

102
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

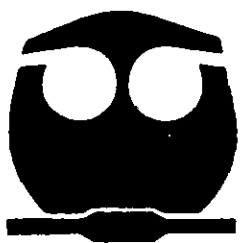
ESTUDIO TEORICO DEL
POLIACETILENO HIPERRAMIFICADO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

MARTHA GRACIELA MACIEL LUNA



MEXICO, D. F.

266537

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DEL
POLIACETILENO HIPERRAMIFICADO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A:
MARTHA GRACIELA MACIEL LUNA

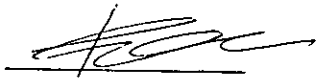
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Prof. Helio Flores Ramírez
VOCAL	Prof. Raymundo Cruz Almanza
SECRETARIO	Prof. Sergei Fomine Fomina
1ER. SUPLENTE	Prof. Aurora de los Angeles Ramos Mejía
2DO. SUPLENTE	Prof. Imelda Velázquez Montes

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Sergei Fomine Fomina

SUSTENTANTE:

Martha Graciela Maciel Luna

DEDICATORIAS

**A LOS MEJORES PADRES DEL MUNDO,
IGNACIO Y MARTHA**

A MIS HERMANOS MIGUEL Y ANGÉLICA

A MI MÁMA MARTHITA

A VÍCTOR HUGO

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

A LOS MEJORES PADRES DEL MUNDO,
IGNACIO Y MARTHA, POR SU AMOR, APOYO Y CONFIANZA

A MIS HERMANOS MIGUEL Y ANGÉLICA

A VÍCTOR HUGO

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

A TODOS AQUELLOS QUE CONTRIBUYERON
PARA MI FORMACIÓN PROFESIONAL

A LA UAM, IZTAPALAPA
DEPTO. DE QUÍMICA

ÍNDICE

RESUMEN	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	5
1. Conceptos y Prácticas Iniciales	5
2. Construcción Dendrítica	6
3. Arquitecturas Alternativas	7
3. GENERALIDADES	12
1. Propiedades Electrónicas de los Polienos Lineales	12
1.1 Términos y Conceptos	13
1.2 Panorama de los Estados Singlete del Polieno	15
1.3 Estado Fundamental S_0 (1^1A_g)	17
1.4 Estado Singlete Excitado de Menor Energía S_1 (2^1A_g)	18
1.5 Estado Singlete Excitado Permitido S_2 (1^1B_u)	24
1.6 Observaciones	28
4. QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL	29
1. Métodos ab initio	30
1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer	30
1.2 Teoría de Hartree-Fock	31
1.3 Método de Correlación Electrónica	38
1.4 Teoría de Funcionales de la Densidad	43
2. Métodos Semi-empíricos	46
3. Mecánica Molecular	48

5. HIPÓTESIS	Hipótesis y Justificación	
6. JUSTIFICACIÓN	Hipótesis y Justificación	
7. OBJETIVOS	Objetivos	
8. METODOLOGÍA		51
1. Optimización de la Geometría, Cálculo de la Energía del Sistema		51
2. Potenciales de Ionización Verticales y Adiabáticos; Cálculo de E_g 's		53
3. Construcción de Moléculas Dendríticas		54
4. Simulación de la Dinámica Molecular		55
9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		56
1. Optimización de la Geometría, Cálculo de la Energía del Sistema		56
2. Potenciales de Ionización Verticales y Adiabáticos; Cálculo de E_g 's		58
3. Análisis de Población		61
4. Simulación de la Dinámica Molecular		62
10. CONCLUSIONES		64
BIBLIOGRAFÍA		65

RESUMEN

Los polímeros hiperramificados y los dendrímeros, representan una nueva clase de arquitectura molecular. La topología de polímeros hiperramificados les imparte procesabilidad y solubilidad. La gran cantidad de grupos terminales en los polímeros hiperramificados permite su fácil funcionalización.

Por otro lado, los polímeros conjugados tienen propiedades importantes, tales como: conductividad, fotoconductividad, foto y electroluminiscencia, y propiedades ópticas no lineales; sin embargo, son extremadamente difíciles de procesar debido a fuertes interacciones intermoleculares. Anteriormente, se han sintetizado varios polímeros hiperramificados conjugados los cuales mostraban procesabilidad razonable, propiedades de óptica no lineal y fotoluminiscencia, pero aún hace falta el conocimiento de cómo se relaciona la estructura electrónica de los polímeros hiperramificados conjugados y sus análogos lineales. En este trabajo se lleva a cabo un estudio teórico comparativo entre las estructuras hiperramificadas y lineales del poliacetileno de la primera a la quinta generación, tomándolo como el representativo más simple de los polímeros hiperramificados conjugados, usando métodos semiempíricos, ab initio y funcionales de la densidad (DFT).

Se hace entonces, un modelado de la estructura electrónica tanto de los oligómeros del poliacetileno hiperramificado como de sus análogos lineales; así como un modelado de sus propiedades relacionadas (potencial de ionización y energía de la banda prohibida, E_g), viendo qué tanto varían éstas, dependiendo del peso molecular y de la naturaleza de los grupos terminales.

El poliacetileno hiperramificado, puede ser preparado por la reacción de Heck a partir de 1,1 dibromoetileno.

Además, se estudió la influencia de los grupos terminales bromo en la estructura electrónica de los dendrímeros acetilénicos. Y finalmente, con el objeto de estimar el efecto de la conformación sobre la estructura electrónica de los dendrímeros, fueron corridos varios ciclos moleculares dinámicos para dos moléculas a diferentes niveles de teoría, después de haber optimizado su geometría y de haber calculado su energía.

Para el modelado molecular, se usó el paquete Gaussian 94. La geometría inicial fue generada usando CS Chem3D Pro Version.

1 INTRODUCCIÓN

Actualmente, existe una demanda creciente de productos con estructuras determinadas que puedan conferirles propiedades novedosas. Es por esto, que existe un gran interés enfocado en la síntesis de polímeros con diseño molecular altamente controlado. Tal es el caso de un nuevo tipo de macromoléculas conocidas como moléculas dendriméricas, las cuales tienen un patrón muy regular y controlable de ramificación, no presentan fase cristalina, no hay entrecruzamiento de cadenas a pesar de sus pesos moleculares altos, y son monodispersas, es decir, todas las moléculas tienen exactamente el mismo peso molecular, estructura y dimensiones.

Estas macromoléculas presentan aplicaciones potenciales, por ejemplo en ingeniería médica, catálisis, como portadores de moléculas bioactivas con aplicaciones agroquímicas y farmacéuticas, en el diseño de sistemas micelares y en el caso de estar presentes entidades insaturadas, se puede pensar en generar sistemas con propiedades ópticas (luminiscencia por ejemplo), materiales procesadores de información o bien, en polímeros dendríticos eléctricamente conductores.

La mayoría de los materiales poliméricos son pobres conductores de la electricidad debido a la no-existencia de un gran número de electrones libres que puedan participar en el proceso de conducción. El mecanismo de conducción eléctrica en estos materiales no es bien conocido, pero se sabe que la conducción en polímeros de alta pureza es por electrones.

En los últimos años se han sintetizado materiales poliméricos que tienen conductividades eléctricas similares a las de los conductores metálicos; se denominan de forma apropiada POLÍMEROS CONDUCTORES¹. En estos materiales se han obtenido conductividades tan altas como $1.5 \times 10^7 \text{ } (\Omega\text{-m})^{-1}$; en base al volumen, este valor representa una cuarta parte de la conductividad del cobre, o bien el doble de conductividad en base al peso.

Este fenómeno ha sido observado en alrededor de una docena de polímeros, incluyendo el poliacetileno. El mecanismo por el cual se generan en estos polímeros grandes cantidades de electrones libres y huecos es complejo y no bien conocido.

En términos muy simples, parece que los átomos dopantes provocan la creación de nuevas bandas de energía que se solapan con las bandas de valencia y de conducción del polímero intrínseco, produciendo una banda de valencia y de conducción parcialmente llenas y la producción a temperatura ambiente de una alta concentración de electrones libres y de huecos.

Estos polímeros conductores tienen potencial para ser utilizados en muchas aplicaciones puesto que tienen densidades bajas, son altamente flexibles y son fáciles de producir. Actualmente se fabrican baterías recargables empleando electrodos poliméricos; en muchos aspectos estas baterías tienen propiedades superiores a las de las baterías metálicas.

Otras aplicaciones posibles incluyen el cableado de aviones y componentes aeroespaciales, recubrimientos antiestáticos en vestidos, materiales para apantallamiento electromagnético y los dispositivos electrónicos (por ejemplo, transistores y diodos).

Las macromoléculas dendríméricas se presentan en dos tipos estructurales básicos:

- **DENDRÍMEROS²**, que son estructuras globulares en las que se tiene un núcleo del cual crecen ramificaciones bien definidas hacia la periferia. Algunos dendrímeros tienen diámetros de más de 10 nm y pesos moleculares de 10^3 - 10^4 uma. Conforme ocurre el crecimiento consecutivo por generaciones, se observa un patrón fractal entre ellas, es decir, un patrón repetitivo³ entre ramificaciones al pasar de una generación a la siguiente. La estructura de estos compuestos, es responsable de propiedades tales como alta solubilidad, miscibilidad y alta reactividad por la presencia de su multifuncionalidad terminal.

- **MACROMOLÉCULAS HIPERRAMIFICADAS⁴**, las cuales tienen también un patrón fractal de crecimiento, pero sus ramificaciones no emanan de un núcleo central.

La estructura de estos compuestos no está tan controlada como en el caso de los dendrímeros, lo que da como resultado que sus propiedades estén entre lo observado para polímeros lineales y dendrímeros.

Existen tres formas métodos de preparación de moléculas dendríméricas:

- a. SÍNTESIS DIVERGENTE⁵, que consiste en la construcción secuencial de ramificaciones a partir de un núcleo polifuncional, multiplicándose esas funcionalidades en cada paso. El crecimiento está restringido a cierto límite de generaciones.
- b. SÍNTESIS CONVERGENTE⁶, que consiste en la preparación de precursores dendríticos para ser acoplados posteriormente dando productos esencialmente monodispersos. Conforme aumenta el tamaño del dendrímero, es más susceptible a inhibición estérica, lo cual limita el tamaño de las macromoléculas.
- c. POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS DE TIPO AB_2 , síntesis que da directamente macromoléculas altamente ramificadas, pero con un grado de ramificación menor al 100%.

Los polímeros hiperramificados obtenidos de monómeros de tipo AB_2 , van adquiriendo gran interés. Algunas ventajas de los polímeros hiperramificados son su alta solubilidad comparada con sus análogos lineales y alta concentración de grupos terminales aún para polímeros grandes.

Es también sabido que, los polímeros policonjugados que muestran conductividad y propiedades de óptica no lineal, son sumamente insolubles a menos de que ellos contengan espaciadores alifáticos grandes. Estos espaciadores deterioran las propiedades del polímero relacionadas con la conjugación y con las interacciones entre la cadena tales como la conductividad, propiedades de óptica no lineal, etc.

Los polímeros hiperramificados totalmente conjugados, son la alternativa para los polímeros conjugados con grandes espaciadores alifáticos. Ellos combinan solubilidad con alta concentración de unidades conjugadas.

En el presente trabajo se realiza el modelado molecular de materiales aplicables en conducción y óptica no lineal.

El modelado de sistemas poliméricos se ha incrementado grandemente dado que la química computacional es una herramienta complementaria muy valiosa para estudios experimentales. La simulación molecular lleva a representaciones realistas el comportamiento de los polímeros actuales.

Con base en lo anterior, se elabora un estudio teórico comparativo entre el poliacetileno lineal y el hiperramificado, tomándolo como el representativo más simple de los polímeros hiperramificados conjugados. Dicho estudio se lleva a cabo dentro del paquete computacional Gaussian 94⁷, mediante cálculos que se ejecutaron usando métodos ab initio, semiempíricos y DFT.

El tratamiento teórico de este tipo de macromolécula se enfoca al estudio de su estructura electrónica dentro de cada simulación de crecimiento dendrimérico, y dado que el enlace químico tiene un origen electrónico, las propiedades físicas de naturaleza electrónica - sea, por ejemplo, la energía de ionización -, permiten hacer estimaciones preliminares sobre la reactividad de las especies químicas. De aquí su gran importancia.

2 ANTECEDENTES

2.1 CONCEPTOS Y PRÁCTICAS INICIALES

"Para la construcción de grandes cavidades y pseudocavidades capaces de enlazar huéspedes iónicos y moléculas en una interacción anfitrión - huésped , serían ventajosas las trayectorias sintéticas que permitieron una repetición frecuente de pasos similares".

La era moderna de cascada o química dendrimerica cobra vida, cuando Vögtle publicó esta frase en su artículo titulado "Cascada y Síntesis Nonskid-Chain-like de Topologías de Cavidad Molecular"⁸. Las ramificaciones de esta declaración de Vögtle et al. en 1978, extendieron el uso de una metodología iterativa para la construcción de compuestos anfitrión - huésped. La repetición de pasos sintéticos similares y complementarios ha sido por lo tanto, usada para la preparación de materiales nuevos y excitantes.

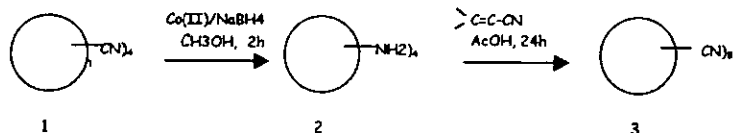


Figura 1. Concepto de síntesis "cascada" o "repetitiva"

La esencia de la síntesis en cascada⁸, está representada en la figura 1. Dos procedimientos, alquilación y reducción, incluyeron la secuencia $[a \rightarrow b \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow]$. De este modo, el tratamiento de una diamina con acrilonitrilo produjo el tetranitrilo 1. La reducción del nitrilo, dio tetramina 2. Nuevamente la alquilación de la amina, provee la segunda generación, el octanitrilo 3.

⁸ Las síntesis de cascada, significan las secuencias de reacción que pueden llevarse a cabo repetitivamente, en donde un grupo funcional se hace reaccionar de tal forma que aparezca dos veces en la molécula subsecuente. Sin embargo, las síntesis "nonskid", significan una construcción acertada de compuestos de anillo policíclico por secuencias de reacción que ocurren repetidamente, por esto, un sistema de anillo es conectado por un nuevo puente, el cual contiene grupos funcionales para la anexión de más puentes.

La síntesis "nonskid-chain-like"⁹ se muestra en la figura 2. La construcción de un policíclico mayor, se logrará por secuencias repetitivas de alquilación, reducción, acilación y reducción [a→b→c→d→a→b→...].

De nuevo las secuencias de reacción repetitivas y múltiples se emplearon para generar nuevos grupos moleculares.

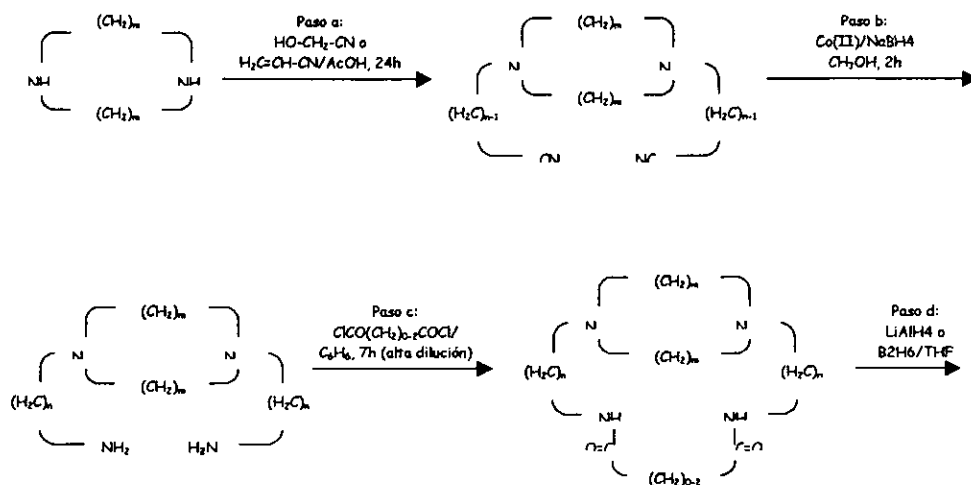


Figura 2. Secuencias repetitivas a→b→c→d forman la base de la llamada síntesis "nonskid-chain-like"

2.2 CONSTRUCCIÓN DENDRÍTICA

Quizá, como es el caso de muchos avances científicos y tecnológicos, los esfuerzos sintéticos de nuevos compuestos (macro) moleculares, lógicamente implicaron la utilización del método iterativo.

Considérese la figura 3, donde Lehn¹⁰ delinea acertadamente las estrategias sintéticas para la construcción de agentes orgánicos macro cíclicos complejos. El enlace de múltiples componentes, es usado para la preparación del anillo y la jaula de las cavidades moleculares.

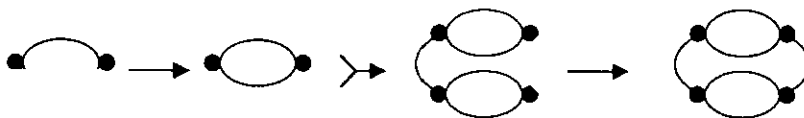


Figura 3. Serie de construcción para una cavidad molecular

2.2 ARQUITECTURAS ALTERNATIVAS

Después del descubrimiento de un método sintético iterativo viable para la construcción de macromoléculas polifuncionales, un número pequeño de artículos exploraron el uso de la química repetitiva para la preparación de materiales dendríticos.

Denkewalter, Kolc y Lukasavage¹¹, patentaron un método para la síntesis de dendrímeros de polilisina como base. Estos polímeros dendríticos incluyen un patrón ramificado asimétrico y la incorporación de múltiples centros quirales en cada hilera.

Aharoni, Crosby y Walsh¹² estudiaron estos dendrímeros de lisina y reportaron que cada miembro de la cadena era monodisperso; las generaciones mayores, se comportaron como esferas no escurridizas (es decir, atraparon solvente dentro de regiones vacías). Más tarde Kricheldorf, Zang y Schwarz¹³, mostraron interés en topologías ramificadas preparadas vía procedimientos single-pot, a las que comúnmente se les refiere como polímeros hiperramificados.

Aproximadamente seis años más tarde, después de la patente de Denkewalter, fueron publicadas dos nuevas arquitecturas en 1985. En este año, Bidd y Whiting¹⁴, descubrieron la síntesis iterativa de hidrocarburos alquilo lineales conteniendo hasta 390 átomos de carbono.

La primera preparación convergente de dendrímeros resultó en la arquitectura del poliariéter, reportada por Fréchet y Hawker¹⁵ en 1990. En el mismo año, Miller y Neenan¹⁶ descubrieron la síntesis convergente de las primeras series de dendrímeros totalmente aromáticos. Otros pioneros notables en el área de construcción rígida convergente de topologías ramificadas, incluyen a Moore y Xu¹⁷.

Después de publicados los libros de Flory¹⁸ y Stockmayer¹⁹, describiendo la mecánica estadística de moléculas en cadena y de fluidos moleculares respectivamente, los cuales impulsaron la fundación de análisis modernos de polímeros, el examen teórico de macromoléculas ramificadas continuo avanzando.

Investigaciones teóricas notables de polímeros ramificados que incluyen el escrito de Maciejewski²⁰, donde se examinó "el entrapamiento topológico por moléculas". Este autor, hace referencia a numerosas propiedades dendríticas, tales como: los conceptos de empaque denso por lo cual la conectividad del bloque construido es evitada debido al impedimento estérico, y de evacuación del volumen de las moléculas de solvente (o huésped).

La especulación acerca de que, la preparación de macromoléculas con infraestructuras, consisten totalmente de carbonos cuaternarios (es decir, un polímero diamante) así como, de que, los compuestos contienen topologías cilíndricas, fue incluida.

Buchard, Kajiwara y Neger²¹ examinaron la dispersión de la luz dinámica y estática de las "moléculas de cadena regularmente ramificadas" y formularon un modelo de microgel de esfera flexible. Sponge²², investigó la agregación de partículas por medio de la cual, el enlace discreto forma "estructuras de árbol".

De Gennes y Hervet²³, publicaron un tratamiento estadístico de dendrímeros estrella. Ellos concluyeron de un modelo de crecimiento matemático, que el impedimento estérico, era impuesto por la longitud de las unidades espaciadoras que conectan los centros de ramificación. Esto refuerza el concepto de empaque denso.

Estas investigaciones teóricas iniciales, así como las primeras arquitecturas alternativas que fueron sintetizadas, sirven de preámbulo para el discurso expandido y sinérgico de la ciencia de materiales dendríticos.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales, se ha desarrollado investigación tanto experimental como teórica que antecede al presente trabajo.

En 1995, L. Fomina²⁴ et al. describieron la síntesis de diacetilenos altamente conjugados, derivados del 4-etinilstilbena y su polimerización que ocurrió en estado fundido (225°C) obteniéndose polímeros amorfos.

Estos polímeros mostraron un máximo de absorción en la región visible (500-550 nm), lo cual da cuenta de la conjugación presente.

La síntesis de los precursores se lleva a cabo mediante la reacción de Heck y se parte del β,β -dibromo-4-[(trimetilsilil)etini]-estireno.

En 1996, L. Fomina y R. Salcedo²⁵, informaron de la síntesis y polimerización del β,β -dibromo-4-etinilestireno mediante la reacción de Heck para obtener polímeros hiperramificados conjugados parcialmente solubles que emiten fotoemisión intensa a 500nm. Los cálculos teóricos (AM1)²⁶ mostraron que la conjugación en el polímero es parcial debido a la torsión de los anillos aromáticos como respuesta al impedimento estérico presente.

