles de frecuencia esperados. Dos de los niveles restantes (dobletes) no aparecen debido a que se encuentran degenerados. Estas degeneraciones se deben a la estructura de anillo del benceno artificial y se pueden romper mediante la inclusión de impurezas. Las predicciones teóricas (ver el capítulo 2, sección 2.5.1) se muestran en líneas negras verticales en el interior del panel (a), donde las líneas de las orillas corresponden con singuletes y las líneas de en medio representan los dobletes. El error relativo

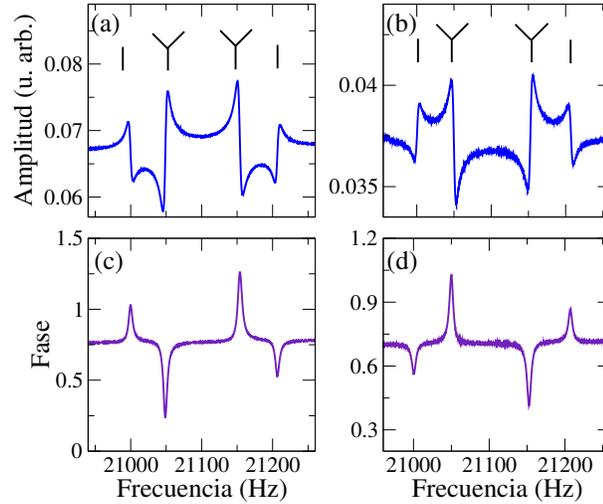


Figura 4.1: Espectros de frecuencia en amplitud y fase, respectivamente, cuando se mide en uno de los vértices del resonador, paneles (a) y (c) y cuando se mide en el vértice opuesto, paneles (b) y (d). La diferencia entre ambas mediciones es un cambio de fase como se observa en los paneles (c) y (d). Las líneas verticales de los paneles (a) y (b) corresponden con las predicciones teóricas.

$f_{\text{Teórico}}$	$f_{\text{Experimental}}$	Error (%)
20989	20999.9	0.0519
21042	21049.0	0.0332
21153	21154.3	0.0061
21209	21206.7	0.0108

Cuadro 4.1: Error relativo entre las predicciones teóricas y las mediciones de los niveles de frecuencia cuando el EMAT detector se coloca en uno de los vértices del resonador, panel (a) de la figura 4.1. En todos los casos el error relativo es menor que el 0.1%.

$f_{\text{Teórico}}$	$f_{\text{Experimental}}$	Error (%)
20989	21000.0	0.0524
21042	21050.2	0.0389
21153	21152.8	0.0094
21209	21207.2	0.0084

Cuadro 4.2: Error relativo entre las predicciones teóricas y las mediciones de los niveles de frecuencia cuando el EMAT detector se coloca en el vértice contrario del resonador, respecto al primer experimento, panel (b) de la figura 4.1. En todos los casos el error relativo es menor que el 0.1 %.

$$\text{Error} = \frac{|f_{\text{experimental}} - f_{\text{teórico}}|}{f_{\text{teórico}}} \times 100 \quad (4.1)$$

entre las predicciones teóricas y las mediciones experimentales para el espectro de frecuencias del panel (a) se muestran en la tabla 4.1. Como se observa, el acuerdo entre las predicciones teóricas y las mediciones experimentales tienen un error relativo menor que el 0.1 %. Para este espectro la diferencia de frecuencias entre singulete y doblete, y entre doblete y doblete, es $\Delta_f \approx 49.1$ y $2\Delta_f (\approx 105.3 \text{ Hz})$, respectivamente. Esta estructura coincide con el espectro de energías de la molécula de benceno, mostrado en la sección 2.4.1 del capítulo 2.

En los paneles (b) y (d) de la figura 4.1 se muestran los espectros de frecuencia en amplitud y fase, respectivamente, cuando se mide en el vértice contrario al del experimento del panel (a). El espectro de frecuencias es similar que el del caso (a), con la diferencia de que ahora se observa un cambio de fase, es decir, ahora las cuatro resonancias empiezan en sentido contrario, ver los paneles (c) y (d). El error relativo entre las predicciones teóricas y las mediciones experimentales en este caso se muestran en la tabla 4.2. El acuerdo entre las predicciones teóricas y las mediciones experimentales, en este caso, también es menor que 0.1 %.

Las resonancias de los espectros de frecuencia de los paneles (a) y (b) de la figura 4.1, de izquierda a derecha, describen óvalos en el plano de Argand como se muestra en los correspondientes paneles (a) y (b) de la figura 4.2. Se observa que los óvalos correspondientes con los singuletes (rojo y amarillo) son de menor tamaño que los óvalos

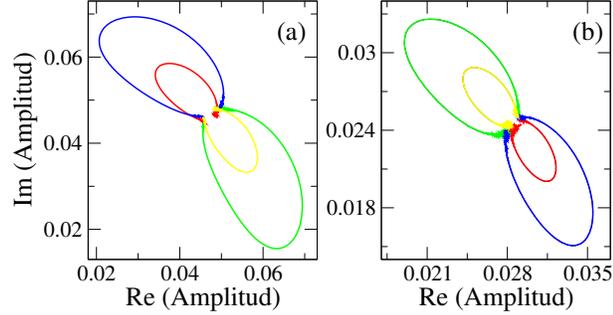


Figura 4.2: Espectros de frecuencia de la figura 4.1 (a) y (b), en los paneles (a) y (b) respectivamente, en el plano complejo. Cada resonancia describe un óvalo, los óvalos correspondientes con los singuletes se muestran en color rojo y amarillo y son de menor tamaño que los óvalos asociados a los dobletes (verde y azul).

asociados a los dobletes (verde y azul). También es clara la diferencia de fase que ocurre entre ambos experimentos. Estos óvalos no cierran completamente debido al fenómeno conocido como *efecto Fano*.

