

# Propiedades estructurales, energéticas y electrónicas del complejo molecular formado por la interacción entre benceno y grafeno extendido: Investigación basada en la teoría del funcional de la densidad DFT

Vianeis Araujo<sup>1,2</sup>, Miguel Peñaranda<sup>2</sup>, Olga Castellano<sup>3</sup> y Humberto Soscun<sup>1,4\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Química Inorgánica Teórica, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Ap. 526, Maracaibo, Venezuela. <sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Programa de Ingeniería Ambiental e Ingeniería Industrial, Grupo de Investigación EFIPRA, Universidad de la Guajira Km 5 vía a Maicao, Riohacha, La Guajira, Colombia. <sup>3</sup>PDVSA-Intevep. El Tambor, Los Teques, Venezuela. <sup>4</sup>Centro Tecnológico, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, Caracas, Venezuela.

Recibido: 20-04-2012 Aceptado: 04-11-2012

## Resumen

La estabilidad energética del complejo molecular formado por la interacción entre Benceno y una sección nanoscópica de Grafeno, fue investigada a nivel de teoría del funcional de la densidad DFT. En este contexto se evaluó el desempeño de las funcionales HCTH, PW91, BP, BLYP, PBE, BOP, VWN-BP y RPBE con el conjunto base numérico DNP. Los resultados indican que la metodología HCTH/DNP permite describir adecuadamente las interacciones atractivas que ocurren entre el benceno y el grafeno, verificando la formación de un complejo de van der Waals altamente estabilizado. Adicionalmente, la naturaleza de esta interacción fue caracterizada mediante la evaluación de la polarizabilidad dipolar inducida por la formación de dicho complejo. Los resultados obtenidos están en concordancia con las expectativas químicas reportadas para este tipo de sistemas. Todos los cálculos fueron realizados con el módulo de cálculo DFT DMol3 implementado en el software Materials Studio 4.0.

**Palabras clave:** DFT, energía de interacción, grafeno, polarizabilidad dipolar, DMol3.

## Structural, energetic and electronic properties of the molecular complex formed by the interaction between benzene and extended graphene: Density functional theory DFT investigation

### Abstract

The energetic stability of the molecular complexes formed by the interaction between the benzene molecule and a nanoscopic layer of graphene was investigated using density functional theory DFT. The performance of the HCTH, PW91, BP, BLYP, PBE, BOP, WNV-BP and

\* Autor para la correspondencia: hsoscun@gmail.com

RPBA functionals was also evaluated with the numeric DNP basis set. The results indicate that the HCTH/DNP methodology describe adequately the attractive interactions that occur between benzene and graphene, where the formation of stable van der Waals complexes is verified. Additionally, the nature of this interaction was characterized by the evaluation of the induced dipole polarizability by effect of the formation of this complex. The results are consistent with chemical expectations reported for these systems. All calculations were performed with the module DMol3 implemented in Materials Studio 4.0 software.

**Keywords:** DFT, interaction energy, grapheme, dipole polarizability, DMol3.

## Introducción

El carbono presenta diversas formas alotrópicas, siendo las de grafito y diamante las más comunes. La estabilidad de estas variaciones estructurales ha sido explicada en términos de la teoría de enlace de valencia mediante los conceptos de hibridación y la teoría de orbitales moleculares. Por ejemplo, la estructura del diamante puede ser entendida en término de las funciones híbridas  $sp^3$  que tienen sus máximos dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. Por su parte, la orientación de los máximos de las funciones híbridas  $sp^2$  forman ángulos de  $120^\circ$  entre ellas y permiten explicar la estructura hexagonal de los átomos de carbono C en el grafito. Dos formas alotrópicas adicionales para el C son conocidas como fullerenos y nanotubos de C, las cuales poseen dimensión cero (1-3) y unidimensional (4, 5), respectivamente. Ambas formas han sido extensivamente estudiadas debido a sus interesantes propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas. El desarrollo de la miniaturización y la nanotecnología ha tenido un gran avance en los últimos años debido a las posibilidades de manipulación física y química de estos materiales.