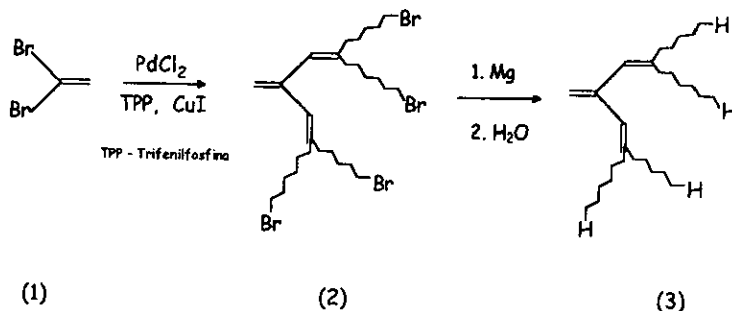
A pesar de que recientemente han aparecido estudios teóricos de moléculas dendríticas^{27,28,29,30}, poco es sabido acerca de la estructura electrónica de los polímeros hiperramificados conjugados y de la importancia de la aplicación de sus propiedades electrónicas, tales como sus potenciales de ionización (IP), y la diferencia de energía entre el LUMO y el HOMO (E_g).

De igual forma, poco es sabido acerca de cómo los valores de dichas propiedades dependen del peso molecular y de la naturaleza de los grupos terminales, y de cómo están relacionados estos valores con aquéllos correspondientes a las propiedades de sus análogos lineales.

En este trabajo se realiza un estudio teórico comparativo del poliacetileno hiperramificado y lineal, tomándolo como el representativo más simple de los polímeros hiperramificados conjugados, usando métodos semiempíricos, ab initio y funcionales de la densidad (DFT).

El poliacetileno hiperramificado puede ser generado por la reacción de Heck de acuerdo al esquema 1 partiendo del 1,1-dibromoetileno (1).

El poliacetileno hiperramificado resultante, contendrá bromo como grupo terminal (2). Éste, puede ser tratado con magnesio metálico en condiciones anhidras. La reacción suele realizarse en tetrahidrofurano (THF). Entonces, el reactivo de Grignard alquílico formado, puede reaccionar con agua para producir el poliacetileno hiperramificado con hidrógeno como grupo terminal (3).



Esquema 1. Ruta para la obtención del poliacetileno hiperramificado

Las cinco generaciones de dendrímeros acetilénicos (modelos idealizados de la molécula del poliacetileno hiperramificado) mostradas en la figura 4, fueron estudiadas en las diferentes etapas de crecimiento.

Los respectivos dendrímeros acetilénicos con grupo terminal Br hasta la 4ta. generación, también fueron modelados para esclarecer el efecto que tiene el grupo terminal bromo (voluminoso y polarizable) sobre la geometría y sobre las propiedades electrónicas del poliacetileno hiperramificado.

A fin de comparar la estructura electrónica del poliacetileno hiperramificado con aquella de su análogo lineal, se llevó a cabo la optimización de la geometría y el cálculo de la energía para los oligómeros del trans-poliacetileno (figura 4) que corresponden a las generaciones dendríticas respectivas.

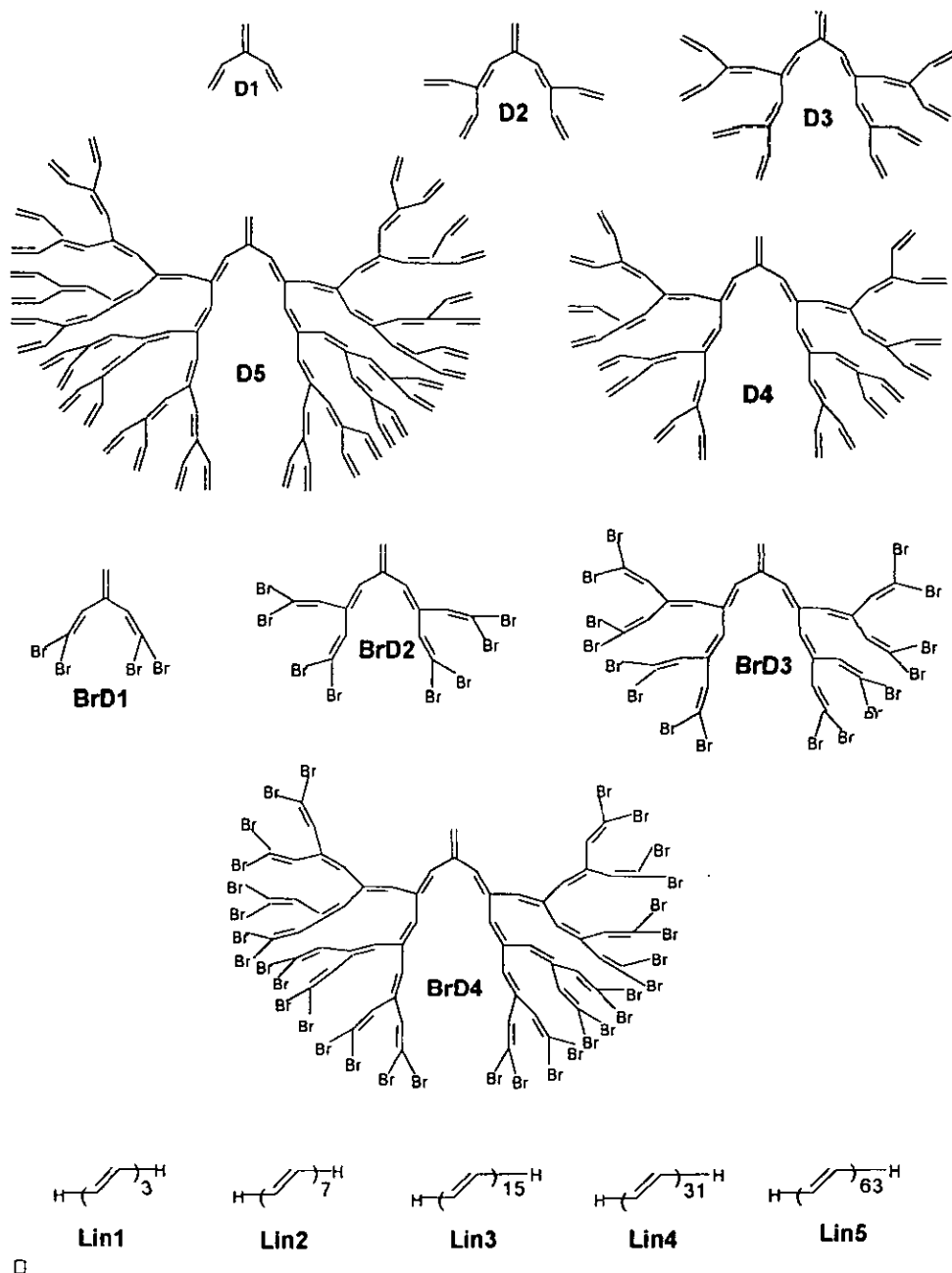


Figura 4. Dendrimeros acetilénicos y sus análogos lineales

3 GENERALIDADES

3.1 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LOS POLIENOS LINEALES

El poliacetileno permanece como uno de los polímeros conductores más interesantes. Mientras que esto es en parte debido a las altísimas conductividades que se logran cuando es sometido a una ligera oxidación por contacto con el yodo molecular, este hecho también refleja la probabilidad de que, debido a la simplicidad del esqueleto del polieno, la unión entre el transporte y la estructura electrónica puede ser fácilmente determinada para este sistema. Es en este sentido, que el poliacetileno es un sistema ejemplar para los polímeros conductores.

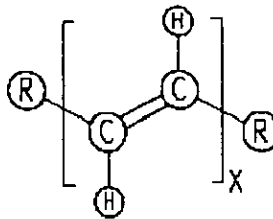


Figura 5. Estructura molecular del poliacetileno o un polieno lineal

El poliacetileno es un material molecular desordenado que consiste en segmentos de polienos lineales (figura 5). Parece que, aunque el peso molecular puede ser muy grande, este no refleja exactamente la extensión de los segmentos conjugados. De este modo, el entendimiento de la estructura electrónica de los polienos lineales, tiene aplicación directa en las propiedades electrónicas del poliacetileno: los polienos lineales, son sistemas ejemplares para el poliacetileno. Se espera que se comprenda la estructura electrónica del polieno, incluyendo la información de cómo estas propiedades dependen de la longitud de la cadena conjugada.

En la década de los 60's, apareció que la estructura electrónica de los polienos lineales, indiscutiblemente las moléculas orgánicas conjugadas más sencillas, eran bien entendidas.

En 1972, se reportó el descubrimiento de un estado singlete excitado prohibido por simetría por debajo del estado simétricamente permitido, considerándolo el estado singlete excitado de menor energía en el polieno difeniloctatetraeno³¹. Éste, fue mostrado por Schulten y Karplus³² para reflejar una importancia inusual de la correlación del electrón en los polienos lineales, una propiedad que los separa de otras moléculas orgánicas conjugadas.

A través de estudios detallados de espectroscopia en los últimos quince años, se desarrolló un entendimiento general de la naturaleza de los estados singlete de menor energía de los polienos lineales.

Este capítulo, pretende comunicar este entendimiento, enfatizando aquellos aspectos que parecen especialmente relevantes para entender la respuesta de transporte y de óptica no lineal en el poliacetileno.

3.1.1 TÉRMINOS Y CONCEPTOS

3.1.1.1 ESTADOS ELECTRÓNICOS

Se usa la palabra orbital o función de banda para denotar una función de las coordenadas de un electrón, que es una función característica de un Hamiltoniano de 1-electrón.

En orbitales moleculares o teoría de banda, esta función es expresada como una combinación lineal de orbitales atómicos.

La palabra configuración para un sistema de N-electrones, denota un producto antisimetrizado (por ejemplo, un determinante de Slater) de N orbitales - espín, que corresponden a una asignación particular de los N-electrones a los orbitales con espín hacia arriba o hacia abajo.

En los casos en donde el Hamiltoniano de muchos electrones pueda ser escrito como una suma de operadores monoeléctricos, estas configuraciones son funciones características del Hamiltoniano de muchos-electrones.

Si la interacción electrón-electrón (una suma de operadores bielectrónicos), puede ser cubierta adecuadamente por un potencial efectivo (una suma de operadores monoeléctricos), los estados pueden ser representados por configuraciones sencillas: en general ellos son combinaciones de configuraciones.

Estos conceptos son esquematizados en la figura 6.

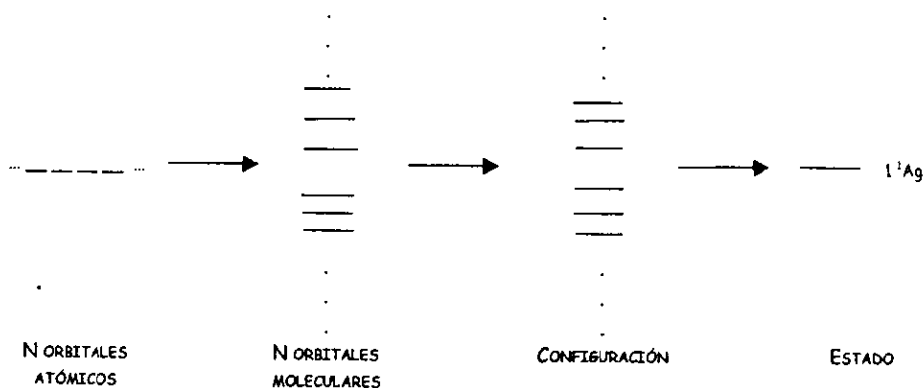


Figura 6. Estructura electrónica molecular

Las combinaciones lineales de N orbitales atómicos crean N orbitales moleculares que son funciones propias de un Hamiltoniano. Los productos antisimetrizados de orbitales moleculares ocupados crean las configuraciones. En general, los estados observados son combinaciones lineales de las configuraciones.

3.1.1.2 ESPECTRO VIBRÓNICO

Los espectros electrónicos de los polienos lineales están bien descritos dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, donde la función de onda se descompone en el producto de una función electrónica que puede contener las coordenadas nucleares como parámetros y una función vibracional.

En tratamientos usuales, el desprecio de la energía cinética nuclear en el Hamiltoniano, permite calcular las energías de varios niveles electrónicos en función de la geometría molecular.

Para un estado electrónico dado, la energía electrónica en función de las coordenadas nucleares, es la energía potencial para la determinación de los niveles de energía vibracional y es casi siempre el caso de que, en combinaciones lineales apropiadas de las coordenadas nucleares (llamadas coordenadas normales), el movimiento vibracional se reduce al movimiento de osciladores armónicos independientes.

En general, la geometría molecular que minimiza la energía electrónica es diferente para diferentes estados electrónicos, lo cual significa que, se distinguirán dos energías de excitación: la diferencia en energía electrónica en la geometría de equilibrio del estado fundamental (energía de excitación vertical) y la diferencia de energía entre los niveles vibracionales de punto cero (energía de excitación relajada ó 0-0).

3.1.2 PANORAMA DE LOS ESTADOS SINGULETE DEL POLIENO

En el caso de un polieno lineal planar, los orbitales moleculares se pueden clasificar de acuerdo a su simetría a través del plano molecular. Los orbitales σ , están bajo reflexión simétrica, los orbitales π , lo están antisimétricamente. En la discusión de los estados singulete excitados de menor energía de los polienos lineales, es apropiado centrar la atención a los estados de muchos electrones contruidos de orbitales con simetría π .

En los tratamientos más simples, estos orbitales de electrón- π , pueden ser escritos como combinaciones lineales de orbitales atómicos π -2p, una por cada átomo de carbono hibridizado sp^2 .

Los estados del electrón- π del polieno lineal, pueden ser convenientemente especificados en términos de configuraciones contruidas de orbitales derivados del Hamiltoniano Hückel con integrales de resonancia (transferencia) alternante.

Un polieno lineal insustituido con N enlaces dobles en conjugación, tiene la fórmula $H-(HC=CH)_N-H$.

El número de orbitales moleculares de Hückel, iguala el número de electrones- π , el cual es 2N. En la base de sus energías Hückel, estos orbitales pueden ser divididos en dos clases: orbitales de N enlace (banda de valencia) que tienen energías menores y orbitales de N antienlace (banda de conducción) que tienen energías más grandes que la de los orbitales atómicos originales.

Los tres estados sigulete de más baja energía del polieno lineal, pueden ser descritos en términos de configuraciones contruidas de los orbitales moleculares de Hückel como se muestra en la figura 7.

S_0 , el estado fundamental del electrón- π , es bien descrito por la sencilla configuración ($1A_g$) en la cual, los N orbitales moleculares de menor energía, están doblemente ocupados (banda de valencia llena). Normalmente, la configuración $1B_u$ derivada del estado fundamental por promover un electrón del HOMO u orbital molecular ocupado de mayor energía (cima de la capa de valencia) al LUMO u orbital molecular desocupado de menor energía (último de la banda de conducción) es S_1 , el estado singlete excitado de menor energía.

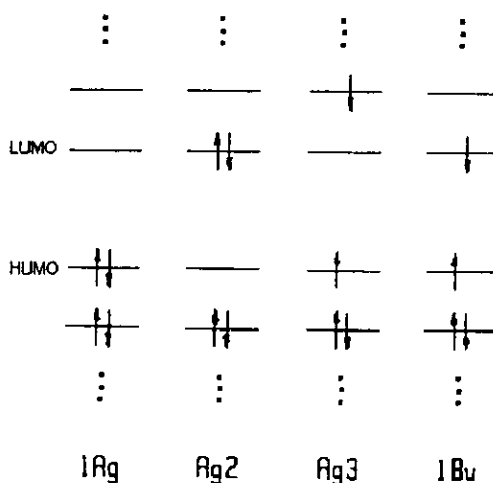


Figura 7. Configuraciones que describen los estados singlete de baja energía de los polienos lineales

En los polienos lineales este estado es el siguiente estado singlete excitado mayor, S_2 . S_1 es un estado correlacionado que, debido a la importancia de la interacción electrón-electrón, no puede ser descrito en términos de una configuración sencilla, pero, es aproximadamente, una combinación lineal de las configuraciones de A_g2 y A_g3 cuyas energías de excitación de Hückel, son aproximadamente dos veces que las de la configuración del HOMO al LUMO.

En la estructura planar trans, S_0 y S_1 tienen simetría A_g y S_2 tiene simetría B_u . Las transiciones del estado fundamental a S_1 son prohibidas por simetría, mientras que las transiciones a S_2 son fuertemente permitidas.

Este patrón de estados singlete excitados, uno que es de débil absorción menor en energía que el estado de fuerte absorción que es descrito fácilmente sin elaborar tratamientos de correlación del electrón, es una propiedad general de los polienos lineales de todas las longitudes de cadena.

La descripción de los tres estados singlete de disposición baja, es dominada por las cuatro configuraciones mostradas en la figura 7^{32,33,34}.

El estado fundamental 1^1A_g y el segundo estado singlete excitado 1^1B_u , pueden ser bien representados por configuraciones simples. Para el estado fundamental 1^1A_g , todos los orbitales moleculares de enlace están doblemente ocupados. El estado 1^1B_u es generado de la configuración del estado fundamental por la promoción de un electrón del HOMO al LUMO.

El estado 2^1A_g , es una mezcla de las configuraciones de A_g2 doblemente excitado (promoción de dos electrones del HOMO al LUMO) y de las configuraciones A_g3 de salto doble (promoción de un electrón del HOMO al LUMO+1 o una promoción de un electrón del HOMO-1 al LUMO)³⁵.

Debido a la simetría del Hamiltoniano, las configuraciones de doble salto, siempre aparecen como combinaciones lineales simétricas.

Las energías de estas configuraciones son computadas usando la teoría de Hückel³⁶ con integrales de resonancia alternante para un modelo dado.

3.1.3 EL ESTADO FUNDAMENTAL S_0 (1^1A_g)

3.1.3.1 GEOMETRÍA

La convergencia de la energía de excitación S_0 a S_2 del polieno lineal a un límite finito a medida que la longitud de la cadena conjugada se incrementa, es evidencia de que hay una alternación en la longitud de enlace en las cadenas largas. Aunque existe un gran interés en la estructura del estado fundamental de los polienos lineales en función de la longitud de la cadena, solamente un número pequeño de estructuras de resolución atómica se encuentran reportadas en la literatura^{37,38}.

En compuestos insustituídos, la cadena zig-zag del polieno es planar y centrosimétrica. Existe una pronunciada alternación en la longitud de enlace consistente con la imagen de enlaces sencillos y dobles alternantes.

Toda la información estructural disponible esta razonablemente representada por un esqueleto zig-zag centrosimétrico planar con longitudes de enlace C=C uniformes de 1.33 Å, longitudes de enlace C-C de 1.45 Å y todos los ángulos de enlace C-C-C iguales a 125°.

3.1.3.2 FRECUENCIAS VIBRACIONALES

Los niveles de energía vibracional son mucho más sensibles a efectos ambientales de lo que lo son los niveles de energía electrónica. Por esta razón, los espectros vibracionales del estado fundamental (Raman e infrarrojo) son, en general, más agudos para un sistema dado que los espectros electrónicos. Esto significa que, para un sistema como el poliacetileno, los espectros vibracionales deben ser más estructurados y, por lo tanto, más dóciles a análisis no ambiguos que los espectros de absorción óptica.

En el caso del poliacetileno, la dependencia observada del efecto Raman sobre la frecuencia láser (dispersión Raman)^{39,40}, ha sido interpretada en términos de la distribución de la longitud de conjugación del polieno usando dos modelos teóricos. Existe una correspondencia entre las frecuencias vibracionales que son prominentes en los espectros de Raman de resonancia intensificada y las frecuencias que forman progresiones en los espectros de fluorescencia resueltos vibracionalmente.

Como es el caso para los espectros de Raman de resonancia intensificada, el desarrollo vibracional de los espectros de fluorescencia de los polienos lineales está dominado por dos modos vagamente referidos como las frecuencias de estiramiento de C-C y C=C en aproximadamente 1200 cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹ respectivamente. Bajo condiciones de alta resolución, la banda del C-C es actualmente aceptada por tener una estructura multiplete complicada y la aparición de la región de estiramiento del C-C, depende fuertemente de la naturaleza de los grupos terminales. El mismo fenómeno es visto para los polienos di-t-butil. En contraste, la frecuencia del C=C, que es la característica más intensa ya sea en el Raman o en el espectro de fluorescencia, tiene un comportamiento más sencillo.

3.1.4 ESTADO SINGULETE EXCITADO DE MENOR ENERGÍA S₁ (2¹A_g)

La fluorescencia de moléculas casi siempre se origina del estado singulete excitado de menor energía.

En el caso de los polienos lineales, la presencia de una banda entre los principios de fluorescencia y absorción contradujo la suposición de que la transición permitida de HOMO a LUMO era la excitación singulete-singulete de menor energía. Esto, seguido del hecho de que la transición fuertemente permitida era de S_0 a S_2 más que de S_0 a S_1 , se esclareció con la medida de los espectros resueltos vibracionalmente.

El descubrimiento de que el orden de los estados excitados del polieno no pueda ser reproducido por la teoría (Hartree-Fock) efectiva monoeléctronica, no sólo racionalizó las propiedades espectroscópicas del polieno que habían aparentado ser anómalas, sino que mostró que la estructura electrónica del polieno era más compleja de lo esperado.