4.2. Resonancias de Fano

Un aspecto notorio de los espectros mostrados en los paneles (a) y (b) de la figura 4.1 es que cada una de las resonancias no es simétrica. Este rompimiento del perfil simétrico de las resonancias es producido por el fenómeno de Fano [55].

El efecto Fano es un fenómeno de interferencia que surge debido a la interacción entre un estado resonante y un continuo. Este fenómeno se observó primero en estados autoionizados en átomos y en reacciones nucleares, y fue descrito posteriormente por Ugo Fano.

El perfil de las resonancias de Fano es una forma de línea asimétrica muy característica y se puede escribir como

$$F(f) = A_{off} + A \left(\frac{(f - f_0)^2}{(f - f_r)^2 + (\Gamma_r/2)^2} \right), \quad (4.2)$$

donde A_{off} es el offset, esto es, una compensación debido a los componentes electromagnéticos de medición, A es la amplitud de la resonancia, f es la frecuencia, f_0 , f_r y Γ son la frecuencia central, la posición

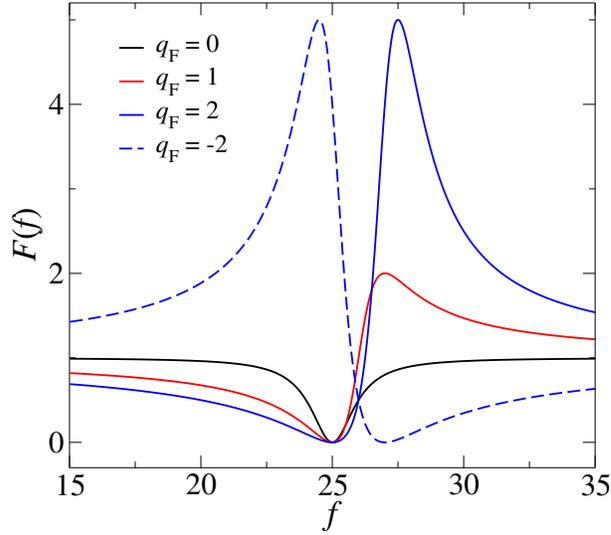


Figura 4.3: Perfil de Fano de la ecuación (4.2) para diferentes valores del parámetro de Fano q_F , como se muestra al interior de la figura. El perfil de Fano es más asimétrico mientras más grande es q_F .

del pico de la resonancia y el ancho de la resonancia, respectivamente. El parámetro que describe el grado de asimetría de la resonancia, conocido como *parámetro de Fano*, está dado por

$$q_F = \frac{(f_r - f_0)}{\Gamma/2}. \quad (4.3)$$

Este parámetro puede ser positivo o negativo dependiendo del valor de $f_r - f_0$. En la figura 4.3 se muestra el perfil de Fano de la ecuación (4.2) para diferentes valores de q_F , como se indica en el interior de la figura. Se observa que mientras mayor es el parámetro de Fano, mayor es la asimetría de la resonancia.

En la figura 4.4 se muestran los ajustes de las resonancias de los paneles (a) y (b) de la figura 4.1 con el perfil de Fano dado por la ecuación (4.2). Para cada resonancia (de izquierda a derecha) se obtienen los parámetros de Fano (a) $q_F = -1.0459, 0.9370, -1.1740$ y 0.8483 , respectivamente y (b) $q_F = 1.0434, -0.990, 1.1549, -1.011$, respectivamente. En todos los casos se obtiene un indicador estadístico χ^2 entre la curva experimental y los ajustes menor de 10^{-4} .

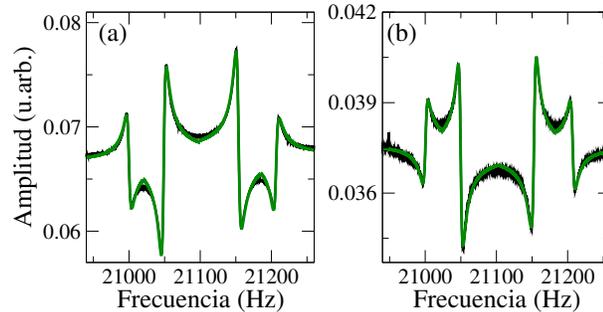


Figura 4.4: En los paneles (a) y (b) se muestra el ajuste de las resonancias de los correspondientes paneles (a) y (b) de la figura 4.1. El parámetro de Fano para cada resonancia (de izquierda a derecha) es (a) $q_F = -1.0459, 0.9370, -1.1740$ y 0.8483 , respectivamente y (b) $q_F = 1.0434, -0.990, 1.1549, -1.011$, respectivamente.

4.3. Rompimiento de las degeneraciones

Como se menciona al inicio de este capítulo, los espectros mostrados en la figura 4.1 paneles (a) y (b) muestran cuatro resonancias que corresponden con cuatro de seis niveles esperados. Esto es, dos de estos niveles (dobletes) se encuentran degenerados. Esta degeneración es resultado de la *propiedad de ciclicidad* que presenta la molécula de benceno debido a su estructura de anillo.

Para romper esa ciclicidad en la molécula artificial, se realizan dos experimentos. En ambos experimentos se excita en uno de los resonadores del benceno y se detecta en el resonador más lejano. Las posiciones del excitador y detector se indican con la letra **E** y **D**, respectivamente, en los esquemas superiores de la figura 4.5. En el primer experimento se agregan imanes de un diámetro de 2 mm y espesor de 1 mm, que juegan el papel de impurezas, en las posiciones que se indican con círculos negros como se muestra en el esquema de la figura 4.5. En el segundo experimento se agregan las mismas impurezas pero ahora en el resonador opuesto como se muestra en el esquema superior derecho de la misma figura.

