

# Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de los materiales de carbono

## Goals and characteristics of computational chemistry and its application to carbon materials

D. Suárez

Departamento de Química Física y Analítica. Universidad de Oviedo. Julián Clavería s/n. 33006. Oviedo. Spain.  
Corresponding author: [dimas@uniovi.es](mailto:dimas@uniovi.es)

### Resumen

El objetivo principal de la Química Computacional (QC) es predecir todo tipo de propiedades moleculares de sistemas químicos. Adicionalmente, la QC ofrece información útil para racionalizar o interpretar tendencias y enunciar relaciones de estructura-actividad. Para ello, la QC emplea una amplia gama de técnicas teóricas en constante desarrollo y mejora. La naturaleza del modelo molecular de interés y la del problema o propiedad a estudiar condicionan la selección del método(s) a utilizar. Muchas de las herramientas de la QC pueden ser aplicadas por todo tipo de científicos, no sólo por especialistas. Es necesario un conocimiento básico de los fundamentos de los métodos teóricos, capacidad de análisis crítico de los resultados, cierta habilidad en el manejo del *software* y acceso a recursos de *hardware* optimizados para cálculo de altas prestaciones. La caracterización de los nuevos materiales de carbono (nanotubos, grafenos, etc.) ha venido haciendo un uso intensivo de la QC. Pero la aplicación de la QC es igualmente interesante para comprender las bases moleculares del comportamiento de todo tipo de materiales de carbono.

### Abstract

Computational Chemistry (CC) aims at predicting all kinds of molecular properties of chemical systems. Additionally, CC also provides useful insight for rationalizing trends in molecular properties and outlining structure-activity relationships. To this end, CC employs a wide range of theoretical techniques, which are being constantly improved by computational scientists and theoretical chemists. Both the nature of the molecular model of interest and the problem to be studied determine the choice of the computational method(s). The tools of CC can be applied by all kinds of scientists, not only by specialists. All that is needed is a basic understanding of the theoretical methods, the ability to critically analyze the results, skills in using software and hardware tools, as well as access to high performance computing resources. Concerning the role played by CC in Carbon Science, it is clear that CC, which has been intensively used to characterize the new carbon materials (nanotubes, graphene, etc.), can also be useful to unveil the molecular details of all kinds of carbon materials.

### 1. ¿Qué se puede obtener de la QC?

Históricamente, la QC surge como una evolución de la Química Teórica con el objetivo de investigar el comportamiento de la materia a nivel molecular mediante ordenadores; en otras palabras, la QC es sinónimo de modelización molecular.[1] Más concretamente, la implementación y aplicación de las técnicas de la QC nos permite investigar múltiples propiedades y comportamientos moleculares como son:

- La geometría molecular en un sentido amplio: además de distancias y ángulos de enlace, es

posible caracterizar la forma y tamaños relativos de todo tipo de moléculas y macromoléculas, haciéndolo además para conjuntos de conformeros representativos.

- La energía de todo tipo de especies químicas, incluyendo intermedios, estados de transición, estados excitados, etc. Es posible, además, estimar distintos tipos de magnitudes termodinámicas tanto en fase gas como en fases condensadas.

- La reactividad química. La reactividad de una especie es un ejemplo de propiedad genuinamente química que puede cuantificarse en forma de índices de reactividad con la ayuda de la QC. Además, la QC es capaz de determinar la geometría y estabilidad relativa de intermedios y estados de transición de reacción, es decir, caracteriza los mecanismos de reacción. Más aún, la QC dispone de herramientas sofisticadas para el cálculo de todo tipo de magnitudes cinéticas como constantes de velocidad, efectos cinéticos isotópicos, secciones eficaces de reacción, factores de efecto túnel, etc.

- Las propiedades espectroscópicas, pero también todo tipo de propiedades eléctricas y magnéticas de moléculas individuales. La QC predice de modo rutinario los espectros IR, UV y RMN, siendo en muchos casos una herramienta indispensable para la correcta interpretación/asignación de los datos experimentales.

- Las propiedades físicas de las fases condensadas y materiales. La descripción correcta de las interacciones intermoleculares es un desafío que, en muchos casos, es posible afrontar con éxito con la ayuda de varios métodos. Así, por ejemplo, la QC puede caracterizar la estructura de polímeros complejos y sus propiedades mecánicas y térmicas. Del mismo modo, la caracterización de las propiedades *bulk* o superficiales de materiales sólidos es una aplicación de la QC de gran impacto tecnológico.

