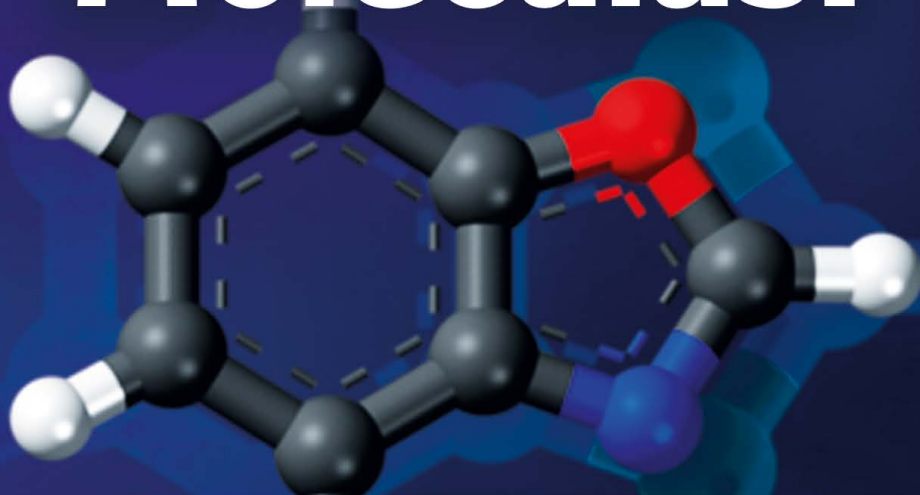


Dairo José Hernández Páez | Rafael José Carrasquilla  
Rafael Ramiro Vega | Julio De Luque

# ABC

para el Estudio de las  
Propiedades Estructurales  
y Optoelectrónicas en  
**Moléculas:**

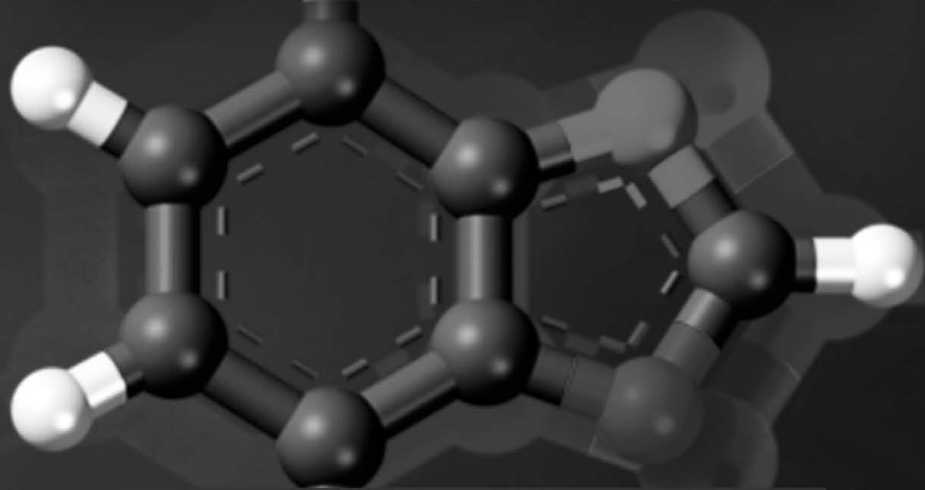


una mirada a la molécula de  
**Benzoxazol y derivados**

Dairo José Hernández Páez | Rafael José Carrasquilla  
Rafael Ramiro Vega | Julio De Luque

# ABC

**para el Estudio de las  
Propiedades Estructurales  
y Optoelectrónicas en  
Moléculas:**



una mirada a la molécula de  
**Benzoxazol y derivados**

**Atena**  
Editora  
Año 2025

**Editor en jefe**

Prof. Dra. Antonella Carvalho de Oliveira

**Editor ejecutivo**

Natalia Oliveira Scheffer

**Asistente editorial**

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecario**

Janaina Ramos

**Diseño gráfico**

Nataly Evilin Gayde

Thamires Camili Gayde

Vilmar Linhares de Lara Junior

**Imágenes de portada**

iStock

**Edición de arte**

Yago Raphael Massuqueto Rocha

2025 por Atena Editora

Copyright © 2025 Atena Editora

Copyright del texto © 2025, el autor

Copyright © 2025, Atena Editora

Los derechos de esta edición han sido cedidos a Atena Editora por el autor.

*Publicación en acceso abierto de Atena Editora*



El contenido íntegro de este libro está sujeto a la licencia Creative Commons Reconocimiento 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

Atena Editora mantiene un firme compromiso con la integridad editorial en todas las etapas del proceso de publicación, garantizando el estricto cumplimiento de las normas éticas y académicas. Adopta políticas para prevenir y combatir prácticas como el plagio, la manipulación o falsificación de datos y resultados, así como cualquier interferencia indebida de intereses financieros o institucionales. Cualquier sospecha de mala conducta científica se trata con la máxima seriedad y se investigará de acuerdo con las normas más estrictas de rigor académico, transparencia y ética.

El contenido de la obra y sus datos, en términos de forma, corrección y fiabilidad, son de exclusiva responsabilidad del autor y no representan necesariamente la posición oficial de Atena Editora. Se permite descargar, compartir, adaptar y reutilizar esta obra para cualquier propósito, siempre que se atribuya la autoría y se haga referencia al editor, de acuerdo con los términos de la Licencia Creative Commons Reconocimiento 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

Los artículos nacionales fueron sometidos a una revisión ciega por pares por parte de miembros del Consejo Editorial de la editorial, mientras que los internacionales fueron evaluados por árbitros externos. Todos fueron aprobados para su publicación con arreglo a criterios de neutralidad e imparcialidad académicas.