3.1.4.1 ESPECTROS REPRESENTATIVOS

Para darse cuenta de la resolución y sensibilidad que es necesitada para obtener espectros ópticos claros para los polienos lineales, las moléculas deben ser puestas dentro de un ambiente homogéneo a baja temperatura. Como se ve en la figura 8 y la figura 9, estas condiciones de alta resolución, hacen posible ver claramente que existe una transición muy débil de menor energía que la menor energía de absorción permitida. Esta es la transición al estado prohibido 2^1A_g con 1-fotón.

Para la excitación con 2-fotones, las reglas de selección son invertidas, por lo que esta transición es permitida simétricamente y la excitación del HOMO al LUMO es simétricamente prohibida. La parte superior de la figura 9 muestra que la absorción de 1-fotón S_0 a S_1 es casi ocho veces menor que la banda 0-0 de la transición S_0 a S_2 cuyo pico está en 32100 cm^{-1} y que la intensidad de absorción de S_0 a S_1 se incrementa exponencialmente en la medida en la que el estado S_2 está próximo. Ésta, es característica de las transiciones prohibidas por simetría. Que el estado excitado tiene simetría A_g se confirma por el hecho de que, como se muestra en la parte inferior de la figura 9, el espectro de absorción de 2-fotones, tiene el desarrollo vibrónico de una transición permitida por simetría.

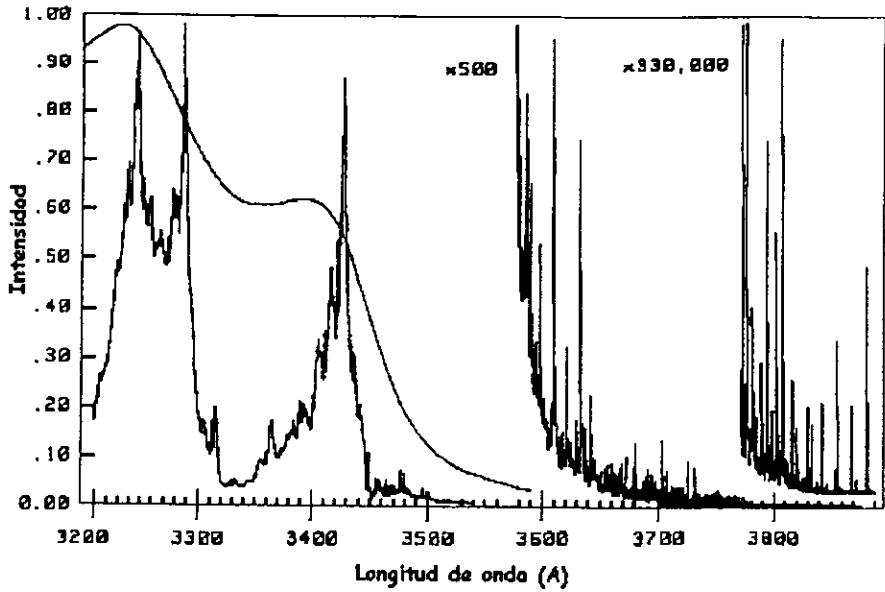


Figura 8. Espectro óptico para el difenilhexatrieno en fase gaseosa

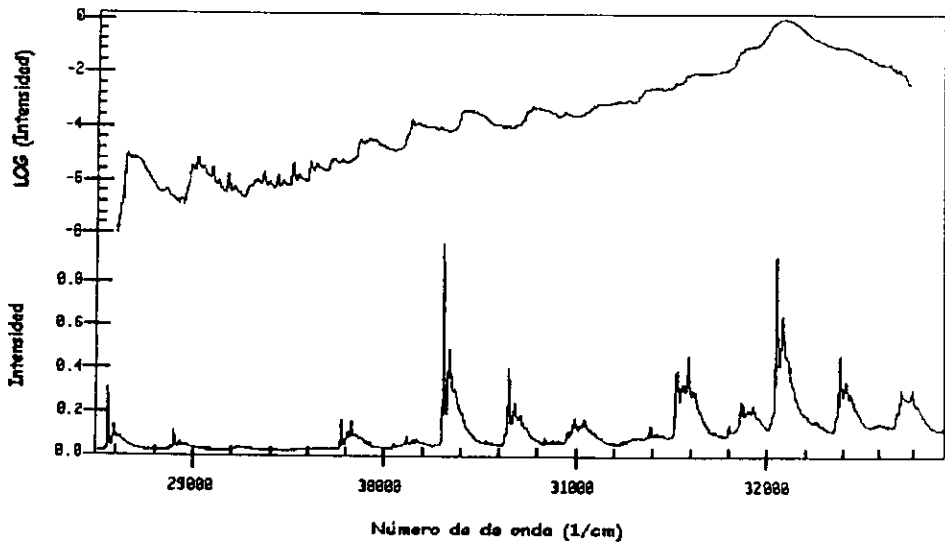


Figura 9. Espectro óptico para el octatetraeno sustituido

3.1.4.2 ENERGÍA DE EXCITACIÓN S_1

Como es visto en la figura 10, la energía de excitación para el estado prohibido (2^1A_g) es siempre menor que la energía de excitación 0-0 para el estado permitido (1^1B_u) y la banda entre estas dos energías de excitación se aumenta con el incremento en la longitud de la cadena.

La figura 10, resume las energías de excitación 0-0, medidas para los polienos lineales trans que contienen de 2 a 8 enlaces dobles conjugados (de 4 a 16 átomos de carbono conjugados) en soluciones de hidrocarburos a baja temperatura.

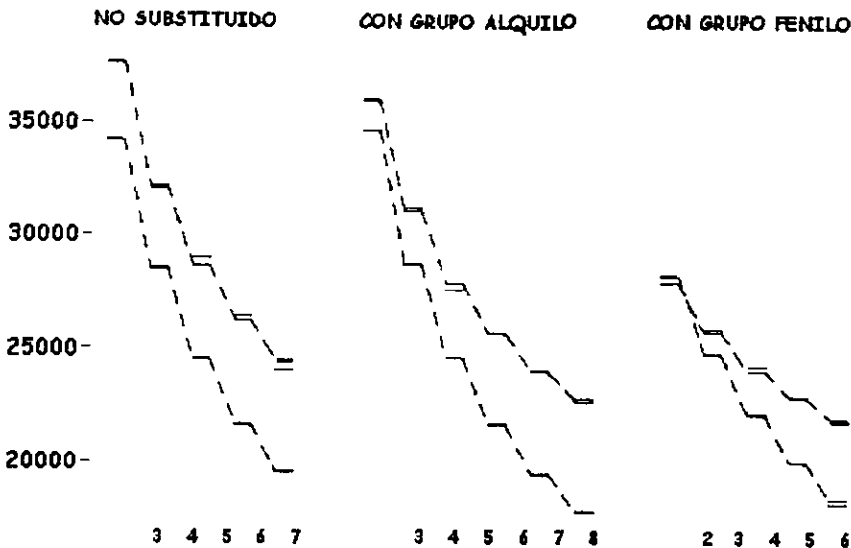


Figura 10. Para cada polieno, el nivel 2^1A_g está por debajo del nivel 1^1B_u .

3.1.4.2.1 DEPENDENCIA CONFORMACIONAL

La mayoría de los espectros de alta resolución han sido medidos para isómeros trans alrededor de todos los enlaces sencillos y dobles. En el caso del octatetraeno espectros completamente resueltos, han sido medidos para los tres isómeros de enlace doble (trans,trans cis,trans y cis,cis) y para un isómero que es cis alrededor de un enlace sencillo (figura 11)^{41,42}.

El isómero de doble enlace cis,cis es un oligómero del cis-poliacetileno. La introducción de las uniones cis de doble enlace, tiene sólo un efecto pequeño en la energía de excitación S_1 mientras que la introducción de una unión cis de enlace sencillo produce una desviación hacia el infrarrojo del espectro (1700 cm^{-1}).

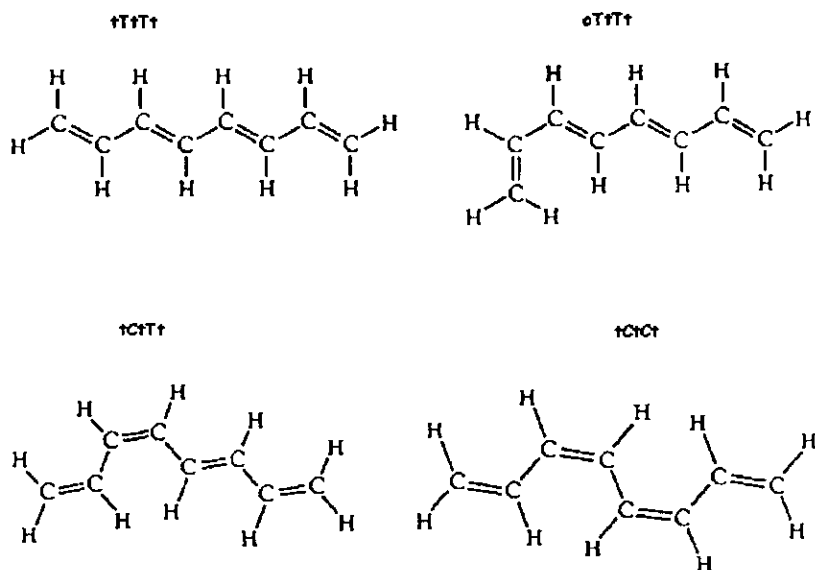


Figura 11. Isómeros del octatetraeno

Puesto que la introducción de una unión cis puede remover la rigurosa prohibición por simetría de la transición S_0 a S_1 , el efecto en el desarrollo vibrónico de la transición puede ser más dramático⁴³.

3.1.4.3 DESARROLLO VIBRÓNICO S_1

El desarrollo vibrónico de los espectros de S_0 a S_1 es dominado por los estiramientos del C-C y del C=C. Esto significa que, la diferencia entre las geometrías relajadas en equilibrio en los estados S_0 y S_1 , está casi completamente restringida a los cambios en las longitudes de enlace carbono-carbono.

Un análisis cuantitativo de las intensidades vibrónicas en los espectros S_0 a S_1 de 1-fotón para obtener desplazamientos de las coordenadas normales, es difícil por dos razones.

Primero, el hecho de que la intensidad de absorción se incremente exponencialmente conforme la energía de excitación S_1 se aproxima a la energía de excitación del estado S_2 permitido (ver, por ejemplo, la parte superior de la figura 9), significa que el acoplamiento vibrónico tiene que ser tomado en cuenta en cualquier análisis de los espectros de absorción de S_0 a S_1 .

El incremento en la energía de la banda entre los estados S_1 y S_2 con el incremento en la longitud de la cadena, aparenta ser un problema menor en cadenas más largas y, dadas las diferencias mayores de energía entre los niveles acoplados, no puede ser un problema serio en el caso de los espectros de fluorescencia. Sin embargo permanece una dificultad.

Evidencias disponibles, sostienen una imagen del estado excitado (2^1A_g) S_1 que tiene el orden de enlaces sencillo y dobles invertido con respecto al orden en el estado fundamental. Esto, se deriva de los cálculos de química cuántica ab initio de alta calidad para el octatetraeno⁴⁴, y es fuertemente sostenido por mediciones directas de la barrera en el estado S_1 del octatetraeno para la rotación alrededor de los enlaces que eran dobles enlaces en el estado fundamental⁴².

Esta inversión de orden del enlace, significa que existe una probabilidad significativa de que las coordenadas normales para el estado excitado, son diferentes de aquéllas para el estado fundamental.

De otro modo, aún si el acoplamiento vibrónico se desprecia, un análisis de las intensidades vibrónicas debe ser más general que un tratamiento sencillo en términos de osciladores armónicos. Una prueba menos rigurosa de la calidad de la superficie de energía potencial para los estados fundamental y excitado que las intensidades vibrónicas, es la comparación de las frecuencias calculadas contra las medidas. Cálculos ab initio de alta calidad de las energías potenciales del polieno en el estado (2^1A_g) S_1 han sido recientemente reportados para el butadieno, hexatrieno y octatetraeno⁴⁴.

Aunque las frecuencias computadas son usualmente un 20% mayores que las medidas, el hecho de que tales cálculos den buenas geometrías del estado fundamental y puntualmente reproduzcan los cambios en la frecuencia vibracional en el estado fundamental contra el estado excitado en función del incremento de la longitud de la cadena, aumenta la confianza en estos resultados.

Finalmente se nota que, por lo menos para los cuatro isómeros del octatetraeno mostrados en la figura 11, las frecuencias de estiramiento de C-C y C=C en el estado (2^1A_g) S_1 , cambian sistemáticamente a frecuencias menores conforme las uniones cis son introducidas dentro de la estructura molecular.

3.1.5 EL ESTADO SINGULETE EXCITADO FUERTEMENTE PERMITIDO S_2 (1^1B_u)

La característica principal en el espectro óptico de los polienos lineales, es la absorción fuertemente permitida que se encuentra en el ultravioleta cercano para el polieno más corto, el butadieno, y se desplaza a longitudes de onda más grandes conforme se extiende la conjugación.

Se considerarán sólo los espectros resueltos vibracionalmente para este estado que han sido medidos para moléculas aisladas en un ambiente de baja temperatura.

El gran número de espectros de absorción atómica reportados para soluciones de polienos lineales a temperatura ambiente, incluyendo el estudio reciente de α,ω -di-*t*-butilpolienos de 2 a 13 enlaces dobles en conjugación, están en total acuerdo con la imagen de la estructura electrónica que se deriva de espectros resueltos.

3.1.5.1 ESPECTROS REPRESENTATIVOS

En un ambiente homogéneo a baja temperatura, las bandas anchas en la absorción S_0 a S_2 fuertemente permitida, se estrechan considerablemente.

La absorción fuerte entre 3200 Å y 3450 Å en la figura 8, muestra la aparición típica de la transición S_0 a S_2 en fase gas a baja temperatura.

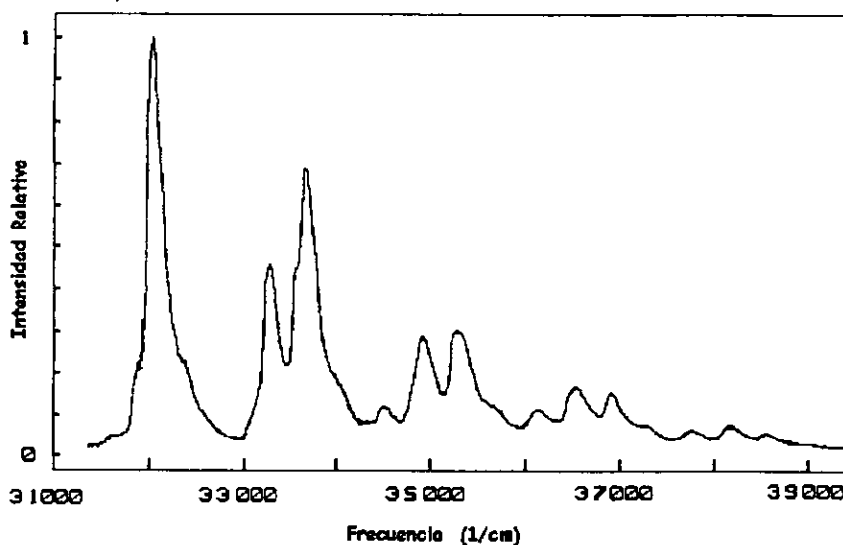


Figura 12. Espectro de absorción con fluorescencia detectada para el *trans,trans*-1,3,5,7-octatetraeno en *n*-octano a 4.7K

La figura 12 muestra lo que es típicamente visto para polienos en patrones de n-alcenos a baja temperatura.

Espectros análogos en fase condensada han sido medidos ya sea a temperaturas de helio líquido o nitrógeno líquido para polienos que contienen de dos a ocho enlaces dobles conjugados. En cualquiera de las fases, sea gas o condensada la banda 0-0 es relativamente intensa.

3.1.5.2 ENERGÍAS DE EXCITACIÓN S_2

El estado alcanzado por la transición S_0 a S_2 fuertemente permitida en los polienos lineales, es razonablemente descrita por la teoría de los orbitales moleculares con o sin la consideración de la correlación electrónica, tanto como uno esté dispuesto a no considerar el hecho de que es falsamente predicho ser S_1 cuando la consideración explícita de la interacción electrón-electrón es omitida.

3.1.5.2.1 DEPENDENCIA DE LA CONFORMACIÓN

La cantidad de datos acerca de las energías de excitación S_2 para isómeros del polieno con uniones cis, son muy limitados.

Se ve que para los isómeros del octatetraeno mostrados en la figura 11, la introducción de una unión cis de enlace doble, tiene un efecto insignificante en la energía de excitación S_2 , pero la introducción de una unión cis de enlace sencillo, cambia la transición de 1800 cm^{-1} a una menor energía.

3.1.5.3 DESARROLLO VIBRÓNICO S_2

Como es el caso para el estado (2^1A_g) S_1 , el desarrollo vibrónico del estado (1^1B_u) S_2 es dominado por las formas de estiramiento del C-C y el C=C. Las frecuencias en el estado excitado S_2 para varios polienos lineales llevan una tendencia general, reducción de las frecuencias con el incremento de la longitud de la cadena particularmente para la frecuencia de estiramiento del C=C. Como es también el caso en el estado fundamental y en el estado S_1 , la forma C-C depende de la sustitución y comúnmente aparece como un multiplete complejo.

Estos desplazamientos de las coordenadas normales junto con las frecuencias vibracionales, dan una determinación cuantitativa de la diferencia entre la energía de excitación 0-0 (relajada) y vertical (no relajada), que no requiere de ningún conocimiento de cómo la coordenada normal es descrita en términos de desplazamientos atómicos.

La figura 13 muestra la energía electrónica contra las coordenadas normales para dos estados electrónicos.

3.1.7 ÚLTIMAS OBSERVACIONES

A principios de los 70's, apareció que las propiedades electrónicas de los polienos lineales, ya fuera como moléculas aisladas o como huéspedes en un ambiente de hidrocarburos, eran entendidas en términos de modelos de mecánica cuántica. Algunos fueron afectados por el hecho de que la ausencia del traslape esperado entre la absorción y fluorescencia, tenía solamente una explicación cualitativa, pero no la esperada entre el orden actual y el calculado de los estados singulete excitado.

La demostración experimental de que éste, fue verdaderamente el caso y que el estado singulete excitado 2^1A_g era menor en energía que el estado racionalizado de 1^1B_u , eran consideradas propiedades de fluorescencia anómalas de los polienos lineales, sin embargo, esto acarreo cuestiones acerca de las propiedades de este nuevo estado. Una vez más, esto es el comienzo para manifestar que los elementos básicos de la estructura electrónica en los polienos lineales, por lo menos para la variedad de estados sigulete, son conocidos y para cadenas más cortas bien entendidos en términos de modelos de mecánica cuántica más sofisticados. En contraste a la situación de hace dos décadas, donde no había discrepancias entre el comportamiento esperado y el observado.

4 QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL^{47,48,49}

Existen dos grandes ramas dentro de la química computacional enfocadas a la estructura de las moléculas y a su reactividad, éstas son: la Mecánica Molecular y la Teoría de la Estructura Electrónica.

Ambos tratamientos dan un mismo tipo de resultados:

- Proporcionan la energía de una estructura molecular particular (arreglo espacial de los átomos).
- Llevan a cabo la optimización de la geometría, localizando la estructura molecular de más baja energía. Estas optimizaciones dependen principalmente del gradiente de la energía (es decir, la primera derivada de la energía con respecto a las posiciones atómicas).
- Toman las frecuencias de vibración de las moléculas como resultado del movimiento interatómico dentro de las mismas. Las frecuencias dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a la estructura atómica.

Sin embargo, los cálculos de Mecánica Molecular no tratan explícitamente los electrones en un sistema molecular y sólo consideran la interacción de éstos con el núcleo; esto, limita a este tipo de cálculos ya que no se pueden estudiar procesos en los que los efectos electrónicos sean los que predominen.

Por otro lado, los métodos de estructura electrónica, hacen uso de leyes mecánico-cuánticas en lugar de emplear física clásica y como no se puede resolver de manera exacta la ecuación de Schrödinger para moléculas distintas al hidrógeno o similares, estos métodos se caracterizan por aplicar varias aproximaciones matemáticas para su solución. Las dos clases de métodos de este tipo son:

1. Métodos semiempíricos tales como el AM1 (Austin Model 1), MINDO/3, PM3, etc., que utilizan parámetros obtenidos de datos experimentales. En este tipo de cálculos se resuelve de manera aproximada la ecuación de Schrödinger dependiendo de la disponibilidad de los parámetros apropiados para el sistema en cuestión.

2. Métodos *ab initio*, que a diferencia de otros métodos, en principio no emplean parámetros experimentales (aunque las bases utilizadas los toman como criterios de convergencia), basándose únicamente en leyes mecánico-cuánticas y en constantes físicas tales como la velocidad de la luz, la masa y carga del núcleo y del electrón y la constante de Planck.

Los métodos *ab initio*, están interesados en predecir las propiedades de sistemas moleculares y atómicos, valiéndose de una variedad de transformaciones matemáticas y de técnicas de aproximación para resolver las ecuaciones fundamentales.

Existen varios niveles de teoría que corresponden a diferentes métodos de aproximación.