### 2. ¿Cuáles son las principales herramientas de la QC?

La clasificación sistemática de los métodos de la QC no es tarea fácil, debido a la gran variedad de métodos existentes y a la diversidad de sus implementaciones en forma de *software*. Esta profusión de metodología y *software* se refleja en la gran cantidad de acrónimos incluidos en cualquier libro o artículo dedicado a la Química Computacional. Sin embargo, para avanzar en el conocimiento y aplicación de la QC es conveniente partir de una primera clasificación de los métodos teóricos como la que se resume en la Tabla 1.

#### 2.1. Métodos de la Mecánica Molecular (MM)

Estos métodos estiman el cambio en la energía potencial de un sistema molecular como consecuencia de pequeñas variaciones en las distancias y ángulos de enlace y, sobre todo, de los cambios conformacionales y la formación/ruptura de interacciones intermoleculares.[2] Su formulación

**Tabla 1.** Cuadro resumen de las características de los principales métodos teóricos de la QC. En la mayoría de las aplicaciones se asume que la aproximación de Born-Oppenheimer para la separación del movimiento electrónico y nuclear es válida. De esta manera, los métodos de la QC se utilizan para explorar las *superficies de energía potencial* (repulsión internuclear + energía electrónica) en función de la geometría molecular.

**Table 1.** Main characteristics of the most important CC theoretical methods. In most applications it is assumed that the Born-Oppenheimer approximation for separating electronic from nuclear motion is valid. Thus, the CC methods are used to explore the potential energy surfaces (internuclear repulsion + electronic energy) based on the molecular geometry.

Método	Fundamento	Rango de aplicación	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
Mecánica Molecular (MM)	Potenciales de interacción	1-10 <sup>5</sup> átomos	Gran rapidez. Muy eficientes en fases condensadas	Aplicabilidad delimitada por el potencial MM seleccionado	AMBER, REBO, ReaxFF
<i>Ab initio</i>	Ecuación de Schrödinger y Función de Onda	1-10 <sup>2</sup> átomos (todo tipo de propiedades)	Exactitud y precisión controlable	Lentos. Los métodos más avanzados son muy complicados de usar	HF, MP2, CCSD, CCSD(T)
Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	Teorema de Kohn-Sham y Densidad Electrónica	1-10 <sup>3</sup> átomos. (todo tipo de propiedades)	En general, más rápidos que <i>ab initio</i> pero su aplicabilidad es más limitada	Exceso de métodos DFT disponibles. No hay pautas para mejorar sistemáticamente los resultados	B3LYP, BLYP, PW91, PBE
Semi-empíricos (SE)	Ecuación de Schrödinger y Función de Onda o Teorema de Kohn-Sham y Densidad Electrónica (como forma de <i>ajuste</i> )	1-10 <sup>4</sup> átomos. (muchas, pero no todas las propiedades moleculares)	Gran rapidez. Fáciles de usar. Bastante fiables en moléculas orgánicas	Errores no sistemáticos. Escasa fiabilidad en moléculas con metales y especies inestables	PM3, PM6, SCC-DFTB

práctica requiere la adopción *a priori* de potenciales de interacción que contienen parámetros optimizados a partir de información experimental o teórica. Su gran ventaja reside en la rapidez de los cálculos MM, lo que permite modelizar sistemas con miles y cientos de miles de átomos. Mediante la aplicación de condiciones periódicas, los métodos MM nos permiten simular exhaustivamente el comportamiento dinámico y las propiedades termodinámicas de las fases condensadas. Sus principales limitaciones son que no proporcionan ninguna información o propiedad electrónica y su ámbito de aplicación viene predeterminado por los potenciales y parámetros empleados.

Los métodos MM estándar aplicados a materiales de carbono pueden proporcionar información estructural y energética inaccesible por otros medios como, por ejemplo, sobre el confinamiento de moléculas de agua en el interior de nanotubos de carbono.[3] Además, algunas de las limitaciones de los métodos MM pueden superarse en parte empleando potenciales más sofisticados (REBO, ReaxFF, etc.), que incluyen términos que describen la polarización electrónica, la transferencia de carga y la formación/ruptura de enlaces químicos, siendo así capaces de simular materiales con distintos tipos de enlace químico y en un amplio rango de condiciones. Con este tipo de potenciales es posible estudiar el comportamiento mecánico en condiciones extremas de láminas de grafeno[4] o bien el mecanismo de formación de los nanotubos de carbono.[5]