Los resultados obtenidos de estos experimentos se muestran en los paneles (a) y (b) de la figura 4.5. En el panel (a) se observa el rompimiento de la degeneración, en la resonancia a la frecuencia de 21075 Hz aproximadamente. En la figura interior de ese mismo panel se muestra un acercamiento de esa resonancia, donde se observa la aparición de

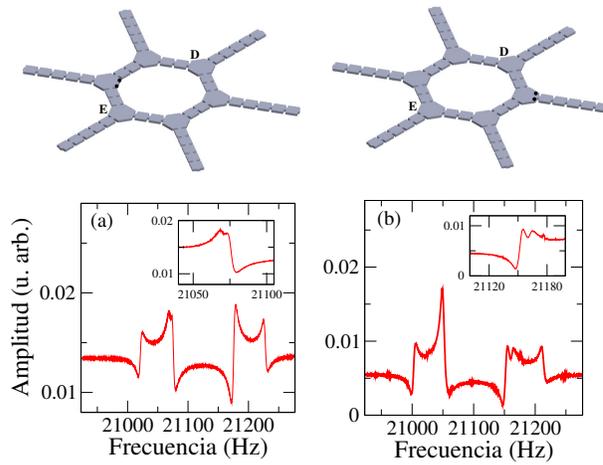


Figura 4.5: Espectros de frecuencia de la molécula de benceno cuando se agregan impurezas en las posiciones que se indican en los esquemas superiores de los paneles (a) y (b). Como resultado se obtiene el rompimiento de las degeneraciones de las resonancias en (a) 21075 Hz y (b) 21160 Hz.

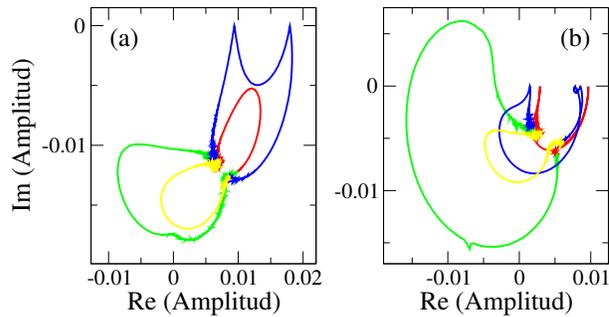


Figura 4.6: Como resultado del rompimiento de las degeneraciones los óvalos que describen cada resonancia sufren deformaciones, como se observa en los paneles (a) y (b).

otra resonancia debido al rompimiento de la degeneración. En el panel (b) de la misma figura se observa el rompimiento de la degeneración de la resonancia a la frecuencia de 21160 Hz aproximadamente. Un acercamiento de esta resonancia se muestra en el interior de ese mismo panel.

El movimiento de las resonancias en el plano de Argand de estos experimentos se muestran en la figura 4.6. Se observa que con el rompimiento de esta degeneraciones los óvalos se deforman. Nótese la

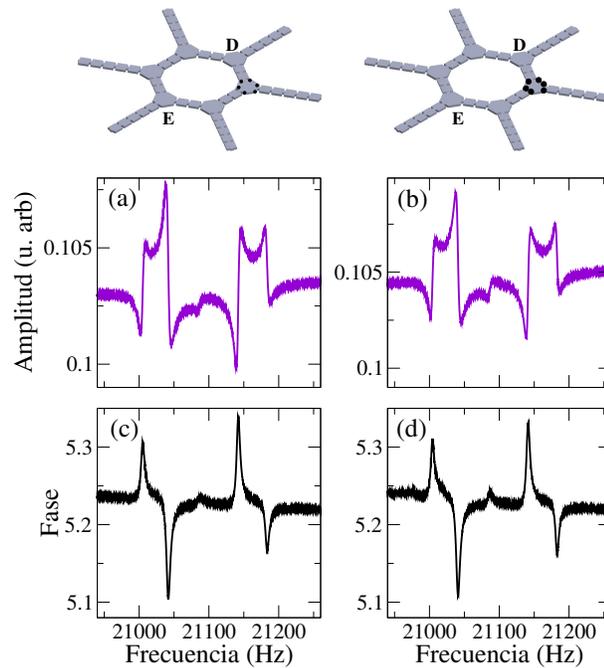


Figura 4.7: Espectros de frecuencia medidos en amplitud (a) y (b) y fase (c) y (d) de la molécula de benceno cuando se agregan más impurezas en las posiciones que se indican en los esquemas superiores de los paneles (a) y (b). Como resultado se obtiene el rompimiento de la ciclicidad de la molécula. Esto se verifica con la aparición de una quinta resonancia, a las frecuencias de 21080 Hz en ambos paneles (a) y (b).

diferencia con respecto a la figura 4.2, paneles (a) y (b).

4.4. Rompimiento de la ciclicidad

Con el propósito de romper la propiedad de ciclicidad de la molécula, ahora se consideran dos experimentos. En el (a) primer experimento se mide el espectro de frecuencias agregando seis imanes de diámetro de 2 mm y espesor de 1 mm, colocados en uno de los resonadores, como se muestra en el esquema superior izquierdo de la figura 4.7. En el (b) segundo experimento se mide el espectro de frecuencias agregando el mismo número de imanes que en el experimento anterior solo que ahora se usan imanes de 4 mm de diámetro y 2 mm de espesor, como se muestra en el esquema superior derecho de la figura 4.7. Esto, para

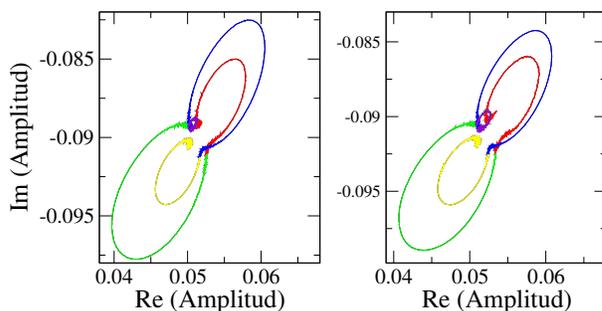


Figura 4.8: Como resultado del rompimiento de la ciclicidad se observa un óvalo extra en color morado, como se observa en ambos paneles.

suprimir las vibraciones en ese resonador y así romper la propiedad de ciclicidad de la molécula.