4.1 MÉTODOS AB-INITIO

4.1.1 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

La aproximación de Born-Oppenheimer es la primera de una variedad de aproximaciones usadas para simplificar la resolución de la ecuación de Schrödinger. Ésta, simplifica el problema molecular general, separando los movimientos nucleares y electrónicos. Esta aproximación es razonable puesto que la masa de un núcleo típico es miles de veces mayor que la del electrón. El núcleo se mueve muy lentamente con respecto a los electrones y los electrones reaccionan instantáneamente a cambios de la posición nuclear. De esta manera, la distribución del electrón dentro de un sistema molecular depende de las posiciones del núcleo y no de su velocidad; visto de otra forma, el núcleo permanece fijo ante los electrones, y el movimiento electrónico puede ser descrito como si ocurriera dentro de un campo donde el núcleo está fijo.

La aproximación de Born-Oppenheimer, permite resolver independientemente las dos partes del problema, así, se puede construir un Hamiltoniano electrónico que desprecia el término de la energía cinética del núcleo. Al resolver la función de onda electrónica, surgirá la función del potencial nuclear efectivo, que depende de las coordenadas nucleares y describe la superficie de energía potencial para el sistema.

Por otro lado, se tiene el Hamiltoniano nuclear, que describe los estados de vibración, rotación y traslación del núcleo; resolver la ecuación de Schrödinger nuclear (por lo menos aproximadamente), es necesario para predecir los espectros de vibración de las moléculas.

4.1.2 TEORÍA DE HARTREE-FOCK

Una solución exacta de la ecuación de Schrödinger no es posible para cualquier sistema dado, excepto de aquellos sistemas moleculares triviales; sin embargo, ciertas suposiciones y procedimientos dan una solución aproximada a un mayor rango de moléculas.

4.1.2.1 ORBITALES MOLECULARES

La primera aproximación a considerar, se deriva de la interpretación de $|\psi|^2$ como la densidad de probabilidad para los electrones dentro de un sistema. La teoría de orbitales moleculares descompone a ψ en una combinación de orbitales moleculares: ϕ_1, ϕ_2, \dots . El camino más sencillo de hacer de ψ una combinación lineal de estos orbitales moleculares, es formando su producto Hartree:

$$\Psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \phi_3(\vec{r}_3) \dots \phi_n(\vec{r}_n)$$

Sin embargo, esta función no es antisimétrica, puesto que al intercambiar dos de los \vec{r}_i 's - equivalente a cambiar los orbitales de dos electrones - no resulta con un cambio de signo. Por lo tanto, este producto Hartree es una función de onda inadecuada.

4.1.2.2 ESPÍN DEL ELECTRÓN

La función antisimétrica más simple, que es una combinación de orbitales moleculares, es un determinante. Sin embargo, antes de formarlo, se necesita dar razón de un factor que se ha despreciado hasta ahora: el espín del electrón.

La aproximación anterior asume que cada orbital molecular mantiene solamente un electrón; pero la mayoría de los cálculos son de capa cerrada, es decir, orbitales ocupados doblemente manteniendo 2 electrones de espín opuesto.

Sean α y β dos funciones espín, al multiplicar una función de orbitales moleculares por éstas, se incluirá el espín del electrón como parte de la función de onda ψ electrónica. El producto del orbital molecular y de una función de espín, se define como un orbital - espín, una función tanto de la ubicación del electrón como de su espín.

Se puede construir ahora, una función de onda de capa cerrada, definiendo $n/2$ orbitales moleculares para un sistema con n electrones, asignando a estos orbitales pares de electrones de espín opuesto. Ésta, resulta en un determinante donde cada fila representa todas las posibles asignaciones del electrón i a todas las combinaciones orbital - espín.

Cambiar dos electrones corresponde a intercambiar dos hileras del determinante, teniendo el efecto de cambio de signo; esto, no es un truco matemático para formar una función de onda antisimétrica, pues la Mecánica Cuántica específica que la localización de un electrón no es precisa, sino que más bien, consiste en una densidad de probabilidad, es en este sentido, que éste puede estar en cualquier parte. Este determinante mezcla todos los orbitales posibles de todos los electrones en un sistema molecular, para formar una función de onda.

4.1.2.3 FUNCIONES BASE

La siguiente aproximación comprende la expresión de los orbitales atómicos como una combinación lineal de un conjunto predefinido de funciones de un electrón conocidas como funciones base. Estas funciones base, usualmente están centradas en el núcleo atómico y guardan cierta semejanza a los orbitales atómicos. Sin embargo, el tratamiento matemático actual, es más general que esto, y cualquier grupo de funciones definidas apropiadamente, pueden ser usadas.

Un orbital molecular individual es definido como:

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

Donde los coeficientes de $c_{\mu i}$ son conocidos como coeficientes de expansión del orbital molecular. Las funciones base $\chi_1 \dots \chi_N$ son también elegidas para ser normalizadas.

Gaussian y otros programas de estructura electrónica ab initio, usan funciones atómicas del tipo gaussian como funciones base (GTO). Las funciones gaussian tienen la forma general:

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2}$$

Donde \tilde{r} , está desde luego compuesta de x, y, z . α , es una constante que determina el tamaño (extensión radial) de la función.

En una función gaussian, $e^{-\alpha r^2}$ está multiplicado por potencias (posiblemente 0) de x, y, z , y una constante para la normalización, de modo que:

$$\int_{\text{todo el espacio}} g^2 = 1$$

c depende de α, l, m , y n .

Las combinaciones lineales de gaussianas primitivas, son usadas para formar funciones base actuales, las gaussianas más recientes, son llamadas gaussianas contraídas y tienen la forma:

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p$$

donde las $d_{\mu p}$'s, son constantes fijadas dentro de un grupo base dado. Se nota que, las funciones contraídas, también son normalizadas en la práctica.

Las funciones atómicas del tipo slater, también son usadas como funciones base (STO). Las funciones slater tienen la forma general:

$$g(\alpha, \tilde{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r}$$

BASES ESTÁNDAR

- **MÍNIMA**

Contiene una función gaussiana cartesiana para cada orbital atómico de core y de valencia de la molécula. STO-3G, STO-6G

- **DOBLE ZETA (SPLIT VALENCE)**

Por cada electrón agrega dos funciones (1s y 2s en H, 1s 2s 2p 2s' y 2p' en C). 3-21G, 4-31G, 6-31G

- **CON FUNCIONES DE POLARIZACIÓN**

Adición de 2p para H, 3d para C, etc... 6-31G*, 6-31G**

- **CON FUNCIONES DIFUSAS**

Aumenta carga en la zona de enlace, más flexible. 6-31+G, 6-31++G
Aumento del momento angular.

Los números en la representación de las funciones base, se refieren a la cantidad de gaussianas por utilizar. Para cada átomo de C en una molécula existen 5 funciones base en un grupo base STO-3G, 9 en un grupo base 4-31G y 15 en un grupo 6-31G*.

Generalmente los cálculos realizados con base mínima, sólo dan una descripción cualitativa de la geometría molecular y de la energía del sistema.

Para la mayoría de las moléculas de capa cerrada que contienen átomos del primer y segundo periodo, los cálculos realizados usando las bases con funciones de polarización, dan energías y geometrías moleculares exactas.

En general, mientras más funciones base se incluyan para cada átomo en la molécula, se lograrán cálculos más exactos.

4.1.2.4 EL PRINCIPIO VARIACIONAL

El problema que se presenta ahora, es como resolver para el grupo de coeficientes de expansión del orbital molecular, c_{μ} . La teoría de Hartree-Fock, toma ventaja del principio variacional, el cual dice que para el estado fundamental en cualquier función de las coordenadas electrónicas antisimétrica normalizada, la cual se denota por Ξ , el valor esperado para la energía correspondiente a Ξ , será siempre más grande que la energía para la función de onda exacta:

$$E(\Xi) > E(\Psi) ; \quad \Xi \neq \Psi$$

La energía de la función de onda exacta, sirve como un límite menor a las energías calculadas para cualquier función antisimétrica normalizada. De este modo, el problema que se presenta, es el de encontrar el grupo de coeficientes que minimiza la energía de la función de onda resultante.

4.1.2.5 ECUACIONES DE Roothaan-HALL

El principio variacional lleva a las siguientes ecuaciones que describen los coeficientes de expansión del orbital molecular, c_{μ} , derivadas por Roothaan y por Hall:

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N$$

Ecuación que puede ser escrita en forma matricial:

$$FC = \epsilon SC$$

Donde cada elemento es una matriz, ϵ es una matriz diagonal de las energías del orbital, cada uno de sus elementos ϵ_i es la energía orbital monoeléctronica de un orbital molecular χ_i .

F es llamada la matriz Fock y representa el efecto promedio del campo de todos los electrones en cada orbital. Para un sistema de capa cerrada, sus elementos son:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)]$$

Donde $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$, es otra matriz que representa la energía de un sólo electrón en el campo del núcleo y P es la matriz de densidad, definida como:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^N c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$$

Los coeficientes son sumados solamente en los orbitales ocupados y el factor 2 viene del hecho de que cada orbital mantiene 2 electrones.

Finalmente la matriz S es la matriz de traslape, que indica el traslape entre orbitales.

Tanto la matriz Fock -a través de la matriz densidad- y los orbitales, dependen de los coeficientes de expansión del orbital molecular. De este modo, la ecuación matricial no es lineal y debe ser resuelta iterativamente.

El procedimiento que lleva a cabo esto, es llamado de campo auto consistente (SFC). Este permite calcular de manera exacta la interacción entre los electrones y el núcleo, y de manera aproximada la interacción global entre electrones.

En la convergencia, la energía se encuentra en un mínimo y los orbitales generan un campo que produce los mismos orbitales, explicación del nombre del método.

La solución produce una serie de orbitales, tanto ocupados ($\phi_{i,j,\dots}$) como virtuales (desocupados, convencionalmente se denotan por $\phi_{a,b,\dots}$). El número total de orbitales es igual al número de funciones base usadas. El término $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, utilizado anteriormente, significa, las integrales de repulsión de bielectrónicas.

Bajo el tratamiento de Hartree-Fock, cada electrón ve a todos los otros electrones como una distribución promedio, no hay una interacción electrón-electrón instantánea incluida.

Existen métodos de más alto nivel que intentan corregir este descuido de la correlación del electrón, de varias formas.

La estrategia general usada por el método SCF, es la siguiente:

- Proponer un conjunto de funciones base.
- Evaluar las integrales. Dentro de un algoritmo convencional, están almacenados en disco y lee para cada iteración. En un algoritmo directo, las integrales son computadas casi al momento en que la matriz Fock es formada.
- Formar una suposición inicial para los coeficientes del orbital molecular, y construir la matriz densidad.
- Resolver para la matriz densidad.
- Prueba de convergencia, si falla, comenzar la siguiente iteración; si tiene éxito, continuar con la ejecución de otras partes de los cálculos (tal como el análisis de población).

4.1.2.6 ANÁLISIS DE POBLACIÓN

- ANÁLISIS DE POBLACIÓN DE MULLIKEN

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu=1} (PS)_{\mu\mu}$$

$$N_A = \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}$$

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}$$

CARGA NETA EN EL ÁTOMO A

- ANÁLISIS DE POBLACIÓN DE LÖWDIN
- ANÁLISIS DE ORBITALES NATURALES
- ANÁLISIS DE BADER

4.1.2.7 TEOREMA DE KOOPMANS

En los métodos de campo auto consistente la aproximación de Koopmans permite predecir energías de ionización teóricamente. Basta calcular el átomo en su estado basal y obtener las energías orbitales, ϵ_i . La aproximación de Koopmans indica que éstas, cambiadas de signo, corresponden a las energías de la primera ionización de los diversos electrones en el átomo:

$$PI = -\epsilon_i \text{ (Koopmans)}$$

La fórmula de Koopmans, es válida en tanto que los orbitales del átomo y del catión sean los mismos, así como la energía de correlación de ambos. Como estas condiciones no se dan en realidad, el teorema de Koopmans no deja de ser una aproximación muy útil.

$${}^N E_{\text{HF}} \xrightarrow{\text{Sin relajación}} {}^{N-1} E_{\text{HF}}$$

$$\Delta E = {}^{N-1} E_{\text{HF}} - {}^N E_{\text{HF}}$$

$$\Delta E = -\epsilon_i \quad \text{Energía orbital de donde arranque el electrón}$$

Dado un determinante Hartree-Fock de N-electrones con energías orbital - espín ocupadas y virtuales ϵ_i y ϵ_a , el potencial de ionización para producir un determinante Hartree-Fock de N-1 electrones con idénticos orbitales - espín, es obtenido por la remoción de un electrón del orbital - espín χ_a .

Recientemente se han generado nuevas técnicas mecánico cuánticas que rebasan ampliamente en precisión al teorema de Koopmans, aunque ninguna de ellas tiene la sencillez de esta aproximación.

4.1.2.8 MÉTODO DE CAPA ABIERTA

Hasta ahora, solamente se ha considerado el método restringido de Hartree-Fock (RHF).

Para sistemas de capa abierta, es necesario un método no restringido capaz de tratar electrones desapareados. Para este caso, los electrones α y β , están en orbitales diferentes, lo que genera dos grupos de coeficientes de expansión del orbital molecular, dando como resultado dos grupos de matrices Fock (y sus matrices asociadas de densidad), y finalmente da lugar a una solución que produce dos grupos de orbitales.

Estos orbitales separados, producen una disociación conveniente para separar átomos, corrigen los orbitales deslocalizados por sistemas resonantes y poseen otros atributos característicos de los sistemas de capa abierta.

Sin embargo, las funciones propias no son estados de espín puro, sino que contienen cierta cantidad de contaminación por espín de estados mayores (por ejemplo, dobletes contaminados en algún grado por funciones que corresponde a cuadrupletes y estados más altos).

MULTIPLICIDAD

$$M = 2S + 1$$

$$S \text{ espín total; } s_{\alpha} = \frac{1}{2}, s_{\beta} = -\frac{1}{2}$$

$$\text{En un sistema de capa cerrada: } S = 0; M = 1 \quad \text{Singlete}$$

$$\text{Si hay un electrón desapareado: } S = \frac{1}{2}; M = 2 \quad \text{Doblete}$$

$$\text{Si hay dos electrones desapareados: } S = 1; M = 3 \quad \text{Triplete}$$

4.1.3 MÉTODO DE CORRELACIÓN ELECTRÓNICA

Como se ha venido notando, la teoría de Hartree-Fock, da un tratamiento inadecuado de la correlación entre los movimientos de los electrones dentro de un sistema molecular, que especialmente aparece entre electrones de espín opuesto.

Cuando la teoría de Hartree-Fock cumple los requerimientos de que $|\psi^2|$ es invariante con respecto al intercambio de cualquiera de los dos electrones antisimetrizando la función de onda, ésta automáticamente incluye los efectos de correlación mayor que surgen de los pares de electrones con el mismo espín. Esta correlación es llamada correlación de intercambio.

De cualquier modo, el movimiento de electrones de espín opuesto permanece sin correlación bajo la teoría de Hartree-Fock.

Cualquier método que vaya más allá del método de campo auto consistente (SCF) pretendiendo tratar este fenómeno, es conocido como un método de correlación del electrón (a pesar del hecho de que la teoría de Hartree-Fock incluya algunos efectos de correlación) o un método post-SCF.

Sea correlación, el efecto del movimiento de las partículas de un sistema sobre la dinámica de cada una de ellas.

Entre los métodos que incluyen correlación electrónico se encuentran: CI, Multiconfiguraciones (MCSCF, MRCI), Unión de Valencia Generalizada (GVB), Teorías de Pares y Pares Acoplados (IEPA, CC, CEPA), Teoría de Perturbación de Muchos Cuerpos (MPn), Función de Green, Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

4.1.3.1 INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES

Los métodos de interacción de configuraciones, notan que la función de onda exacta ψ , no puede ser expresada como un determinante único, como la teoría de Hartree-Fock asume.

La configuración electrónica, construye otros determinantes reemplazando uno o más orbitales ocupados dentro del determinante de Hartree-Fock por orbitales virtuales.

En una sustitución sencilla, un orbital virtual, llámese ϕ_a , reemplaza un orbital ocupado ϕ_i dentro del determinante. Esto, es equivalente a excitar un electrón a un orbital de mayor energía.

Similarmente, en una doble sustitución, dos orbitales ocupados, son reemplazados por orbitales virtuales: $\phi_a \leftarrow \phi_i$ y $\phi_b \leftarrow \phi_j$, por ejemplo, $\psi_a = |\phi_1, \dots, \phi_i, \phi_{a+1}, \dots, \phi_{i-1}, \phi_a, \dots, \phi_n|$.

La triple sustitución intercambiaría tres orbitales y así sucesivamente. Se pueden tener hasta excitaciones de orden n .

En resumen, el método de interacción de configuraciones, modela los estados excitados como combinaciones de sustituciones sencillas fuera del estado fundamental de Hartree-Fock.

Este método se puede aplicar a sistemas relativamente grandes.

La función de onda CI se construye con los determinantes excitados.

4.1.3.2 FULL CI

El método FULL CI, contiene n^n términos; viable en SISTEMAS PEQUEÑOS. Éste forma la función de onda ψ como una combinación lineal del determinante de Hartree-Fock y de todos los determinantes sustituidos posibles:

$$\psi = b_0 \psi_0 + \sum_{s>0} b_s \psi_s$$

donde el subíndice 0, es el nivel de Hartree-Fock, y s pasa por encima de todas las sustituciones posibles. Las b 's, son el grupo de coeficientes para quienes es resuelta la función, de nuevo, minimizando la energía de la función de onda resultante.

En un nivel físico, esta ecuación representa una mezcla de todos los estados electrónicos posibles de la molécula, de los cuales, todos tienen alguna probabilidad de ser alcanzados de acuerdo con las leyes de mecánica cuántica.

Full CI, es el tratamiento no-relativista más completo del sistema molecular, dentro de las limitaciones impuestas por los grupos base elegidos.

Esto, representa a los estados cuánticos posibles de un sistema mientras que se modela la densidad del electrón en conformidad con la definición del grupo base en uso. Por esta razón, aparece en el lado derecho del siguiente gráfico de métodos:

CORRELACIÓN DEL ELECTRON

Grupo Base	H-F	MP2	MP3	MP4	QCISD(T)	...	FULL CI
Mínimo						...	
Split-valencia						...	
Polarizado						...	
Difuso						...	
Momento Ang. Alto						...	
...	
	Límite H-F					...	ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

En tanto el grupo base llegue a ser infinitamente flexible, full CI se aproxima a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

4.1.3.2.1 INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES LIMITADA

El método full CI tiene muchas de las características deseables en un modelo teórico. Es un modelo bien-definido, de tamaño-consistente y variacional; sin embargo, es también muy caro y poco práctico para los sistemas a excepción de aquéllos que son pequeños.

Los métodos prácticos de interacción de configuraciones, aumentan el método de Hartree-Fock añadiendo solamente una serie de sustituciones limitadas, truncando la expansión del método CI en algún nivel de sustitución.

Dependiendo de donde se corte la expansión, se obtienen los métodos.

Por ejemplo, el método CIS añade excitaciones sencillas al determinante de Hartree-Fock, CID añade excitaciones dobles, CISD añade sencillas y dobles, CISDT añade sencillas, dobles, triples y más.

Una desventaja de todas estas variantes del CI limitado es que no son consistentes en tamaño. El método de interacción de la configuración cuadrático (QCI), fue desarrollado para corregir esta deficiencia.

El método QCISD, añade términos al CISD para restaurar la consistencia en tamaño. QCISD también explica algunos efectos de correlación para orden infinito. QCISD(T), añade sustituciones triples a QCISD, dando mayor exactitud.

Similarmente QCISD(TQ), añade tanto excitaciones triples y cuádruples desde la expansión del full CI hasta QCISD.

EXTENSIVIDAD O CONSISTENCIA EN TAMAÑO

Al calcular el ΔE de una reacción, sea $A + B \longrightarrow R$, cuando A y B se encuentran muy separados, se espera que $E(A+B) = E(A) + E(B)$.

EN EL LÍMITE CUANDO EL NÚMERO DE PARTÍCULAS (N) TIENDE A INFINITO, LA ENERGÍA DEL SISTEMA ES PROPORCIONAL A N.

4.1.3.3 TEORÍA DE LA PERTURBACIÓN DE MØLLER-PLESSET

Otra aproximación a la correlación del electrón, es la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset.

Cualitativamente, la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset, añade excitaciones mayores a la teoría de Hartree-Fock con correcciones no iterativas, que se deducen sobre técnicas del área de la físico-matemática, conocida como la teoría de la perturbación por grupos.

La teoría de la perturbación divide el Hamiltoniano en dos partes:

$$H = H_0 + \lambda V$$

Tal que H_0 , se deriva de los operadores monoeléctricos de Fock. λV , es una perturbación aplicada a H_0 , una corrección que se supone es pequeña en comparación con éste.

(Se nota que el operador de la perturbación V no se refiere a la energía potencial).

La suposición de que V es una pequeña perturbación a H_0 , sugiere que la energía y la función de onda perturbadas pueden ser expresadas como series de potencia en V.

El camino usual para hacer esto es en términos del parámetro λ :

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots$$

La energía y función de onda perturbadas son sustituidas en la ecuación de Schrödinger:

$$(H_0 + \lambda V) (\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots) (\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots)$$

Después de expandir los productos, se pueden considerar los coeficientes de cada lado de la ecuación para cada potencia de λ , llegando a una serie de relaciones que representan exitosamente ordenes mayores de perturbación.