## 2.2. Métodos ab initio

Estos métodos resuelven de modo aproximado la ecuación de Schrödinger para obtener la energía y la función de onda electrónicas del sistema de interés.[6, 7] Se denominan *ab initio* porque no emplean otra información empírica que no sea la de las constantes físicas fundamentales ( $h$ ,  $e$ , ...). Conceptualmente, los métodos ab initio están relacionados con la Química Cuántica que se expone en los cursos de Química Física. Partiendo del método variacional Hartree-Fock (HF) de cálculo de

orbitales moleculares (OM), es posible formular familias de métodos ab initio, como las Moller-Plesset (MP) y Coupled-Cluster (CC), que están organizadas jerárquicamente en términos de su capacidad para describir la *correlación* electrónica (HF → MP2 → CCSD → CCSD(T) ...) de modo que, en principio, es posible predecir cualquier propiedad molecular con una exactitud controlable. En la práctica, no sólo la implementación, sino también la aplicación de los métodos ab initio más exactos puede ser muy complicada, así como requerir *hardware* de altas prestaciones y una gran cantidad de tiempo de cálculo.

En el ámbito de los materiales de carbono, los métodos ab initio con una mejor relación calidad coste, MP2 y CCSD(T), van adquiriendo un mayor protagonismo gracias a la creciente potencia de los ordenadores y a las constantes innovaciones en el campo del *software*. Por eso, es posible realizar estudios de referencia (*benchmarks*) que proporcionan energías y otras propiedades con una gran exactitud, como en el caso de las interacciones  $\pi - \pi$  [8] o la reactividad química de modelos de grafeno.[9]

## 2.3. Métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Los métodos más populares en la QC son los métodos DFT que formulan el problema mecanocuántico de la estructura electrónica en términos de una magnitud observable, la densidad electrónica  $\rho$ , en vez de la función de onda polieletrónica  $\Psi$ . [10] La consecuencia matemática es que la energía electrónica del sistema pasa a ser un funcional de la densidad,  $E[\rho]$ . La implementación de los métodos DFT conduce a las ecuaciones de Kohn-Sham (KS), muy semejantes a las ecuaciones HF porque la densidad electrónica se expresa a partir de orbitales moleculares. Por tanto, en la práctica, un cálculo DFT es muy parecido a un cálculo de OM HF. Por otro lado, el método DFT de la estructura electrónica debe distinguirse del método mecánico-estadístico del mismo nombre aplicado al estudio del fenómeno de adsorción,

teniendo en común ambas teorías que se basan en una descripción *efectiva* de la densidad electrónica, en un caso, y de la densidad de un fluido adsorbido, en el otro.

Existe un número amplísimo de métodos DFT, muchos disponibles en los programas de cálculo más conocidos.[6] Esta sobreabundancia de métodos DFT se debe al hecho de que el funcional  $E[\rho]$  incluye un componente denominado funcional de correlación-intercambio,  $E_{XC}[\rho]$ , cuya forma analítica es desconocida. Por eso, existen tantos funcionales DFT como aproximaciones a  $E_{XC}[\rho]$  han sido propuestas. Cabe destacar que muchos métodos DFT son en cierto modo semiempíricos, pues los correspondientes funcionales  $E_{XC}$  contienen uno o varios parámetros ajustados a datos experimentales.

La ventaja de los métodos DFT es que si el funcional  $E_{XC}[\rho]$  se comporta bien para el problema a estudiar, entonces son métodos eficientes y fiables, mucho más rápidos que los métodos *ab initio* más sofisticados. Por esta razón, los métodos DFT son la opción por defecto en QC para simular todo tipo de sistemas moleculares. En particular, la caracterización de las propiedades *bulk* y superficiales de los materiales cristalinos se ha beneficiado enormemente de los métodos DFT en combinación con el Teorema de Bloch que incorpora la simetría cristalina en la QC.[11] No obstante, las desventajas de los métodos DFT deben tenerse presentes a la hora de utilizarlos: (a) la dificultad en seleccionar el funcional más adecuado; (b) la imposibilidad de refinar sistemáticamente los resultados de los métodos DFT como sí que es posible con los métodos *ab initio*; y (c) los errores sistemáticos de muchos funcionales como es la carencia total o parcial de energía de dispersión (que juega un papel clave en los materiales de carbono) en un cálculo DFT.

En la práctica, tanto la experiencia computacional acumulada como la validación frente a resultados experimentales o *ab initio* son necesarias para escoger el funcional DFT más adecuado. Para la simulación de materiales de carbono, el funcional B3LYP, el cual rinde geometrías, propiedades espectroscópicas y energías termoquímicas razonablemente precisas para compuestos orgánicos, ha sido el más popular seguido de otros funcionales como PBE, M06, PW91, B97D, etc. No obstante, la tendencia más actual en cálculos DFT de materiales de carbono parece que pasa por emplear los funcionales semiempíricos de la familia M06 u otros funcionales combinados con potenciales MM que dan cuenta de la energía de dispersión.[12]