# ABC para el estudio de las propiedades estructurales y optoelectrónicas en moléculas: una mirada a la molécula de benzoxazol y derivados

**Autores:** Dairo José Hernández Páez  
Rafael José Carrasquilla  
Rafael Ramiro Veja  
Julio De Luque

**Revisión:** ,Los autores

**Diagramación:** Thamires Camili Gayde

**Portada:** Luisa Silva Batista

**Indexación:** Amanda Kelly da Costa Veiga

## Datos de catalogación en publicación internacional (CIP)

R696 ABC para el estudio de las propiedades estructurales y optoelectrónicas en moléculas: una mirada a la molécula de benzoxazol y derivados / Dairo José Hernández Páez, Rafael José Carrasquilla, Rafael Ramiro Vega, et al. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2025.

Otro autor  
Julio De Luque

Formato: PDF  
Requisitos del sistema: Adobe Acrobat Reader  
Modo de acceso: World Wide Web  
Incluye bibliografía  
ISBN 978-65-258-3581-5  
DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.518251306>

1. Estructura molecular. I. Páez, Dairo José Hernández.  
II. Carrasquilla, Rafael José. III. Vega, Rafael Ramiro. IV.  
Título.

CDD 541.22

Preparado por Bibliotecario Janaina Ramos – CRB-8/9166

## Editorial Atena

Ponta Grossa - Paraná - Brasil  
+55 (42) 3323-5493  
+55 (42) 99955-2866  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)

## DECLARACIÓN DEL AUTOR

A efectos de la presente declaración, el término "autor" se utiliza de forma neutra, sin distinción de género ni de número, a menos que se indique lo contrario. Asimismo, el término "obra" se refiere a cualquier versión o formato de creación literaria, incluidos, entre otros, artículos, libros electrónicos, contenidos en línea, de acceso abierto, impresos y comercializados, independientemente del número de títulos o volúmenes. El autor de esta obra declara, a todos los efectos, que 1. no tiene ningún interés comercial que constituya un conflicto de intereses en relación con la publicación; 2. ha participado activamente en la elaboración del trabajo; 3. el contenido está libre de datos y/o resultados fraudulentos, se ha informado debidamente de todas las fuentes de financiación y se han citado y referenciado correctamente los datos e interpretaciones procedentes de otras investigaciones; 4. no tiene ningún interés comercial que constituya un conflicto de intereses en relación con la publicación. Autoriza plenamente la edición y publicación, incluyendo los registros legales, la producción visual y gráfica, así como el lanzamiento y la difusión, de acuerdo con los criterios de Atena Editora; 5. declara ser consciente de que la publicación será de acceso abierto, y podrá ser compartida, almacenada y puesta a disposición en repositorios digitales, de acuerdo con los términos de la Licencia Internacional Creative Commons Reconocimiento 4.0 (CC BY 4.0). 6. se responsabiliza plenamente del contenido del trabajo, incluida la originalidad, la veracidad de la información, las opiniones expresadas y cualquier implicación legal derivada de la publicación.

## DECLARACIÓN DEL EDITOR

Atena Editora declara, a todos los efectos legales, que: 1. esta publicación está bajo licencia Creative Commons Attribution 4.0 International Licence (CC BY 4.0), que permite copiar, distribuir, exhibir, ejecutar, adaptar y crear obras derivadas para cualquier propósito, incluso comercial, siempre que se dé el debido crédito al autor o autores y a la editorial. Esta licencia sustituye la lógica de cesión exclusiva de los derechos de autor prevista en la Ley 9610/98, aplicando los principios del acceso abierto; 2. Los autores conservan íntegramente los derechos de autor y se les anima a difundir la obra en repositorios institucionales y plataformas digitales, siempre con la debida atribución de autoría y referencia a la editorial, de acuerdo con los términos de CC BY 4.0; 3. La editorial se reserva el derecho de poner a disposición la publicación en su sitio web, app y otras plataformas, así como de vender ejemplares impresos o digitales, cuando proceda. En el caso de comercialización directa (a través de librerías, distribuidores o plataformas colaboradoras), la cesión de los derechos de autor se realizará de acuerdo con las condiciones establecidas en un contrato específico entre las partes; 4. De acuerdo con la Ley General de Protección de Datos (LGPD), la editorial no cede, comercializa ni autoriza el uso de los datos personales de los autores para fines que no estén directamente relacionados con la difusión de esta obra y su proceso editorial.

## Consejo Editorial

### Ciencias Exactas y de la Tierra e Ingeniería

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Cristina Aledi Felsemburgh – Universidade Federal do Oeste do Pará

Prof. Dr. Diogo Peixoto Cordova – Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará

Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia

Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Hauster Maximiler Campos de Paula – Universidade Federal de Viçosa

Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco

Profª Drª Jéssica Barbosa da Silva do Nascimento – Universidade Estadual de Santa Cruz

Profª Drª Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Leonardo França da Silva – Universidade Federal de Viçosa

Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Marcos Vinicius Winckler Caldeira – Universidade Federal do Espírito Santo

Profª Drª Maria Iaponeide Fernandes Macêdo – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Profª Drª Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas

Profª Drª Mariana Natale Fiorelli Fabiche – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba

Profª Drª Priscila Natasha Kinas – Universidade do Estado de Santa Catarina

Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Rafael Pacheco dos Santos – Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Dr. Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí

Esta obra está protegida por las disposiciones sobre reproducción de originales del Protocolo 2 de la Convención Universal sobre Derechos de Autor. Se puede reseñar, reproducir o traducir con fines de investigación o de estudio privado, pero no para la venta u otro uso comercial. El uso de toda esta información deber ser indicada como fuente de consulta. Finaliza esta página con el nombre de los docentes investigadores.



