

Adrián López Calero

DISSENY D'IMANTS MOLECULARS AMB FRAGMENTS DE GRAFÈ

TREBALL DE FI DE GRAU

Dirigit pel Dr. Coen De Graaf

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2018

Agraïments

Quisiera agradecer en primer lugar, a mi familia y a mi novia, por darme el apoyo necesario y estar a mi lado durante toda la carrera, tanto en los buenos momentos como en los malos. Sin ellos nunca podría haber llegado hasta aquí. GRACIAS.

En segon lloc, volia donar les gràcies al meu supervisor, el Dr. Coen De Graaf, per l'ajuda, orientació i suport que m'ha donat durant tot el desenvolupament del treball. He pogut aprendre moltes coses, les quals desconeixia i m'han fascinat. Gràcies també als integrants del grup de Química Quàntica, les quals puntualment m'han donat suport desinteressadament.

Per últim, gràcies als meus dos companys de carrera, Aleix i Marta, amb els quals he compartit aquests dos últims mesos treballant en el mateix lloc, per fer-me més divertida l'experiència de realització del projecte.

Índex

1.0 Resum.....	6
2.0 Objectius.....	7
3.0 Introducció	8
3.1 Àmbit de desenvolupament del projecte	8
3.2 Magnetisme Molecular	8
3.3 Fragments de grafè	9
3.3.1 Fenalenil.....	9
4.0 Fonaments Teòrics.....	11
4.1 Interaccions Magnètiques	11
4.1.1 Hamiltonià de Heisenberg	11
4.1.2 Hamiltonià d'Ising	12
4.2 Teoria del funcional de la densitat	12
4.3 Aproximació de la Simetria Trencada	13
4.4 Alternança α - β en la densitat d'espín	16
5.0 Metodologia	18
5.1 Software i Hardware	18
5.1.1 Càlculs.....	18
5.1.2 Disseny de les molècules	18
5.1.3 Comparació de funcionals i bases	19
6.0 Resultats i discussió.....	21
6.1 Dímers	21
6.1.1 Pont amb triple enllaç.....	21
6.1.2 Pont amb enllaç simple i doble	23
6.1.3 Pont amb cicles i heterocicles.....	24
6.2 Oligòmers	26
6.3 Xarxes de grafè	29
6.3.1 Vacants internes a la xarxa	29
6.3.2 Vacant interna amb vacant de vora	32
7.0 Conclusions	33
8.0 Bibliografia	35

1.0 Resum

En aquest treball, s'explora la possibilitat de formar molècules orgàniques que mostrin ferromagnetisme a partir del fenalenil com a fragment de grafè. Per fer-ho, es fa un estudi d'una gran varietat de molècules, formant dímers i oligòmers que estan enllaçats mitjançant diferents ponts, basant-se en el fenalenil com a bloc de construcció.

Posteriorment es calcula l'acoblament magnètic fent servir la teoria del funcional de la densitat i l'aproximació de la simetria trencada (per optimitzar el temps de càlcul s'han comparat diversos funcionals i bases per aquest propòsit). A partir de les dades s'estableixen tendències per grups per trobar quines són les variables en el disseny de les molècules, que contribueixen més en augmentar el caràcter ferromagnètic. A més a més, s'ha estudiat la possibilitat de tenir xarxes de grafè amb vacants que tinguin comportament ferromagnètic, però s'ha trobat que la teoria del funcional de la densitat amb l'aproximació de la simetria trencada no és un mètode prou consistent per calcular l'acoblament magnètic per aquest tipus de sistemes, ja que introdueix una contaminació d'espín considerable en el resultat. Els mètodes multiconfiguracionals podrien ser més apropiats, ja que consideren el caràcter multiconfiguracional que aquests sistemes tenen. Cal comentar que de les molècules proposades en aquest treball no s'ha estudiat el seu comportament, ni la seva estabilitat a temperatura ambient, però aquest podria ser el pròxim pas.

Abstract

In this project, the possibility of creating ferromagnetic organic molecules from phenalenyl as graphene fragment is explored. For doing this, wide variety of molecules have been studied, creating dimers and oligomers that are bonded through different bridges, based on phenalenyl as building blocks.

Magnetic coupling has been calculated using density functional theory and broken symmetry approach (to optimize the time spent on calculations, comparison between some functional and basis have been carried out). From data obtained, different trends are established to find which variables are the most relevant in the design of the molecules that raises the ferromagnetic character the most. The possibility of a graphene net with vacants exhibiting ferromagnetic character have also been analyzed, but it has been found that DFT with broken symmetry approach is not enough consistent method to calculate magnetic coupling for this type of systems, because it introduces a considerable spin contamination in the results. Multiconfigurational methods could be more appropriate because they consider the multiconfigurational character of this systems. It is necessary to comment that in this project, neither the synthesis nor the stability of these molecules at room temperature, have been studied but this could be the next step.

2.0 Objectius

Els objectius d'aquest treball són els següents:

- Dissenyar molècules ferromagnètiques utilitzant fenalenil com a fragment de grafè.
- Establir quins són els factors més importants a tenir en compte en el disseny de les molècules, per aconseguir un caràcter ferromagnètic basant-se en els resultats que s'obtindran.
- Conèixer la teoria i els fonaments del magnetisme molecular necessaris per a la interpretació de resultats, i el consegüent estudi.
- Aprendre a utilitzar el software necessari per a dissenyar les molècules, i realitzar càlculs d'estructura electrònica de molècules.

3.0 Introducció

3.1 Àmbit de desenvolupament del projecte

El treball s'ha realitzat al departament de Química Quàntica de la facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona.

3.2 Magnetisme Molecular

El magnetisme és un fenomen on el qual els objectes exerceixen forces d'atracció o repulsió sobre altres materials. Des dels orígens de la civilització, d'ençà que es feien servir brúixoles fins a dispositius actuals i moderns, el magnetisme sempre ha jugat un paper molt important en el progrés de la tecnologia. Avui en dia, el magnetisme es pot trobar en molts objectes, com per exemple: els ordinadors, els mòbils, els cotxes, altaveus, targetes de crèdit, etc. Els avenços en el camp del magnetisme i nous materials, han aconseguit un desenvolupament tecnològic que permet cada vegada crear objectes més avançats, més petits i més potents.

Fins fa relativament poc, els únics materials que es coneixien que tenen propietats magnètiques, contenen en la seva composició algun metall. Aquests materials, com estan basats en metalls, acostumen a ser molt pesats, ja que els elements metàl·lics ho són. Recentment, s'ha descobert que no solament els metalls són capaços de mostrar magnetisme, sinó que certs compostos purament orgànics també en poden presentar.¹

Els imants purament orgànics deriven de molècules radicals basades en estructures de carboni. Aquests radicals es caracteritzen per tenir un o més electrons lliures en la seva estructura. Aquests electrons poden interaccionar entre si, donant lloc a diferents tipus de magnetisme depenent del tipus d'interacció. La més interessant, és la interacció que dóna lloc al comportament ferromagnètic. Si tenim en compte que el carboni és un element biocompatible² i que, a més és molt més lleuger que els elements metàl·lics, els compostos magnètics basats en el carboni representen una gran alternativa a investigar en el camp de la medicina.

La seva principal aplicació però, és el seu ús en el camp de la magnetoelectrònica, on es pot regular el pas d'electrons en una corrent generada només als d'un espín determinat i excloure als altres. Aquesta capacitat dóna lloc als bits quàntics, els quals en comparació amb els bits convencionals, poden contenir valors de 0 i 1 a la vegada. D'aquesta manera, podrien donar lloc a una nova generació de superordinadors, els quals tindrien més capacitat de càlcul.³

3.3 Fragments de grafè

El grafè és una forma al·lotròpica del carboni, la qual està formada per una xarxa en dues dimensions, d'àtoms de carboni, enllaçats formant hexàgons de forma periòdica. Format per una sola capa d'àtoms de carboni, la seva estructura recorda a la d'un rusc d'abelles. Els enllaços entre els carbonis sp^2 , formen un sistema π conjugat que s'estén al llarg de tota l'estructura.⁴ Els tres fragments més petits del grafè són els de la figura 1:

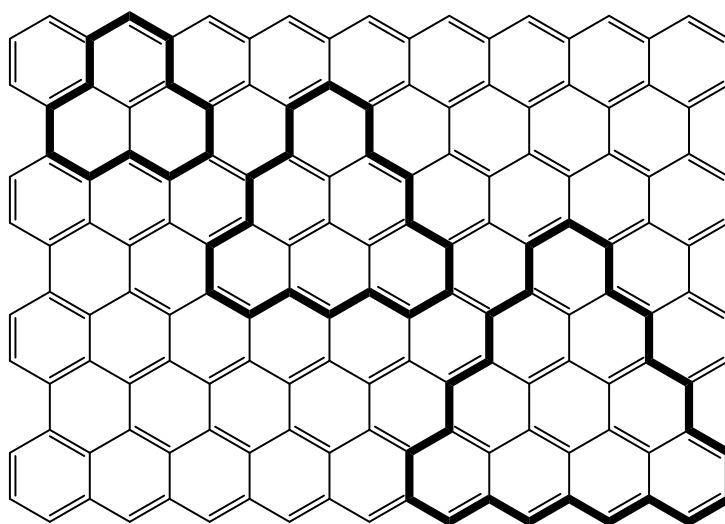


Figura 1 Fragments de grafè (d'esquerra a dreta): fenalenil, triangulè i triangulè π -estès

Aquests fragments es caracteritzen per tenir un, dos, o tres electrons lliures en la seva estructura, quan estan aïllats de la xarxa de grafè i estan saturats amb hidrogen. Quan aquests fragments estan degudament enllaçats a uns altres, en determinades situacions els electrons lliures són capaços d'interaccionar entre si, i mostrar un caràcter ferromagnètic.⁵ En aquest projecte farà servir el fenalenil com a bloc de construcció principal per a les molècules.