#### 2.4. Métodos Semiempíricos

Los métodos semiempíricos (SE) son métodos químico cuánticos, es decir, obtienen la energía y orbitales moleculares, pero lo hacen simplificando los cálculos HF o DFT al remplazar valores esperados de la función de onda o de funcionales de la densidad electrónica por formas paramétricas ajustadas estadísticamente empleando grandes conjuntos de datos experimentales (geometrías moleculares y calores de formación) y/o datos teóricos generados por métodos *ab initio* o DFT.[1] De esta manera, los cálculos SE son casi tan rápidos como los cálculos MM hasta el punto que es posible realizar cálculos SE en sistemas de miles de átomos. Por su naturaleza, la fiabilidad de los métodos SE es baja si se estudian moléculas poco representativas (por ejemplo, con metales de transición) y/o propiedades moleculares que no se han tenido en

cuenta en la parametrización. Por lo tanto, el uso satisfactorio de estas técnicas está de nuevo condicionado a la experiencia computacional previa y su validación frente a métodos más exactos.

El método PM3, y su versión más moderna conocida como PM6, son formulaciones SE del método *ab initio* HF que gozan de gran aceptación para predecir geometrías y entalpías de reacción de compuestos orgánicos. Estos métodos se han utilizado con éxito para simular la ruptura de láminas de grafeno y nanotubos[13] o la respuesta estructural del óxido de grafeno frente a cambios de pH en medio acuoso.[14] Por otra parte, partiendo de las ecuaciones DFT y aplicando técnicas de teoría de perturbaciones, se ha desarrollado el método SE llamado SCC-DFTB, de gran importancia en la Ciencia de Materiales porque permite simular todo tipo de materiales sólidos (metales, materiales magnéticos, etc.) incluyendo, claro está, materiales de carbono. De este modo, la aproximación SCC-DFTB permite analizar estructuras y materiales mixtos empleando modelos de gran tamaño (nanoclusters de Fe y C, por ejemplo).[15]

#### 2.5. Estrategias multimétodo y métodos híbridos

La gran variedad metodológica de la QC es tanto un inconveniente como una virtud. Es un inconveniente porque dificulta su aplicación, pues es necesario conocer bien los fundamentos de muchos métodos para seleccionar en cada caso el método adecuado e interpretar correctamente los resultados. Afortunadamente, se han escrito excelentes monografías sobre QC que, sin llegar a entrar en los detalles técnicos más prolijos, explican claramente los fundamentos y dan pautas sobre la aplicación de los distintos métodos.[1, 2, 6, 7, 10, 11]. Al mismo tiempo, la disponibilidad de muchos métodos es un punto fuerte de la QC ya que permite a los usuarios avanzados aprovechar la información de distintas técnicas aplicadas a un mismo problema. Normalmente, un estudio de modelización molecular de un problema concreto implica la aplicación de varios métodos (*ab initio* y DFT, por ejemplo). Más aún, es posible formular métodos híbridos, como los métodos DFT/MM que combinan en un mismo problema una descripción MM del sistema con un tratamiento DFT electrónico para una parte del mismo.[7]

#### 3. Algunas cuestiones prácticas sobre la aplicación de la QC

La Figura 1 resume la interrelación entre recursos *hardware* y *software* que son necesarios para un uso eficiente de la QC. Por un lado, se emplean programas de edición y visualización molecular, ya sea como aplicaciones locales instaladas en las estaciones de trabajo de los investigadores o bien en modo remoto. Por supuesto, el grueso de la producción de datos corre a cargo de los programas de cálculo y simulación. Estos últimos demandan gran cantidad de recursos computacionales por lo que es muy importante que se ejecuten en ordenadores optimizados para cálculo científico o en centros de supercomputación como los gestionados por la Red Española de Supercomputación[16] y el CESGA-CSIC.[17] Idealmente, los usuarios de la QC no deben preocuparse de la gestión de dichos programas, tan sólo de la realización de sus trabajos y de la transferencia de datos, siendo por tanto imprescindible el apoyo prestado por técnicos de sistemas para el aprovechamiento de los recursos computacionales de uso compartido. A continuación,