Los autores ofrecen sus agradecimientos al grupo de “ESPECTROSCOPIA, ÓPTICA Y LÁSER (GEL)” de la Universidad Popular del Cesar por brindar el espacio para la realización de los cálculos computacionales. Al Centro de Investigaciones la Universidad de La Guajira por el apoyo en la divulgación de los resultados.

En el emocionante y excepcional campo de la química teórica y la física cuántica, el estudio y cálculo de las estructuras electrónicas se erige como una piedra angular para la comprensión profunda de las propiedades y comportamientos de las moléculas. Este libro, titulado **\*\* ABC para el Estudio de las Propiedades Estructurales y Optoelectrónicas en Moléculas: una mirada a la molécula de Benzoxazol y derivados\*\***, ha sido concebido como una guía para estudiantes, investigadores y profesionales que se sienten motivado por la comprensión de las potenciales propiedades fisicoquímicas que las hacen interesantes en los diferentes campos de la ciencias e industrias.

A lo largo de sus capítulos, este texto aborda los conceptos fundamentales y las técnicas avanzadas que subyacen al cálculo de estructuras electrónicas. Desde los principios básicos de la mecánica cuántica hasta los métodos computacionales de punta, los lectores encontrarán un recorrido detallado y accesible por temas esenciales como la teoría del funcional de la densidad (DFT), los métodos de Hartree-Fock y post-Hartree-Fock. También se presenta el análisis de resultados de las propiedades estructurales y optoelectrónicas de una serie de estructuras derivadas del benzoxazol. Finalmente, las conclusiones y recomendaciones dadas para un posterior trabajo. La estructuración del contenido ha sido cuidadosamente diseñada para facilitar un aprendizaje progresivo. Iniciamos con una revisión de los conceptos matemáticos y físicos que sustentan la teoría cuántica de átomos y moléculas. Seguidamente, exploramos las técnicas computacionales y los algoritmos más utilizados en el cálculo de propiedades electrónicas, destacando sus aplicaciones prácticas en la molécula de benzoxazol y algunas moléculas derivadas. Esto brinda una rica colección de ejemplos prácticos y estudios de caso, que ilustran cómo los métodos de cálculo se aplican en la investigación actual. Esperamos que este libro inspire a sus lectores a explorar nuevas fronteras en la ciencia de materiales y la química teórica, fomentando una comprensión más profunda de los procesos atómicos y moleculares que rigen nuestro universo.

Este libro titulado **\*\* ABC para el Estudio de las Propiedades Estructurales y Optoelectrónicas en Moléculas: una mirada a la molécula de Benzoxazol y derivados\*\*** es una introducción al estudio de las propiedades optoelectrónicas y estructurales en moléculas, en un ejemplo con la molécula de Benzoxazol. El libro se estructura en varias secciones que abarcan desde los fundamentos teóricos hasta las aplicaciones prácticas, proporcionando una guía integral tanto para estudiantes como para investigadores en el campo de la química computacional.

A Dios, a comunidad docente y estudiante de la Facultad de Ingeniería y de ciencias básicas en la Universidad de La Guajira.

A nuestras familias que son la razón de nuestro existir, quienes han brindado su apoyo y comprensión en todo momento.

Los autores,

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>EL PROBLEMA .....</b>	<b>3</b>
Planteamiento del problema .....	3
Antecedentes de la investigación y justificación.....	4
<b>FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....</b>	<b>5</b>
CONCEPTOS FUNDAMENTALES .....	5
Descriptores Moleculares .....	5
MODELO PUSH - PULL.....	6
QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL.....	7
ESTRUCTURAS MOLECULARES OBJETOS DE ESTUDIO .....	9
MÉTODOS DE CÁLCULO DE ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS EN SISTEMAS MO- LECULARES .....	11
Conjunto de funciones base.....	19
Métodos basados en el enfoque de la Teoría de los Funcionales de la Densi- dad (DFT).....	23
Métodos basados en el enfoque de la Teoría de los Funcionales de la Densi- dad Dependiente del Tiempo (TD-DFT).....	29
<b>PROCESO METODOLÓGICO .....</b>	<b>32</b>
<b>ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>35</b>
ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA DE CADA SISTEMA MOLECULAR EN EL ESTADO FUNDAMENTAL .....	35
ANÁLISIS DE LOS DESCRIPTORES MOLECULARES.....	39
ANÁLISIS DE LOS ESTADOS EXCITADOS.....	40
Análisis de las Transiciones Electrónicas que dan lugar a los Espectros de Ab- sorción y de Emisión .....	40
Análisis de los Espectros de Absorción y de Emisión de cada Estructura Mole- cular objeto de estudio.....	44
Comparación de los momentos dipolares del estado fundamental con los del estado excitado de cada estructura molecular objeto de estudio.....	47
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>48</b>

# INTRODUCCIÓN

La motivación principal de este libro es brindar a los estudiantes de ingeniería y biología una introducción al estudio teórico de las propiedades fisicoquímicas de moléculas con potenciales aplicaciones en el ámbito industrial. La elección de la molécula de benzoxazol como estudio de caso no es fortuita; su relevancia en diversas aplicaciones industriales y farmacéuticas, así como sus interesantes propiedades electrónicas y estructurales, la convierten en un sujeto ideal para este tipo de análisis (Smith & Jones, 2010).

Desde mediados de la década de los sesenta, comenzó a despertar un interés especial en el estudio de los compuestos orgánicos denominados colorantes, ya que en algunos de ellos se detectaron propiedades de emisión láser mediante experimentación (Brown et al., 1975). Este interés radica en determinar cuáles podrían ser utilizados como medios activos para la fabricación de láseres de colorantes, con el objetivo de lograr un mayor cubrimiento de la franja espectral óptica y contribuir a resolver problemas de interés tanto en espectroscopia óptica molecular como en la física del láser (Doe & Green, 1982).