Los resultados de estas mediciones, en amplitud y fase se muestran en los paneles (a) y (c), y (b) y (d), respectivamente, en la figura 4.7. En cada uno de esos espectros se observan cinco resonancias como se espera dado que se logra suprimir las vibraciones en uno de los resonadores. Con esto se verifica que se rompe la propiedad de ciclicidad de la molécula.

Finalmente, en la figura 4.8 se muestra el movimiento de esas resonancias en el plano de Argand. Cada resonancia describe un óvalo. En el panel (a) se observa la aparición de un quinto óvalo, de menor tamaño que los demás, asociado a la frecuencia de 21080 Hz. El correspondiente óvalo en el panel (b) es de mayor tamaño debido a que el tamaño de los imanes usados como impurezas son mas grandes que los usados en el experimento (a).

4.5. Orbitales atómicos análogos

Para medir los modos de vibración de la molécula artificial, primero se realiza un mallado de hexágonos concéntricos en uno de los resonadores. Los puntos sobre este mallado se indican en el panel (a) de la figura 4.9. Estos mismos puntos se identifican sobre el resonador como se muestra en el panel (b) de la misma figura. Se nota que cada uno de los resonadores que componen a la molécula tienen la misma forma de vibrar, ver la figura 2.3 de la sección 2.5.1 del capítulo 2. Así,

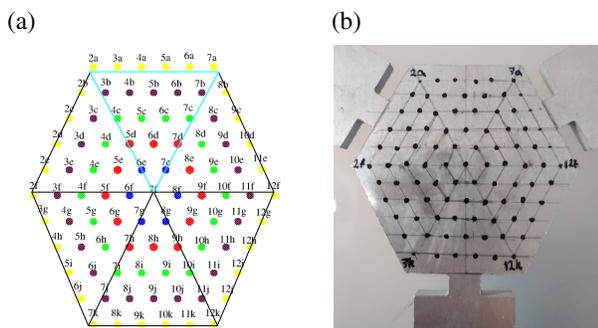


Figura 4.9: (a) Mallado de hexágonos concéntricos, los puntos de colores indican las posiciones de cada punto sobre el mallado. El triángulo en color azul indica un sextante del resonador. (b) Mallado de hexágonos concéntricos del panel (a) sobre uno de los resonadores de la molécula.

solamente se necesita medir en uno de los resonadores, donde además debido a la simetría hexagonal del resonador solo se mide en uno de los sextantes de este. Este sextante se indica en el triángulo en azul claro en el panel (a) de la figura 4.9.

Como en los experimentos anteriores, se excita en uno de los resonadores de la molécula, y se detecta en el resonador más lejano en los puntos del mallado en el sextante de interés.

Como resultado de estas mediciones se obtienen las amplitudes en todos los puntos de este sextante, el cual se utilizó para construir el modo de vibración en todo el resonador. Además, dado que cada espectro de frecuencias muestra cuatro resonancias, cada uno asociado a un nivel de frecuencia, se obtienen cuatro modos. Estos modos se muestran en la figura 4.10 correspondientes a cada eigenfrecuencia en (a) 20999.9 Hz, (b) 21049.0 Hz, (c) 21154.3 Hz y (d) 21206.7.

Estos modos de vibración son los análogos de los orbitales atómicos de la molécula artificial de benceno, y se usarán en la siguiente sección para construir los análogos de los orbitales moleculares.

4.6. Orbitales moleculares análogos

Como se menciona en el capítulo 2, los orbitales moleculares se escriben como una combinación lineal de los orbitales atómicos (cada

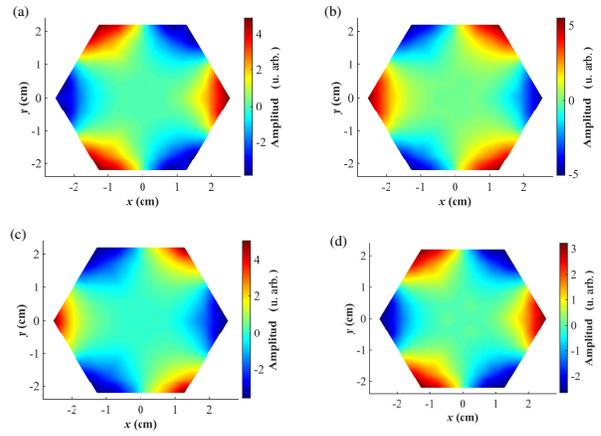


Figura 4.10: Modos de vibración del resonador asociados a cada eigenfrecuencia en (a) 20999.9 Hz, (b) 21049.0 Hz, (c) 21154.3 Hz y (d) 21206.7 Hz. Estos modos corresponden con los orbitales atómicos análogos de la molécula artificial de benceno.

uno de ellos con su respectiva amplitud). Como en la molécula artificial todos los orbitales atómicos análogos son equivalentes, solo se necesita medir las amplitudes en puntos equivalentes de cada uno de los resonadores para construir los correspondientes orbitales moleculares análogos. Para medir estas amplitudes se coloca el excitador en uno de los resonadores del benceno artificial y se detecta en cada punto equivalente de los demás resonadores. Los resultados de estas mediciones se muestran en el panel (a) de la figura 4.11, donde se obtienen las amplitudes relativas correspondiente a cada eigenfrecuencia (cinco para cada eigenfrecuencia).