3.3.1 Fenalenil

El fenalenil és un hidrocarbur radicalari amb un electró desparellat, que té una deslocalització estesa al llarg de la seva estructura planar a través dels orbitals π -conjugats. La densitat d'espín positiva la trobem sobre les posicions que anomenaré α . En aquestes posicions és on es troba l'electró lliure amb més freqüència i per tant, són els punts on la densitat d'espín és positiva. Les posicions β són les posicions veïnes a les α , i no suporten l'electró lliure directament. Per tant, la densitat d'espín és negativa. A continuació es troben les formes ressonants del fenalenil, on es pot observar quines són les situacions de les diferents posicions de l'electró al llarg de l'estructura:

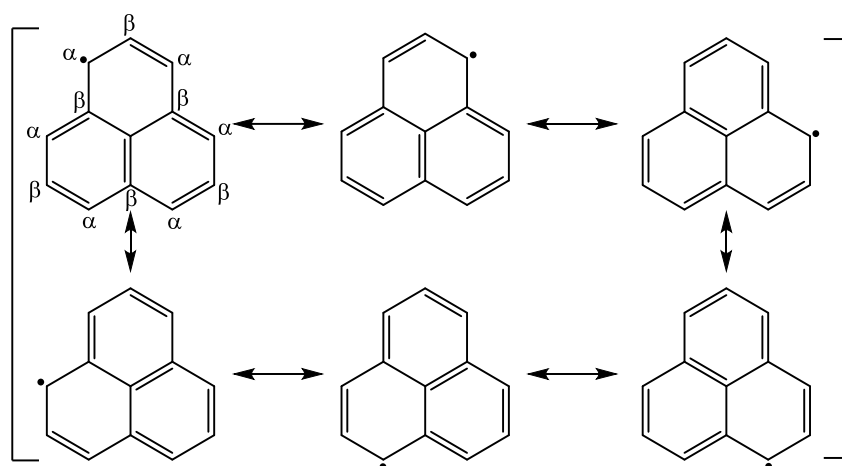


Figura 2 Formes ressonants del fenalenil. Posicions α amb densitat d'espín positiva i posicions β amb densitat d'espín negativa.

En la figura 3, que representa la densitat d'espín per al fenalenil, podem veure els llocs α en color blau i els llocs β en color vermell:

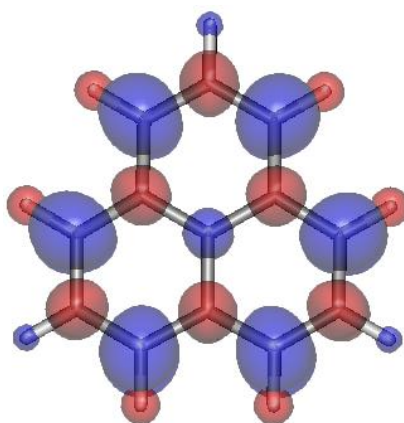


Figura 3 Representació gràfica de la densitat electrònica d'espín (ρ_s). La superfície blava representa $\rho_s = +0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ i la superfície vermella $\rho_s = -0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$

Tot i que la densitat d'espín es troba deslocalitzada per tota la molècula, la representació de la densitat d'espín, revela que la majoria es troba en les vores de la molècula, deixant el centre pràcticament amb una densitat d'espín nul·la. El fet de tenir un electró lliure a la vora de la molècula, fa pensar que intentar aïllar-lo d'una xarxa de grafè serà quasi impossible, ja que aïllat és inestable i patiria una reacció de dimerització reaccionant amb oxigen⁵. Actualment hi ha mètodes moderns de síntesi capaços de sintetitzar-lo, mitjançant la introducció de substituents utilitzant catàlisi amb metalls de transició^{6, 7}. Pel que fa a la síntesi de les molècules que es proposen en aquest projecte, cal remarcar que és complicada actualment, ja que l'estabilitat del fenalenil com a unitat separada és molt baixa i no és fàcil fer-lo servir com a bloc de síntesi principal.

4.0 Fonaments Teòrics

4.1 Interaccions Magnètiques

Les propietats magnètiques de les molècules que tenen electrons lliures vénen donades per la interacció magnètica que mostren aquests electrons lliures. Per exemple, en una molècula amb dos electrons desaparellats situats en dos centres diferents (dues regions que estiguin separades), depenent de l'orientació del moment angular d'espín (*espín*), tindrà un caràcter o un altre. Quan els espins estan orientats de forma antiparal·lela, la interacció resultant és de caràcter antiferromagnètic. Aquest tipus d'orientació sol ser la més comuna, ja que la majoria de sistemes minimitzen la seva energia quan tenen aquesta orientació. En el cas contrari, quan els espins s'orienten de forma paral·lela, la interacció resultant és de caràcter ferromagnètic.⁸ En el cas ferromagnètic el moment d'espín és diferent de 0 i això és el que el fa realment interessant, ja que aquest comportament és aprofitable en el disseny de materials.

Aquestes interaccions es poden descriure a través de diversos Hamiltonians model, com per exemple el Hamiltonià de Heisenberg i el Hamiltonià d'Ising.

4.1.1 Hamiltonià de Heisenberg

L'equació 1 correspon al Hamiltonià de Heisenberg Dirac Van Vleck (HDVV):

$$\hat{H} = -J \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (1)$$

- $\hat{S}_1$ i $\hat{S}_2$ són els operadors d'espín associats als centres magnètics 1 i 2.
- J és la constant d'acoblament magnètic. Quan la constant d'acoblament magnètic prengui un valor inferior a zero l'estat fonamental serà antiferromagnètic i quan sigui superior a zero, serà un cas ferromagnètic.

L'equació 1 pot ser escrita de la següent forma:

$$\hat{H} = J_x \cdot \hat{S}_{x,1} \cdot \hat{S}_{x,2} + J_y \cdot \hat{S}_{y,1} \cdot \hat{S}_{y,2} + J_z \cdot \hat{S}_{z,1} \cdot \hat{S}_{z,2} \quad (2)$$

$$\text{Considerant } J_x = J_y = J_z$$

Els valors propis del Hamiltonià de Heisenberg són⁹:

$$E(S) = -\frac{1}{2}J(S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)) \quad (3)$$

L'expressió 3 es simplifica escollint com a punt de referència el factor $-\frac{1}{2}J(S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1))$ de forma que restant l'expressió 3 i el factor, queda:

$$E(S) = -\frac{1}{2}JS(S+1) \quad (4)$$

Així doncs, la diferència d'energia entre dos valors consecutius serà:

$$E(S-1) - E(S) = JS \quad (5)$$

Això implica que la interacció entre els dos centres sigui bàsicament isotròpica. Per tant, l'orientació exacta dels espins no és important, i només ho és la seva orientació relativa. De forma que si estan orientats de forma paral·lela, tindrà un caràcter ferromagnètic, i si s'orienten de forma antiparal·lela, tindrà un caràcter antiferromagnètic.

El principal desavantatge d'aquest Hamiltonià model és que les funcions pròpies són multideterminants, per a tots els estats que no corresponguin al d'alt espín. Per tant, el càlcul de la constant d'acoblament magnètic s'ha de realitzar mitjançant mètodes multiconfiguracionals els quals són molt costosos computacionalment. Dues alternatives són fer servir el Hamiltonià model d'Ising (apartat 4.1.2) o bé, l'aproximació de l'apartat 4.3 la qual simplifica el problema i que a més, és la que es farà servir en aquest projecte.

4.1.2 Hamiltonià d'Ising

El model d'Ising és més simple que el de Heisenberg i s'obté a partir de l'equació 2 suposant que $Jx = Jy = 0$ i que $Jz = J$. Per tant aquest model només contempla dues possibles orientacions de l'espín en l'espai, essent només projectades sobre l'eix z . El Hamiltonià d'Ising té la següent forma⁹:

$$\hat{H} = -J \cdot \hat{S}_{z,1} \cdot \hat{S}_{z,2} \quad (6)$$

- $\hat{S}_{z,1}$ i $\hat{S}_{z,2}$ són els operadors d'espín projectats sobre l'eix z .
- J és la constant d'acoblament magnètic.

En aquest model, a diferència del de Heisenberg, les funcions pròpies del Hamiltonià són mono-determinants i per tant, es pot fer servir per calcular l'acoblament magnètic a través de la teoria del funcional de la densitat.

4.2 Teoria del funcional de la densitat

La teoria del funcional de la densitat (*DFT* en anglès, *Density Functional Theory*) es basa en el teorema de Hohenberg-Khon, el qual afirma que l'energia de l'estat electrònic d'un sistema, es pot determinar si es coneix la seva densitat electrònica $\rho(r)$. Així doncs¹⁰:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (7)$$

- $T(\rho)$ representa l'energia cinètica.
- $E_{en}(\rho)$ representa l'energia d'interacció nucli-electró.
- $E_{ee}(\rho)$ representa l'energia d'interacció electró-electró.

Tenint en compte que l'energia d'interacció electró-electró es pot expressar com, la suma de la interacció de Coulomb i el terme de bescanvi i correlació electrònica, l'expressió té la següent forma:

$$E(\rho) = Ts(\rho) + E_{en}(\rho) + J_C(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (8)$$

- Ts Energia cinètica dels electrons que no correlacionats.
- J_C correspon al terme de repulsió electrònica de Coulomb.
- E_{xc} correspon al terme de bescanvi i correlació electrònica, i a la diferència entre $T(\rho)$ i $Ts(\rho)$.

Els tres primers termes tenen solució analítica (Ts , E_{en} i J_C). Però, el principal repte d'aquesta teoria, és trobar expressions que descriguin de forma acurada el terme d'energia de bescanvi i correlació electrònica.