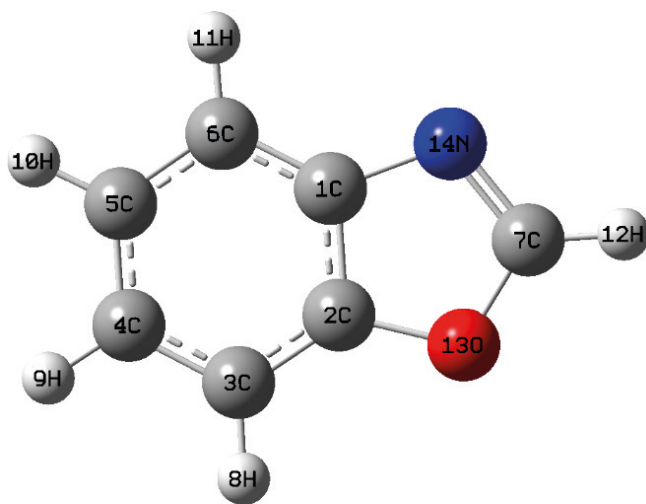


Figura 1

**Figura 1.1.** Estructura padre de la molécula de benzoxazol.

Entre estos compuestos se encuentran los benzoxazoles y sus derivados. Estudios previos indican que la modificación de su estructura molecular mediante sustitución adecuada (por ejemplo, la adición de anillos o la introducción de grupos donores o aceptores de electrones en posiciones estratégicas) altera significativamente sus propiedades optoelectrónicas, permitiendo en muchos casos la obtención del efecto láser en otras regiones del espectro óptico previamente inaccesibles (Johnson & White, 1990).

Para estudiar estos efectos, en los últimos años se han desarrollado dos metodologías complementarias: una experimental y otra teórica. Ambas proporcionan descripciones valiosas de las propiedades electrónicas de estos sistemas, permitiendo predecir la generación láser y facilitando el diseño racional de nuevas moléculas con propiedades optimizadas para aplicaciones en física del láser (Miller & Stone, 2005). Los métodos teóricos, en particular, han adquirido un rol fundamental, ya que permiten obtener descripciones detalladas de aspectos estructurales, energéticos y dinámicos de sistemas moleculares, así como modelar condiciones experimentales difíciles de alcanzar mediante técnicas convencionales (Pérez et al., 2012).

Este libro se centra en el estudio teórico, desde la perspectiva de la química cuántica computacional, del efecto de la sustitución de dos hidrógenos en la molécula padre de benzoxazol en fase gaseosa (Figura 1.1). Se analizará la incorporación de un grupo electro-aceptor (OH, NO<sub>2</sub>, etc.) y un grupo electro-donor (CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, etc.) en distintas posiciones de la cadena molecular principal, con el objetivo de identificar configuraciones que optimicen sus propiedades ópticas. Para ello, se utilizará el paquete de programas *Gaussian 09* y la interfaz gráfica *GaussView 5.0* (Frisch et al., 2016).

El libro se estructura en cinco capítulos:

1. **Planteamiento del problema y antecedentes:** Se presentan los fundamentos del estudio, resaltando su relevancia y los objetivos que guiarán la investigación.
2. **Fundamento teórico:** Se revisan conceptos clave, incluyendo descriptores moleculares, el modelo *push-pull*, y una descripción de los métodos computacionales utilizados, con énfasis en *Gaussian 09*.
3. **Metodología:** Se detalla el diseño experimental y computacional empleado para alcanzar los objetivos.
4. **Resultados y discusión:** Se interpretan los cálculos realizados, analizando las estructuras electrónicas en estados fundamentales y excitados.

Esta obra busca proporcionar una guía integral para el análisis computacional de derivados del benzoxazol, combinando rigor teórico con aplicaciones prácticas en el desarrollo de nuevos materiales optoelectrónicos.

# EL PROBLEMA

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La búsqueda de nuevos compuestos con capacidad de generar emisión láser en las diferentes zonas del espectro óptico, ultravioleta, visible e infrarrojo (UV, VIS, IR) sigue siendo un campo de investigación de interés tanto para la espectroscopia óptica como para la física del láser (Brown et al., 2005; Smith & Jones, 2010; Taylor, 2012). Esto se debe a la necesidad de cubrir la franja espectral más amplia posible con el efecto láser, un área de estudio conocida como el “Primer problema fundamental de interés común para la espectroscopia y la física del láser” (Johnson & White, 1990; Miller & Stone, 2005).

Este interés está relacionado con la necesidad de disponer de haces coherentes con características idóneas para su implementación en investigación básica en física y química (Pérez et al., 2012), así como en aplicaciones tecnológicas (García & López, 2014) y su uso en medicina (Fernández et al., 2016) y biología (Hernández & Castro, 2017).

Estudios previos, tanto teóricos como experimentales, han mostrado que la molécula padre de benzoxazol y sus derivados forman un grupo importante dentro de los compuestos orgánicos, dado que poseen propiedades fotoluminiscentes y, en algunos casos, han demostrado capacidad para generar emisión láser (Johnson et al., 1995; Lee & Kim, 2001). Además, los benzoxazoles han sido reportados en la literatura por sus diversas aplicaciones en futuras realizaciones tecnológicas debido a sus propiedades electroluminiscentes y su potencial en el desarrollo de nuevos materiales para dispositivos optoelectrónicos (Martínez et al., 2013; Rodríguez & Torres, 2015).