Aquí se encuentran tales ecuaciones, que corresponden a las potencias de 0, 1 y 2 de λ :

$$(H_0 - E^{(0)}) \psi^{(0)} = 0$$

$$(H_0 - E^{(0)}) \psi^{(1)} = (E^{(1)} - V) \psi^{(0)}$$

$$(H_0 - E^{(0)}) \psi^{(2)} = (E^{(1)} - V) \psi^{(1)} + E^{(2)} \psi^{(0)}$$

Hasta ahora se han presentado solamente los resultados de la teoría de la perturbación general. Ahora se regresará al caso particular de la teoría de la perturbación de Møller-Plesset, aquí H_0 se define como la suma de los operadores Fock monoeléctricos:

$$H_0 = \sum_i F_i$$

El determinante de Hartree-Fock y todos los determinantes sustituidos (excitados), son funciones propias de H_0 , éstas, son las soluciones a la parte del Hamiltoniano dividido, para el cual se tiene una solución. De esta manera, se tiene que

$$H_0 \psi_s = E_s \psi_s$$

para todas las funciones de onda de determinantes sustituidos (excitados).

Disminuir la energía, es lo que una corrección exacta debe hacer, la corrección a la teoría de la perturbación de Møller-Plesset es capaz de sobre corregirse puesto que no es variacional. La teoría de Møller-Plesset, es extensiva en tamaño, MP2 es barata y MP4 es adecuada para muchos sistemas.

4.1.4 TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD⁵⁰

Los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad, en su esencia se derivan de investigaciones en mecánica cuántica de los años 20, especialmente el modelo de Thomas-Fermi-Dirac y de los trabajos fundamentales de Slater en química cuántica en los 50's. La aproximación DFT está basada en la estrategia de modelar la correlación del electrón vía funcionales generales de la densidad del electrón.

Tales métodos deben sus modernos orígenes, al teorema de Hohenberg-Kohn, publicado en 1964, el cual demostró la existencia de un funcional único, el cual determina exactamente la energía del estado fundamental. El teorema, no proporciona la forma de este funcional, como quiera que sea.

Posteriormente, en el trabajo de Kohn y Sham, los funcionales aproximados empleados por métodos comunes de DFT dividen la energía electrónica en varios términos:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

Donde E^T es el término de la energía cinética (aparece del movimiento del electrón), E^V incluye términos que describen la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y de la repulsión entre pares de núcleos, E^J es el término de la repulsión electrón-electrón (éste, también es descrito como la interacción de Coulomb de la densidad del electrón), y E^{XC} es el término de correlación e intercambio que incluye la parte restante de las interacciones electrón-electrón. Todos los términos, excepto la repulsión núcleo-núcleo, son funciones de ρ , la densidad electrónica (variable básica). E^J está dado por la siguiente expresión:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$E^T + E^V + E^J$ corresponden a la energía clásica de la distribución de carga ρ .

El término E^{XC} da cuenta de los términos restantes en la energía:

- La energía de intercambio que aparece de la antisimetría de la función de onda en mecánica cuántica.
- La correlación dinámica en los movimientos de los electrones individuales.

Hohenberg y Kohn, demostraron que E^{xc} está completamente determinado por la (es un funcional de) densidad del electrón.

En la práctica, E^{xc} es usualmente aproximado a una integral que contiene solamente las densidades del espín y posiblemente sus gradientes:

$$E^{xc}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r}$$

Se usa ρ_α para referirse a la densidad del espín α , ρ_β para referirse a la densidad total del electrón ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

E^{xc} , está dividida en partes distintas, referidas como partes de intercambio y de correlación, pero actualmente corresponden a interacciones de igual espín y de espín mezclado:

$$E^{xc}(\rho) = E^x(\rho) + E^c(\rho)$$

Los tres términos son nuevamente funcionales de la densidad electrónica, y los funcionales que definen a los dos componentes del lado derecho de ésta ecuación son denominados funcionales de intercambio y de correlación respectivamente.

Ambos componentes pueden ser de dos tipos: funcionales locales, que dependen solamente de la densidad electrónica ρ ; o bien, funcionales de gradiente-correctado, que dependen tanto de ρ como de su gradiente $\nabla\rho$.

El funcional de intercambio local se encuentra definido como se muestra a continuación:

$$E_{LDA}^x = -3/2 (3/4\pi)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\vec{r}$$

Donde ρ es función de \vec{r} . Esta expresión fue desarrollada para reproducir la energía de intercambio de un electrón. Sin embargo, tiene poca consistencia al describir sistemas moleculares.

Becke formuló el siguiente funcional de intercambio de gradiente-correctado basado en el funcional de intercambio LDA en 1988, el cual ahora, es de amplio uso:

$$E_{Becke88}^x = E_{LDA}^x - \gamma \int [\rho^{4/3} x^2 / (1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)] d^3\vec{r}$$

Donde $x = \rho^{-4/3} |\nabla\rho|$. γ , es un parámetro elegido para ajustar las energías de intercambio conocidas de los átomos y Becke define su valor como 0.0042 Hartrees.

El funcional de Becke es definido como una corrección del funcional de intercambio local LDA, y tiene éxito en remediar muchas de las deficiencias de los funcionales LDA.

Análogamente, existen funcionales de correlación local (Vosko, Wilk y Nusair ; 1980) y de gradiente-correctado (Perdew y Wang , 1991 ; Lee, Yang y Parr).

Los métodos DFT puros, se definen al aparear un funcional de intercambio con un funcional de correlación. Por ejemplo, el funcional BLYP aparea el funcional de intercambio de gradiente-correctado de Becke con el funcional de correlación de gradiente-correctado de Lee, Yang y Parr.

4.1.4.1 FUNCIONALES HÍBRIDOS

En la práctica actual, los cálculos DFT de Kohn-Sham auto consistentes , se ejecutan de una forma iterativa, que es análoga a una computación SCF. Esta semejanza a la metodología de la teoría de Hartree-Fock, fue señalada por Kohn y Sham. La teoría de Hartree-Fock también incluye un término de intercambio dentro de su formulación.

Recientemente, Becke ha formulado funcionales que incluyen una mezcla de términos de intercambio de Hartree-Fock y DFT junto con la correlación DFT, conceptualmente define E^{XC} como:

$$E^{XC}_{\text{hbrido}} = c_{\text{HF}}E^X_{\text{HF}} + c_{\text{DFT}}E^{XC}_{\text{DFT}}$$

donde las c 's son constantes. Por ejemplo, el funcional de tres parámetros estilo Becke, puede ser definido vía la siguiente expresión:

$$E^{XC}_{\text{B3LYP}} = E^X_{\text{LDA}} + c_0(E^X_{\text{HF}} - E^X_{\text{LDA}}) + c_X \nabla E^X_{\text{B88}} + E^C_{\text{VWN3}} + c_C(E^C_{\text{LYP}} - E^C_{\text{VWN3}})$$

Aquí, el parámetro c_0 , permite cualquier mezcla de intercambio local de Hartree-Fock y LDA, a ser usada. Además, la corrección por gradiente de Becke y la de intercambio por LDA también se incluye, escalado por el parámetro c_X . Similarmente, el funcional de correlación local VWN3 es usado y éste, puede ser opcionalmente correctado por la correlación de LYP vía el parámetro c_C .

En el funcional B3LYP, los valores de los parámetros son aquéllos especificados por Becke: $c_0=0.20$, $c_X=0.72$ y $c_C=0.81$.

Se nota que Becke, usó en su trabajo original el funcional de correlación de Perdew-Wang más que el de VWN3 y LYP. El hecho de que los mismos coeficientes funcionen bien para funcionales diferentes, refleja la justificación física de usar la mezcla de términos de intercambio de Hartree-Fock y DFT señalados por Becke.

Funcionales diferentes, pueden ser contruidos de la misma manera, variando los funcionales componentes - por ejemplo substituyendo el funcional de correlación de gradiente-correctado de Perdew-Wang por el LYP - y ajustando los valores de los tres parámetros.

En resumen,

- Funciones Locales: Buenas para geometrías moleculares, frecuencias vibracionales y densidades de carga en sistemas fuertemente enlazados.
- Funciones No-Locales: Buenas para termoquímica (6 kcal/mol de error), pueden describir interacciones débiles en química.

4.2 MÉTODOS SEMI - EMPÍRICOS

Los métodos semiempíricos son exactos y lo suficientemente rápidos para ser aplicados a sistemas grandes. En los métodos semiempíricos se llevan a cabo cálculos de la estructura electrónica para un amplio rango de moléculas.

Una de las limitaciones a la exactitud de los métodos semiempíricos en adición a las aproximaciones inherentes en su formulación, es la exactitud de los datos experimentales usados para obtener los parámetros que requiere. Sin embargo, dado que en mayor parte los parámetros ajustables son optimizados para reproducir un número importante de propiedades químicas, los métodos semiempíricos se han convertido en populares.

La optimización de parámetros es, en general, una tarea difícil por varias razones. Los datos experimentales exactos no siempre están disponibles, además, la optimización simultánea de varios parámetros para un número grande de moléculas requiere de mucho tiempo.

- **TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR DE HÜCKEL (HMO)**

Esta teoría del electrón- π semiempírica es la más famosa. En este método, el hamiltoniano es aproximado como una suma de términos monoeléctricos. HMO, trata pobremente la repulsión entre los electrones- π , por lo tanto se dice que este método, sólo es útil para discusiones cualitativas de sistemas conjugados- π .

- **MÉTODO DE PARISER-PARR-POPLE (PPP)**

Éste, es un procedimiento mucho más sustancial. Sin embargo, es completamente primitivo cuando se compara con procedimientos semiempíricos corrientes. Este método incluye las repulsiones interelectrónicas- π .

- **DESPRECIO COMPLETO DEL TRASLAPE DIFERENCIAL (CNDO)**

En este nivel de aproximación, las integrales bielectrónicas se toman como cero, aún cuando los orbitales atómicos pertenecen al mismo átomo.

- **DESPRECIO INTERMEDIO DEL TRASLAPE DIFERENCIAL (INDO)**

Dentro de este nivel de aproximación, se conservan las integrales bielectrónicas, cuando los orbitales atómicos pertenecen al mismo átomo.

Como en CNDO, los parámetros en INDO son elegidos para concordar tanto como sea posible con los resultados de los cálculos SCF de Hartree-Fock con funciones base mínima. Por lo tanto, aunque los cálculos con CNDO y con INDO dan la geometría al equilibrio razonable comparada con la experimental, éstos dan resultados pobres (como los métodos SCF de Hartree-Fock) cuando son comparados con cantidades experimentales tales como las entalpías de formación.

- **DESPRECIO INTERMEDIO DEL TRASLAPE DIFERENCIAL MODIFICADO (MINDO)**

Las primeras dos versiones fueron llamadas MINDO/1 y MINDO/2; una versión mejorada es MINDO/3.

- **DESPRECIO DEL TRASLAPE DIFERENCIAL DIATÓMICO (NDDO)**

Esta aproximación, es mucho menos severa que INDO. Dentro de ésta, solamente el traslape diferencial diatómico no se conserva, esto es, que el traslape diferencial se desprecia solamente cuando las funciones base pertenecen a átomos diferentes.

- **MÉTODO MODIFICADO DEL DESPRECIO DEL TRASLAPE DIFERENCIAL (MNDO)**

Método basado en NDDO. En general, este método concuerda substancialmente mejor con los valores experimentales que el método MINDO/3. Aunque MNDO representa una mejora significativa sobre MINDO/3, no deja de tener algunas deficiencias tales como el dar una descripción inadecuada de sistemas con enlaces de hidrógeno.

- **AUSTIN MODEL 1 (AM1)**

Versión mejorada de MNDO. Ésta, vence las mayores debilidades que presenta MNDO, en particular, el fracaso de reproducir enlaces de hidrógeno, sin ningún incremento significativo en el tiempo de computo.

- **PMS**

Éste representa la tercera parametrización del método MNDO (MNDO y AM1 son las versiones 1 y 2). En general, ha sido encontrado para dar mejores longitudes de enlace, energías de ionización, y entalpías de formación que los otros esquemas de MNDO.

4.3 MECÁNICA MOLECULAR²¹

La mecánica molecular es un método empírico que requiere de menor tiempo de computo y menos recursos que las aproximaciones ab initio o semiempíricas.

Los cálculos de mecánica molecular, también conocidos como cálculos de campos de fuerza, son ahora de importancia considerable en química orgánica. Estos cálculos, han sido usados para investigar conformaciones moleculares, propiedades termodinámicas, y espectros de vibración.

El método trata a una molécula, como una colección de partículas que se mantienen unidas por simples fuerzas armónicas. Estas fuerzas pueden ser descritas en términos de funciones de energía potencial, las cuales al ser sumadas incluyen toda la energía potencial molecular.

Dentro de la MECÁNICA MOLECULAR se tiene:

- I. **MINIMIZACIÓN DE ENERGÍA O REGULARIZACIÓN DE GEOMETRÍA (OPTIMIZACIÓN).**
Búsqueda de un conformero (geometría) en un mínimo de su superficie de energía potencial.

II. **DINÁMICA MOLECULAR.** Simulación de las oscilaciones térmicas que tiene un conformero alrededor de su estructura de mínima energía.

Detrás de la mecánica molecular, está la aproximación de Born-Oppenheimer: Conjunto de masas sujetas a la posición de un potencial descrito por "RESORTES GENERALIZADOS".

Los objetivos básicos de la mecánica molecular son:

- Predicciones de estructuras moleculares en el estado basal
- Estabilidades relativas de estructuras en equilibrio y fuera de él
- Descripción de la dinámica del movimiento molecular

La mecánica molecular es el único método viable para estudiar sistemas con un número grande de átomos. Para un estudio de mecánica molecular, se debe contar con un campo de fuerza confiable para el sistema bajo estudio.

4.3.1 CAMPOS DE FUERZA

Es un conjunto de ecuaciones y parámetros que definen la superficie de potencial de una molécula. Existe una gran variedad de ellos. Algunos fueron creados para un propósito o grupo de moléculas particular. No puede señalarse alguno como superior a los demás.

- MM+** De uso muy general, corresponde al antiguo MM2 con parámetros adicionales.
- AMBER** Para uso en proteínas y ácidos nucleicos. Acrónimo de Assisted Model Building and Energy Refinement.
- BIO+** Para uso en bio y macromoléculas. Implementación de CHARMM.
- OPLS** Acrónimo de Optimized Potentials for Liquid Simulations. Específico para proteínas y ácidos nucleicos con aproximación de hidrógenos implícitos. Mejora de parámetros no enlazados de AMBER.
- DREIDING** Campo de fuerzas general, derivado de CHARMM.
- CVFF** Usado en Discover (Molecular Simulations, Inc.) para propósitos generales.

- CFF91** Potencial de segunda generación, con términos cruzados y formas complejas para cada tipo de interacción.
- GROMOS** Específico para refinado de estructuras de proteínas a partir de estudios de difracción de rayos X.

4.3.2 MÉTODOS DE MINIMIZACIÓN

- MINIMIZACIÓN GLOBAL → Dinámica Molecular
- MINIMIZACIÓN LOCAL → Newton-Raphson; Fletcher-Rowell; Gradientes conjugados, Teepst Descents

4.3.3 DINÁMICA MOLECULAR

La Dinámica Molecular, es la ciencia de la simulación de los movimientos de un sistema de partículas. En todos los casos, los elementos esenciales para una simulación de la dinámica molecular son el conocimiento de la interacción potencial de las partículas para quien las fuerzas serán calculadas y de las ecuaciones de movimiento que gobiernan la dinámica de las partículas.

Las simulaciones dan los movimientos individuales de una partícula en función del tiempo, por lo tanto, ellas pueden ser exploradas mucho más fácilmente que los experimentos para responder preguntas detalladas acerca de las propiedades de un sistema. Además, aunque el potencial usado en una simulación es aproximado, éste está completamente bajo el control del usuario.

Las simulaciones dinámicas moleculares comienzan con el conocimiento de la energía del sistema en función de las coordenadas atómicas. La superficie de energía potencial determina la estabilidad relativa de las diferentes estructuras posibles estables o meta estables.

Las fuerzas que actúan sobre los átomos de un sistema, las cuales están relacionados con la primera derivada del potencial con respecto a las posiciones del átomo, pueden ser usadas para calcular el comportamiento dinámico del sistema resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton para los átomos en función del tiempo.

HIPÓTESIS

- Los valores de energía de los sistemas poliméricos, obtenidos por cálculos de funcionales de la densidad, concuerdan mejor con los valores experimentales que aquéllos valores obtenidos por métodos basados en la teoría de Hartree- Fock.
- La cadena del trans-poliacetileno lineal es más estable que la de las estructuras hiperramificadas.

JUSTIFICACIÓN

- El modelado molecular de sistemas poliméricos mediante la química cuántica computacional, ya que es una herramienta complementaria muy valiosa para estudios experimentales.
- El estudio de polímeros hiperramificados que combinan solubilidad y alta concentración de unidades conjugadas, como una alternativa para los polímeros conjugados con grandes espaciadores alifáticos.
- Conocer la estructura electrónica de los polímeros hiperramificados conjugados, así como, la aplicación de sus propiedades electrónicas y saber cómo los valores de dichas propiedades electrónicas dependen del peso molecular y de la naturaleza de los grupos terminales.
- Conocer cómo se relaciona la estructura electrónica de polímeros hiperramificados conjugados con sus análogos lineales.

OBJETIVOS

- Realizar el modelado molecular de materiales aplicables en conducción y óptica no lineal.
- Llevar a cabo un estudio comparativo entre las estructuras hiperramificadas y lineales del poliacetileno de la primera a la quinta generación, usando métodos ab initio, semiempíricos, y funcionales de la densidad.
- Estudiar la influencia de los grupos terminales bromo en la estructura electrónica de los dendrímeros acetilénicos.
- Estimar el efecto de la conformación sobre la estructura electrónica de los dendrímeros.

5 METODOLOGÍA

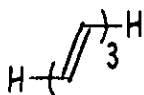
Todos los cálculos se realizaron usando el paquete computacional Gaussian-94⁷.

5.1 OPTIMIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA Y CÁLCULO DE LA ENERGÍA

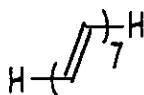
La geometría inicial se generó usando CS Chem3D Pro Versión 4.0, donde además se lleva a cabo una optimización preliminar de la geometría con el método de mecánica molecular con el campo de fuerza MM2⁵².

La manera en que la energía de un sistema molecular varía frente a ligeros cambios en su estructura está especificada por su superficie de energía potencial (esta superficie relaciona matemáticamente la estructura molecular con su energía). La optimización de la geometría se enfoca a localizar un mínimo de dicha superficie de energía potencial para así, predecir la estructura en equilibrio del sistema molecular en cuestión. La optimización termina, cuando el cálculo ha convergido.