Amb el temps han anat sorgint diversos tipus de funcionals, els quals fan una aproximació per descriure el terme de bescanvi i correlació electrònica. Es podrien classificar en tres grans famílies:

1. Funcionals LDA (Aproximació Local de la Densitat): Es suposa que en cada punt, l'energia d'intercanvi i la correlació només depenen de la densitat en aquell punt.
2. Funcionals GGA (Aproximació Generalitzada de Gradient): És una aproximació més precisa que l'anterior. Aquí es considera que en cada punt, l'energia depèn del valor de la densitat i un gradient de la densitat.
3. Funcionals Híbrids: Aquests funcionals incorporen un percentatge de l'energia de bescanvi exacta de Hartree-Fock. Els resultats són més precisos que en els dos casos anteriors tot i que a un cost computacional major.

4.3 Aproximació de la Simetria Trencada

Els càlculs que es poden realitzar amb la teoria del funcional de la densitat, estan limitats a funcions mono-determinants, i això és una limitació per descriure estats de baix espín, on són necessaris més d'un determinant.¹¹ En una molècula amb dos electrons lliures, un estat d'alt espín tindrà els dos electrons orientats de forma paral·lela, i es pot descriure amb un determinant:



Figura 4 Estat d'alt espín per una molècula amb dos electrons lliures. $S = |1/2 + 1/2| = 1$. Estat triplet.

Per un estat de baix espín l'orientació dels espins serà antiparal·lela, i poden estar orientats de dues formes. Per tant, es necessita més d'un determinant:

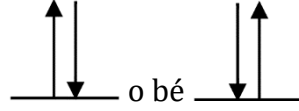


Figura 5 Estat de baix espín per una molècula amb dos electrons lliures. L'orientació antiparal·lela es pot donar de les dues formes proposades. $S = | + 1/2 - 1/2| + | - 1/2 + 1/2| = 0$. Estat Singlet.

L'aproximació de la simetria trencada permet calcular l'acoblament magnètic amb funcions mono-determinants, a partir de l'energia calculada amb la teoria del funcional de la densitat, utilitzant el Hamiltonià de Heisenberg com a model.

L'energia de l'estat d'alt espín estarà descrita per les següents equacions⁹:

$$E_{HS} = \langle \Phi_{HS} | \hat{H} | \Phi_{HS} \rangle = E_{Smax} \quad (9)$$

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} = S_{max}(S_{max} + 1) \quad (10)$$

Per a l'estat de simetria trencada o *Broken Symmetry* (BS), el determinant té la forma de l'expressió (11), ja que l'estat de simetria trencada és un intermedi entre l'estat d'alt espín i l'estat singlet. Els coeficients λ i μ , representen la contribució de cada estat al determinant de l'estat de simetria trencada. El fet que sigui una aproximació, resulta en què no es poden incloure més estats intermedis entre el d'alt espín i baix espín, per càlculs amb la teoria del funcional de la densitat.

$$|\Phi_{BS}\rangle = \lambda|\Phi_S\rangle + \mu|\Phi_{HS}\rangle \quad (11)$$

Per al valor esperat de $\hat{S}^2$ i el valor de l'energia E_{BS} en l'estat de simetria trencada:

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS} = \lambda^2 \langle \Phi_S | \hat{S}^2 | \Phi_S \rangle + \mu^2 \langle \Phi_{HS} | \hat{S}^2 | \Phi_{HS} \rangle = \langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} \mu^2 \quad (12)$$

$$E_{BS} = \langle \lambda \Phi_S + \mu \Phi_{HS} | \hat{H} | \lambda \Phi_S + \mu \Phi_{HS} \rangle = \lambda^2 E_S + \mu^2 E_{HS} \quad (13)$$

Tenint en compte la següent expressió, la qual és una condició de normalització:

$$\mu^2 = 1 - \lambda^2 \quad (14)$$

Si aïllem μ^2 de l'expressió (12) i substituïm a l'expressió (14) podem trobar λ^2 :

$$\lambda^2 = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS}} \quad (15)$$

El coeficient μ^2 ara queda:

$$\mu^2 = \left(1 - \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS}} \right) \quad (16)$$

Substituïm μ^2 i λ^2 a l'expressió (13) de l'energia per l'estat de simetria trencada:

$$E_{BS} = \left(1 - \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS}} \right) E_S + \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS}} E_{HS} \quad (17)$$

La diferència d'energia entre el l'estat d'alt espín (9) i el de simetria trencada (17) és:

$$E_{BS} - E_{HS} = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS}} (E_S - E_{HS}) \quad (18)$$

$$E_S - E_{HS} = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} (E_{BS} - E_{HS})}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}} \quad (19)$$

Tenint en compte que $E_S - E_{HS} = J$ ja que $E(S-1) - E(S) = JS$ (veure apartat 4.1.1 expressió (5)), per un cas amb dos electrons desaparellats ($\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} \approx 2$; ja que $E_{HS} \approx E_T$) l'equació queda de la següent forma:

$$J = \frac{2(E_{BS} - E_{HS})}{2 - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}} \quad (20)$$

Per un cas amb més de dos electrons desaparellats:

$$J = \frac{2(E_{BS} - E_{HS})}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}} \quad (21)$$

L'expressió (21) és la de Yamaguchi de l'acoblament magnètic⁹ i és la que es farà servir per calcular-lo en aquest treball.

4.4 Alternança α - β en la densitat d'espín

Els llocs α i β juguen un paper clau en el disseny de les molècules, ja que és molt important que en l'estat d'alt espín, hi hagi alternança α - β entre carbonis veïns perquè sigui l'estat més estable, i mostri el caràcter ferromagnètic que es busca^{12, 13}. Per exemple, per la següent molècula (figura 6 i 7), que segons els càlculs és antiferromagnètica ($J = -115 \text{ cm}^{-1}$), la densitat d'espín per l'estat d'alt espín, el qual té els espins disposats de forma paral·lela és:

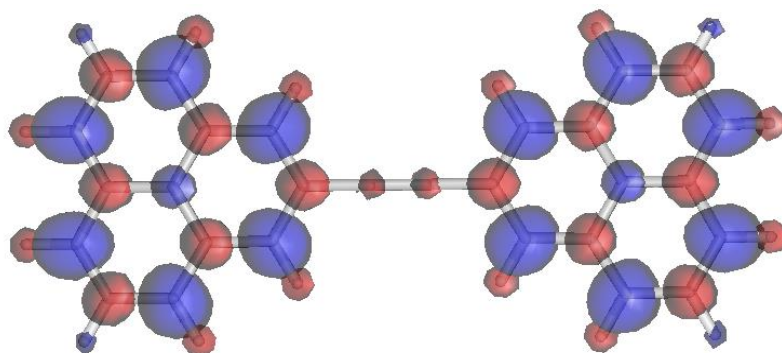


Figura 6 Densitat d'espín per l'estat d'alt espín per una molècula antiferromagnètica. La superfície blava representa $\rho = +0,001 \text{ e/\AA}^3$ i la superfície vermella $\rho = -0,001 \text{ e/\AA}^3$.

Es pot observar en la figura 6 que no hi ha alternança α - β , ja que en el pont d'enllaç entre les dues unitats, els llocs són β - β .

Per l'estat de simetria trencada, el qual té els espins disposats de forma antiparal·lela, la densitat d'espín és:

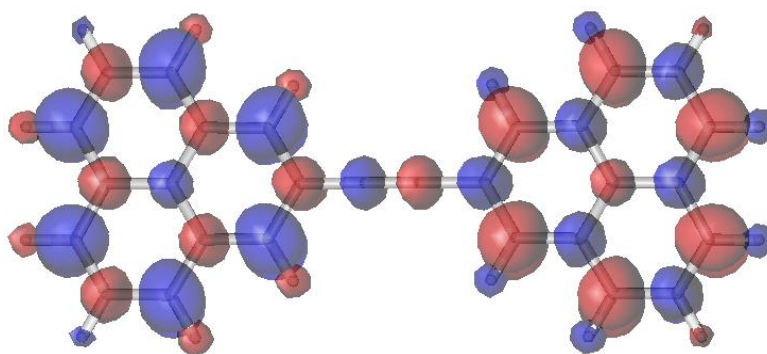


Figura 7 Densitat d'espín per l'estat de simetria trencada per una molècula antiferromagnètica. La superfície blava representa $\rho = +0,001 \text{ e/\AA}^3$ i la superfície vermella $\rho = -0,001 \text{ e/\AA}^3$.

Es pot observar en la figura 7, que la unitat de fenalenil de la dreta, té espín invertit respecte a la de l'esquerra (els llocs α ara són β i a l'inrevés), i el pont de la molècula té alternança α - β . A causa d'aquesta alternança, aquest estat és més estable que el d'alt espín i per això té un comportament antiferromagnètic.