Más recientemente, mediante las técnicas de exfoliación y deposición química de vapor fue posible aislar mono-capas de grafito con espesores variables, conduciendo a un nuevo tipo de material tridimensional conocido como grafeno (6-9). Estas estructuras han sido corroboradas por diferentes técnicas experimentales, tales como microscopía óptica y de fuerza atómica, entre otras.

Andre Geim y Kostya Novoselov (Universidad de Manchester) aislaron y caracterizaron este material por primera vez, recibiendo el Premio Nobel de Física en el año 2010 (10). Desde su aislamiento, importantes propiedades y aplicaciones han sido encontradas para el grafeno, como es su dureza, flexibilidad, óptica y su capacidad para absorber moléculas gaseosas (11-13).

Debido a ser el primer tipo de material completamente bidimensional a nivel molecular, el grafeno es considerado modelo estructural para estudios de simulación computacional relacionados con grafito, nanotubos de carbono y fullerenos. En efecto, estos dos últimos son grafenos con diferentes curvaturas.

El presente trabajo está orientado a estudiar la capacidad que tiene el grafeno para adsorber moléculas aromáticas, utilizando métodos de simulación molecular. Los métodos de simulación más utilizados para el estudio de los procesos de adsorción son Monte Carlo (MC), Dinámica molecular (DM) y la teoría del funcional densidad (DFT) (15-17). Los dos primeros se fundamentan en la integración de las ecuaciones de la mecánica estadística mediante el cálculo de las propiedades de interés para un número grande de puntos de espacio considerando las fases aleatoriamente seleccionadas y el correcto promedio de la propiedad, y en la resolución de problemas de N- partículas de la mecánica clásica en función del tiempo, respectivamente. Por su parte, la teoría del funcional densidad (DFT) (18) se basa en la energética del sistema molecular como una

funcional de la densidad de los electrones embebidos en el potencial externo de los núcleos, como consecuencia del teorema de Hohenberg y Kohn en el marco de la mecánica cuántica y las ecuaciones de Kohn-Sham. Por ejemplo, la fortaleza de esta aproximación ha permitido demostrar que estudios DFT en el esquema de la aproximación de densidad local (LDA) (19, 20), han permitido determinar los valores de las energías con las que una molécula de hidrógeno se adsorbe ya sea sobre una lamina “aislada” de grafeno o por la parte interior o exterior de un nanotubo de carbono. Por su parte, investigaciones teóricas recientes a nivel DFT muestran que el grafeno presenta una capacidad no convencional para adsorber moléculas aromáticas, tales como benceno y nftaleno, sobre sus superficies (21). Adicionalmente, ha sido demostrado que en muchos casos las energías de interacción pueden ser comparables a los resultados experimentales (22). También es importante mencionar que esta metodología ha permitido estudiar polarizabilidades de interacción en complejos moleculares de gran tamaño mediante el empleo de la funcional PW91 con conjuntos base numéricos (23).

El objetivo del presente trabajo es establecer la capacidad que posee una monocapa de grafeno para adsorber benceno utilizando métodos DFT convencionales DFT (24) en la aproximación del gradiente generalizado GGA (25). Particularmente, se ha investigado la estabilidad energética del complejo molecular Grafeno-Benceno calculada con una gran variedad de funcionales DFT. Estos resultados servirán de base para investigaciones que se realizan en nuestro laboratorio en el campo de adsorción de moléculas de interés ambiental en Grafeno, como son una serie de moléculas poliaromáticas originadas por la combustión de combustibles fósiles.

## Teoría y métodos

Las energías de interacción ( $E_{\text{int}}$ ) y las polarizabilidades ( $\alpha_{\text{int}}$ ) inducidas por inte-

racción molecular se definen en el modelo de supermolécula. Este modelo establece que cuando dos o más moléculas A y B interactúan para formar el complejo molecular A:B ( $A + B \rightleftharpoons A:B$ ), la energía de interacción describe su estabilidad  $E_{\text{int}}$  y se define como:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} + [E_{\text{A}} - E_{\text{B}}] \quad (1)$$