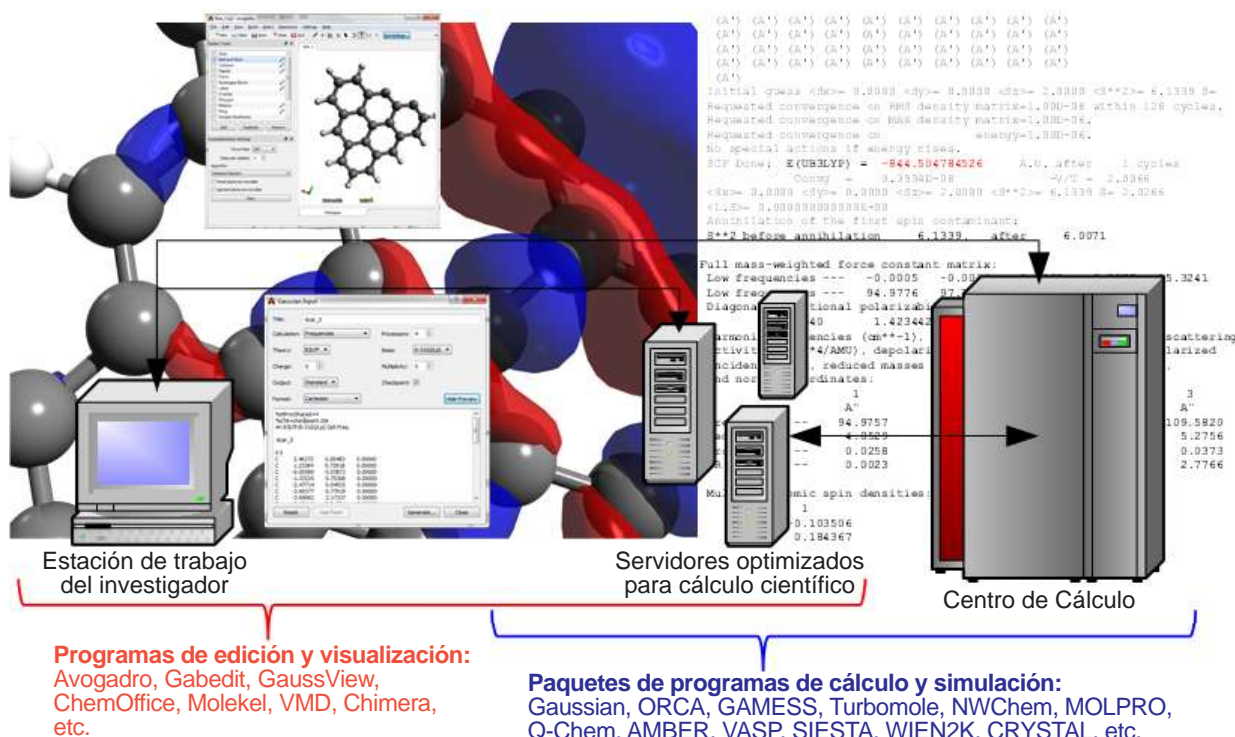


Figura 1. Representación esquemática de las tareas y herramientas *software/hardware* de la QC.

Figure 1. Schematic representation of the tasks and *hardware/software* tools of computational chemistry.

comentaremos brevemente una secuencia típica para el estudio de modelos moleculares que no requieran un muestreo exhaustivo del espacio de fases, como sería el caso más complejo de los modelos que incorporan disolventes líquidos y/o macromoléculas flexibles.

Una vez que se ha seleccionado el método(s) QC para el modelo planteado, el investigador comienza su estudio empleando alguno de los programas de edición y visualización molecular con los que se construye y/o analiza la geometría de todo tipo de sistemas moleculares. En muchos casos, estos programas ofrecen modelos preformados (*templates*) muy útiles para el modelado de materiales de carbono. Junto con la edición de geometrías y su visualización con distintas representaciones, estos programas suelen incorporar otras funciones como son la realización de cálculos MM, la visualización de OMs y superficies moleculares, la animación de modos normales de vibración y espectros basados en cálculos ab initio o DFT, etc.

Existen muchos programas de edición molecular. Muchos son comerciales e incluso licencias sin ánimo de lucro pueden tener un coste elevado. Otros son muy dependientes del sistema operativo. En otros casos, los programas son muy complicados de usar y/o están totalmente orientados a un tipo de sistemas químicos determinado (macromoléculas, materiales cristalinos, etc.). Sin embargo, se pueden destacar algunos programas como Avogadro y Gabedit: ambos son de libre distribución, relativamente fáciles de usar, están disponibles tanto para Linux como Windows e incorporan varios métodos MM ampliamente utilizados.[18, 19].