Pel cas d'una molècula ferromagnètica, com per exemple la de la figura 8 i 9 ($J=439 \text{ cm}^{-1}$), la densitat d'espín per l'estat d'alt espín té la següent forma:

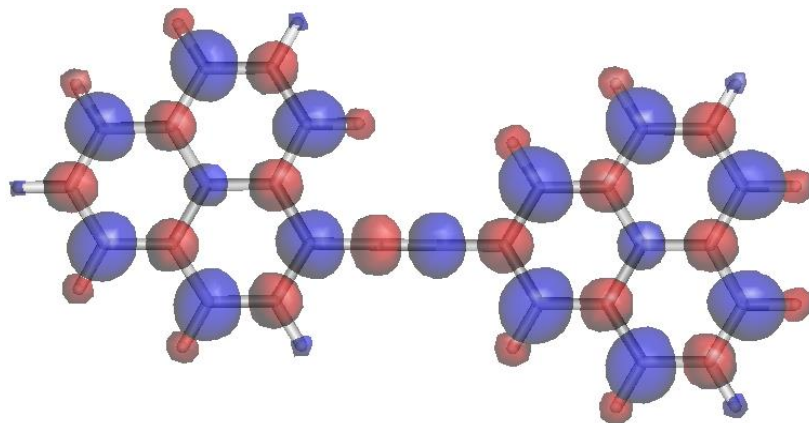


Figura 8 Densitat d'espín per l'estat d'alt espín per una molècula ferromagnètica. La superfície blava representa $\rho=+0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ i la superfície vermella $\rho=-0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

La densitat d'espín per l'estat de simetria trencada té la següent forma:

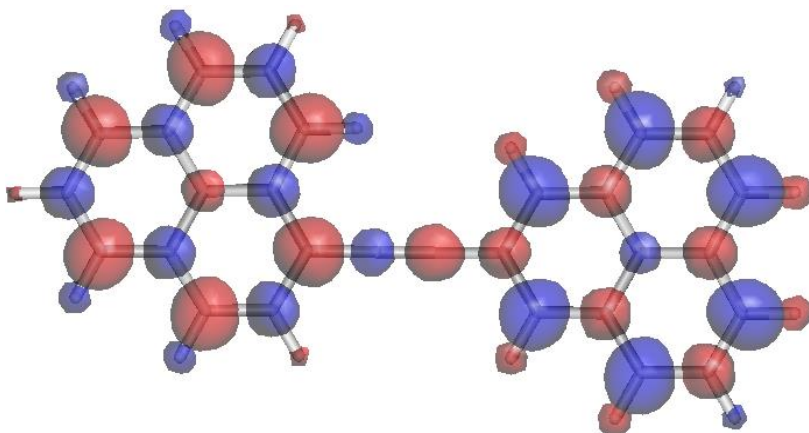


Figura 9 Densitat d'espín per l'estat de simetria trencada per una molècula ferromagnètica. La superfície blava representa $\rho=+0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ i la superfície vermella $\rho=-0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

En aquest cas, l'alternança α - β la tenim en l'estat d'alt espín i és per això, que aquest és el més estable i la molècula resulta ferromagnètica.

5.0 Metodologia

5.1 Software i Hardware

5.1.1 Càlculs

Per als càlculs que s'han hagut de realitzar durant el projecte, he utilitzat el software *ORCA* carregat a través d'*Unix* i fent servir *Maginet* per computar-los. *Maginet* és el clúster d'ordinadors del grup de Química Quàntica de la Universitat Rovira i Virgili.

La metodologia d'un càlcul genèric segueix la següent estructura:

- Primer es genera un arxiu *input*, el qual conté les instruccions en un llenguatge que sigui interpretable pel programa que volem fer servir per calcular, en el meu cas, *ORCA*. Aquest arxiu s'envia mitjançant l'execució d'un petit *script*, el qual automatitza el llançament del càlcul.
- Posteriorment, el clúster realitza els càlculs, els quals depenen de la magnitud i complexitat d'aquests, realitzarà en més o menys temps.
- Finalment s'obté un arxiu *output*, el qual conte els resultats del càlcul, incloent-hi totes les dades de tots els cicles que han estat necessaris per optimitzar la geometria, els resultats de l'energia, l'acoblament magnètic, orbitals, les càrregues atòmiques, densitat d'espín, etc. Per poder llegir els outputs de forma més clara, he utilitzat el software *Chemcraft* com a interfície gràfica.

Per calcular l'acoblament magnètic, primer s'optimitza la geometria i posteriorment, s'envia un càlcul amb les coordenades optimitzades, on s'indica mitjançant uns paràmetres, sobre quins àtoms els quals es vol invertir l'espín per poder calcular l'energia de l'estat de simetria trencada. L'*ORCA* és capaç de calcular l'energia per l'estat d'alta simetria i el de simetria trencada, i aplicar la fórmula de Yamaguchi de forma automàtica per obtenir l'acoblament magnètic.¹⁴ Aquesta és la principal raó d'escollir *ORCA* com a software per a realitzar els càlculs.

5.1.2 Disseny de les molècules

Per dissenyar les molècules en dues dimensions, he utilitzat el software *Chemdraw*. Una vegada dissenyada, he exportat les coordenades cartesianes de la molècula creada al software *Avogadro*, on mitjançant la utilització de camps de força, he realitzat una aproximació molt ràpida a la geometria final, que corregeix alguns errors que pugui tenir la geometria inicial (distàncies d'enllaç, angles, etc.). S'ha de considerar que els camps de força entenen els àtoms com si fossin esferes, sense tenir en compte els electrons¹⁰, i que per tant, les coordenades obtingudes no seran vàlides per calcular l'acoblament magnètic, però resulta molt útil com a preoptimització, ja que la majoria de vegades, quan partim d'una molècula generada amb *Chemdraw*, els angles i les distàncies d'enllaç no són correctes i disten molt de la realitat. Una vegada aproximada la geometria final, he

exportat les coordenades atòmiques de la molècula, directament al bloc de coordenades de l'input, on he realitzat l'optimització final de la geometria fent servir *DFT*.

Amb aquesta metodologia he estalviat molt temps de càlcul, ja que no es necessiten tants cicles d'optimització, quan es parteix d'una geometria més propera a la de mínima energia. Per corroborar el mètode proposat, he optimitzat dues geometries realitzant dos càlculs amb la teoria del funcional de la densitat. La geometria a optimitzar correspon a la següent estructura:

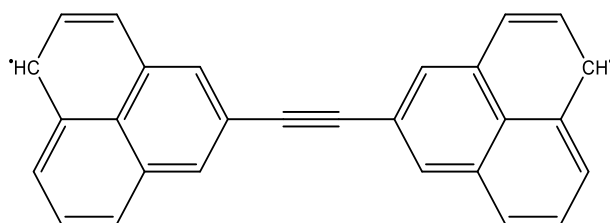


Figura 10 Estructura en dues dimensions del dímer utilitzat per la comparació.

Podem observar els resultats a la taula 1:

Taula 1 Comparació de temps d'optimització de geometria, entre fer servir només DFT i fer servir una aproximació mitjançant camp de forces i DFT posteriorment.

	<i>DFT</i>	<i>Camp de Forces i DFT</i>
<i>Cicles d'optimització</i>	18	9
<i>temps (s)</i>	1170	537

Es pot concloure doncs, que realitzar una preoptimització de la geometria és una forma eficient d'estalviar temps de càlcul, ja que el temps que precisem sense preoptimització, és més de dues vegades el temps amb preoptimització.

5.1.3 Comparació de funcionals i bases

Diversos tipus de funcionals i bases, han estat comparats mitjançant la realització de càlculs per l'estructura de la molècula de la figura 9, per tal de determinar quin és el més adient (en termes de temps de càlcul versus precisió obtinguda) per als càlculs que ocupen aquest treball.

Com a funcionals s'han comparat *BP86*, *PBE0*, *B3LYP*, *TPSS* i *TPSSH*. Respecte a les bases s'han comparat dues: *svp* (*split valence polarization*) i *tzvp* (*triple zeta polarization*). Els resultats es mostren tabulats en la taula 2:

Taula 2 Temps de càlcul de l'acoblament magnètic fent servir diferents funcionals i bases.

J (cm-1)	B3LYP	PBE0	BP86	TPSS	TPSSh
svp	-115	-175	-46	-66	-115
tzvp	-109	-169	-44	-65	-112
t (s)					
svp	151	162	53	54	175
tzvp	606	784	156	277	755

Es pot observar que el funcional *BP86* és el que menys temps ha necessitat per a realitzar el càlcul. Això és degut al fet que és un funcional de tipus *GGA*, i aquest tipus de funcionals no consideren el bescanvi exacte, com en canvi si fan els funcionals híbrids. El segon que menys temps ha necessitat ha estat el funcional *TPSS*, funcional de la família *meta*, el qual també té en compte la segona derivada de la densitat de forma addicional al gradient utilitzat en els funcionals *GGA*. Com es pot veure, el valor de l'acoblament magnètic (J) d'aquests dos funcionals, dista molt dels valors dels altres funcionals. Això concorda amb el que estava previst, ja que els altres funcionals (*B3LYP* i *PBE0* que són híbrids-*GGA*, i *TPSSh* híbrid-*meta*) descriuen millor el terme de bescanvi electrònic, i això incrementa el cost computacional en forma de més temps de càlcul.

Els funcionals híbrids *B3LYP* i el *TPSSh* donen resultats molt similars d'acoblament magnètic, però pel que fa al temps necessari per computar el càlcul, és lleugerament menor en el *B3LYP*. Amb el funcional *PBE0* s'obté un acoblament magnètic més elevat, i el temps de càlcul és similar als dos funcionals anteriors. Tenint els resultats en compte, en aquest treball he fet servir el funcional *B3LYP* amb una base tipus *svp*. La decisió a més, de continuar calculant amb el funcional *B3LYP*, es deu al fet que el seu ús està molt estès en la comunitat computacional, i això facilita la comparació amb altres estudis en el futur.¹⁵

6.0 Resultats i discussió

6.1 Dímers

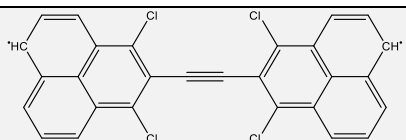
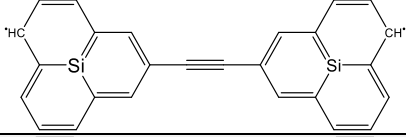
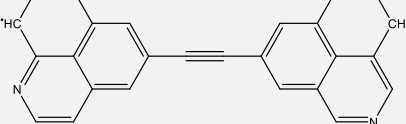
Es va confeccionar un llistat de dímers diferents, creant-los amb suficient variabilitat per poder observar, si existeix alguna tendència o efecte, perquè mostrin comportament ferromagnètic o antiferromagnètic. A continuació, distribuïts en apartats per semblança en el pont d'enllaç, es troben els dímers que es van estudiar.