Donde  $E_{\text{AB}}$ ,  $E_{\text{A}}$  y  $E_{\text{B}}$  son las energías totales del complejo AB y de las moléculas aisladas A y B, respectivamente. Por otra parte, esta interacción va acompañada de una significativa perturbación en las densidades electrónicas de cada molécula, induciendo una variación en la polarizabilidad global del complejo con respecto a las especies aisladas. Esta propiedad, se define como polarizabilidad de interacción ( $\alpha_{\text{int}}$ ) o polarizabilidad inducida por interacción molecular y se calcula de forma análoga a la  $E_{\text{int}}$  en el modelo de supermolécula:

$$\alpha_{\text{int}} = \alpha_{\text{AB}} - (\alpha_{\text{A}} + \alpha_{\text{B}}) \quad (2)$$

Donde  $\alpha_{\text{AB}}$ ,  $\alpha_{\text{A}}$  y  $\alpha_{\text{B}}$  son las polarizabilidades de las especies AB, A y B, respectivamente.

A nivel computacional, independientemente del método de cálculo, la superposición del conjunto base puede inducir artificialmente estabilidad numérica al complejo y sobre estimar su energía de interacción, lo cual es corrientemente corregido (26). Sin embargo, debido a la naturaleza numérica del conjunto base empleado en el presente trabajo (DNP), este error se encuentra muy reducido.

En el presente trabajo se investigó la estabilidad energética del complejo Benceno-Grafeno, con cálculos DFT (24) del tipo GGA (25) (aproximación del gradiente generalizado) y se evaluó el desempeño de las funcionales NLSD (densidad de spin no local) siguientes: HCTH (27) (Hamprecht, Cohen, Tozer y Handy), incluye correlación gradiente corregido; PW91 (28) (Perdew-Wang), BP (29) (Becke); BLYP(30) (Becke, A.D.; Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G.) formado

por el funcional de correlación Lee-Yang-Parr y el funcional de intercambio B88; PBE (31) (Perdew, Burke y Enzerhof), el intercambio de esta parte funcional es similar a la fórmula Becke (1986) y la parte de correlación es aproximada a la funcional Perdew-Wang (1986); BOP (32) (Tsuneda, T.; Suzumura, T.; Hirao, K) es funcional de un parámetro del tipo Becke; VWN-BP (33) (Vosko, S.J.; Wilk, L.; Nusair, M.) está construido por el funcional BP con la correlación local reemplazado por el funcional VWN; y RPBE(34), (Hammer, Hansen and Norskov) que es una versión modificada del funcional PBE, que mejora considerablemente los resultados termoquímicos, el cual ha sido utilizado principalmente para estudio de sólidos. Estos funcionales se emplearon con el conjunto base DNP (35), la cual es una base doble zeta con polarización -p numérica (36) comparable al conjunto base tipo Gaussiana 6-31G\*\*(37). Sin embargo, el conjunto de base numérica es mucho más preciso que un conjunto de bases tipo Gaussiana de la misma dimensión. Vale la pena indicar que el uso del conjunto DNP es ventajoso en el sentido de que por su forma numérica, contribuye significativamente a incrementar la rapidez de los cálculos para sistemas grandes.

Los cálculos del presente trabajo fueron realizados con el programa DMol3, el cual es un modulo de cálculo DFT contenido en el software Materials Studio 4.0 (38).

Para tener una representación real del sistema de estudio, se utilizó un modelo geométrico para el Grafeno basado en una estructura molecular plana de átomos de C con un área de  $1\text{nm}^2$  ( $10 \times 10 \text{Å}^2$ ), construido con el programa computacional Nanoengineer 1.1.1, el cual es un software especializado para nanoestructuras (39). Los cálculos para la formación del complejo molecular Benceno-Grafeno se efectuaron colocando en forma paralela la molécula de Benceno con la molécula de Grafeno a distancias que van desde  $2,4 \text{Å}$  a  $8,0 \text{Å}$ , con la finalidad de

calcular las energías de interacción correspondientes para la construcción de las superficies de energía potencial, la cual describe la estabilidad del complejo.

Adicionalmente, las optimizaciones de las geometrías molecular del complejo fueron realizadas con la molécula de Benceno ubicada siempre en el mismo punto del Grafeno, con las combinaciones de métodos DFT y el conjunto base DNP, imponiendo restricciones en las coordenadas cartesianas y ejecutando la optimización en las coordenadas internas utilizando el procedimiento de Ortogonalización de Schmidt, implementado en DMol3 (38).