Partiendo de la geometría del modelo inicial, los programas de cálculo se encargan de minimizar su energía (optimizando su geometría molecular) y calcular las propiedades moleculares requeridas (energías libres, energías de solvatación, propiedades electrostáticas y espectroscópicas, etc.). Habitualmente, el investigador emplea varios métodos de cálculo por lo que es bastante normal

utilizar más de un programa de cálculo, ya que la implementación de algunas técnicas es más eficiente en unos programas que en otros. En la actualidad, existe un amplio catálogo[20] de programas de cálculo en QC que ofrecen todo tipo de métodos (MM, ab initio, DFT y SE). Entre todos ellos destaca el paquete Gaussian conocido por su gran sencillez de uso y su amplísimo abanico de métodos y técnicas teóricas.[21] Aunque se trata de un *software* comercial, Gaussian es el programa más utilizado en QC. Pero también existen muchos otros códigos distribuidos comercialmente o bajo licencia GNU que son igualmente recomendables y eficientes, entre los que merece ser destacado el paquete ORCA,[22] pues al igual que Gaussian es un *software* muy fácil de manejar y especialmente eficiente en el estudio de sistemas de gran tamaño. Cabe destacar que para el tratamiento con métodos DFT de sistemas cristalinos existe otra familia de programas de cálculo como VASP o WIEN2k, los cuáles son en general más complicados de utilizar.

Por último, merece la pena advertir que los cálculos QC generan una gran cantidad de datos, máxime cuando muchas investigaciones se diseñan para estudiar amplias familias de moléculas o sistemas con cientos y miles de átomos. Por esta razón, el usuario avanzado de la QC debe adquirir diversas habilidades informáticas para agilizar el tratamiento y análisis de los datos. No es extraño que la fase de análisis y extracción de conclusiones sea técnicamente más laboriosa que la preparación y ejecución de los cálculos previos.

#### 4. Química Computacional: ¿Una herramienta CAD para los materiales de carbono?

En mi opinión, la QC se va convirtiendo en una herramienta CAD (*Computer-Aided-Design*) que permite crear y testear en los ordenadores dispositivos moleculares innovadores, de la misma manera que los ingenieros electrónicos o mecánicos disfrutaban de potentes herramientas de diseño asistido por ordenador para trasladar rápidamente sus diseños a las plantas de fabricación. Pero, ¿es

realmente la QC una herramienta de CAD molecular tan robusta y fiable como las usadas en ingeniería? ¿Lo es específicamente para el caso de los materiales de carbono?

Centrándonos primero en el campo de los materiales *ordenados* de carbono como son el grafeno y los nanotubos, se constata fácilmente que los métodos de la QC tienen ya un papel muy destacado en la investigación de estos nuevos materiales. En cierto modo, esta relevancia no es sorprendente, no sólo por el protagonismo de estos materiales en Nanotecnología, sino también porque se trata de estructuras químicas constituidas en su mayoría por el elemento C que no suelen plantear dificultades especiales en los estudios computacionales más allá de su tamaño (aunque hay excepciones notables a esta afirmación en el caso del grafeno[23]). Así, una búsqueda bibliográfica durante los últimos 20 años resulta en más de 2500 referencias con resultados computacionales sobre grafenos y nanotubos de carbono, alcanzando algunos trabajos un gran impacto como, por ejemplo, los cálculos DFT de gaps de energía de nanocintas de grafeno.[24] Abundan los artículos 100% computacionales, tanto para ofrecer explicaciones a nivel molecular del comportamiento singular de estos materiales,[25, 26] como para simular su reactividad química,[27] o bien ensayar nuevas propiedades y aplicaciones,[28] etc. Otros trabajos reportan observaciones experimentales,[29] generalmente espectroscópicas, que son complementadas o interpretadas con la ayuda de cálculos teóricos. Por lo tanto, no es exagerado concluir que la QC es una herramienta consolidada y necesaria para el diseño y testeo de las formas *ordenadas* de los materiales de carbono.

Por supuesto, la enorme diversidad de los materiales de carbono condiciona la potencial aplicabilidad de la QC. En el caso de materiales *desordenados*, que incluso carecen de una formulación química definida como son los carbones activos porosos, la QC se ha empleado para la caracterización de propiedades químicas de compuestos modelo, generalmente hidrocarburos policíclicos aromáticos y funcionalizados con heteroátomos o en interacción con moléculas pequeñas (adsorbatos). En otras palabras, los compuestos modelo de otros materiales carbonosos son de nuevo, grafenos, eso sí, representativos de la química superficial de los materiales más complejos. En este ámbito, encontramos aplicaciones de la QC muy variadas: la determinación de la basicidad intrínseca de grupos funcionales oxigenados,[30] la interpretación de algunas señales espectroscópicas en el IR,[31] el estudio del enlace químico y propiedades magnéticas de la estructuras de borde,[32] la interacción entre clúster metálicos y superficies de carbono,[33], los fenómenos de adsorción en carbones activos,[34] la estabilidad de compuestos de intercalación,[35] los mecanismos de reacción química y catálisis heterogénea,[36-38], etc.