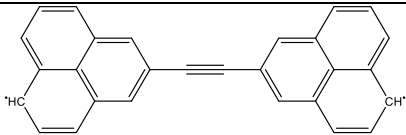
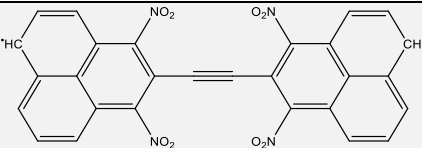
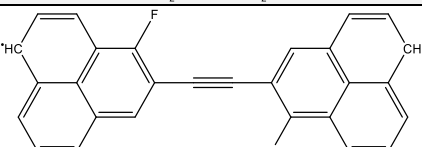
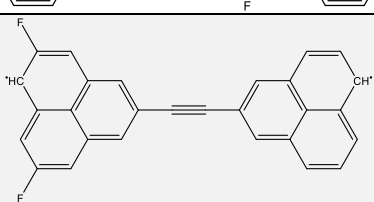
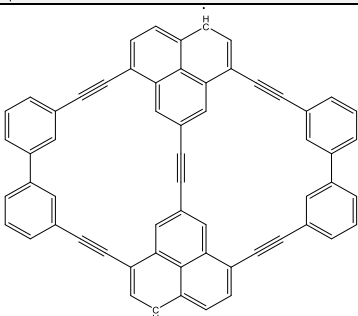
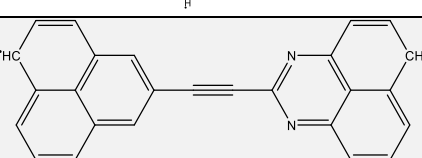
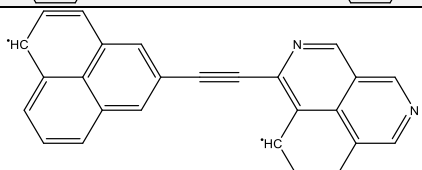
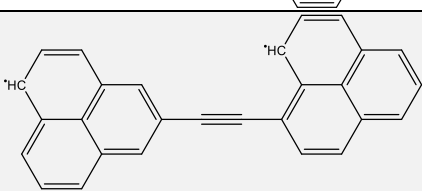
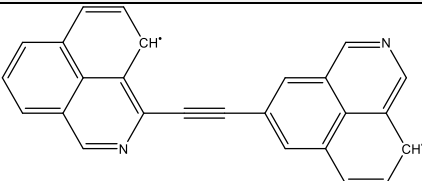
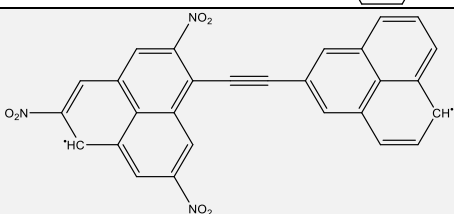
6.1.1 Pont amb triple enllaç

En aquest grup podem veure com en les molècules dissenyades, estan unides dues unitats de fenalenil a través d'un pont de dos carbonis enllaçats amb un triple enllaç. El triple enllaç escurça la distància entre les dues unitats de fenalenil, fent més possible una interacció més forta entre els dos electrons lliures. Com es pot observar en la taula 3, hi ha certes tendències a augmentar positivament el valor de l'acoblament magnètic i per tant, prendre un caràcter més ferromagnètic. Les tendències són les següents:

- En les molècules de la taula (núm. 10, 11 i 12) es pot observar que si la unió té lloc a través del pont, però partint d'una posició β en la unitat 1 i α en la unitat 2 (o a l'inrevés), l'acoblament resultant és ferromagnètic.
- La presència de grups electró-atraients en només una de les dues unitats de fenalenil del dímer, fa augmentar el valor de l'acoblament magnètic. Així doncs, a major electronegativitat del grup substituent, major augment positiu de l'acoblament magnètic. (molècula número 13)
- La presència de nitrogen dintre de l'estructura del fenalenil, és a dir, fent servir un heterocicle dintre d'una unitat, augmenta el caràcter ferromagnètic. (molècula número 12). Quan el fenalenil està dopat amb nitrogen, aquest augmenta la densitat d'electrons del grafè¹⁶ i per aquesta raó, possiblement augmenta l'acoblament magnètic.

Taula 3 Valors de l'acoblament magnètic per dímers amb un pont de triple enllaç com a unió entre unitats.

Núm.	Estructura	Tipus	J (cm^{-1})
1		AF	-128
2		AF	-122
3		AF	-117

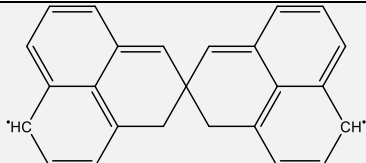
4		AF	-115
5		AF	-114
6		AF	-106
7		AF	-102
8		AF	-95
9		AF	-92
10		FE	420
11		FE	439
12		FE	445
13		FE	478

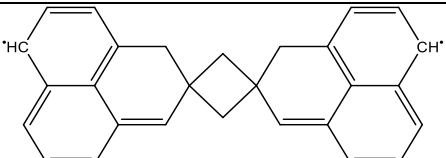
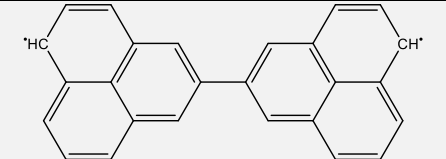
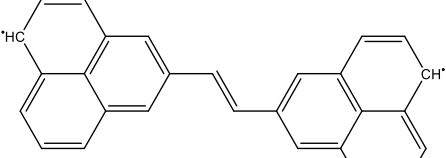
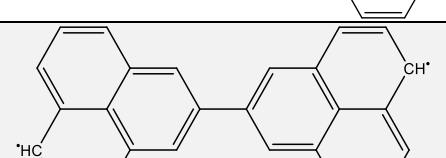
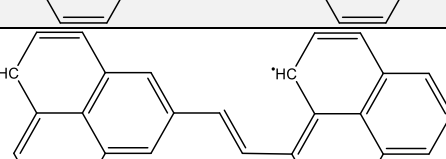
6.1.2 Pont amb enllaç simple i doble

En aquesta taula, les unitats estan unides per un enllaç simple o doble:

- En la molècula 14, el fet que una unitat estigui enllaçada directament a l'altre, fa que la hibridació del carboni que fa d'unió passi de sp^2 a sp^3 , de manera que l'estructura deixa de ser plana. A més a més, a causa de formar aquest nou enllaç, es perd un dels dobles enllaços (un per unitat) i no hi ha ressonància d'una unitat a un altre. La molècula canvia de ser un sistema magnètic a ser una molècula de capa tancada, la qual no té una densitat d'espín significativa, i per tant, pràcticament ja no hi ha electrons desaparellats.
- Si observem la molècula número 15, tot i que té un fort caràcter antiferromagnètic, ha augmentat el valor de l'acoblament magnètic de forma positiva. Això és degut al fet que la molècula és més plana que l'anterior, ja que les dues unitats de fenalenil, estan orientades horitzontalment i el ciclobutà, que fa de pont, està orientat de forma vertical respecte les dues unitats. Tot i així, la densitat d'espín en els àtoms de carboni és massa petita, i el sistema no es pot considerar magnètic.
- En les molècules 16 i 18, l'enllaç simple enllaça dos carbonis sp^2 i es conserva la planària, de forma que l'acoblament magnètic es torna molt més positiu que en els casos anteriors.
- En el cas de la molècula 17, la qual compta amb un doble enllaç com a pont, es pot observar que l'acoblament magnètic és lleument més positiu que en el cas de la molècula 16, la qual té un enllaç simple. Tot i que la molècula 17 és totalment plana i a més, hi ha ressonància d'una unitat a l'altre, la distància entre unitats és major que en la molècula 18, i aquest fet resulta en una disminució del valor de l'acoblament magnètic. Amb la qual cosa es conclou que, a major distància entre unitats, els electrons tendeixen a estar acoblats més lleugerament, apropant-se a un valor de 0 i per tant, augmentant el caràcter ferromagnètic.
- Finalment, es pot observar que la molècula 19 (el pont connecta les dues unitats de fenalenil mitjançant doble enllaç, partint d'una posició α fins a una posició β) té un fort caràcter ferromagnètic. La raó principal d'aquest fet, és que l'alternança α - β està afavorida en l'estat d'alt espín i a més a més, el doble enllaç està conjugat, de forma que la interacció entre els electrons de les dues unitats augmenta, resultant en un acoblament magnètic més fort.

Taula 4 Valors de l'acoblament magnètic per dímers amb pont d'enllaç simple o doble

Núm.	Estructura	Tipus	$J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
14		AF	-15961

15		AF	-8780
16		AF	-155
17		AF	-134
18		AF	-121
19		FE	512

6.1.3 Pont amb cicles i heterocicles

Els valors de l'acoblament magnètic quan el pont d'enllaç conte un cicle o un heterocicle (sigui aromàtic o no), fa augmentar el valor de l'acoblament magnètic de forma positiva. Això és degut al fet que les molècules resulten ser bastant planes i a més, hi ha ressonància d'una unitat a un altre, el que fa augmentar la interacció entre els dos electrons lliures. Les tendències que s'observen en la taula 5 són:

- Utilitzar cicles, els quals tinguin entre enllaç amb la primera unitat i enllaç amb la segona unitat, un nombre de carbonis imparell a través del camí més curt, augmenten positivament el valor de l'acoblament magnètic.
- Els heterocicles com a pont que contenen nitrogen, fan augmentar el valor de l'acoblament magnètic.
- Fer servir unitats de fenalenil que continguin nitrogen, augmenta el valor de l'acoblament magnètic.¹⁶
- El valor de l'acoblament magnètic del dímer 29 és anormalment elevat. En aquest cas en particular hi ha una considerable contaminació d'espín en el resultat, ja que l'estat d'alt espín hauria de ser un triplet amb un valor de $\langle S^2 \rangle = 2$ (ja que només hi ha dos electrons lliures) i en canvi, és proper a 3. Per tant, és possible que el mètode de càlcul utilitzat, (*DFT* amb aproximació de simetria trencada) no sigui prou acurat per poder calcular l'acoblament magnètic de forma correcta en aquesta molècula.