Es importante mencionar que las optimizaciones de geometrías se realizaron colocando la molécula de Benceno en forma paralela a la lámina de Grafeno, considerando para cada caso el centro de simetría del Benceno dirigido al centroide de la superficie del Grafeno.

## Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las estructuras optimizadas de las moléculas de Grafeno y Benceno, donde se observa la planaridad de cada estructura. La molécula de grafeno tiene una dimensión de  $10 \times 10 \text{Å}^2$ , algunas distancias de enlaces C-C ubicadas en la parte central de la molécula es de  $1,423 \text{Å}$  y la de C-H es de  $1,085 \text{Å}$ . Para la molécula de Benceno se tiene una distancia C-C de  $1,392 \text{Å}$  y de C-H de  $1,085 \text{Å}$ .

En la figura 2. Se muestran las estructuras del complejo molecular formado entre Grafeno y Benceno a diferentes distancias de interacción ( $2,4 \text{Å}$  a  $8,0 \text{Å}$ ) utilizando la combinación DFT/HCTH/DNP.

La figura 3 muestra las superficies de energía potencial PES que determina el comportamiento de las funcionales para el proceso de formación del complejo Benceno-Grafeno. Esta figura contiene los valores de  $E_{\text{int}}$  (kJ/mol) calculadas para cada funcional y conjunto base para el complejo y

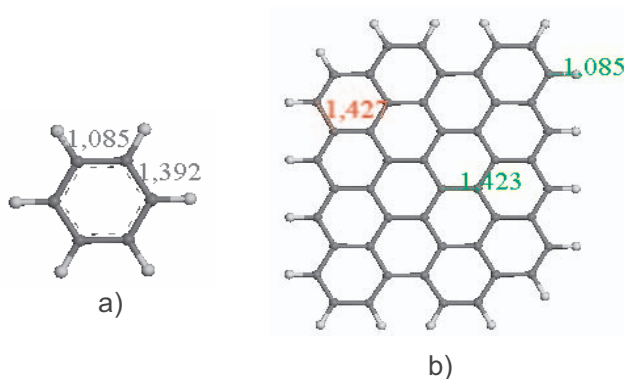


Figura 1. a) Molécula de Benceno optimizada b) molécula de Grafeno optimizada. Con DFT/HCTH/DNP.

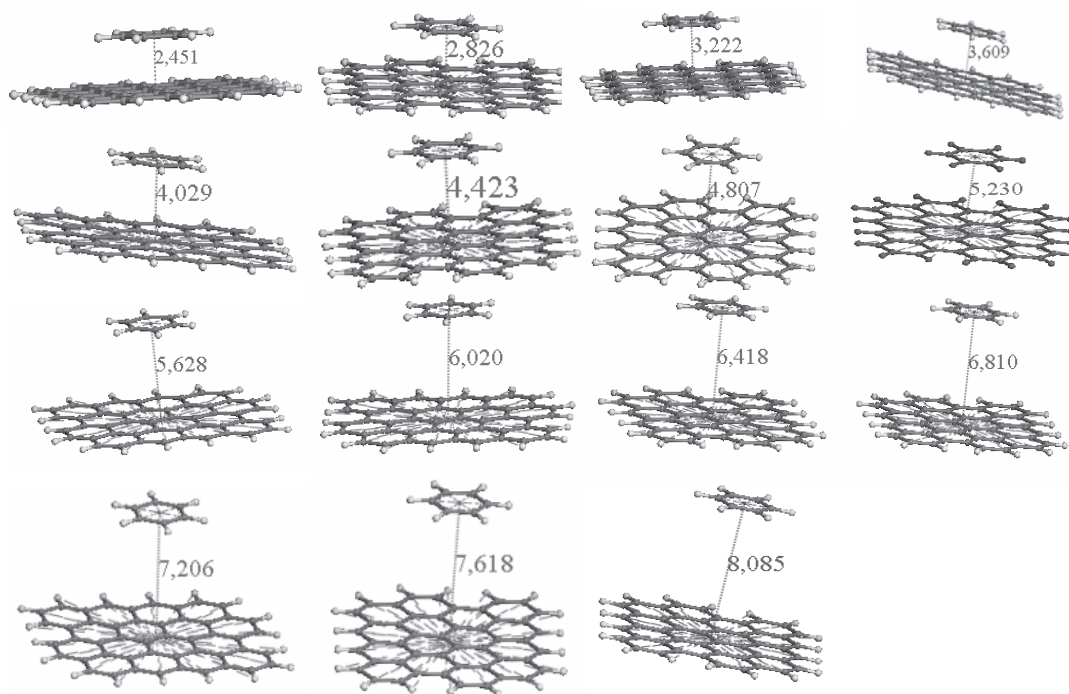


Figura 2. Estructuras del complejo molecular Grafeno-Benceno a diferentes distancias en Å. La energía fue calculada para cada una de ellas con la combinación DFT/HCTH/DNP