Obviamente, la fiabilidad de los resultados de los cálculos QC sobre compuestos modelo depende de la relevancia del modelo, además de ser más o menos sensibles a los efectos de truncamiento. Por consiguiente, no es de extrañar que algunos autores aspiren a construir modelos moleculares realistas de los materiales de carbono desordenados empleando la técnica de *reconstrucción* con la que se genera y se crece un modelo molecular del material que sea consistente con la información experimental disponible sobre composición y

estructura (por ejemplo, de dispersión de rayos X).[39, 40] Este enfoque exige combinar algoritmos estocásticos y métodos de la QC para construir, modificar y evaluar la bondad de los sucesivos modelos. Por supuesto, el mejor modelo molecular así generado puede ser la base para investigar computacionalmente múltiples propiedades. Sin duda, la construcción de modelos moleculares *realistas* de materiales complejos sigue siendo técnicamente muy compleja, pero muy probablemente es ya una empresa viable para muchos tipos de materiales de carbono utilizando las herramientas de la QC actual. Por eso, cabe esperar que, a medio plazo, los métodos de la QC combinados con recursos de cálculo y de almacenamiento de datos faciliten la construcción de librerías de modelos moleculares para materiales de carbono desorganizados bien contrastados, a partir de los cuáles sería posible entrar en una nueva fase de diseño y estudio computacional de dichos materiales.

## 5. Referencias

- Lewars, E. Computational chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics, 2nd ed., Springer, 2011.
- Leach, A. R. Molecular modelling. Principles and applications., Pearson Education Ltd., 2001.
- Hummer, G., Rasaiah, J. C., Noworyta, J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. Nature 2001; 414 (6860): 188-190.
- Zhao, H., Min, K., Aluru, N. R. Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension. Nano Letters 2009; 9 (8): 3012-3015.
- Nielson, K. D., van Duin, A. C. T., Oxgaard, J., Deng, W. Q., Goddard, W. A. Development of the reaxff reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotubes. Journal of Physical Chemistry A 2005; 109 (3): 493-499.
- Jensen, F. Introduction to computational chemistry. 2nd. ed., John Wiley & Sons Ltd., 2007.
- Cramer, C. J. Essentials of computational chemistry. Theories and models, John Wiley & Sons Ltd., 2004.
- Janowski, T., Pulay, P. A benchmark quantum chemical study of the stacking interaction between larger polycondensed aromatic hydrocarbons. Theoretical Chemistry Accounts 2011; 130 (2-3): 419-427.
- Wang, Y., Qian, H.-J., Morokuma, K., Irlé, S. Coupled cluster and density functional theory calculations of atomic hydrogen chemisorption on pyrene and coronene as model systems for graphene hydrogenation. Journal of Physical Chemistry A 2012; 116 (26): 7154-7160.
- Koch, W., Holthausen, M. C. A chemist's guide to density functional theory, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH., 2001.
- Dronskowski, R. Computational chemistry of solid state materials. A guide for materials scientists,

chemists, physicists and others, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