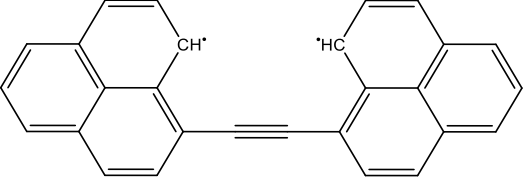
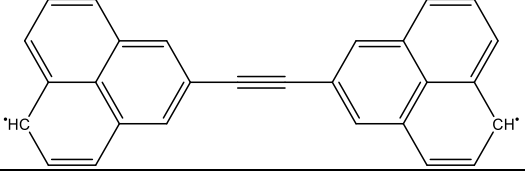
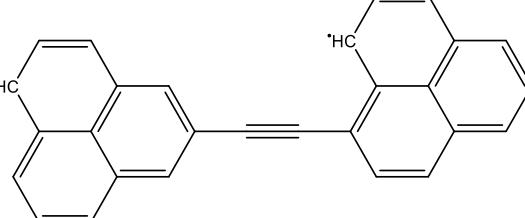
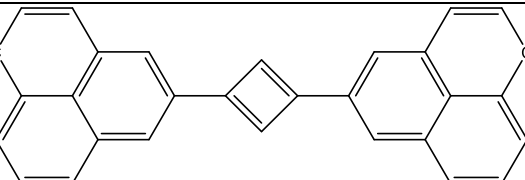
Taula 5 Valors de l'acoblament magnètic per dímers amb ponts de cicles o heterocicles

Núm.	Estructura	Tipus	$J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
20		AF	-108
21		AF	-48
22		AF	-5
23		AF	-4
24		AF	-3
25		AF	-1
26		FE	16
27		FE	21
28		FE	56
29		FE	1527

6.2 Oligòmers

Pel que fa a molècules més grans, s'ha estudiat quin és el comportament resultant quan es multipliquen les unitats (siguin antiferromagnètiques o ferromagnètiques per separat) formant oligòmers. Prenent com a dímers base, els tabulats en la taula 6:

Taula 6 Dímers utilitzats per la construcció dels oligòmers de la taula 7.

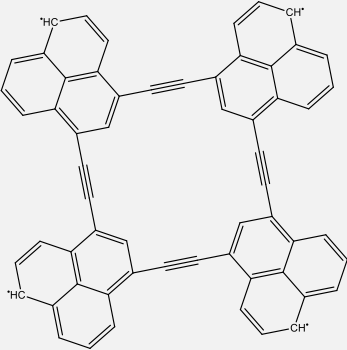
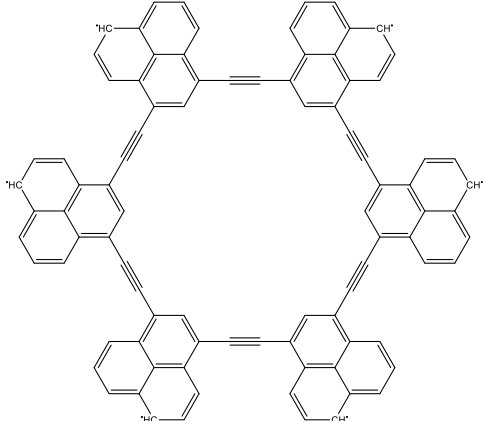
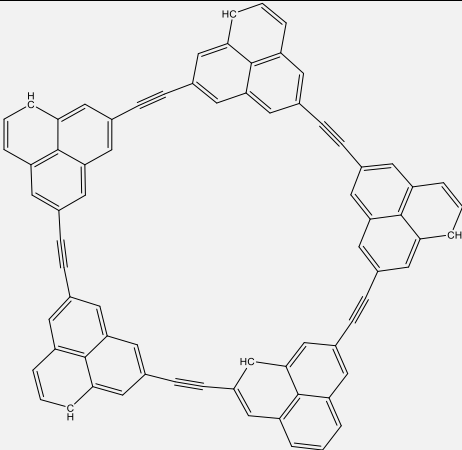
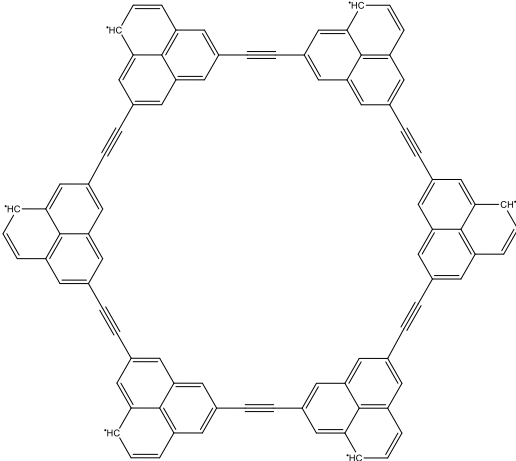
<i>Estructura</i>	<i>Tipus</i>	<i>J (cm⁻¹)</i>
	AF	-1334
	AF	-115
	FE	439
	FE	1527

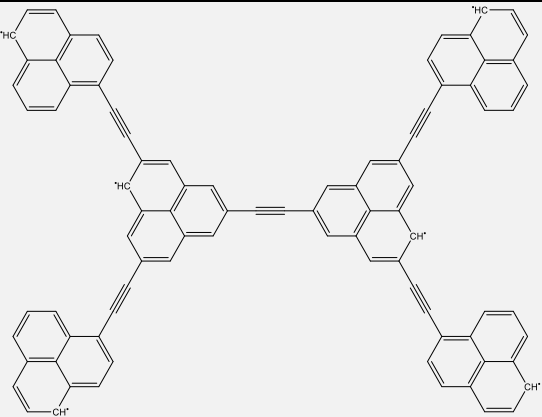
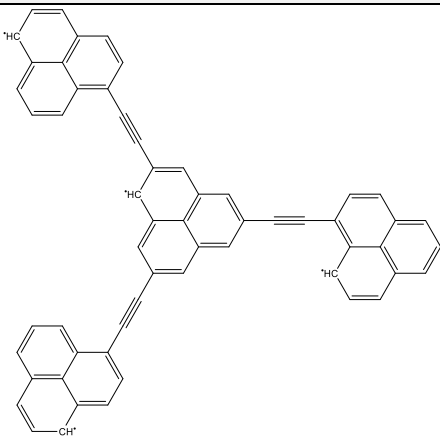
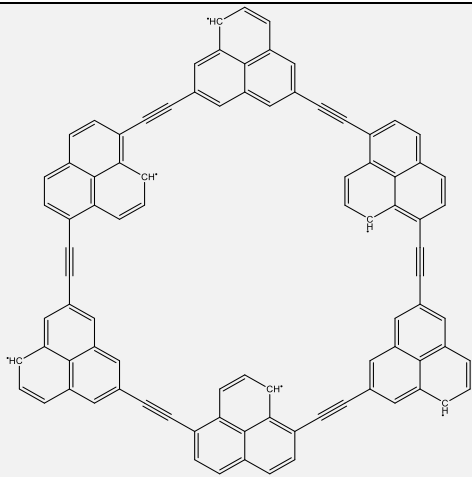
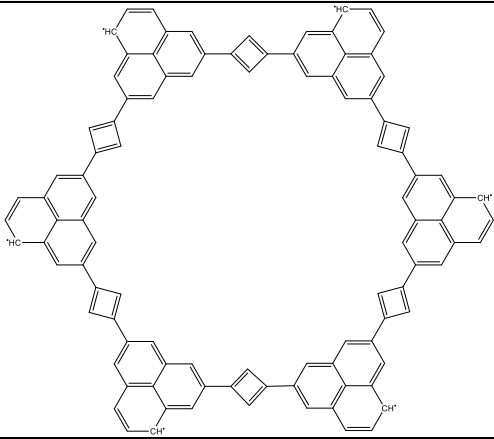
S'han escollit aquests dímers com a base per formar els oligòmers, pels següents motius:

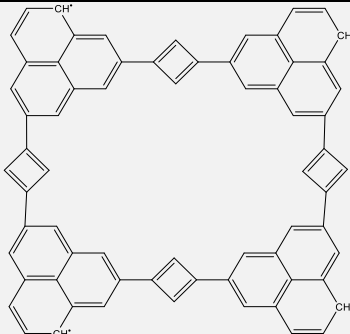
- Els dos primers són antiferromagnètics, i serviran per comprovar si formant un oligòmer augmenta positivament el valor de l'acoblament magnètic.
- Els altres dos dímers són ferromagnètics, i s'han escollit perquè són els més favorables estructuralment per dissenyar estructures (tenint en compte que es busquen molècules planes i com a dímers ho són), i tenen els valors de l'acoblament magnètic més elevat. Remarcar que en el cas de l'última molècula de la taula 6, hi ha contaminació d'espín derivada del mètode de càlcul que s'ha fet servir, però es farà servir igualment com a base per un oligòmer per observar el que succeeix.