cada una de las distancias en el rango 2,4 Å a 8,0Å. De la figura resaltamos que la curva correspondiente a HCTH/DNP produce el pozo de potencial más negativo en el rango de distancia de 4,0 Å a 4,4 Å. (como se señ-

la con la flecha en la figura), describiendo su estabilidad.

Por su parte, la tabla 1 incluye los resultados de las energías de interacción  $E_{\text{int}}$  de las estructuras optimizadas, las polarizabilidades de interacción y sus respectivas

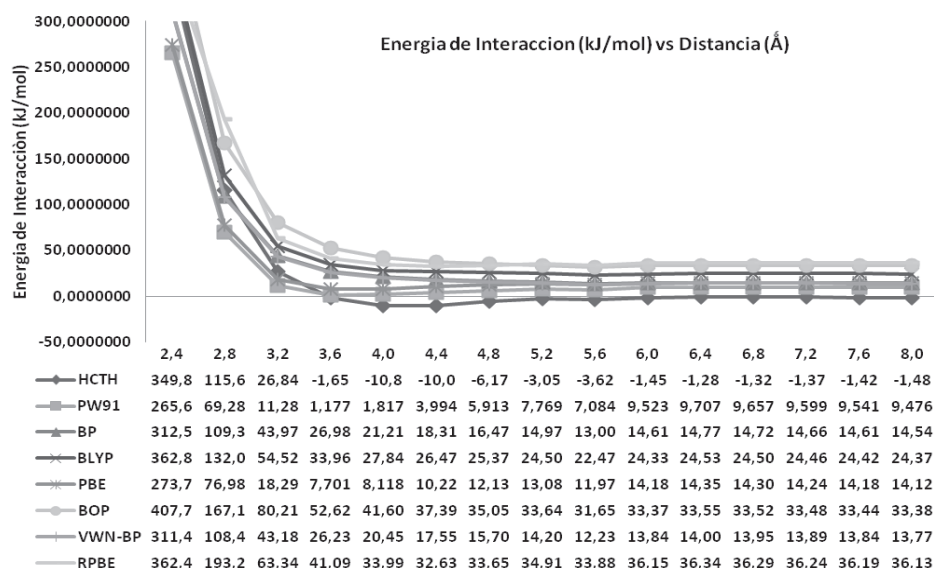


Figura 3. Superficies de energías potencial para el complejo benceno grafeno calculadas con las funcionales indicadas y el conjunto base DNP.

Tabla 1  
Valores de Energías de interacción, polarizabilidades de interacción y distancias optimizadas del complejo benceno-grafeno

Funcional	$E_{\text{int}}(\text{kJ/mol})$	$\alpha_{\text{int}}(\text{au})$	Distancias optimizadas (Å)
HCTH	-11,355 -42,105 <sup>a</sup> -48,25 +/-8,00 <sup>b</sup>	-26,2	4,1
PW91	-6,766	-26,5	4,1
BP	-0,971	-19,7	5,6
BLYP	3,078	-27,1	4,1
PBE	-5,007	-26,7	4,1
BOP	-1,518	-21,0	5,6
VWN-BP	-0,946	-21,7	5,6
RPBE	-2,131	-27,2	4,1

<sup>a</sup> Valor escalado.

<sup>b</sup> Valor experimental (41).

distancias de optimización, con los diferentes funcionales para el complejo estudiado. Se puede observar que los funcionales HCTH y PW91 producen los valores más ne-

gativos para las  $E_{\text{int}}$ , donde el funcional HCTH reproduce la mayor estabilidad para el complejo. Esta misma variación se puede observar para los valores de la polarizabilidad de interacción, donde dichos valores

son negativos. Este comportamiento no se encuentra reportado en la literatura. Resultados similares han sido reportados para dímeros heteroaromáticos policíclicos de benceno, tiofeno y piridina (40).