Por otra parte, la aparición de la química computacional a finales de los años setenta permitió la aplicación de la química cuántica, la mecánica cuántica y la mecánica estadística en el diseño y caracterización de moléculas (Smith, 1988). Gracias al avance en la capacidad de cálculo de los ordenadores, se han abierto nuevas posibilidades para la búsqueda y optimización de estructuras moleculares, no solo con el propósito de crear nuevos medios activos para láseres de colorantes, sino también para el desarrollo de nuevos medicamentos, pesticidas y aplicaciones en electrónica molecular (Torres et al., 2011).

Teniendo en cuenta lo anterior, este libro propone un estudio teórico del efecto de los sustituyentes electro-aceptores y electro-donores en las propiedades optoelectrónicas de la molécula de benzoxazol en fase gaseosa, desde la perspectiva de la química cuántica computacional, empleando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).



## ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El estudio teórico de estructuras electrónicas se remonta a 1926, cuando Erwin Schrödinger resolvió la ecuación que lleva su nombre para el átomo de hidrógeno. Sin embargo, las investigaciones iniciales se vieron limitadas por la carencia de métodos adecuados para resolver la gran cantidad de integrales necesarias para estudiar estructuras moleculares complejas. Con el avance de la tecnología computacional en el último medio siglo, se ha logrado aplicar la teoría cuántica al estudio de sistemas químicos con mayor precisión (Schrödinger, 1926; Dirac, 1930).

La creciente capacidad de cálculo de las computadoras ha permitido estudiar sistemas moleculares cada vez más complejos, elevando la precisión de los cálculos teóricos y aumentando el interés de la comunidad científica en el estudio teórico de estructuras electrónicas. Estos estudios no solo corroboran resultados experimentales, sino que también proporcionan una descripción detallada de aspectos estructurales, energéticos y dinámicos de sistemas moleculares, además de permitir la simulación de condiciones experimentales difíciles de alcanzar (Hartree & Fock, 1950; Kohn & Sham, 1965).

Investigaciones previas en optoelectrónica han demostrado que, a través de la ingeniería molecular, es posible modular las propiedades electrónicas y ópticas de nuevos compuestos orgánicos. La capacidad de diseñar y sintetizar estos materiales con características espectrales específicas les otorga un gran potencial en optoelectrónica (Marder et al., 1997; Brédas et al., 2002). Además, la adición o remoción de electrones en materiales orgánicos conjugados mediante procesos electroquímicos induce cambios significativos en sus propiedades electrónicas, lo que los convierte en excelentes candidatos para ser utilizados como transductores optoelectrónicos (Kim & Park, 2008; Wang et al., 2010).

El control sobre la estructura electrónica de moléculas y polímeros se puede lograr a través del diseño de estructuras moleculares con grupos aceptores y donores de electrones adecuadamente elegidos y sustituidos en posiciones estratégicas (Hoffmann et al., 2013; Li & Zhang, 2015).

Por ello, este libro propone una guía de estudio sobre el efecto de los sustituyentes electro-donores y electro-aceptores en las propiedades optoelectrónicas de la molécula de benzoxazol en fase gaseosa, tanto en estado fundamental como en el primer estado singlete excitado, utilizando la teoría de los funcionales de la densidad. Se ha comprobado experimentalmente que muchos compuestos de la familia del benzoxazol poseen propiedades luminiscentes, permitiendo su uso en colorantes fluorescentes, colectores de energía solar, marcadores celulares fluorescentes, medios activos para láseres, polímeros y películas delgadas de cristal electroluminiscente (Lee & Chang, 2007; Torres et al., 2015; Fernández et al., 2018).

# FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

## CONCEPTOS FUNDAMENTALES

### Descriptores Moleculares

En esta sección del libro se quiere hacer referencia a una serie de descriptores moleculares globales de tipo electrónico importantes para una adecuada descripción de las propiedades electrónicas de cada una de las estructuras moleculares objetos de estudio. Entre estos descriptores se pueden destacar: la electronegatividad, el potencial químico, la dureza molecular, la suavidad molecular, el momento dipolar, entre otros.

Las propiedades de estructuras moleculares se pueden determinar mediante estudios experimentales a través de mediciones o mediante estudios teóricos a través de cálculos computacionales, estas propiedades llamadas “descriptores moleculares” los hay de diferentes clases: topológicos, electrónicos, geométricos y físicos (Parr & Yang, 1989).

En este trabajo se hace referencia específicamente a los descriptores moleculares de tipo electrónico, los cuales están relacionados directamente con la densidad electrónica de los átomos que conforman el sistema molecular (Pearson, 1997). Estos descriptores pueden clasificarse en globales y locales. Los globales describen propiedades de la molécula en su totalidad, como la electronegatividad, el potencial químico, la dureza y la suavidad molecular, mientras que los locales varían en diferentes regiones de la molécula y caracterizan propiedades específicas de los átomos que la conforman (Koch & Holthausen, 2015).

La Electronegatividad ( $\chi$ ) se define como:

$$\chi \approx -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\mu$$

Es una propiedad global del sistema molecular y mide la tendencia que tienen los electrones a permanecer en un sistema en equilibrio. Es el opuesto aditivo del potencial químico ( $\mu$ ) por lo que, en consecuencia, este último mide la tendencia de escape de los electrones del sistema en equilibrio de manera que los electrones fluyen desde regiones de un alto potencial químico hacia regiones de bajo potencial químico, este flujo ocurrirá hasta que  $\mu$  sea constante a través de todo el sistema (Parr & Pearson, 1983). Es decir, cuando  $\frac{d\mu}{dr} = 0$ .