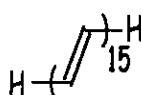
Los dendrímeros acetilénicos D's, con grupos terminales bromo BrD's y los sistemas poliméricos lineales acetilénicos Lin's bajo estudio, son los siguientes:



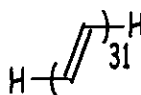
Lin 1



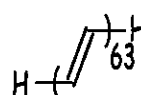
Lin 2



Lin 3

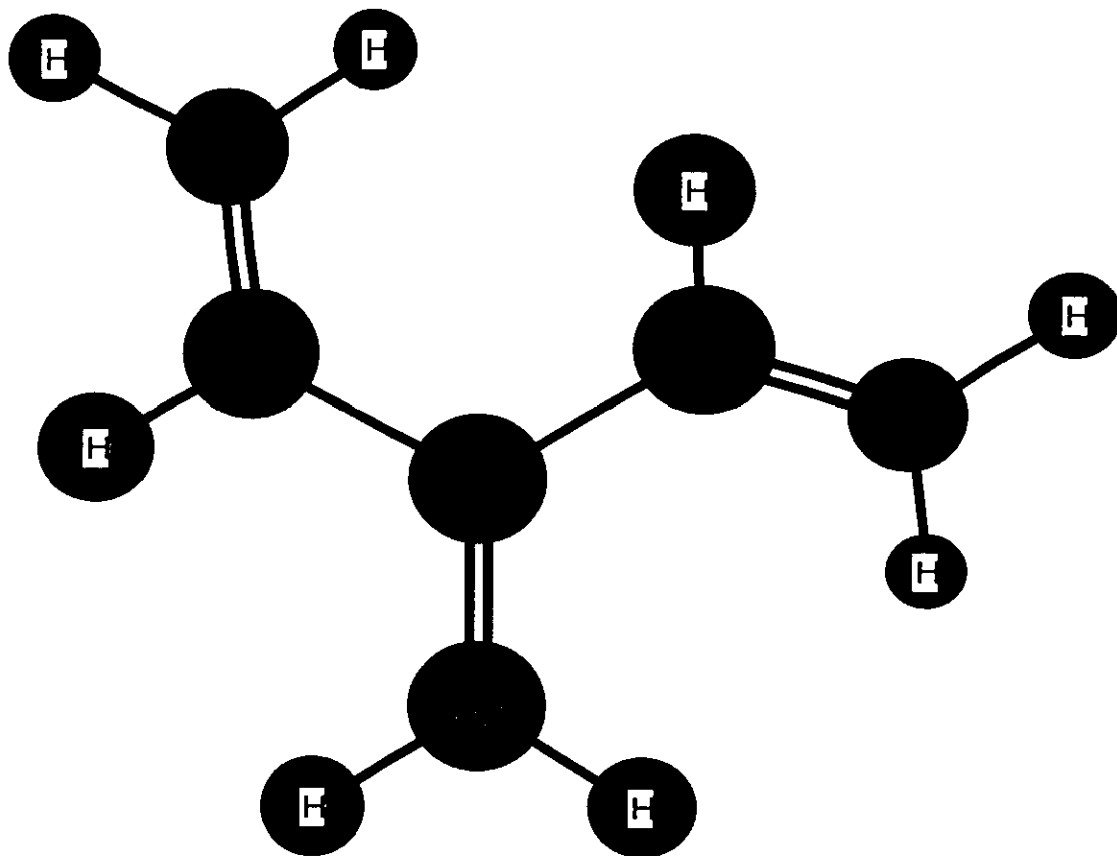


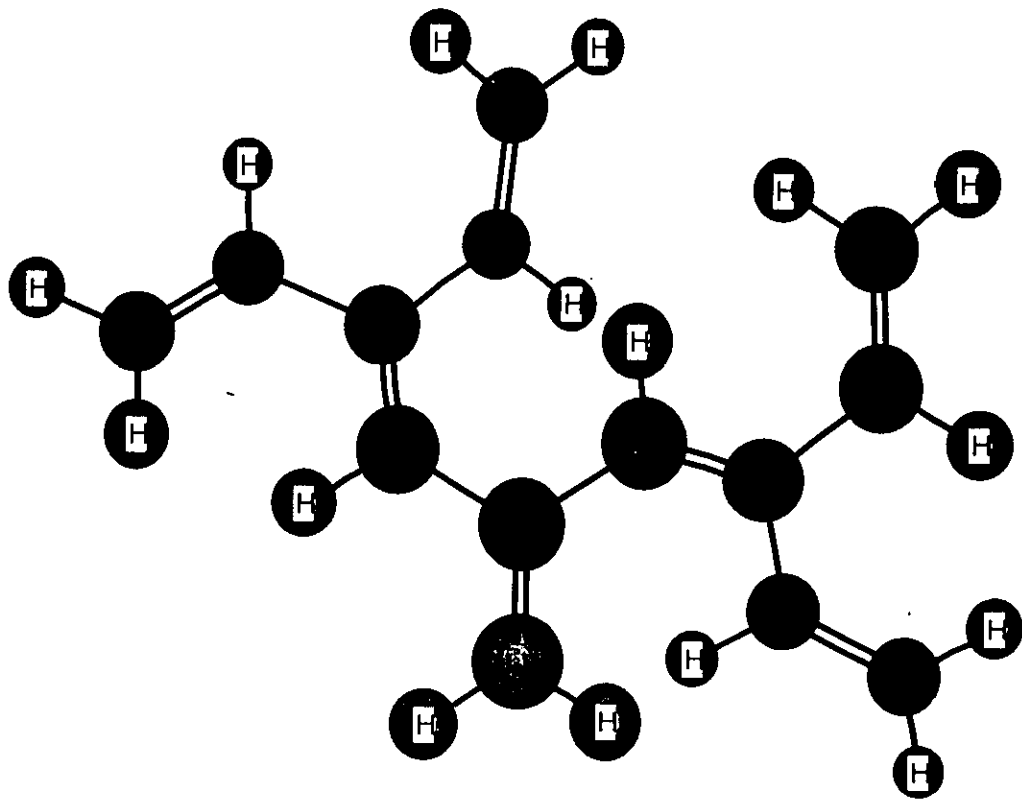
Lin 4

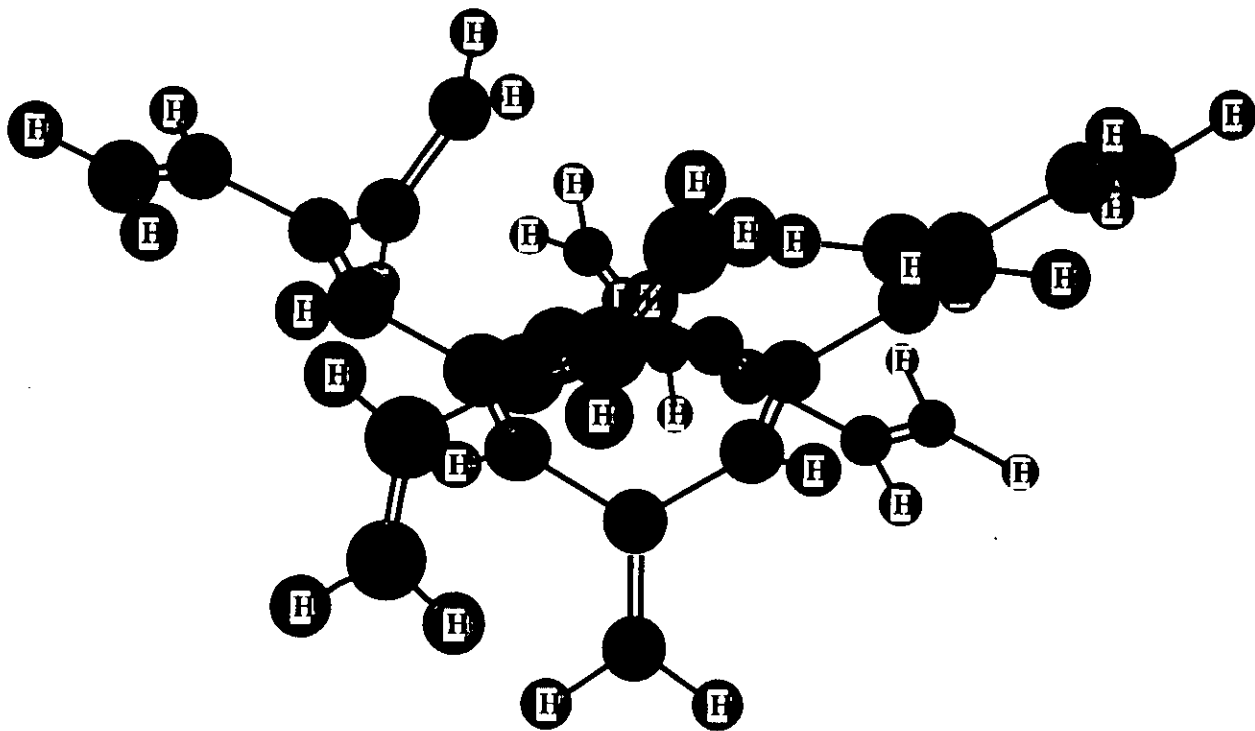


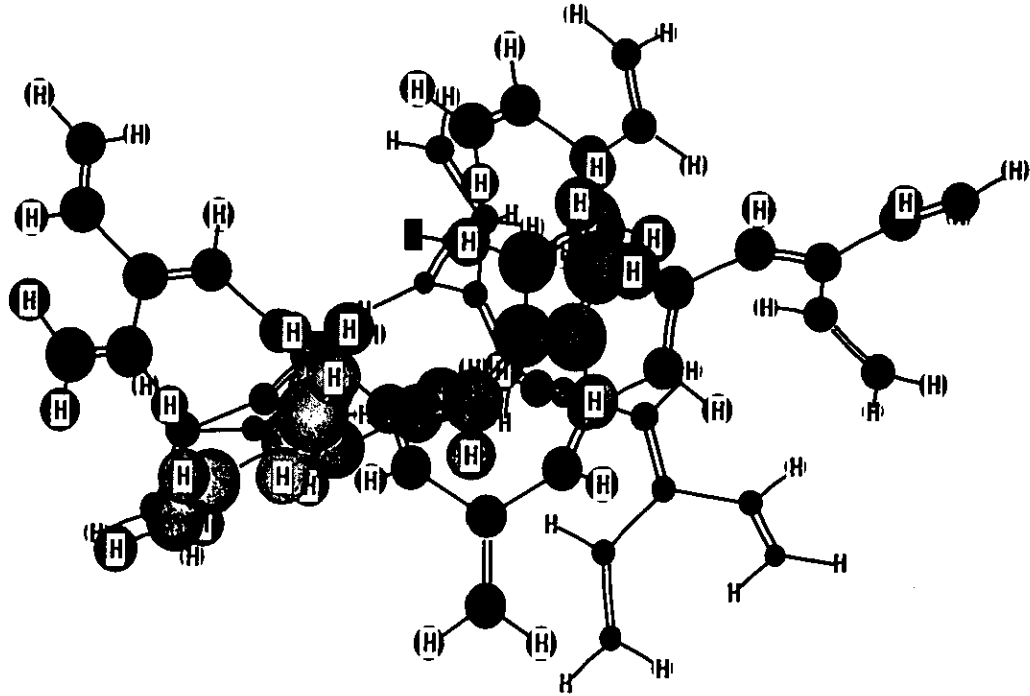
Lin 5

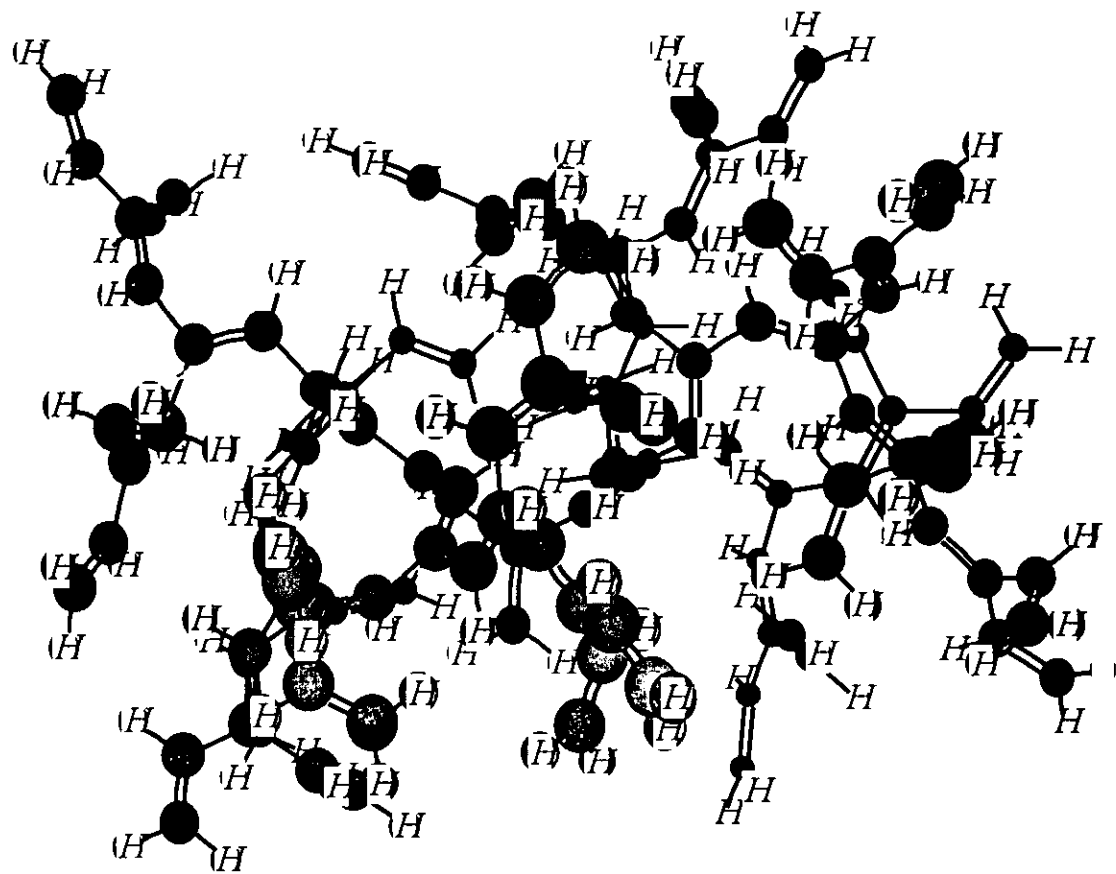
DENDRÍMEROS ACETILÉNICOS
DE LA 1RA. A LA 5TA. GENERACIÓN



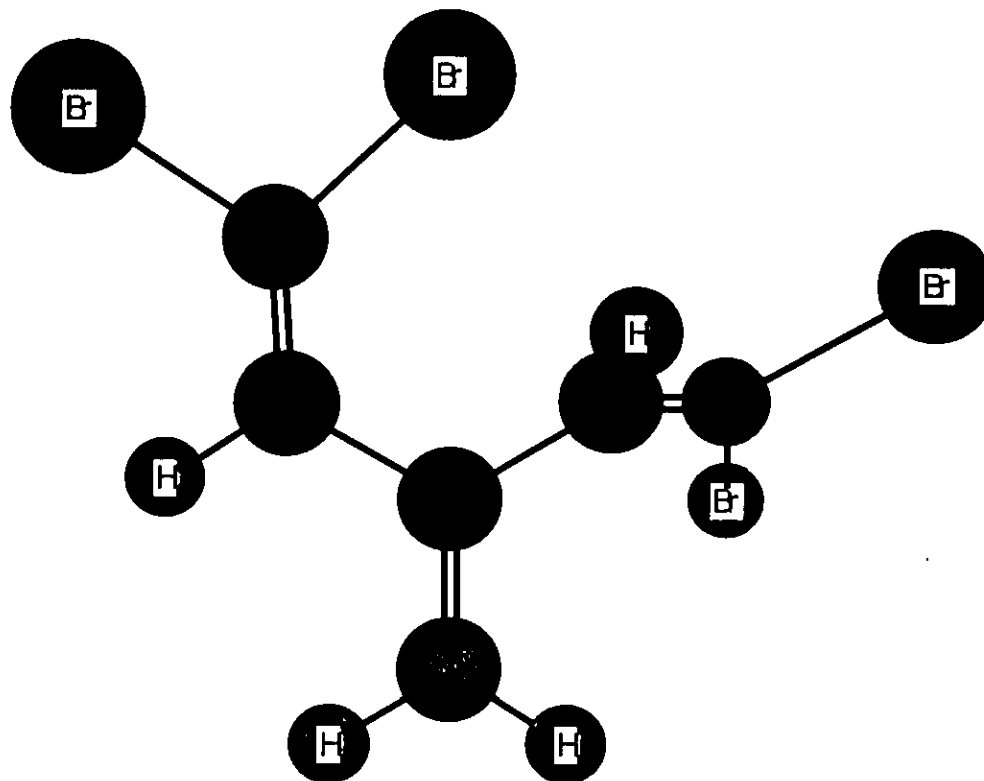


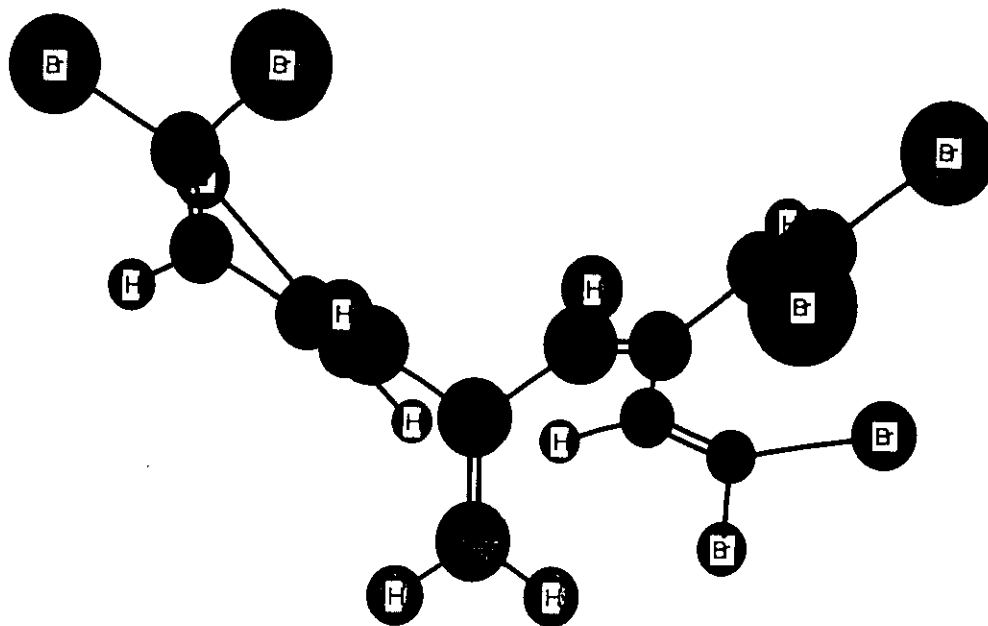


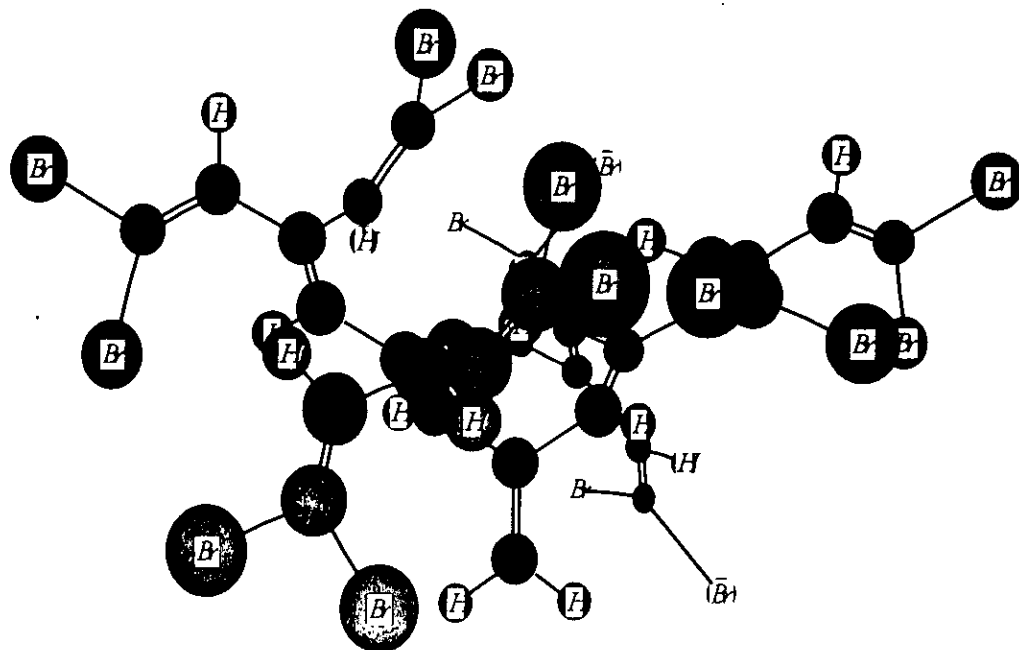


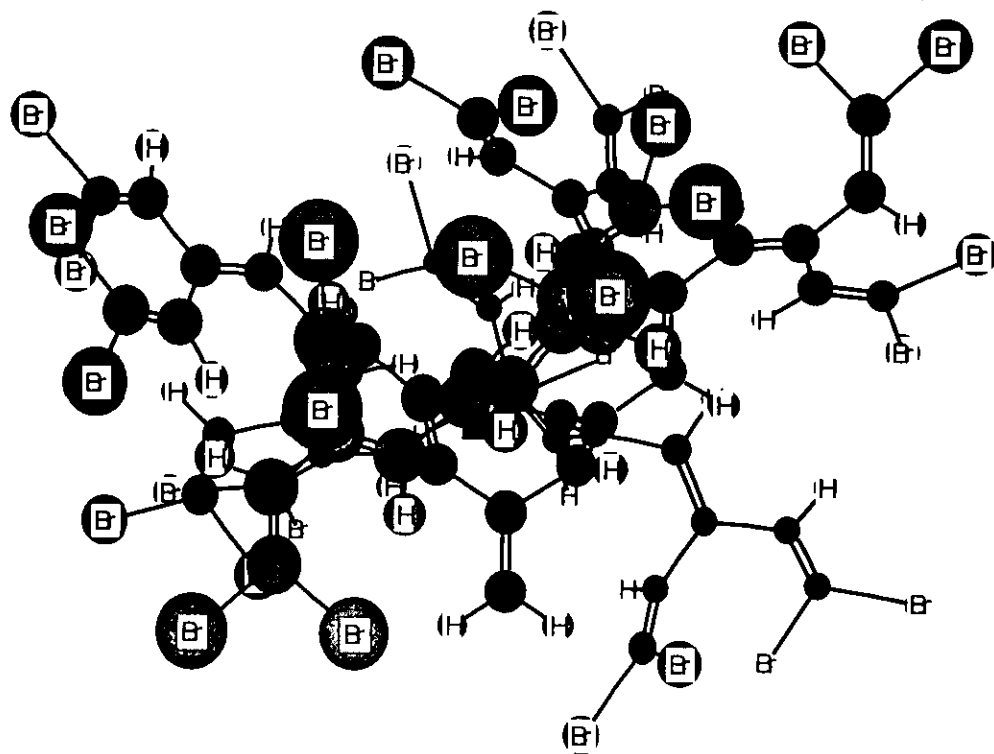


DENDRÍMEROS ACETILÉNICOS
CON GRUPOS TERMINALES BROMO DE LA
1RA. A LA 4TA. GENERACIÓN









Primero, las geometrías de las moléculas Lin1, D1 y D2 fueron optimizadas completamente empleando tanto métodos ab initio como métodos semi empíricos.

Dentro de los métodos ab initio se utilizó el método de Hartree-Fock (RHF/3-21G), así como la teoría de funcionales de la densidad (B3LYP/3-21G)⁵³; por lo que respecta a los métodos semiempíricos, se utilizó PM3⁵⁴.

Se especificó una función base GTO del tipo 3-21G .