La distancia óptima para que el complejo exista con un mínimo de energía obtenido en este estudio es de 4,1 Å, valor que está acorde con una interacción tipo van der Waals. En la figura 4 se puede observar la estructura optimizada del complejo molecular formado entre Benceno y Grafeno y su distancia optima de separación calculada con HCTH/DNP. Igualmente, esta Figura muestra que no ocurre deformación entre las moléculas que forman el complejo y que se mantiene el paralelismo en la interacción de acuerdo al ángulo recto que existe entre el centro de la molécula de Benceno y el vector de separación con el Grafeno. También, es importante mencionar que los valores de energía calculados se encuentran en el rango de  $E_{\text{int}}$  para sistemas de van der Waals. Vale la pena mencionar que estudios de interacción de Benceno con compuestos poli-aromáticos PAH se han reportado en la literatura a nivel MP2 y conjuntos base extendidos correlacionados (41). Estos resultados indican que efectivamente se forman complejos estables entre la molécula de Benceno y los PAH y cuyas distancias de separación se encuentran en el rango de 3.38Å a 3.92Å, dependiendo del tamaño del PAH. Igualmente, a este nivel de teoría, las correspondientes  $E_{\text{int}}$  varían desde el valor de -4.60 kJoul/mol para el sistema Benceno-Benceno a -46.02 kJoul/mol para el complejo Benceno-Circumcoroneno, el cual es un PAH de 60 átomos de carbono.

Por otra parte, al comparar con los resultados de la literatura se observa que la  $E_{\text{int}}$  reportada para el sistema Benceno-Grafeno es aproximadamente de 48,25 ( $\pm$  8,00) kJoul/mol, cuyo rango es de 36-56 kJoul/mol (42). Estos resultados experimentales se encuentran subestimados por los obtenidos con las funcionales tal como

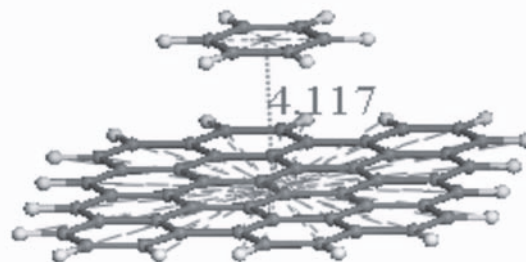


Figura 4. Estructura optimizada DFT/ HCTH/DNP del Complejo molecular grafo-benceno.

se muestra en la tabla 1. La razón de esta significativa diferencia es que la naturaleza de la interacción Grafo-Benceno es una interacción débil, no-covalente y dominada por las fuerzas de van der Waals (inducción, orientación y dispersión) (43). Estas fuerzas permiten explicar los enlaces no covalentes formados entre moléculas cuando no existe transferencia o compartición de electrones. En este sentido, es preciso destacar que los resultados obtenidos en el presente trabajo han permitido investigar el comportamiento de un grupo de funcionales convencionales, reconociendo que la funcional HCTH puede ser utilizada para estimar la capacidad de interacción débil entre sistemas químicos a un nivel semi-cuantitativo.

Recientemente, fue reportado que los cálculos a nivel de HCTH/DNP pueden ser escalados para tener un estimado de la energía correspondiente a la interacción de van der Waals para sistemas aromáticos ( $E_{\text{int}}^{\text{(DFT.VDW)}} = 3,45 E_{\text{int}}^{\text{(HCTH/DNP)}} - 2,93$ ) (44). Considerando este escalamiento, se obtiene el valor de la energía de interacción para el sistema Grafo-Benceno de -42,11 kJoul/mol. Por otra parte, para evaluar el nivel de aproximación de la funcional HCTH conjuntamente con el conjunto base DNP y la aproximación por escalamiento, para el sistema estudiado, se efectuaron cálculos con la metodología de dispersión de LONDON a nivel de

DFT binding implementado en el programa Demonnano (45). El resultado de la energía de interacción a este nivel de teoría es de -57,10 kJoul/mol, cuyo valor se encuentra en el extremo superior de los resultados experimentales conocidos para este sistema.