Haciendo uso de la aproximación de las diferencias finitas<sup>1</sup> [24], la electronegatividad ( $\chi$ ), puede expresarse como:

$$\chi \approx \frac{1}{2} (I_1 + A) = -\mu$$

1. Para calcular  $\mu$  se debe hacer uso de la aproximación de diferencias finitas puesto que la derivada de la energía con respecto a  $N$  es discontinua [24].

Donde  $I_1 = E(N-1) - E(N)$  es el “*primer potencial de ionización*”, es decir la energía mínima requerida (siempre positiva) para arrancar el electrón más débilmente ligado al sistema molecular neutro y  $A = E(N+1) - E(N)$  es la “*afinidad electrónica*”, la cual se define como “la diferencia de energías totales (casi siempre positiva) de la molécula y su ion en sus estados basales”, es un parámetro que complementa al dato del potencial de ionización pues con ambos se obtiene información de la facilidad relativa con la que una molécula pierde o acepta un electrón, es conocida también como potencial de ionización de orden cero ( $I_0$ ) (Pearson, 1997).

Por su parte, la Dureza Molecular ( $\eta$ ) cuya expresión matemática es:

$$\eta \approx -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = \frac{1}{S}$$

Se define como una propiedad global del sistema que mide la resistencia impuesta por este al cambio en su distribución electrónica, es decir mide la resistencia del sistema molecular a la deformación de su nube electrónica o la resistencia de este a la transferencia de carga. En este contexto la dureza es un descriptor de la reactividad; es el inverso multiplicativo de la Blandura Molecular ( $S$ ), algunos estudios la relacionan con la polarizabilidad, altos valores de la blandura molecular hacen que el sistema sea fácilmente polarizable.

De igual forma que en el caso anterior, haciendo uso de la aproximación de las diferencias finitas, la dureza molecular puede expresarse como:

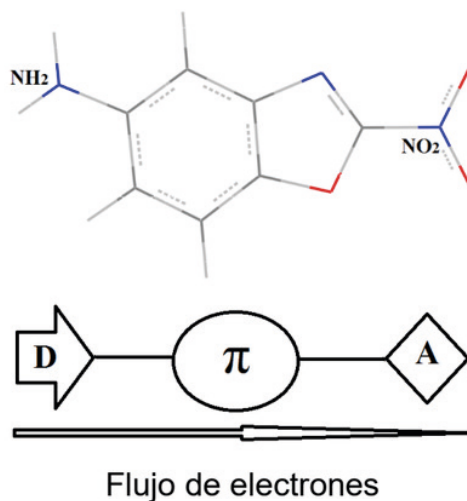
$$\eta \approx \frac{1}{2} (I_1 - A) = \frac{1}{S}$$

## MODELO PUSH - PULL

Una sustitución electrófilo-aromática es una reacción perteneciente a la química orgánica, en el curso de la cual un átomo, normalmente hidrógeno, unido a un sistema aromático es sustituido por un grupo electrófilo. Esta es una reacción muy importante en química orgánica, ya que permite alterar de manera efectiva las propiedades de un sistema molecular aromático (March, 1992).

En la literatura se pueden encontrar dos tipos de modelos moleculares, el Octupolar y el Push-Pull (Marder et al., 1997). Este último es el modelo que se implementa en esta investigación, se conoce como Push-Pull debido a que en un extremo de la molécula se encuentra un grupo electro-donador (rico en electrones), mientras que en el otro extremo hay un grupo electro-aceptor (deficiente en electrones); luego, un lado hala y el otro empuja electrones (Push-Pull), generando un proceso de transferencia electrónica a través de la cadena molecular implicada, acompañado por un cambio en las poblaciones electrónicas de los niveles HOMO a LUMO (Brédas et al., 2002).

El Gap de energía (energía de separación entre el HOMO y el LUMO) determinará la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de transferencia de carga intramolecular, la cual puede ajustarse para que coincida con longitudes de onda en el rango del espectro óptico o de un láser sintonizable, a través de la variación controlable en el carácter electro-donor o electro-aceptor de los sustituyentes en cada extremo de la cadena molecular principal. Esto implica también encontrar las posiciones estratégicas, de la estructura padre, donde se aplicarán las respectivas sustituciones (Kim & Park, 2008).



**Figura 2.1.** Modelo Push-Pull

Sistemas moleculares como éstos (Fig. 2.1) son de mucha importancia para la física del láser porque mediante una adecuada elección de los sustituyentes electro-donores o electro-aceptores, es posible controlar de manera muy efectiva sus propiedades optoelectrónicas. Una adecuada elección de sustituyentes electro-donores y electro-aceptores permite controlar eficazmente sus propiedades optoelectrónicas, lo que los convierte en candidatos ideales para su aplicación en láseres orgánicos y dispositivos de emisión de luz (Wang et al., 2010).

## QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL

La Mecánica Cuántica nace a principios del siglo XX, especialmente para describir el comportamiento del mundo microscópico. Al aplicar ésta a los problemas de la química se define en parte la “Química Cuántica” ya que ésta involucra también métodos de la Mecánica y Dinámica Molecular tratadas en Termodinámica Estadística (Szabo & Ostlund, 1996). Donde el principal objetivo de Química Cuántica es, a partir de las leyes de la Mecánica Cuántica, obtener información teórica (sin medidas experimentales) de sistemas químicos moleculares para la descripción de propiedades tales como: geometría, energía

de enlace y de formación, cargas, momentos dipolares etc. (Cramer, 2013). Para dichos cálculos se desarrollaron métodos matemáticos complicados entre los que se destacan los llamados “Métodos Semiempíricos”, los “Métodos Ab Initio” y el “Método de la Teoría de los Funcionales de la Densidad”, entre otros (Kohn & Sham, 1965).