Els oligòmers que s'han dissenyat tenen la seva estructura en forma de cicles tancats i també oberts. El llistat és el següent:

Taula 7 Valors de l'acoblament magnètic pels oligòmers construïts a partir dels dimers de la taula 6

Núm.	Estructura	Tipus	$J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
1		AF	-678
2		AF	-611
3		AF	-72
4		AF	-51

5		FE	152
6		FE	161
7		FE	254
8		FE	1013

9		FE	1736
---	---	----	------

Les tendències que s'observen són les següents:

- En formar oligòmers, el valor de l'acoblament magnètic augmenta positivament, ja que quan comparem el valor de l'acoblament magnètic de l'oligòmer amb el del dímer del qual prové, l'oligòmer presenta una J més positiva. Una possible raó a aquest fet, és que com cada unitat de fenalenil es troba enllaçada a més d'una unitat, quan es forma un oligòmer, les interaccions dels electrons augmenten, ja que hi ha més vies per fer-ho. A més a més, el nombre d'electrons lliures també augmenta, ja que cada unitat que s'afegeix conte un electró lliure més. Així doncs el valor de la J augmenta positivament, quan es formen els oligòmers tant si com a dímers eren antiferromagnètics, com ferromagnètics.
- Si es formen estructures cícliques, l'acoblament magnètic augmenta enfront estructures no cícliques (molècules 5 i 6 tenen un valor d'acoblament magnètic inferior al de la molècula 7).

6.3 Xarxes de grafè

S'ha estudiat també la possibilitat de comportament ferromagnètic en xarxes de grafè amb vacants. Les vacants es podran donar per la falta d'un o més àtoms de carboni en la xarxa, o bé per la falta d'un o més àtoms d'hidrogen en la vora de la mateixa. Amb la metodologia de càlcul utilitzada, (DFT amb aproximació de la simetria trencada) s'obté una contaminació d'espín considerable en el càlcul de l'acoblament magnètic¹⁷. Per tant, els valors que s'han obtingut tenen un error associat, però serviran de forma orientativa per poder extreure de forma aproximada quines són les tendències que fan augmentar el valor de l'acoblament magnètic en les xarxes de grafè amb vacants.

6.3.1 Vacants internes a la xarxa

I. Vacants pròximes

L'estructura de la figura 11 conté dues vacants internes a la xarxa. El valor de l'acoblament magnètic és 2221 cm^{-1} i per tant, mostra comportament ferromagnètic. El valor de l'acoblament magnètic calculat, conté una contaminació d'espín elevada, ja que l'estat d'alt espín hauria de ser un triplet, amb un valor esperat de l'operador d'espín de 2 i, en canvi és de 3,7 (proper a un quartet). Així doncs, tot i que el valor calculat conté un error, és d'esperar que l'acoblament magnètic tingui un valor positiu, essent ferromagnètic. Una possible explicació, és que els electrons lliures es poden deslocalitzar

a través dels orbitals π -conjugats, els quals s'estenen per tota l'estructura i com ja no es tracta ni de dímers ni d'oligòmers, en aquest tipus d'estructures que són més grans, ja no existeix la limitació de deslocalitzar l'electró lliure només en una zona petita, i les interaccions augmenten fent augmentar positivament el valor de l'acoblament magnètic.

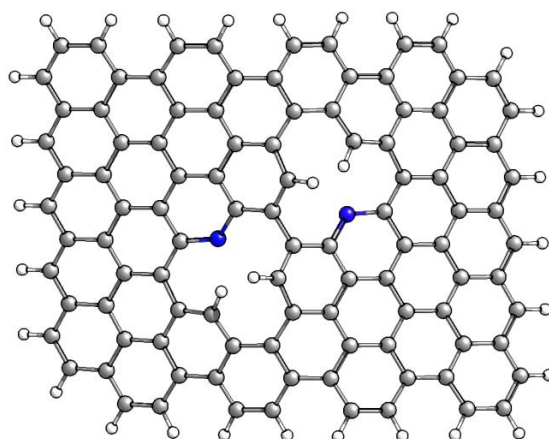


Figura 11 Estructura de grafè amb dues vacants internes i parcialment saturada amb hidrogen. Els àtoms en color blau són els que suporten l'electró lliure.

A continuació podem veure la representació de la densitat d'espín per l'estat d'alt espín:

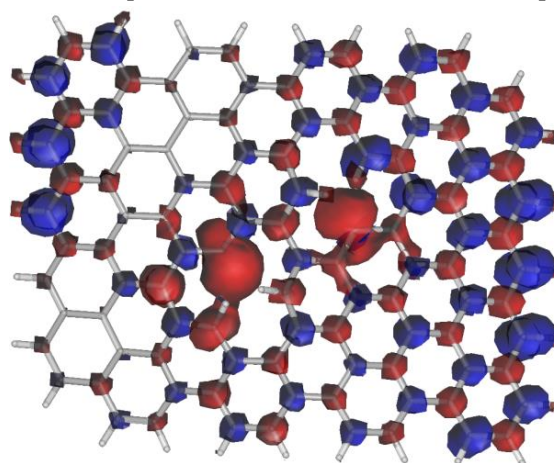


Figura 12 Densitat d'espín de l'estructura de grafè amb vacants de la figura 11 per la situació d'alt espín. La superfície blava representa $\rho_s=+0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ i la superfície vermella $\rho_s=-0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

En la figura 12 es pot observar com es distribueix la densitat d'espín per la molècula. Hi ha principalment dues posicions en les quals la densitat d'espín és molt negativa, i que coincideix amb les posicions on es troben els electrons lliures inicialment. A les vores de la molècula, concretament les vores les quals tenen una disposició d'àtoms de carboni en forma de zig-zag (dreta i esquerra de la figura 12), la densitat d'espín es concentra més que no pas al centre de l'estructura.

II. Vacants separades

L'estructura de la figura 13 també té dues vacants internes com la figura 11, però en aquest cas, estan més separades. El valor de l'acoblament magnètic és 21184 cm^{-1} . Aquest acoblament és el més fort de tots els que s'han calculat en aquest treball. Més enllà de què segurament tindrà un acoblament magnètic bastant positiu, aquest valor tan anòmal es

deu al fet que també hi ha contaminació d'espín en els resultats¹⁷, ja que l'estat d'alt espín hauria de tenir un valor esperat de l'operador d'espín de 2 aproximadament, (representa un estat de triplet), i és de 4 (proper a un quartet). Aquesta situació fa allunyar el valor de l'acoblament magnètic de l'esperat. De totes maneres, la constant J probablement serà elevada. Una possible explicació d'aquest fet és la possibilitat que en tenir els electrons lliures més propers a les vores de la molècula, aquests es poden deslocalitzar més per les vores que contenen els àtoms en zig-zag (vores superior e inferior) i aquestes posicions, semblen més favorables per repartir la densitat d'espín i contribuir positivament al valor de l'acoblament magnètic¹⁸.

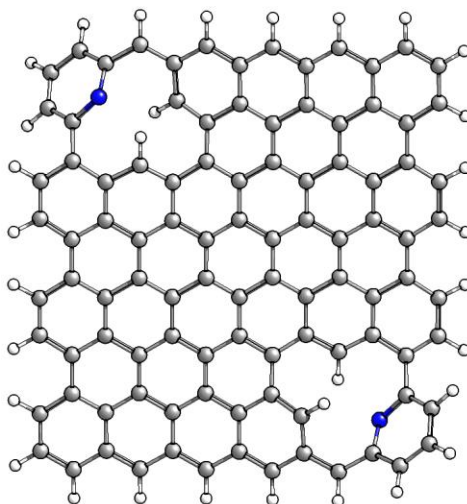


Figura 13 Estructura de grafè amb dues vacants internes saturades parcialment amb hidrogen. Els àtoms en color blau són els que suporten els electrons lliures.

Si observem la representació de la densitat d'espín:

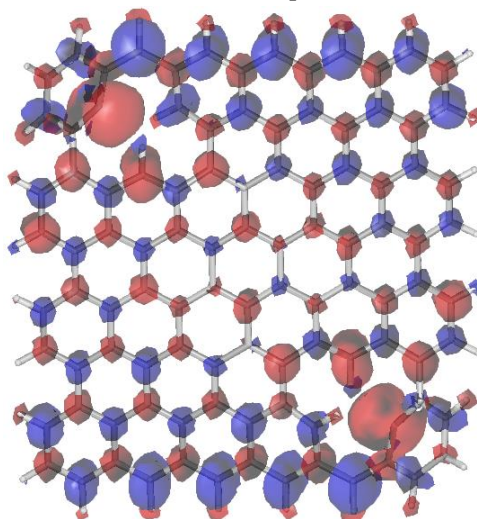


Figura 14 Densitat d'espín de l'estructura de grafè de la figura 13 per l'estat d'alt espín. La superfície blava representa $\rho_s = +0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ i la superfície vermella $\rho_s = -0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Es pot veure com la major densitat d'espín es troba repartida per la vora de la molècula, que té els àtoms situats en zig-zag, i estan propers a la situació inicial dels electrons lliures, havent-hi una forta densitat d'espín positiva en els àtoms més externs de la molècula¹⁸.

6.3.2 Vacant interna amb vacant de vora

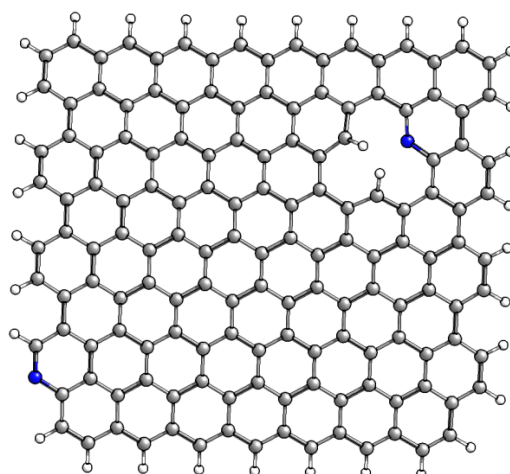


Figura 15 Estructura de grafè amb una vacant interna parcialment saturada amb hidrogen i una de vora. Els àtoms en color blau són els que suporten els electrons lliures.