Los resultados muestran que los valores de energías de interacción HCTH/DNP escalados se encuentran en la parte intermedia del rango correspondiente a los experimentales para el sistema grafeno-benceno, los cuales son más confiables que los obtenidos con la metodología DFT binding.

### Conclusiones

La interacción molecular Benceno-Grafeno ha sido investigada a nivel de teoría funcional de la densidad con un conjunto de funcionales seleccionados y el conjunto base DNP. De la serie de funcionales estudiadas y de acuerdo con las curvas de energía potencial calculadas, se demostró que la funcional HCTH describe correctamente la formación de dicho complejo, dando valores de energías y el comportamiento esperado para el proceso, el cual es claramente observado en la región de máxima interacción de las superficie de energía potencial. A nivel de precisión, el valor escalado HCTH/DNP (-42,105 kJoul/mol) de la energía de interacción para este sistema se encuentra en el rango correcto de la correspondiente energía experimental reportada (-48,25 ± 8,00 kJoul/mol). Adicionalmente, se evaluaron las polarizabilidades de interacción para el complejo estudiado. Los resultados muestran que esta propiedad es satisfactoriamente evaluada por todas las funcionales empleadas, para los cuales no existe un patrón de preferencias. Sin embargo, las funcionales que dan los menores valores absolutos de polarizabilidades de interacción son BP, BOP y VWN-BP. El conocimiento desarrollado en el presente trabajo será empleado para ser aplicado en sistemas de interacción policíclicos aromáticos y Grafenos extendidos.

### Referencias bibliográficas

1. CURL R.F. *Rev Mod Phys* 69: 691-702. 1997.
2. SMALLEY R.E. *Rev Mod Phys* 69: 723-730. 1997.
3. KROTO H. *Rev Mod Phys* 69: 703-722.1997.
4. LIJIMA S., ICHIHASHI T. *Nature* 363: 603-605. 1993.
5. BETHUNE, D.S.; KLANG, C.H.; DE VRIES, M.S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. *Nature* 363: 605-607. 1993.
6. DRESSELHAUS M.S., DRESSELHAUS G. *Adv in Physics* 51(1): 1-186. 2002.
7. NAGASHIMA A., NUKA K., ITOH H., ICHINOKAWA T., OSHIMA, C. *Surf Sci* 291: 93-98. 1993.
8. NOVOSELOV K.S., GEIM A.K., MOROZOV S.V., JIANG D., ZHANG Y., DUBONOS S.V., GRIGORIEVA I.V., FIRSOV A.A., *Science* 306: 666-669. 2005.
9. NOVOSELOV K.S., JIANG D., SCHEDIN F., BOOTH T.J., KHOTKEVICH V.V., MOROZOV S.V., GEIM A.K. *Proc Natl Acad Sci*. 102, 197: 10451-10453, 2005.
10. GEIM A.K., NOVOSELOV K.S. *Nature* 6.183-191. 2007.
11. SCHEDIN F., GEIM A.K., MOROZOV S. JIANG V., D., HILL E.H., BLAKE P., NOVOSELOV K.S. *Nature Materials* 6: 652. 2007.
12. LEE C., WEI X., KYSAR J.W., HONE J. *Science* 321: 385-388, 2008.
13. NAIR R.R., BLAKE P., GRIGORENKO A.N., NOVOSELOV K.S., BOOTH T.J., STAUBER T., PERES N.M.R. Y GEIM A.K. *Science* 320: 1308 (2008).
14. BANSAL R.C., DONNET, J.B. AND STOECKLI F. *Active carbon*. Marcel Dekker, New York. pp. 81, 1988.
15. FRENKEL D., SMIT B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. 2<sup>nd</sup> Edition, Accademic Press. New York (USA), 367-383. 2002.