Sin embargo, la complejidad y el gran número de ecuaciones a resolver en un estudio teórico de sistemas moleculares complejos hace que el cálculo mecano-cuántico de las mismas, a través de los métodos anteriormente mencionados, sea extremadamente difícil y extendido por lo que se hace necesario el uso de los métodos computacionales, de ahí el nombre de “Química Cuántica Computacional”. Paralelamente a los métodos de cálculo se han desarrollado los métodos computacionales, los cuales se han convertido, debido al gran auge y avance (aumento en la potencia) de las computadoras, en una herramienta indispensable en el estudio teórico de estructuras electrónicas de sistemas moleculares complejos. En este campo merece una referencia especial el grupo dirigido por John A. Pople (premio Nobel de Química en 1998), quienes han logrado desarrollar una completa metodología de la Química Cuántica actualmente herramienta de muchas disciplinas científicas (Frisch et al., 2016).

En la actualidad existen en el mercado una gran variedad de paquetes computacionales tanto comerciales como académicos que permiten la implementación de la Química Cuántica Computacional, entre los más utilizados se pueden destacar:

- GAUSSIAN, del cual existen varias versiones: Gaussian 92, Gaussian 94, Gaussian 98, Gaussian 03w, Gaussian 09...
- GAMESS (Sistema de Estructura Electrónica Atómica y Molecular General), es un programa ab initio con menos métodos de cálculo que el Gaussian, pero con la ventaja de ser libre.
- JAGUAR, es un programa rápido que usa el método “Pseudopotencial” y puede hacer cálculos bajo el enfoque de Hartree-Fock, Método Paramétrico 2 y Teoría de los Funcionales de la Densidad (HF, MP2 y DFT).
- CADPAC (Paquete de Derivadas Analíticas de Cambridge), es un programa ab initio que contiene HF, DFT y los métodos de correlación comúnmente usados.
- SPARTAN, programa que también utiliza una interface gráfica; incluye métodos ab initio (HF y MP2), DFT, semiempíricos y de Mecánica Molecular.
- HYPERCHEM, incluye métodos HF, semiempíricos, de MM; trabaja sobre Windows PC y estaciones de trabajo, también utiliza una interface gráfica.
- TURBOMOLE, es un programa que usa totalmente la simetría molecular y trabaja en estaciones de trabajo y PC Intel, utilizando el sistema operativo LINUX.

Nos referiremos especialmente al paquete computacional “Gaussian 09w” (Frisch et al., 2016), por ser el programa elegido para realizar los cálculos teóricos en este trabajo. Más que un programa, Gaussian 09w es un sistema de programas conectados para ejecutar una variedad de cálculos de estructura electrónica, originalmente creado por el grupo dirigido por John. A. Pople y, aunque es cierto que existen varias versiones, la primera fue creada en 1976 y llamada Gaussian-76; existe en versiones para supercomputadoras, estaciones de trabajo UNIX y para ordenadores personales con sistema WINDOWS.

Una de las principales ventajas que presenta el paquete computacional Gaussian 09w es que puede utilizar una interface gráfica (el GaussView o el Chem3D) con la cual se puede construir y visualizar las moléculas en estudio, así como facilitar la introducción de los datos de entrada para darle la orden al programa de realizar los respectivos cálculos. Además, a nivel mundial es uno de los paquetes más completos y utilizados para realizar este tipo de trabajos. En 1993, por ejemplo, Gaussian fue, el paquete de programas de Química Cuántica Computacional más ampliamente usado (Frisch et al., 2016). Es un programa fácil de utilizar que permite realizar una amplia variedad de cálculos usando virtualmente cualquier método disponible de la Mecánica Cuántica, capaz de calcular muchas propiedades moleculares y reacciones químicas, incluyendo, entre otras: energías de reacción y de enlace, cargas atómicas, frecuencias vibracionales, optimización de las geometrías, etc. Cálculos que se pueden realizarse para sistemas en fase gaseosa y en solución, en sus estados fundamentales y excitados. Así, Gaussian 09w permite explorar áreas de interés químico como los efectos del sustituyente, mecanismos de reacción, superficies de energía potencial, energías de excitación, entre otras. Los cálculos realizados para la construcción de este libro fueron en el paquete computacional de Gaussian 09, instalada en el Sistema Operativo Windows y se utilizó la interface gráfica GaussView 5.0.

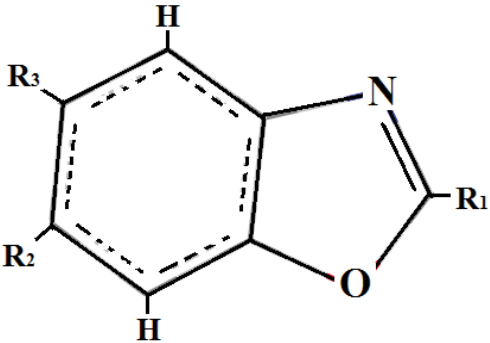
## ESTRUCTURAS MOLECULARES OBJETOS DE ESTUDIO

En la Tabla 2.1 se muestran los sustituyentes utilizados, con algunas propiedades calculadas teóricamente con el fin de mejorar la descripción de los mismos. Pruebas experimentales han demostrado que algunos sustituyentes como, por ejemplo,  $\text{NH}_2$  y  $\text{CH}_3$  aceleran la reacción química y otros sustituyentes  $\text{Cl}$  y  $\text{NO}_2$  la retardan (Gómez et al., 2015). Estos grupos que aceleran la reacción tienen un carácter donador de electrones; mientras que los que la retardan se les atribuye el carácter de aceptor de electrones. Sin embargo, el carácter de estos sustituyentes puede variar de acuerdo en la estructura en la que se apliquen (ya que también depende de la electronegatividad global de cada sistema) y de lo que se trata es de estudiar el comportamiento de estos sustituyentes y si conservan sus propiedades (electro-aceptoras o electro-donoras) después de que hagan parte de la estructura padre de los benzoxazole.