Posteriormente se multiplica cada valor de la amplitud al correspondiente orbital atómico para construir los orbitales moleculares asociados a cada eigenfrecuencia. En este caso se obtienen cuatro orbitales moleculares análogos. Para obtener los orbitales moleculares asociados a los niveles degenerados se miden estas amplitudes relativas pero suprimiendo las vibraciones en dos de los resonadores más lejanos. Las amplitudes relativas de estas mediciones se muestran en el panel (b) de la figura 4.11. Como en el caso anterior se multiplican esas amplitudes a los correspondientes modos en las frecuencias degeneradas para construir sus orbitales moleculares. Estos orbitales se muestran en la figura 4.12, en los paneles de la derecha, comparados con las predicciones teóricas del modelo de amarre fuerte (paneles de la izquierda)

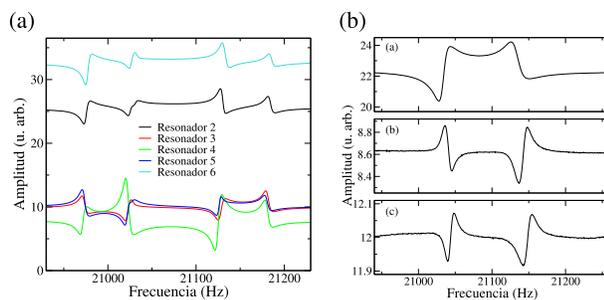


Figura 4.11: (a) Espectros de frecuencia medidos en puntos equivalentes de cada uno de los resonadores de la molécula artificial (como se indica en el interior de la figura). (b) Espectros de frecuencia medidos en los mismos puntos equivalentes que en (a), pero suprimiendo las vibraciones en dos de los resonadores de la molécula.

y de las simulaciones numéricas (paneles de en medio). Como observa, nuestros experimentos reproducen las simetrías de los orbitales moleculares de la molécula de benceno a nivel atómico.

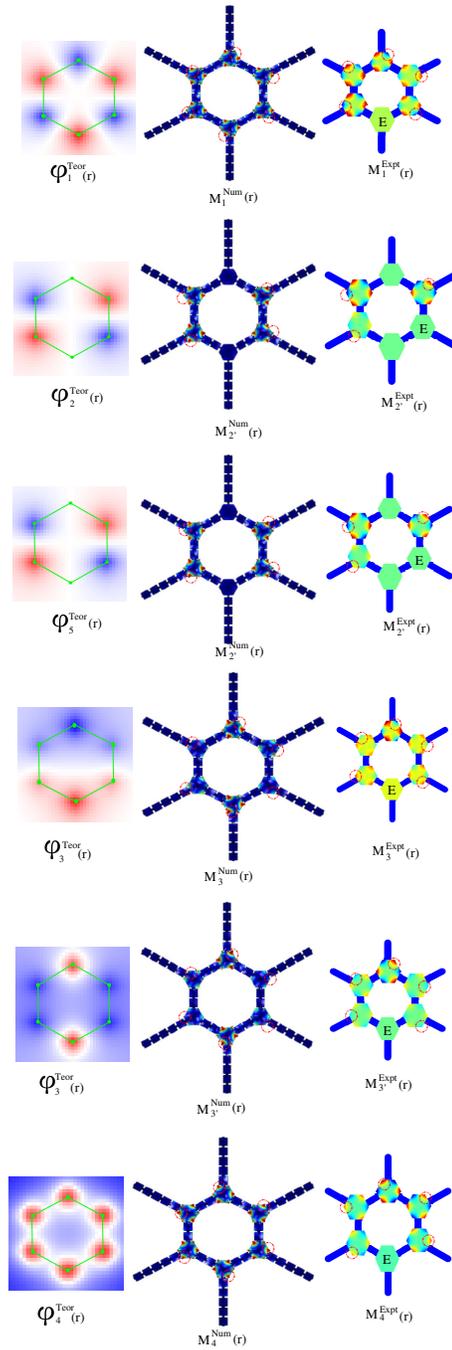


Figura 4.12: Comparación de los orbitales moleculares análogos (paneles de la derecha) con los correspondientes orbitales obtenidos por el modelo de amarre fuerte (paneles de la izquierda) y con las simulaciones numéricas (paneles de en medio). Los puntos equivalentes en cada uno de los resonadores se indican en círculos rojos. Las posiciones del excitador se indican con la letra **E**.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

En esta tesis se caracterizó de forma experimental una molécula artificial de benceno mediante el uso de la técnica de espectroscopia acústica resonante.

Se demostró que los espectros de frecuencias medido de la molécula artificial y del que se obtiene de simulaciones numéricas presentan la misma estructura. Esta estructura también es la misma que la que se obtiene en el espectro de energías del benceno a nivel atómico.

También se estudió la propiedad de ciclicidad de la molécula. Se comprobó que mediante la adición de impurezas se rompen tanto las degeneraciones como la ciclicidad del benceno artificial.

Finalmente, se midió la amplitud de onda en un resonador la cual corresponde con el análogo de un orbital atómico, y mediante el uso de la combinación lineal de esos orbitales atómicos se construyeron los orbitales moleculares análogos. Estos resultados están en acuerdo con los resultados de amarre fuerte y de las simulaciones numéricas (ver la figura 4.12).

Los resultados de esta tesis son el inicio de estudios experimentales de sistemas moleculares más complejos, que sean descritos por el modelo de amarre fuerte. Como perspectivas, se puede mencionar el estudio de las propiedades electrónicas de moléculas artificiales tales como: cis-poliacetileno, trans-poliacetileno, antraceno, tetraceno, boraceno, por mencionar algunas moléculas de interés.