- <sup>12</sup>Fokin, A. A., Gerbig, D., Schreiner, P. R. Sigma/sigma- and pi/pi-interactions are equally important: Multilayered graphanes. *Journal of the American Chemical Society* 2011; 133 (50): 20036-20039.
- <sup>13</sup>Khare, R., Mielke, S. L., Paci, J. T., Zhang, S., Ballarini, R., Schatz, G. C., Belytschko, T. Coupled quantum mechanical/molecular mechanical modeling of the fracture of defective carbon nanotubes and graphene sheets. *Physical Review B* 2007; 75 (7): 075412.
- <sup>14</sup>Whitby, R. L. D., Gunko, V. M., Korobeinyk, A., Busquets, R., Cundy, A. B., Laszlo, K., Skubiszewska-Zieba, J., Leboda, R., Tombacz, E., Toth, I. Y., Kovacs, K., Mikhalovsky, S. V. Driving forces of conformational changes in single-layer graphene oxide. *Acs Nano* 2012; 6 (5): 3967-3973.
- <sup>15</sup>Page, A. J., Ohta, Y., Irlle, S., Morokuma, K. Mechanisms of single-walled carbon nanotube nucleation, growth, and healing determined using QM/MD methods. *Accounts of Chemical Research* 2010; 43 (10): 1375-1385.
- <sup>16</sup>Barcelona supercomputing center. <http://www.bsc.es>.
- <sup>17</sup>Centro de supercomputación de galicia. <http://www.cesga.es>.
- <sup>18</sup>Avogadro: An advanced molecule editor and visualizer <http://avogadro.openmolecules.net>.
- <sup>19</sup>Gabedit: A graphical user interface to computational chemistry packages. <http://gabedit.sourceforge.net>.
- <sup>20</sup>Computational chemistry software packages [http://en.wikipedia.org/wiki/Computational\\_chemistry#Software\\_packages](http://en.wikipedia.org/wiki/Computational_chemistry#Software_packages).
- <sup>21</sup>The official gaussian website. <http://www.gaussian.com>.
- <sup>22</sup>Orca: A modern electronic structure program. <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca>.
- <sup>23</sup>Abergel, D. S. L., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K., Chakraborty, T. Properties of graphene: A theoretical perspective. *Advances in Physics* 2010; 59 (4): 261-482.
- <sup>24</sup>Son, Y.-W., Cohen, M. L., Louie, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters* 2006; 97 (21): 216803.
- <sup>25</sup>Berber, S., Kwon, Y. K., Tomanek, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters* 2000; 84 (20): 4613-4616.
- <sup>26</sup>Mattausch, A., Pankratov, O. Ab initio study of graphene on sic. *Physical Review Letters* 2007; 99 (7): 076802.
- <sup>27</sup>Radovic, L. R. Active sites in graphene and the mechanism of CO<sub>2</sub> formation in carbon oxidation. *Journal of the American Chemical Society* 2009; 131 (47): 17166-17175.
- <sup>28</sup>Zhao, Q., Nardelli, M. B., Lu, W., Bernholc, J. Carbon nanotube-metal cluster composites: A new road to chemical sensors? *Nano Letters* 2005; 5 (5): 847-851.
- <sup>29</sup>Venkateswaran, U. D., Rao, A. M., Richter, E., Menon, M., Rinzler, A., Smalley, R. E., Eklund, P. C. Probing the single-wall carbon nanotube bundle: Raman scattering under high pressure. *Physical Review B* 1999; 59 (16): 10928-10934.
- <sup>30</sup>Fuente, E., Menendez, J. A., Suarez, D., Montes-Moran, M. A. Basic surface oxides on carbon materials: A global view. *Langmuir* 2003; 19 (8): 3505-3511.
- <sup>31</sup>Fuente, E., Menendez, J. A., Diez, M. A., Suarez, D., Montes-Moran, M. A. Infrared spectroscopy of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds. *Journal of Physical Chemistry B* 2003; 107 (26): 6350-6359.
- <sup>32</sup>Radovic, L. R., Bockrath, B. On the chemical nature of graphene edges: Origin of stability and potential for magnetism in carbon materials. *Journal of the American Chemical Society* 2005; 127 (16): 5917-5927.
- <sup>33</sup>Acharya, C. K., Sullivan, D. I., Turner, C. H. Characterizing the interaction of pt and ptru clusters with boron-doped, nitrogen-doped, and activated carbon: Density functional theory calculations and parameterization. *Journal of Physical Chemistry C* 2008; 112 (35): 13607-13622.
- <sup>34</sup>Abir, H., Sheintuch, M. Atomistic calculation of adsorption in activated carbon with pore-size distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010; 342 (2): 445-454.
- <sup>35</sup>Suzuki, T., Hasegawa, T., Mukai, S. R., Tamon, H. A theoretical study on storage states of Li ions in carbon anodes of li ion batteries using molecular orbital calculations. *Carbon* 2003; 41 (10): 1933-1939.
- <sup>36</sup>Zhu, Z. H., Finnerty, J., Lu, G. Q., Yang, R. T. Opposite roles of O<sub>2</sub> in NO- and N<sub>2</sub>O-carbon reactions: An ab initio study. *Journal of Physical Chemistry B* 2001; 105 (4): 821-830.
- <sup>37</sup>Yang, F. H., Yang, R. T. Ab initio molecular orbital study of the mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation catalyzed by carbon. *Carbon* 2003; 41 (11): 2149-2158.
- <sup>38</sup>Arenillas, A., Arias, B., Rubiera, F., Pis, J. J., Lopez, R., Campomanes, P., Pevida, C., Isabel Menendez, M. Heterogeneous reaction mechanisms of the reduction of nitric oxide on carbon surfaces: A theoretical analysis. *Theoretical Chemistry Accounts* 2010; 127 (1-2): 95-108.
- <sup>39</sup>Thomson, K. T., Gubbins, K. E. Modeling structural morphology of microporous carbons by reverse monte carlo. *Langmuir* 2000; 16 (13): 5761-5773.
- <sup>40</sup>Bock, H., Gubbins, K. E., Pikunic, J. Models of porous carbons, In *Adsorption by carbons* (Bottani, E. J., and Tascón, J. M. D., Eds.), pp 103-128, Elsevier, 2008.