Los resultados de la optimización de la geometría para los compuestos tomados, bajo los niveles de teoría mencionados anteriormente, se compararon unos con otros, así como con el dato experimental que se tenía disponible para la molécula Lin1⁵⁵; de esta manera, se encontró que todos los métodos reprodujeron para la molécula Lin1 longitudes y ángulos de enlace con un margen de diferencia de 0.01-0.02 Å y 1-2° respectivamente relativo al dato experimental, dando de igual forma, resultados similares para el resto de las moléculas probadas.

Por lo tanto, se seleccionó el modelo PM3 para la optimización de la geometría dado a su precisión y a su poca demanda computacional.

Hablar de un modelado molecular en polienos⁵⁶, lleva consigo incluir la correlación electrónica si lo que se pretende, es obtener resultados confiables que concuerden con lo observado experimentalmente. Es por esto, que dentro de este trabajo se usó el funcional de intercambio híbrido de tres parámetros de Beck (B3) en combinación con el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (LYP)⁵³ con funciones base 3-21G (split valence) para los cálculos de la energía.

Se corroboró que, los datos que se obtuvieron por cálculos de funcionales de la densidad a nivel B3LYP para la energía, y por los métodos semiempíricos a nivel PM3 o AM1 para la optimización de la geometría, tienen una desviación media menor con los datos experimentales que aquéllos obtenidos por métodos basados en la teoría de Hartree-Fock⁵⁷.

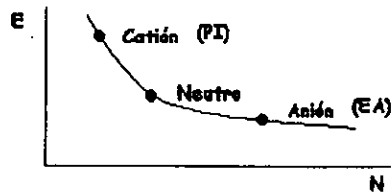
5.2 CÁLCULO DE LOS POTENCIALES DE IONIZACIÓN VERTICALES Y ADIABÁTICOS, Y CÁLCULO DEL INTERVALO PROHIBIDO DE ENERGÍA

Se calculó el potencial de ionización vertical (PI's) para cada uno de los sistemas en estudio, dado por,

$$-\epsilon_{\text{HOMO}} = \text{PI}$$

donde ϵ , es la energía del HOMO tomada del cálculo de la energía a nivel de teoría RHF/3-21G de acuerdo al teorema de Koopmans⁵⁸, debido a que todos los métodos de DFT dan el valor negativo de la energía HOMO demasiado bajo comparado con el potencial de ionización experimental⁵⁹. Sin embargo cabe mencionar que, la diferencia de energía entre los orbitales HOMO - LUMO a nivel de teoría B3LYP, da el valor de la energía de excitación (E_g) en concordancia con el valor experimental, esto, debido a la cancelación parcial de la discontinuidad de el número de partículas tanto en el funcional de intercambio como en el de correlación asociada con los potenciales de ionización (PI's) y con las afinidades electrónicas (EA's)⁵⁹.

Para la variación de la energía en función del número de electrones, se tiene



POTENCIAL DE IONIZACIÓN (PI)



AFINIDAD ELECTRÓNICA (EA)



Al conectar estos dos puntos con una curva, entonces

$$\mu = (\partial E / \partial N)_v = -\chi$$

es la pendiente de la curva mostrada anteriormente.

En funcionales de la densidad E es la energía, N el número de electrones, v es el potencial generado por los núcleos. μ es el potencial químico electrónico. Al equilibrio es constante, con lo que la densidad será la densidad electrónica del estado basal. χ es la electronegatividad.

Por diferencias finitas, se sabe que,

$$\mu = -(\partial E / \partial N)_v \approx (IP+EA)/2 = \chi$$

Mulliken había definido así a la electronegatividad. IP y EA son para estados basales de cualquier sistema. Dado que v es constante, quiere decir que IP y EA son valores VERTICALES.

Los potenciales de ionización adiabáticos (cuando se permite rearrreglo electrónico al quitar un electrón de la molécula), se obtuvieron a nivel de teoría B3LYP como la diferencia de energía entre el catión y la molécula neutra calculada bajo optimización de la geometría a nivel PM3.

5.3 MODO DE CONSTRUCCIÓN DE LAS MOLÉCULAS DENDRÍTICAS

Mientras que en la geometría del estado fundamental del trans-poliacetileno lineal, la cadena centrosimétrica zig-zag planar⁶⁰ está bien establecida; éste no es el caso para el poliacetileno hiperramificado.

Cuando es optimizada la geometría de los dendrímeros acetilénicos de generación mayor, partiendo de estructuras elegidas arbitrariamente, es casi seguro que sea localizado un mínimo local (el mínimo más cercano al punto de partida, dentro de la superficie de energía potencial) diferente al correspondiente de la generación anterior, lo que traería como consecuencia no poder hacer una comparación entre las diferentes generaciones de dendrímeros.

Para minimizar este problema, la optimización de la geometría del dendrímero de generación n se obtuvo reemplazando los átomos de hidrógeno terminales de la estructura optimizada del dendrímero de generación $n-1$ por un grupo vinilo. Una vez que se realizó esto, se prosiguió a realizar la completa minimización de la nueva estructura obtenida, comenzando primero por un método de mecánica molecular (MM2) y después por un método semiempírico (PM3).

Un procedimiento similar se aplicó para los oligómeros con grupos terminales en bromo (BrD1 a BrD4).

5.4 SIMULACIÓN DE LA DINÁMICA MOLECULAR

En adición, para estimar el efecto de la conformación sobre la estructura electrónica del dendrímero, se llevó a cabo una simulación de la dinámica molecular.

Mediante la dinámica molecular se realiza la simulación de las oscilaciones térmicas que tiene un conformero alrededor de su estructura de mínima energía.

Se corrieron varios ciclos dinámicos moleculares para las moléculas D2 y D3, seguidos tanto de la optimización de la geometría con el método semiempírico PM3 como del cálculo de la energía a los niveles de teoría B3LYP/3-21G y RHF/3-21G.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 OPTIMIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA Y CÁLCULO DE LA ENERGÍA

En la figura 14 se muestran las estructuras optimizadas de las moléculas D5 y BrD4, siendo éstas las más grandes en el presente estudio.

En todos los casos, no hubo clara evidencia de algún cambio en las longitudes de enlace de las moléculas dendríticas con respecto al número de generación.

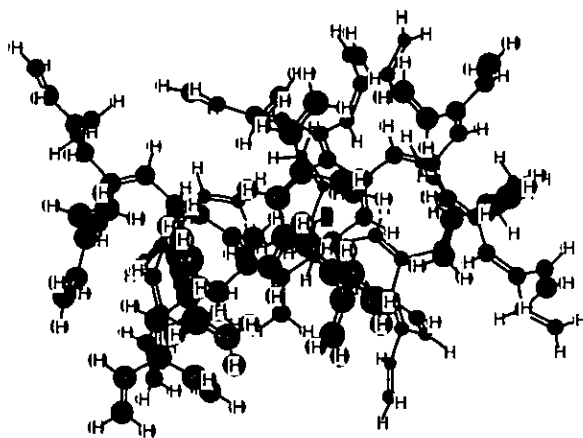
La longitud de los enlaces dobles externos fue de 1.33 Å y de 1.35 Å para los correspondientes internos del dendrímero. En tanto que, las longitudes de los enlaces sencillos estuvieron entre 1.46 Å y 1.47 Å para las moléculas dendríticas de D1 a D5. Estos valores de longitud de enlace obtenidos al realizar la optimización de la geometría, estuvieron muy cerca de los valores de los oligómeros acetilénicos lineales (C=C terminal, 1.33 Å; C=C interno, 1.34 Å; y C-C 1.45 Å).

De manera similar, en las moléculas dendríticas con grupos terminales bromo, la longitud de los enlaces dobles externos e internos fueron de 1.32 Å y 1.35 Å respectivamente, mientras que la longitud de los enlaces sencillos C-C y C-Br, estuvieron dentro del rango de 1.46-1.47 y 1.86-1.87 Å respectivamente.

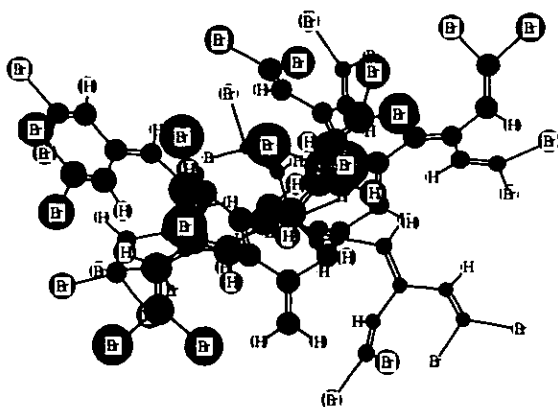
En cuanto a los ángulos de enlace en las moléculas dendríticas, éstos no mostraron ninguna tendencia de cambio con respecto al número de generación.

Dado este resultado, se concluye que a pesar de la arquitectura aglomerada de los dendrímeros, especialmente aquéllos con grupos terminales bromo, las moléculas no estuvieron tensionadas.

El efecto del peso molecular de los dendrímeros D1 a D5 sobre su relativa estabilidad, se estimó como la diferencia de la energía total de cada dendrímero y la del oligómero lineal respectivo.



D5



BrD4

Figura 14. Estructuras optimizadas de las moléculas D5 y BrD4

En el gráfico número 1, se muestran los valores de esta diferencia, es decir, $\Delta E = (E_d - E_l)/N$ contra N; donde E_d es la energía total calculada a nivel de teoría Hartree-Fock o a nivel B3LYP de los dendrímeros D1 a D5, E_l es la energía total (calculada al mismo nivel de teoría) del oligómero lineal respectivo y N es el número de átomos de carbono en la molécula.

Como se esperaba, la cadena del trans-poliacetileno lineal es más estable que la de las estructuras hiperramificadas y por lo tanto, se tiene que ΔE crece con el peso molecular. Sin embargo se ve que la diferencia en estabilidad es pequeña.

La diferencia de energía entre las estructuras dendríticas y lineales calculada, ya sea por el método de Hartree-Fock o bien por el método B3LYP, no excedió a 3.5 kcal/mol por átomo de carbono.

Además, un punto importante por recalcar dentro del gráfico número 1, es que la diferencia de energía entre las estructuras dendríticas y lineales (ΔE) tiende a un límite con el peso molecular, ya que como se ve, es casi lo mismo para D3, D4 y D5. Por lo tanto se puede decir, que este resultado sugiere que el poliacetileno hiperramificado de alto peso molecular es más bien estable y no se encuentra excesivamente tensionado.

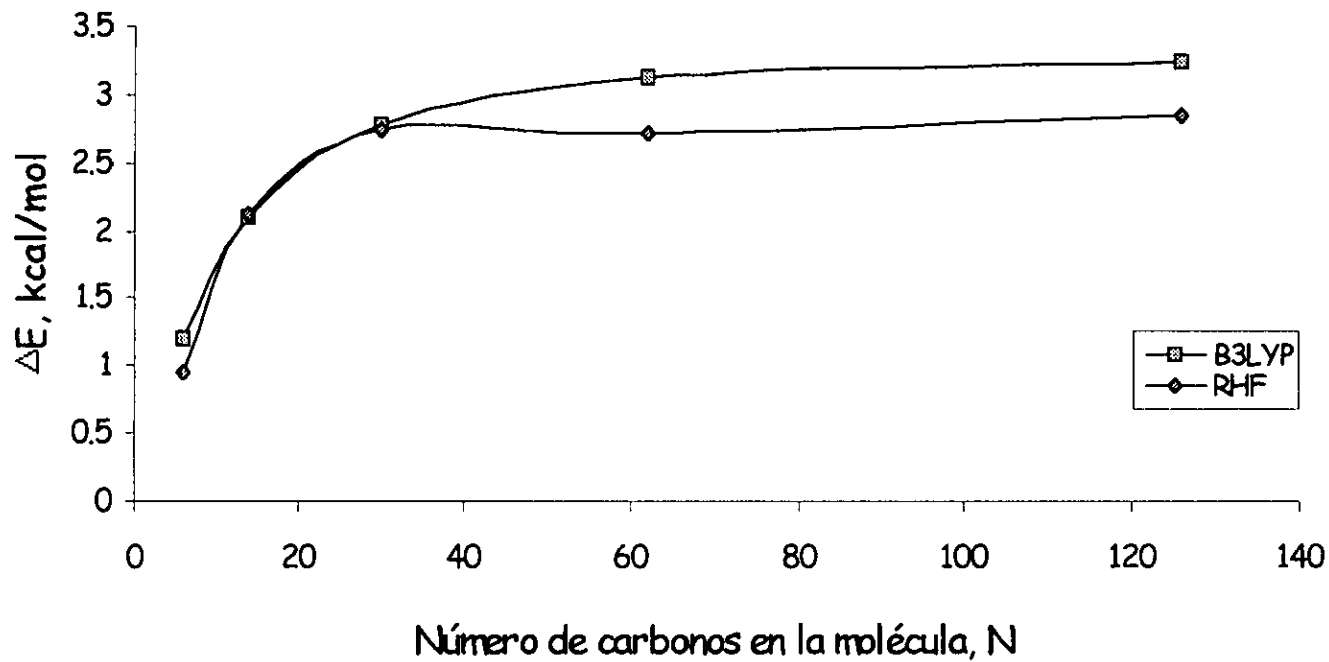
6.2 CÁLCULO DE LOS POTENCIALES DE IONIZACIÓN VERTICALES Y ADIABÁTICOS, Y CÁLCULO DEL INTERVALO PROHIBIDO DE ENERGÍA

En la tabla 1 se encuentran listados los potenciales de ionización (PI) y los intervalos prohibidos de energía (E_g) calculados para todas las moléculas mostradas en la figura 4.

La concordancia que se observó entre los valores que se calcularon y aquéllos que se determinaron experimentalmente, del potencial de ionización vertical (PI_v) disponible para la molécula Lin1 y de los intervalos prohibidos de energía (E_g) disponibles para las moléculas Lin2 y Lin5, demostró que el nivel de teoría elegido para el modelado molecular fue el adecuado.

Ambas series de oligómeros de D1 a D5, y de BrD1 a BrD4, llevan la misma tendencia que siguen los oligómeros del trans-poliacetileno lineal de Lin1 a Lin5.

GRÁFICO 1. EFECTO DEL PESO MOLECULAR DE LOS DENDRÍMEROS SOBRE SU ESTABILIDAD



Se ve que tanto los E_g 's como los PI's decrecen conforme aumenta el peso molecular, esto, se debe a que la expansión del sistema conjugado tiende a un límite para dendrímeros de alto peso molecular. Esto se ve claramente dentro de los gráficos número 2 (PI's verticales) y número 3 (E_g 's).

El valor experimental que se encontró de E_g para el trans-poliacetileno (1.7 - 1.9 eV), concordó muy bien con el valor que se calculó para el oligómero Lin5 ($C_{126}H_{126}$) (1.94 eV) y permite que se puedan extrapolar los valores de los E_g 's para los dendrímeros de las series D y BrD de mayor peso molecular a 3.30-3.25 y 3.55-3.50 eV respectivamente.

Como se puede ver de la tabla 1, los valores de los E_g 's y de los PI's verticales para la serie de dendrímeros de D y especialmente de BrD son mayores que aquéllos de los oligómeros del trans-poliacetileno. Esto, refleja la torsión de los enlaces dobles conjugados en dendrímeros, lo cual es especialmente notable para los dendrímeros de las series de BrD, debido a los grupos terminales bromo.

Mientras que en los polímeros lineales, el número de grupos terminales por unidad repetida tiende a cero conforme el peso molecular crece, no afectando las propiedades de los polímeros de alto peso molecular; la situación es completamente diferente para los polímeros hiperramificados. La polimerización de un monómero del tipo AB_2 lleva a polímeros hiperramificados que son similares a los dendrímeros de las series de BrD, donde el número de grupos terminales por unidad repetida se aproxima a 1 y no a cero conforme el peso molecular crece afectando las propiedades del polímero hiperramificado. El efecto que tiene el grupo terminal bromo sobre las propiedades electrónicas del poliacetileno hiperramificado, se puede ver claramente en la tabla 1.

Los PI's verticales de los dendrímeros de las series de BrD son mayores que aquéllos de los dendrímeros de las series de D, debido a los impedimentos estéricos por conjugación causada por los átomos de bromo; en tanto que los PI's adiabáticos (gráfico número 4) son significativamente menores para los dendrímeros que contienen bromo y se encuentran muy cercanos a aquéllos de los oligómeros lineales del trans-poliacetileno (tabla 1).