Bibliografía

- [1] 2D Materials for Nanoelectronics, Edited by M. Houssa, A. Dimoulas, and A. Molle, (CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton 2016).
- [2] Cuevas, J. C. & Scheer, E. in *Molecular electronics: an introduction to theory and experiment* (World Scientific, 2010).
- [3] Manrique, D. Z. et al. *A quantum circuit rule for interference effects in single-molecule electrical junctions. Nat. Commun.* **6**, 6389 (2015).
- [4] Champagne, A. R., Pasupathy, A. N. & Ralph, D. C. Mechanically Adjustable and Electrically Gated Single-Molecule Transistors. *Nano. Lett.* **5**, 305-308 (2005).
- [5] Liang, W., Shores, M. P., Bockrath, M., Long, J. R. & Park, H. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature* **417**, 725-729 (2002).
- [6] Nitzan, A. & Ratner, M. A. Electron Transport in Molecular Wire Junctions. *Science* **300**, 1384-1389 (2003).
- [7] Xu, B. & Tao, N. J. Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions. *Science* **301**, 1221-1223 (2003).
- [8] Kubatkin, S. et al. Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states. *Nature* **425**, 698-701 (2003).
- [9] Joachim, C. & Ratner, M. A. Molecular electronics: Some views on transport junctions and beyond. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 8801-8808 (2005).
- [10] Tao, N. J. Electron transport in molecular junctions. *Nat. Nanotech.* **1**, 173-181 (2006).

- [11] Cuniberti, G., Fagas, G. & Richter, K. in *Introducing Molecular Electronics*, Lect. Notes Phys. **680** (Springer, Berlin Heidelberg, 2005).
- [12] A. Aviram and M. A. Ratner, *Molecular rectifiers*, Chem. Phys. Lett. **29**, 277 (1974).
- [13] Li, Y. et al. Gate controlling of quantum interference and direct observation of anti-resonances in single molecule charge transport. *Nat. Mat.* **18**, 357-363 (2019).
- [14] Carlotti, M., Kovalchuk, A., Wächter, T., Qiu, X., Zharnikov, M. & Chiechi, R. C. Conformation-driven quantum interference effects mediated by through-space conjugation in self-assembled monolayers. *Nat. Commun.* **7**, 13904 (2016).
- [15] Guédon, C. M., Valkenier, H., Markussen, T., Thygesen, K. S., Hummelen, J. C. & van der Molen, S. J. Observation of quantum interference in molecular charge transport. *Nat. Nanotech.* **7**, 305-309 (2012).
- [16] Reichert, J., Ochs, R., Beckmann, D., Weber, H. B., Mayor, M. & Löhneysen, H. v. Driving Current through Single Organic Molecules. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 176804 (2002).
- [17] Moresco, F., Meyer, G., Karl-Heinz, R., Tang, H., Gourdon, A. & Joachim, C. Conformational Changes of Single Molecules Induced by Scanning Tunneling Microscopy Manipulation: A Route to Molecular Switching. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 672 (2001).
- [18] Gimzewski, J. K. & Joachim, C. Nanoscale Science of Single Molecules Using Local Probes. *Science* **238**, 1683-1688 (1999).
- [19] Zhirnov, V. V. & Cavin, R. K. Chemistry of molecules or physics of contacts?. *Nat. Mater.* **5**, 1554 (2006).
- [20] Lastapis, M., Martin, M., Riedel, D., Hellner, L., Comtet, G. & Dujardin, G. Picometer-Scale Electronic Control of Molecular Dynamics Inside a Single Molecule. *Science* **308**, 1000-1003 (2005).
- [21] Diez-Perez, I., Hihath, J., Hines, T., Wang, Zhong-Sheng, Zhou, G., Müllen, K. & Tao, N. Controlling single-molecule conductance through lateral coupling of π orbitals. *Nat. Nanotech.* **6**, 226-231 (2011).
- [22] Bratkovsky, A. M. & Kornilovitch, P. E. Effects of gating and contact geometry on current through conjugated molecules covalently bonded to electrodes. *Phys. Rev. B* **67**, 115307 (2003).

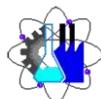
- [23] Geng, W. T., Nara, J. & Ohno, T. Impacts of metal electrode and molecule orientation on the conductance of a single molecule. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5992-5994 (2004).
- [24] Basch, H., Cohen, R. & Ratner, M. A. Interface Geometry and Molecular Junction Conductance: Geometric Fluctuation and Stochastic Switching. *Nano Lett.* **5**, 1668-1675 (2005).
- [25] Haiss, W. et al., Precision control of single-molecule electrical junctions. *Nature Mater.* **5**, 995-1002 (2006).
- [26] Kronemeijer, A. J., Akkerman, H. B., Kudernac, T., van Wees, B. J., Feringa, B. L., Blom, P. W. M. & de Boer, B. Reversible Conductance Switching in Molecular Devices. *Adv. Mater.* **20**, 1467-1473 (2008).
- [27] Kornilovitch, P. E. & Bratkovsky, A. M. Orientational dependence of current through molecular films. *Phys. Rev. B* **64**, 195413 (2001).
- [28] Gholami, M. & Tykwinski, R. R. Oligomeric and Polymeric Systems with a Cross-conjugated π -Framework. *Chem. Rev.* **106**, 4997-5027 (2006).
- [29] Cardamone, D. M., Stafford, C. A. & Mazumdar, S. Controlling Quantum Transport through a Single Molecule. *Nano Lett.* **6**, 2422-2426 (2006).
- [30] Yoshizawa, K., Tada, T. & Staykov, A. Orbital Views of the Electron Transport in Molecular Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9406-9413 (2008).
- [31] Andrews, D. Q., Solomon, G. C., Van Duyne, R. P. & Ratner, M. A. Single Molecule Electronics: Increasing Dynamic Range and Switching Speed Using Cross-Conjugated Species. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17309-17319 (2008).
- [32] Chen, F. & Tao, N. J. Electron Transport in Single Molecules: From Benzene to Graphene. *Acc. Chem. Res.* **42**, 429-438 (2008).
- [33] Tada, T. & Yoshizawa, K. Molecular design of electron transport with orbital rule: toward conductance-decay free molecular junctions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 32099-32110 (2015).
- [34] Di Ventra, M., Pantelides, S. T. & Lang, N. D. The benzene molecule as a molecular resonant-tunneling transistor. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3448-3450 (2000).