16. GUBBINS K.E., QUIRKE N., **Molecular simulation and industrial applications: Methods, examples and prospects**. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam. ISSN: 0892-7022. 1996.
17. RAVIKOVITCH P.I., VISHNYAKOV A., RUSSO R., NEIMARK A.V. **Langmuir** **16** (5): 2311-2320, 2000.
18. PARR R.G., YANG W. **Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press**: New York, USA, 1989.
19. ARELLANO J. S., MOLINA L., RUBIO M.A., ALONSO J.A. **J Chem Phys** **112**: 8114, 2000.
20. GUTIÉRREZ-RÍOS E. **Química Inorgánica** Ed. Reverté, Barcelona 2000.
21. CHAKAROVA-KÄCK S.D., VOJVODIC A., KLEIS J., HYLDGAARD P., SCHRÖDER E. **New J Phys** **12**: 013017, 2010.
22. CHAKAROVA-KACK S.D., SCHRODER E., LUNDQVIST B.I., LANGRETH C.D. **Phys Rev Letters** **96**: 146107. 2006.
23. CASTELLANO O., GIMON R., SOSGUN H. **Energy & Fuels** **25**(6). 2526-2541. 2011.
24. HOHENBERG P., KHON W. **Phys Rev** **136**: B 864. 1964.
25. PERDEW J.P., CHEVARY J.A., VOSKO S.H., JACKSON K.A., PEDERSON M.R., SINGH D.J., FIOLETTI. **Phys Rev B** **46**(11):6671-6687, 1992.
26. FELLER D., DAVIDSON E.R. **Rev Comput Chem** **1**:1. 1990.
27. HAMPRECHT F.A., COHEM A.J., TOZER D.J., HANDY N.C. **J Chem Phys** **109**: 6264, 1998.
28. PERDEW J.P., WANG Y. **Phys Rev B**. **45**: 13244 (1992), PERDEW, J.P.; WANG, Y. **Phys Rev B**. **33**: 8800. 1986.
29. BECKE A.D. **J Chem Phys** **88**: 2547. 1988., BECKE A D. **J Chem Phys** **84**: 4524.1986., PERDEW J.P., WANG Y. **Phys Rev B** **45**: 13244. 1992.
30. LEE C., YANG W., PARR R.G. **Phys Rev B** **37**: 786. 1988.; BECKE, A.D. **J Chem Phys** **88**: 2547. 1988.; BECKE, A.D. **J Chem Phys** **84**: 4524. 1986.
31. PERDEW J.P., BURKE K., ERNZERHOF M. **Phys Rev Lett** **78**: 1396E. 1997. PERDEW J.P., BURKE K., ERNZERHOF M. **Phys Rev Lett** **77**: 3865, 1996.
32. TSUNEDA T., SUZUMURA T., HIRAO K., **J Chem Phys** **110**: 10664. 1999., BECKE A.D. **J Chem Phys** **88**: 2547. 1988
33. VOSKO S.J., WILK L., NUSAIR M. **Can J Phys** **58**: 1200-1211.1980.
34. HAMMER B., HANSEN L.B., NORSEKOV J.K. **Phys Rev B** **59**: 7413. 1999.
35. SING, K.S.W. **Characterization of Powder Surfaces**. Pp. 1. Academic Press, London, 1975.
36. MADELUNG O. **Introduction to Solid-State Theory Springer-Verlag Berlin Heidelberg** New York, 1978.
37. PERDEW J., BURKE K. **Int J Quant Chem** **57**: 309. 1996.
38. www. Accerlys.Com/materials/nano/nano consortium/index.html
39. www. Nanoengineer-1.1.1. com.
40. CASTELLANO O., GIMON R., SOSGUN H. **Estudio computacional a nivel de t<sub>fd</sub> de las interacciones en complejos dimérico-heteroaromáticos policíclicos de benceno, tiofeno y piridna** INTEVEP-PDVSA. Los Teques, Apdo. 76343, Venezuela.
41. ZEINALIPOUR-YAZDI, C.D., PULLMAN, D. P. **J Phys Chem B**. **110**: 24260, 2006.
42. BJORK J., HANKE F., PALMA C.A., SAMORI P., CECCHINI M., PERSSON M. **J Phys Chem Letters** **1**: 3407-3012. 2010.
43. CASTELLANO O., GIMON R., CANELON C., ARAYY., SOSGUN H. **Energy&Fuels** **26**(5): 2711-2729. 2012.
44. LONDON F. Z. **Theory and Systematik der Molekularkräfte. Z Physik** **63**: 245-279, 1930.
45. DeMonNano: <http://physics.jacobs-university.de/theine/research/deMon/>