Aquesta estructura compta amb una vacant interna a la xarxa i un altre situada a la vora de la xarxa. El valor de l'acoblament magnètic ha estat de -258 cm^{-1} , de forma que es tracta d'una molècula antiferromagnètica. La contaminació d'espín torna a ser alta per aquest càlcul, així que el resultat probablement s'allunya de la realitat¹⁷. La representació de la densitat d'espín per l'estat d'alt espín, es pot observar en la figura 16:

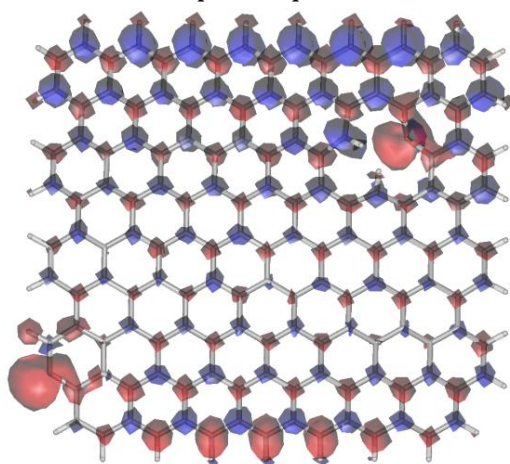


Figura 16 Densitat d'espín de l'estructura de grafè amb vacants de la figura 15 per l'estat d'alt espín. La superfície blava representa $\rho_s = +0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ i la superfície vermella $\rho_s = -0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

En la zona de carbonis superior situats en zig-zag, la densitat d'espín més positiva es situa en els àtoms de carboni més externs. En la zona de carbonis en zig-zag inferior, la densitat d'espín positiva es situa en els carbonis més interns. Tenint en compte que la figura 16 representa l'estat d'alt espín, aquest canvi en l'alternança α - β , fa que sigui més estable l'estat de simetria trencada i per això té comportament antiferromagnètic.

7.0 Conclusions

En aquest treball s'ha aconseguit la creació de molècules ferromagnètiques, a partir del fenalenil com a bloc principal de construcció. D'acord amb els resultats obtinguts en els diferents apartats d'aquest treball, es pot concloure que els factors que determinen si la molècula serà ferromagnètica, són els següents:

- L'alternança α - β s'ha de mantenir en l'estat d'alt espín per tal que la molècula sigui ferromagnètica, per tant, sabent prèviament les posicions α i β de la unitat de fenalenil per separat, es pot crear un pont d'enllaç directe entre posicions α i β de les unitats de fenalenil que s'enllaçaran i el caràcter resultant serà ferromagnètic, sempre que es faci servir un pont amb un nombre parell d'àtoms.
- El pont d'enllaç és preferible que estigui conjugat, ja que d'aquesta manera els electrons es poden deslocalitzar mitjançant el sistema d'orbitals π -conjugats.
- Si l'enllaç pont parteix d'una posició α i s'enllaça amb una altra posició α , el pont d'enllaç haurà de contenir preferentment un nombre imparell de carbonis perquè la molècula resultant sigui ferromagnètica.
- La presència de grups electronegatius en una de les dues unitats augmenta el caràcter ferromagnètic.
- Si el pont conte un heterocicle, l'acoblament magnètic es torna més positiu.
- La planària de la molècula afavoreix el caràcter ferromagnètic.
- Una longitud de pont curta fa augmentar el valor de l'acoblament magnètic de forma positiva.

Com hem vist, a causa de fer servir *DFT* amb l'aproximació de simetria trencada, la possibilitat de tenir una considerable contaminació d'espín als resultats es veu incrementada. Aquest fet allunya una mica de la realitat el resultat de l'acoblament magnètic, obtenint valors anòmals, especialment per sistemes grans amb sistemes electrònics complicats com per exemple, les xarxes de grafè que s'han estudiat en l'apartat 6.3. De totes maneres, pels objectius d'aquest treball i donada la quantitat de càlculs realitzats on els quals la contaminació d'espín ha estat mínima, fer servir *DFT* amb l'aproximació de simetria trencada ha estat suficient. Una possible solució als valors anòmals de l'acoblament magnètic (tenint en compte que serà molt més costós de computar), és la utilització de mètodes de càlcul multiconfiguracionals, ja que descriuen millors sistemes de capa oberta com els que s'han estudiat en aquest treball, i es minimitzarien aquests problemes.

Finalment, cal comentar que les estructures proposades en aquest treball, presenten un repte per la seva síntesi en laboratori, ja que són molècules molt reactives i no gaire estables. El pròxim pas és trobar la forma de poder sintetitzar aquestes molècules experimentalment per poder aplicar-les a la creació de nous materials.

Conclusions

In this work, the creation of ferromagnetic molecules from phenalenyl as the main building block, has been achieved. According the results obtained in the different parts of this work, we can conclude that the factors that determinates if the molecule will be ferromagnetic or not, are the following ones:

- α - β alternance must be maintained in the high spin state for the molecule to be ferromagnetic. Knowing α - β positions in the phenalenyl unit, previous the design of the molecule, we can create a bridge that directly bonds an α position and β position, and the resulting character will be ferromagnetic if the number of carbon atoms between the shortest path of the bond is even.
- Bonding bridge is preferably to be conjugated, because that way the electrons can delocalize along the π -conjugated system.
- If the bonding starts from an α position and ends at another α position, the number of carbon atoms of the bonding bridge must be odd, if we want ferromagnetic character.
- High electronegative groups raise the ferromagnetic character of the molecule.
- If the bridge bond contains a heterocycle, magnetic coupling turns more positive.
- The more the planar the structure is, the more ferromagnetic character the molecule has.
- Short bridges raise the magnetic coupling.

As we have seen, using DFT with the broken symmetry approach can sometimes introduce a considerable spin contamination in the results of the magnetic coupling constant. This fact, moves the results a bit away from reality, delivering values that are anomalous, especially for large systems with complicated electronic structures, such the ones studied in the 6.3 part of this work. Even though, to accomplish the objectives in this work and keeping in mind the large number of calculations that have been done with minimal spin contamination, using DFT and the broken symmetry approach has been enough. A possible solution for the anomalous values of the magnetic coupling constant (considering that this solution will be a lot more expensive in terms of time needed to calculate), is to use multiconfigurational methods. They describe open shell systems in a better way than the one used in this work.

Finally, it is necessary to comment that the proposed structures in this work, present a challenge to synthetize in the laboratory, because they are very reactive and not much stable. The next step is to find the way to synthesise these molecules experimentally, to finally applying them in the creation of new materials.

8.0 Bibliografia

- 1 García, N. Foreword. *Carbon Based Magnetism*; Makarova, T., Palacio, F., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2006; pp ix-xi.
- 2 Syama, S.; Mohanan, P. V. Safety and biocompatibility of graphene: A new generation nanomaterial for biomedical application. *International Journal of Biological Macromolecules* **2016**, *86*, 546-555.
- 3 Schumacher, B. Quantum coding. *Physical Review A* **1995**, *51* (4), 2738-2747.
- 4 Guinea, F.; López-Sancho, M. P.; Vozmediano, M. A. H. 15 - Interactions and Disorder in 2D Graphite Sheets. *Carbon Based Magnetism*; Makarova, T., Palacio, F., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2006; pp 353-370.
- 5 Melle-Franco, M. Graphene fragments: When 1 + 1 is odd. *Nature Nanotechnology* **2017**, *12* (4), 292-293.
- 6 Das, S.; Wu, J. Polycyclic Hydrocarbons with an Open-Shell Ground State. *Physical Sciences Reviews* **2016**, *2* (5), 1-20.
- 7 Kubo, T. Phenalenyl-based open-shell polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Record* **2015**, *15* (1), 218-232.
- 8 Goodenough, J. B. *Magnetism and the Chemical Bond*, 1st ed.; Interscience Publishers, Ed.; Cambridge, 1963; pp 75, 86.
- 9 Graaf, C. De; Broer, R. *Magnetic Interactions in Molecules and Solids*; Springer International Publishing Switzerland, 2016; pp 69-70, 74, 131-135.
- 10 Lewars, E. G. Density Functional Calculations. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2011; pp 48-53, 445-519.
- 11 Ponce, D. A. A. Transporte Cuántico y Magnetismo en Sistemas Inorgánicos : Un Estudio Computacional, Universitat de Barcelona, 2013; pp 39-40.
- 12 Trinquier, G.; Suaud, N.; Guihéry, N.; Malrieu, J. P. Designing magnetic organic lattices from high-spin polycyclic units. *ChemPhysChem* **2011**, *12* (16), 3020-3036.
- 13 Ovchinnikov, A. A. Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds - (Do Organic Ferromagnetics Exist?). *Theoretica Chimica Acta* **1978**, *47* (4), 297-304.

- 14 Neese, F.; Wennmohs, F. Orca 4.0 Manual. **2017**; pp 261-264.
- 15 Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics* **2017**, *115* (19), 2315-2372.
- 16 Wang, Y.; Shao, Y.; Matson, D. W.; Li, J.; Lin, Y. Nitrogen-Doped Graphene and Its Biosensing. *ACS nano* **2010**, *4* (4), 1790-1798.
- 17 Ang, L. S.; Sulaiman, S.; Mohamed-Ibrahim, M. I. Effects of spin contamination on the stability and spin density of wavefunction of graphene: Comparison between first principle and density functional methods. *Sains Malaysiana* **2012**, *41* (4), 445-452.
- 18 Ota, N.; Gorjizadeh, N.; Kawazoe, Y. Magnetic Counting Rule of Radical Carbon Edge Nano Graphene. **2011**, *6*, 1-5.