- [35] Mujica, V., Kemp, M. & Ratner, M. A. Electron conduction in molecular wires. I. A scattering formalism. *J. Chem. Phys.* **101**, 6849-6855 (1994).
- [36] Kostyrko, T. An analytic approach to the conductance and $I-V$ characteristics of polymeric chains. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 4393-4405 (2002).
- [37] Walczak, K. The role of quantum interference in determining transport properties of molecular bridges. *Cent. Eur. J. Chem.* **2**, 524-533 (2004).
- [38] Rai, D., Hod, O. & Nitzan, A. Circular Currents in Molecular Wires. *J. Phys. Chem. C* **114**, 20583-20594 (2010).
- [39] Maiti, S. K. Conformation-dependent electron transport through a biphenyl molecule: circular current and related issues. *Eur. Phys. J. B* **86**, 296 (2013).
- [40] Tsuji, Y., Hoffmann, R., Movassagh, R. & Datta, S. Quantum interference in polyenes. *J. Chem. Phys.* **141**, 224311 (2014).
- [41] Cattena, C. J., Bustos-Marín, R. A. & Pastawski, H. M. Crucial role of decoherence for electronic transport in molecular wires: Polyaniline as a case study. *Phys. Rev. B* **82**, 144201 (2010).
- [42] Nozaki, D., Pastawski, H. M. & Cuniberti, G. Controlling the conductance of molecular wires by defect engineering. *New J. Phys.* **12**, 063004 (2010)
- [43] Nozaki, D., Gomes da Rocha, C., Pastawski, H. M. & Cuniberti, G. Disorder and dephasing effects on electron transport through conjugated molecular wires in molecular junctions. *Phys. Rev. B* **85**, 155327 (2012).
- [44] Nozaki, D., Bustos-Marín, R., Cattena, C. J., Cuniberti, G. & Pastawski, H. M. An efficient coarse-grained approach for the electron transport through large molecular systems under dephasing environment. *Eur. Phys. J. B* **89**, 102 (2016).
- [45] Nozaki, D. & Schmidt, W. G. Current Density Analysis of Electron Transport through Molecular Wires in Open Quantum Systems. *J. Comput. Chem.* **38**, 1685-1692 (2017).
- [46] Rix, J. B. & Hedegård, P. Thermoelectric Driven Ring Currents in Single Molecules and Graphene Nanoribbons. *J. Phys. Chem. C* **123**, 3817-3822 (2019).

- [47] Kondakci, H. E., Abouraddy, A. F. & Saleh, B. E. A. A photonic thermalization gap in disordered lattices. *Nature Physics* **11**, 930 (2015).
- [48] Barkhofen, S., Bellec, M., Kuhl, U. & Mortessagne, F. Disordered graphene and boron nitride in a microwave tight-binding analog. *Phys. Rev. B* **87**, 035101 (2013).
- [49] Bellec M., Kuhl, U., Montambaux, G. & Mortessagne, F. Tight-binding couplings in microwave artificial graphene. **Phys. Rev. B** **88**, 115437 (2013).
- [50] Stegmann, T., Franco-Villafañe, J.A., Ortiz, Y. P., Kuhl, U., Mortessagne, F. & Seligman, T. H. Microwave emulations and tight-binding calculations of transport in polyacetylene. *Phys. Lett. A* **381**, 24-29 (2017).
- [51] Ramírez-Ramírez, F., Méndez-Sánchez, R. A., Báez, G., Morales, A., Gutiérrez, L. & Flores, J. Emulating tightly bound electrons in crystalline solids using mechanical waves. *Progress In Electromagnetics Research Symposium (PIERS - Toyama)*, 410-413 (2018).
- [52] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, and H. A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, (Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988).
- [53] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, (Imperial College Press, London, 1998).
- [54] P. W. Atkins y R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (3rd edition), (Oxford University Press, Oxford, UK, 1997).
- [55] A. M. Martínez-Argüello, M. Martínez-Mares, M. Cobián-Suárez, G. Báez y R. A. Méndez-Sánchez, *A new Fano resonance in measurement processes*, *EPL* **110**, 54003 (2015).
- [56] A. M. Martínez-Argüello, V. Domínguez-Rocha, R. A. Méndez-Sánchez y M. Martínez-Mares, *Experimental validation of the theoretical prediction for the optical S matrix*, *Phys. Rev. B* **101**, 214112 (2020).
- [57] E. Flores-Olmedo, A. M. Martínez-Argüello, M. Martínez-Mares, G. Báez, J. A. Franco-Villafañe y R. A. Méndez-Sánchez, *Experimental evidence of coherent transport*, *Sci. Rep.* **6**, 25157 (2016).
- [58] A. Arreola-Lucas, G. Báez, F. Cervera, A. Climente, R. A. Méndez-Sánchez y J. Sánchez-Dehesa, *Experimental evidence of*

rainbow trapping and bloch oscillations of torsional waves in chirped metallic beams, Sci. Rep. **9**, 1860 (2019).

- [59] F. Ramírez-Ramírez, E. Flores-Olmedo, G. Báez, E. Sadurní y R. A. Méndez-Sánchez, *Emulating tightly bound electrons in crystalline solids using mechanical waves*, Sci. Rep. **10**, 10229 (2020).