GRÁFICO 2. POTENCIALES DE IONIZACIÓN VERTICALES DEL TRANS-POLIACETILENO Y SUS ANÁLOGOS HIPERRAMIFICADOS

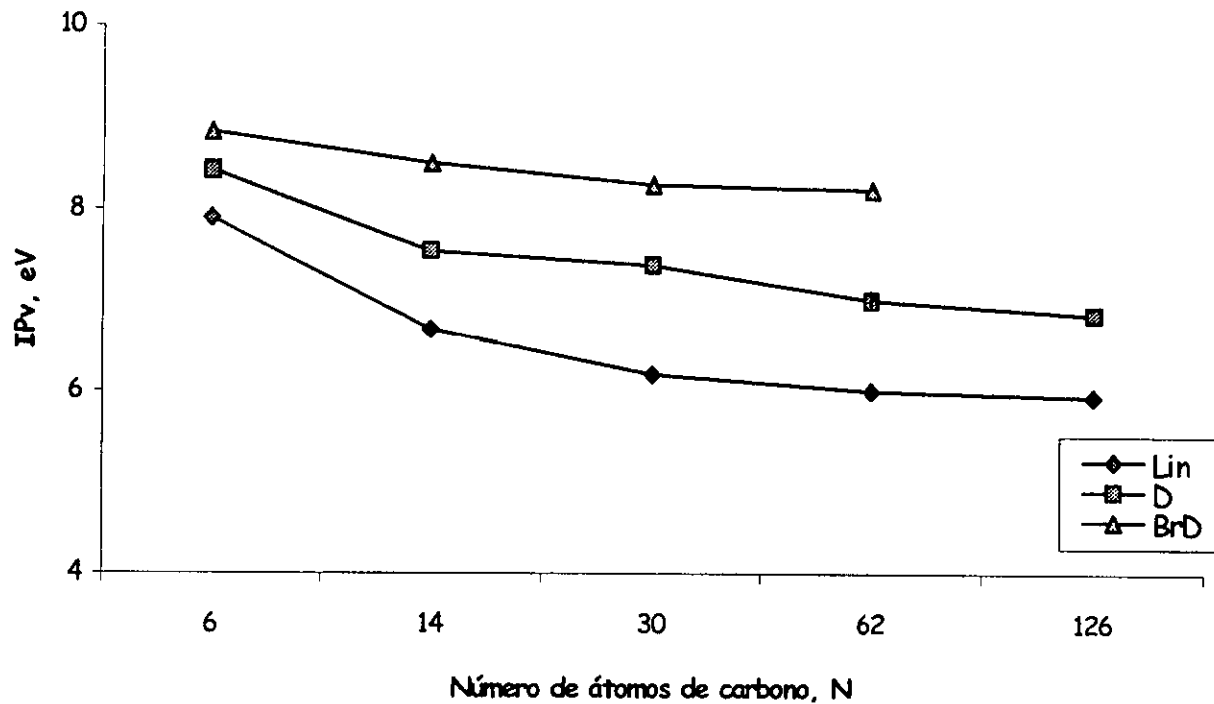


GRÁFICO 3 ENERGÍA DE LA BANDA PROHIBIDA DEL TRANS-POLIACETILENO Y
SUS ANÁLOGOS HIPERRAMIFICADOS

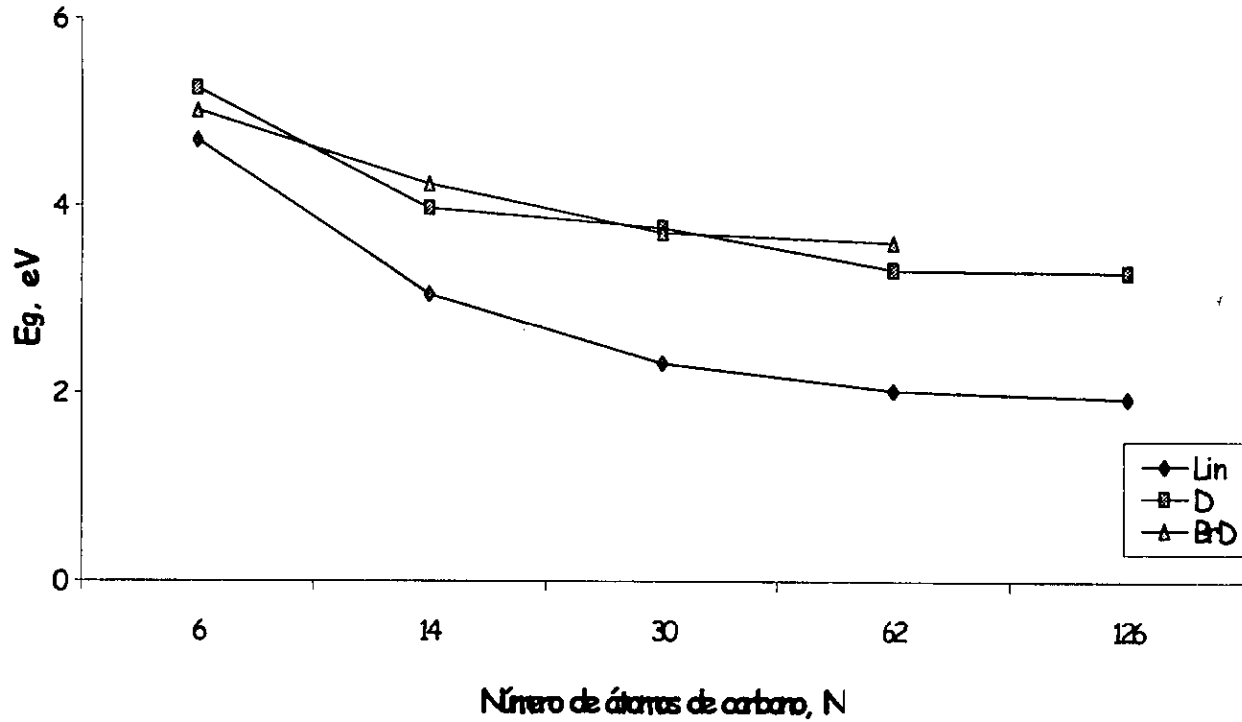
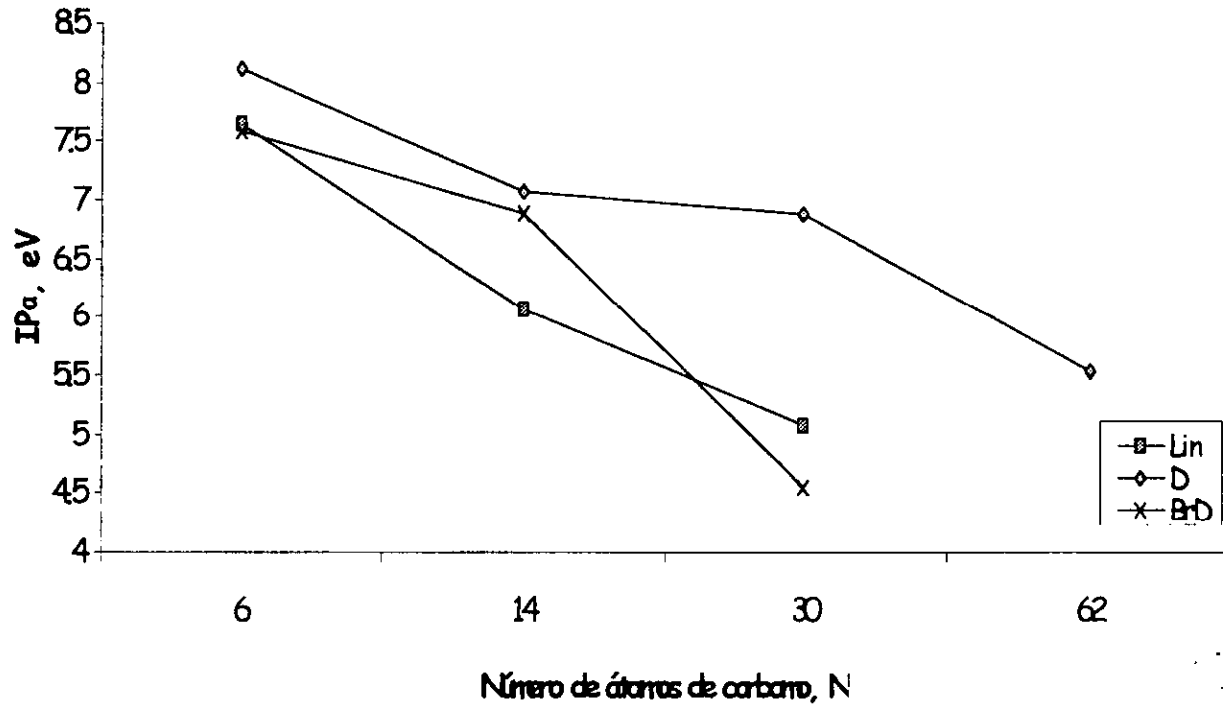


GRÁFICO 4. POTENCIAL DE IONIZACIÓN ADIABÁTICO DEL TRANS-
POLIACETILENO Y SUS ANÁLOGOS HIPERRAMIFICADOS



El PI vertical refleja la conjugación en la molécula neutra, mientras que el PI adiabático además da cuenta de la relajación de la geometría molecular y de la distribución de la densidad del electrón siguiendo el proceso de ionización. Una rápida ionización que se produce por el impacto de un fotón, cuando el núcleo y los electrones no tienen tiempo de relajarse sigue el mecanismo vertical; mientras que la ionización relacionada con una transferencia lenta de electrones (oxidación química) es un proceso adiabático.

Tabla 1. Energía de banda prohibida (E_g), Potenciales de ionización verticales (PI_v) y adiabáticos (PI_a) en (eV) de los oligómeros Acetilénicos Dendríticos y Lineales

COMPUESTO	FÓRMULA	$E_g^a)$	$PI_v^b)$	$PI_a^c)$	PI_v^{exp}	E_g^{exp}
Lin 1	C_6H_8	4.71	7.91	7.66	8.29 ^{d)}	4.95 ^{e)}
D1	C_6H_8	5.26	8.43	8.13	-	-
BrD1	$C_6H_4Br_4$	5.02	8.84	7.59	-	-
Lin 2	$C_{14}H_{16}$	3.06	6.69	6.06	-	3.18 ^{f)}
D2	$C_{14}H_{16}$	3.97	7.55	7.09	-	-
BrD2	$C_{14}H_8Br_8$	4.25	8.51	6.89	-	-
Lin 3	$C_{30}H_{32}$	2.32	6.20	5.07	-	-
D3	$C_{30}H_{32}$	3.76	7.41	6.89	-	-
BrD3	$C_{30}H_{16}Br_{16}$	3.72	8.29	4.55	-	-
Lin 4	$C_{62}H_{64}$	2.03	6.02	-	-	-
D4	$C_{62}H_{64}$	3.32	7.03	5.55	-	-
BrD4	$C_{62}H_{32}Br_{32}$	3.60	8.24	-	-	-
Lin 5	$C_{126}H_{128}$	1.94	5.96	-	-	1.7-1.9 ^{g)}
D5	$C_{126}H_{128}$	3.30	6.87	-	-	-

a) Valores calculados como la diferencia de energía entre el LUMO-HOMO a nivel de teoría de B3LYP/3-21G//PM3

b) Valores calculados como la energía -HOMO a nivel de teoría de RHF/3-21G//PM3

c) Valores calculados como la diferencia de energía entre el catión y la molécula neutra a nivel de teoría de B3LYP/3-21G//PM3

d), e), f), g) Referencias 61, 62, 63, y 64 respectivamente

6.3 ANÁLISIS DE POBLACIÓN

La figura 15, muestra las cargas atómicas totales de Mulliken con hidrógenos sumados dentro de átomos pesados para moléculas neutras e ionizadas de D1 y BrD1; éstas se calcularon a nivel de teoría B3LYP/3-21G, una vez aplicada la completa optimización de la geometría por el método PM3. En el caso del catión BrD1⁺, el 71% de la carga positiva se estabiliza a expensas de los grupos terminales bromo altamente polarizables, lo que da como resultado la reducción del PI adiabático para el BrD1 comparado con D1; esto se mantiene para las otras generaciones de los dendrímeros.

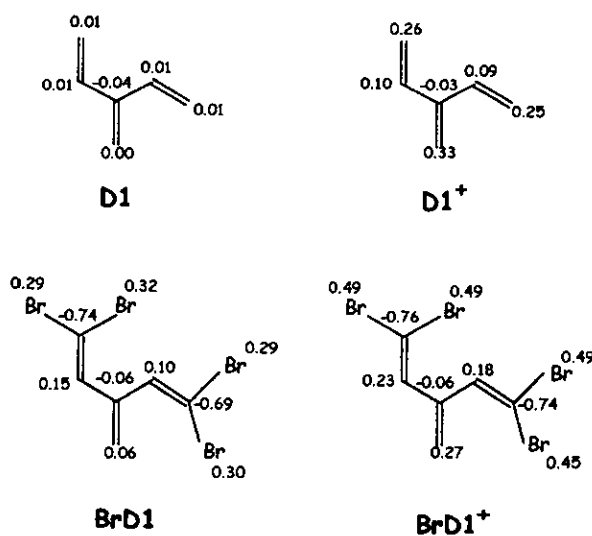


Figura 15. Cargas atómicas de Mulliken

Es sabido que, el dope de los polímeros conjugados con agentes oxidantes genera un incremento drástico en la conductividad, éste consiste en la transferencia de electrones del polímero al oxidante. El trans-poliacetileno, entre todos los polímeros conjugados, muestra la mayor conductividad en el estado dopado.

Manteniendo esto en mente, los bajos PI's adiabáticos encontrados para los oligómeros poliacetilénicos hiperramificados terminados en bromo, sea el poliacetileno hiperramificado 2 con grupos terminales bromo puede combinar solubilidad con alta conductividad en el estado dopado.

6.4 SIMULACIÓN DE DINÁMICA MOLECULAR

Cuando se optimiza una molécula grande, se pueden localizar varios mínimos locales los cuales dependen de la geometría inicial. La optimización de una molécula dendrítica grande, es exactamente el caso. Por esta razón es que se examinó, cómo los valores que se calcularon de los E_g 's y de los PI's dependen de la conformación.

Se llevó a cabo la simulación de la dinámica molecular para las moléculas D2 y D3; el reporte de los resultados se encuentra en la tabla 2.

Dentro de la simulación, después de cada 100 ps, se optimizó la geometría, primero mediante mecánica molecular con el campo de fuerza MM2 y después por el método semi-empírico PM3, posteriormente se realizaron los cálculos de la energía a nivel de HF/3-21G y B3LYP/3-21G para estimar los valores de la energía total, del intervalo prohibido de energía (E_g) y del potencial de ionización vertical (PI_v) del conformero.

Como se ve en la tabla 2, los conformeros que se localizaron inicialmente para los dendrímeros D2 y D3 dentro del espacio conformacional son mínimos locales y no globales, corroborado tanto por los cálculos a nivel de Hartree-Fock como por los cálculos a nivel B3LYP.

Sin embargo, si para el dendrímero D3, se tuvo que tres de los ocho conformeros localizados fueron más estables que el encontrado inicialmente (el uso del B3LYP resulta más confiable), para el caso del dendrímero D2 sólo uno de los ocho fue más estable que el localizado inicialmente (0.97 kcal/mol). Esto se debe al concepto de construcción que se adoptó, en donde se tiene que para dendrímeros de bajo peso molecular se localizan los mínimos que se encuentran cercanos al mínimo global.

Como se puede ver dentro de esta misma tabla, la dispersión de los valores de los E_g 's y de los PI's decrece significativamente del dendrímero D2 al D3.

Esto se debe al hecho de que, en dendrímeros de alto peso molecular, la mayoría de las conformaciones disponibles muestran casi la misma conjugación consecuencia del efecto promedio de un gran número de átomos, resultando en PI's y E_g's similares.

Además, existe muy buena correlación entre los valores promedio de los PI's y de los E_g's mostrados en la tabla 2, y aquéllos que se calcularon inicialmente. Por lo que, sobre esta base, se puede decir que los datos mostrados en la tabla 1 para generaciones de dendrímeros mayores se debe considerar como confiable.

Tabla 2. Resultados de la Simulación de la Dinámica Molecular para las moléculas D2 y D3

CORRIDA	TIEMPO (ps)	D3				D2			
		IP _v ^{a)} (eV)	E _g ^{b)} (eV)	ΔE _{HIF} ^{c)} (kcal/mol)	ΔE _{B3LYP} ^{c)} (kcal/mol)	IP _v ^{a)} (eV)	E _g ^{b)} (eV)	ΔE _{HIF} ^{c)} (kcal/mol)	ΔE _{B3LYP} ^{c)} (kcal/mol)
0	0	7.41	3.76	0	0	7.55	3.97	0	0
1	100	7.65	4.15	2.17	2.56	7.87	4.58	-5.08	-0.97
2	200	7.65	4.12	-9.23	-7.27	7.91	4.43	-1.01	4.81
3	300	7.55	3.99	2.52	0.89	7.56	4.52	-4.99	1.09
4	400	7.61	4.22	0.07	0.12	7.94	4.38	-1.62	2.28
5	500	7.70	4.10	-10.13	-7.53	7.91	4.55	-5.69	1.45
6	600	7.40	3.98	-4.43	-5.23	7.83	4.25	8.10	11.90
7	700	7.21	3.75	3.55	0.87	7.42	3.77	4.09	2.78
ΔE _{máx} ^{e)}		0.49	0.47	-	-	0.52	0.81	-	-
Promedio		7.52	4.00	-	-	7.75	4.31	-	-

a) Valores calculados como la energía -HOMO a nivel de teoría de RHF/3-21G//PM3

b) Valores calculados como la diferencia de energía entre LUMO-HOMO a nivel de teoría de B3LYP/3-21G//PM3

c) Diferencia de energía total calculada a nivel de teoría de RHF/3-21G//PM3 entre el conformero inicial y aquél de la corrida correspondiente.

d) Diferencia de energía total calculada a nivel de teoría de B3LYP/3-21G//PM3 entre el conformero inicial y aquél de la corrida correspondiente.

e) Dispersión máxima de PI y E_g

7 CONCLUSIONES

Los valores de las energías totales de la serie de dendrímeros acetilénicos D, que se calcularon tanto a nivel de teoría de HF/3-21G//PM3 como a nivel de B3LYP/3-21G//PM3, son mayores que los valores de los oligómeros lineales del trans-poliacetileno, y estos crecen conforme mayor es el peso molecular. Sin embargo, la diferencia de energía entre la estructura lineal y la dendrítica es más bien pequeña y no excede el valor de 3.5 kcal/mol por átomo de carbono. Además, se vio que la diferencia tiende a un límite conforme el peso molecular aumenta, siendo casi lo mismo para D3, D4 y D5; por lo que se sugiere que el poliacetileno hiperramificado de alto peso molecular es estable y que no se encuentra excesivamente tensionado.

Por otro lado, se vio que la torsión de los enlaces dobles disminuye la conjugación en el poliacetileno hiperramificado comparada con la del trans-poliacetileno lineal, tal como resultó de los valores que se calcularon para los E_g 's y para los IP's verticales, es decir, mayores para los oligómeros del poliacetileno hiperramificado que los del trans-poliacetileno. No obstante, se nota que, aunque menos efectiva que en el trans-poliacetileno, la conjugación se extiende hasta la cuarta y quinta generación de dendrímeros.

Otro punto importante por recalcar, es que los grupos terminales en bromo afectan fuertemente la estructura electrónica del poliacetileno hiperramificado. Por un lado se tiene que, los átomos de bromo voluminosos, disminuyen aún más la conjugación en los dendrímeros acetilénicos con grupos terminales en bromo debido a impedimentos estéricos, como se vio en los resultados obtenidos de los cálculos de los E_g 's y de los IP's verticales, los cuales son mayores para los dendrímeros de las series de BrD que aquéllos para las series de D.

Los átomos de bromo altamente polarizables, reducen significativamente los IP's adiabáticos siendo muy cercanos a los del trans-poliacetileno.

BIBLIOGRAFÍA

1. D. Baeriswyl, D. K. Campbell, G. C. Clark, G. Harbeke, P. K. Kahol, H. G. Kiess, S. Mazumdar, M. Mehring. "Conjugated Conducting Polymers". Springer-Verlag Berlin Heidelberg. USA 1992.
2. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith; *Polym. J.* 1986, 17, 11.
3. P. G. de Gennes, H. Hervet; *J. Phys. Lett.*, 1983, 44, L-351.
4. Y. H. Kim y O. W. Webster; *Polym. Prepr.* 1988, 29, 310.
5. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martín, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules*, 1986, 19, 2466.
6. C. J. Hawker y J. M. J. Fréchet; *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 8405.
7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andrés, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Detrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 1995.
8. E. Buhleier, W. Wehnwe. F. Vögtle, *Synthesis* 1978, 155.
9. T. Zincke, *Chem. Ver.* 1869, 2, 739.
10. J. M. Lehn, "Design of Organic Complexing Agents. Strategies towards Properties" in *Structure and Bonding*, Springer, New York, 1973, Vol. 16. Chapt. 1.
11. R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, *U. S. Pat.* 4, 410, 688 (Oct, 18, 1983).
12. S. M. Aharoni, C. R. Crosby III, E. K. Walsh, *Macromolecules* 1982, 15, 1093.
13. H. R. Kricheldorf, Q. Z. Zang, G. Schwarz, *Polymer* 1982, 23, 1821.
14. I. Bidd, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1985, 543.
15. C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 1010.
16. T. M. Miller, T. X. Neeman, *Chem. Mater.* 1990, 2, 346.

18. P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley, New York, 1969.
19. W. H. Stockmayer, in *Molecular Fluids*, Gordon and Branch, New York, 1976.
20. M. Maciejewski, *J. Macromol. Sci. Chem.* 1982, A17, 689.
21. W. Burchard, K. Kajiwara, D. Neger, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1982, 20, 157.
22. J. L. Spouge, *Proc. Roy. Soc. London* 1983, A387, 351.
23. P. G. De Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* 1983, 44, L-351
24. L. Fomina, H. Allier, S. Fomine, R. Salcedo y T. Ogawa; *Polym. J.*, 1995, 27, 591.
25. L. Fomina, R. Salcedo, *Polymer*, 37, 1723-1728 (1996).
26. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebich, E. F. Healy y J. J. P. Stewart; *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 104, 3902.
27. M. Mansfield and L. Klushin, *Macromolecules*, 26, 4262 (1993)
28. A. Naylor, W. Goddard, G. Kiefer, A. Tomalia, *J. Am Chem. Soc.*, 111, 2339 (1989)
29. R. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules* 23, 2280 (1990)
30. J. Scheutjens, G. Fleer, *Macromolecules*, 18, 1882 (1985)
31. B. S. Hudson and B. E. Kohler, *Chem. Phys. Letts.* 14, 299 (1972).
32. K. Schukten and M. Karplus, *Chem. Phys. Letts.* 14, 305 (1972).
33. B. S. Hudson, B. E. Kohler and K. Schulten, *Excited States* 6, 1 (1982).
34. I. Ohmine, M. Karplus and K. Shukten, *J. Chem. Phys.* 68, 2298 (1978).
35. K. Schulten, Ph. D. Thesis, Harvard University (1974).
36. L. Salem, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", W. A. Benjamin, Inc., Reading, Massachusetts, 1972.
37. K. Kuchitsu, T. Fukuyama and Y. Morino, *J. Mol. Struct.* 1, 463 (1967).
38. C. Sterling, *Acta. Cryst.* 17, 1224 (1964).
39. I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J.* 73, 4746 (1980).

40. L. S. Lichtmann, Ph. D. Thesis, Cornell University (1981).
41. M. F. Granville, G. R. Holton and B. E. Kohler, *J. Chem. Phys.* 72, 4671 (1980).
42. G. Adamson, G. Gradl and B. E. Kohler, *J. Chem. Phys.* 90, 3038 (1989).
43. B. E. Kohler and J. B. Snow, *J. Chem. Phys.* 79, 2134 (1983).
44. M. Aoyagi, B. E. Kohler and I. Ohmine, *J. Phys.* 59, 4984 (1973).
45. M. F. Granville, B. E. Kohler and J. B. Snow, *J. Chem. Phys.* 75, 3765 (1981).
46. R. J. Hemley, M. Karplus, B. E. Kohler and T. A. Spiglanin, *J. Chem. Phys.* 80, 2 (1984).
47. James B. Foresman and Aileen Frisch. "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods". Second Edition. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996 U.S.A.
48. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*. Fourth ed., Prentice-Hall, U.S.A. 1991.
49. A. Szabo and N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. First (revised) ed., MacGraw Hill, New York, 1989.
50. W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr. *Density Functional Theory of Electronic Structure*. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12974-12980.
51. Martin Karplus & Gregory A. Petsko. *Molecular dynamics simulations in biology*. *Nature*, 347 (1990).
52. Burkert, Ulrich and Allinger, Norman L., *Molecular Mechanics ACS Monograph 177*, American Chemical Society, Washington, DC, 1982.
53. M. Frisch, A. Frisch and J. Foresman, *Gaussian 94 User's Reference*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1994-1995)
54. J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 10, 209 (1989)
55. M. Traetteberg, *Acta. Chem. Scand.* 22, 628 (1968)
56. K. Schulten and M. Karplus, *Chem. Phys. Lett.* 14, 305 (1972)
57. J. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Sec Ed. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA 1996
58. T. Koopmans, *Physica*, 1, 104 (1933)
59. U. Salzner, J. Logowski, P. Pickup and R. Poirier, *J. Comp. Chem.*, 18, 1943 (1997)

-
60. J. Bredas and R. Silbey Ed. *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht 1991
 61. R. Cave and E. Davison, *J. Phys. Chem.*, 92, 2173 (1988)
 62. W. Flicker, O. Mosher, and A. Kuppermann, *Chem Phys Lett*, 45, 492 (1977)
 63. W. Kutzelnigg. *Einführung in die Theoretische Chemie, Band 2* Verlag Chemie, Weinheim, 1978
 64. T. Chung, F. Morales, J. Flood and A. Heeger. *Phys Rev.* B29, 2341 (1984)
 65. F.L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry, Second ed.*, MacGraw Hill, 1990
 66. P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, Third ed.*, Oxford, 1996
 67. Cruz D., Chamizo J. A., Garritz A. *Estructura Atómica, un enfoque químico.* Addison-Wesley Iberoamericana. Wilmington, Delaware, 1991
 68. W. Castellan G. *Fisicoquímica.* Addison-Wesley Iberoamericana. México, D.F., 1997.