Cuernavaca, Mor., a 4 de mayo de 2021

DR. JORGE AVELINO DOMÍNGUEZ PATIÑO
DRA. MIRIAM NAVARRETE PROCOPIO
DR. ÁNGEL MARBEL MARTÍNEZ ARGUELLO
DR. FABIÁN JESÚS RENDÓN HERNÁNDEZ
DR. NARCIZO MENDOZA AGUERO

P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**

Titulado:

Caracterización experimental de una molécula artificial de benceno

Que presenta (el) o (la) **C. MAYRA PATRICIA TOLEDANO MARINO**

Del programa educativo de: **INGENIERÍA QUÍMICA**

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DR. JORGE AVELINO DOMÍNGUEZ PATIÑO	
	DRA. MIRIAM NAVARRETE PROCOPIO	
	DR. ÁNGEL MARBEL MARTÍNEZ ARGUELLO	
	DR. FABIÁN JESÚS RENDÓN HERNÁNDEZ	
	DR. NARCIZO MENDOZA AGUERO	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg



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

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2021-05-04 19:08:15 | Firmante

alN8reKQXH5bCYmf9PQgCT0hZ1RzHkWFE1Dm+75FIfHG8nQ03KdRr3o+KYHJi7AlfycawzM/tTI0ad+0t7QjAcQSDIMK9r4IK5ox4VKPC0LLmx2uw59EaFwfE/gko9JdaYNEH8pQbKHjzz5aJn2V0nj0P0EApS/LKbUtJps6S9Nls+I9OfH8AanM1ZwS7r2frE6NGOyed1AVN1741+gxJE2xbbtKt9xKHtXRqh7cw4sHJfp3MbhHPOWfhB1qCxfTezVcwg1WQk+Ogx+r1oCmOLkleBdPjclTEkBERo0V5ssEPKFz7r12c516gYXbEGcEnJwqxSg1mD+Y7I8Ya/w==

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



[lbi57s](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/thPJC0oqKS4Z1N33E3tTdOi4xpOYrtZ6>





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

ANGEL MARBEL MARTÍNEZ ARGÜELLO | Fecha:2021-05-07 19:19:11 | Firmante

gyU9bco8Gw1ff/D+Kww0WhJbx2jxJqhLB5vbYZ1pEuYcVv4VHNvYDxJoeCbQGXJO/jaZMSz80LeQaOA/U+8wj3fh3ofE0haRaVpWYvWmJMafCfxgEU/sINTJ4gvXzkbPWP71d7dEe8ilJtByvOM3j965UySOIVYwckuto03zcJKGy5rcpVXCILGtJNvAaKctPzOj2vv1S/yyhIYqReP601a0VvQZb1NZlBnBTSQj8m4b4D4D26yAzHGxM3BiDG8msVq+7ZG2kmrJu4tLzKQKEIMCohR9Lfx+v8sad0BfiOPQxCvt5wKcNWRDDvJ5015e5Dc3eSg/en1DwVkyYDCQQ==

NARCIZO MENDOZA AGUERO | Fecha:2021-05-08 07:41:20 | Firmante

QAx/XzKQ7UFdNAXt68TTzONRd5shuZphRxdVcgB5yWPqNQ5DCEYrXEkiBD84NjQFHqSHax/6Zy0cFvvpvFaHsJtozYd06KWbYgQcPdsJlgPEjE0ppAr0xHY23ZeIA8UeUzS8n0hw5jcb7qvYWFQXMuHCipejFZofnug1MCQfRpQatlpWu2XS2qM78o7C69YCAhipuyI2G7UdDWDziMv/XfPuoFYHP14oytSzZJLcHzRz8JmqiwiWJQ8BfZLSQCayJbweHrTmkFGxiAMSHIEfmbJ420xA7VnmN8V36sKINpkguw003SARj2FhkQZR9PP7Tp0lFgKczVZ2uy2WfGf2Q==

FABIAN JESUS RENDON HERNANDEZ | Fecha:2021-05-11 23:49:16 | Firmante

AxYgd+vZlQkANhyuvmLCKHjVVSsmPThchOPNOE1H1ewF3LqNzYoRVhXH+xhFHG5C+1aGGXrP2yjRw39gqvmDNzVb3CU45md1BlbPlyJhOG9qj9pbgFNhyvZt4qaYXam7+QMtafFb4K2UDkXAvJYG+oZvOhiR1Umgw2blu3Wq1KUee1FHbBF97A+6q4OXOwcmEoRKZPf6//rdlopoolSosgk50/Ys4NQzWwKOBIwqYXdb3UqGU70YPR+hqgMPUvQqIPniUbjPuv+juAibqsr3V3GjoSc8mKhq2jsEMFBqXamd8QgzcaUP539y7aLUPyZhb1TQiQXfGINKjBdlQ==

MIRIAM NAVARRETE PROCOPIO | Fecha:2021-05-12 10:56:29 | Firmante

Uf3kK2JL3mR/oZ+KatRvyroBjNfurAK/Amnl3HZu1Of4qu+Txczzgw3CuCRIEfzb/S+7qhCFMLZaKyz9TQgiDQWwYiFypfs1BqGyl645vzR1clvowiRxbvj0Gq/TortrcExo3ywJu+htl81ZCaGxflTZ0ItNZQPM2Z02qm1V+VaKcKZmfGSqxemXclvYTFusKfr6Kh+dh0ct4Fp3v4HLSSJl3Qmg8G9Sx3u9je1DT9K4QpEatMrZ7Zv7CxdvS6Y+Nm2hFiC2aFJVHP4hanSGotCr3eGJBQXco6kuy3hC3mxOmMe3UnjRwWjU6pC4WFAXW3cwsuD4NMuQel716xwA==

JORGE AVELINO DOMINGUEZ PATIÑO | Fecha:2021-05-14 22:10:03 | Firmante

hlGHZ0is9kQ6l0hMv09SOew630NrSVEWNZi/PNYAFhB96d0rcUdCN2eVnjZVqLRi1efJvUtPAowEmbLgy5S4hotlYQ7GN1TEqauZbFddv1bj+FWtllGkgTmOkAGJJza4X6Pv7dNjZxxZmFwNhUZHIHegYOWrNritj2Jlyf5E2qfn22sY/F9QFhsDCOT5uQcewPEtwmQvCqXYK3jihKi3up8sXGmO4Pnh8jXYgncpjCK1XmXs278HS4WMO18xU7FWPjyBV2k44NeHJgY2kq09ukgC/iD/ohJkUTmDZrC3lyewhsOE4ujCwmhPj0tMxaJuDTHW1JZl85YATBlmfxoA==

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



TF6VhI

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/nuTjYY8uyeqvZzjR4N5ZeyAkBoh5oabb>