SUSTIYENTES	CARÁCTER	GRUPO	ENERGÍA (Hartree)	M. DIPOLAR (Debye)	Spin
OH	Aceptor	Hydroxyl	-75.733	1.8725	Doblete
CH <sub>3</sub>	Donor	Metilo	-39.842	0.000	Doblete
NO <sub>2</sub>	Aceptor	nitro	-205.014	0.3556	Singlete
NH <sub>2</sub>	Donor	nitro	-55.878	2.1851	Doblete
COH	Donor	Hydroxyl	-113.774	2.2610	Doblete
NO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Aceptor	nitro	-205.618	3.0117	Doblete
COH <sub>3</sub>	Donor	Metilo	-113.794	2.5262	Doblete
CL	Aceptor	Cloro	-460.138	0.00	Singlete

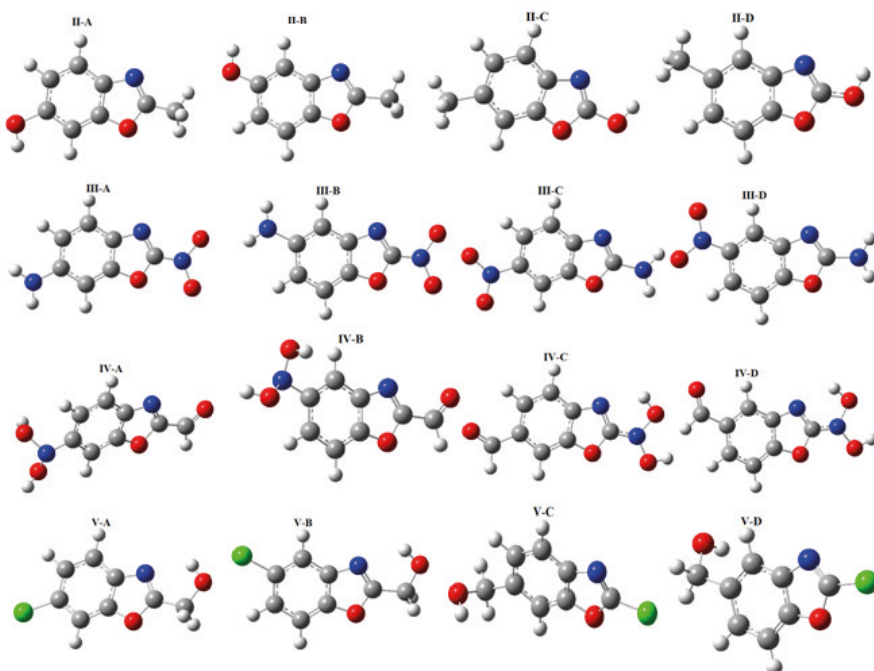
**Tabla 2.1.** Lista de Sustituyentes

Una vez seleccionados los sustituyentes y con el fin de estudiar el efecto que éstos producen en las propiedades opto-electrónicas en la estructura 1,3-benzoxazol, se hizo un barrido rotando la posición de estos sustituyentes tomando sólo la cadena molecular más larga de la estructura padre, obteniendo las estructuras mostradas en la Tabla 2.2 y en la Figura 2.2.

ESTRUCTURAS MOLECULARES OBJETOS DE ESTUDIO					
 <p><b>ESTRUCTURA I.</b> 1,3-BENZOXAZOLE (R1=R2=R3=H)</p>					
ESTRUCTURA		SUSTITUYENTE	ESTRUCTURA		SUSTITUYENTE
II	A	R1=CH <sub>3</sub> ; R2=OH; R3=H	IV	A	R1=CHO; R2= NO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; R3=H
	B	R1=CH <sub>3</sub> ; R2=H; R3=OH		B	R1=CHO; R2=H; R3= NO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
	C	R1=OH; R2=CH <sub>3</sub> ; R3=H		C	R1= NO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; R2=CHO; R3=H
	D	R1=OH; R2=H; R3=CH <sub>3</sub>		D	R1= NO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; R2=H; R3=CHO
III	A	R1=NO <sub>2</sub> ; R2=NH <sub>2</sub> ; R3=H	V	A	R1=COH <sub>3</sub> ; R2=CL; R3=H
	B	R1=NO <sub>2</sub> ; R2=H; R3=NH <sub>2</sub>		B	R1=COH <sub>3</sub> ; R2=H; R3=CL
	C	R1=NH <sub>2</sub> ; R2=NO <sub>2</sub> ; R3=H		C	R1=CL ; R2=COH <sub>3</sub> ; R3=H
	D	R1=NH <sub>2</sub> ; R2=H; R3=NO <sub>2</sub>		D	R1=CL; R2=H; R3=COH <sub>3</sub>

**Tabla 2.2.** Estructuras Moleculares Objetos de Estudio

Este grupo de moléculas objeto de estudio en este trabajo pertenece a la familia de los Benzoxazoles. La estructura base es la molécula 1,3-Benzoxazole (Estructura I de la Tabla 2.2), la cual surge de la fundición de un anillo de benceno y uno de oxazol, es un compuesto orgánico aromático cuya fórmula química es  $C_7H_5NO$ , tiene un olor parecido al de la pyridine (muy parecido al olor del alquitrán) y es algo tóxico por lo que no tiene usos domésticos, su principal uso está en la industria y la investigación. Mientras que las estructuras derivadas surgen al realizar las sustituciones R1, R2 y R3 por los respectivos sustituyentes.



**Figura 2.2.** Estructuras Moleculares Objetos de estudio

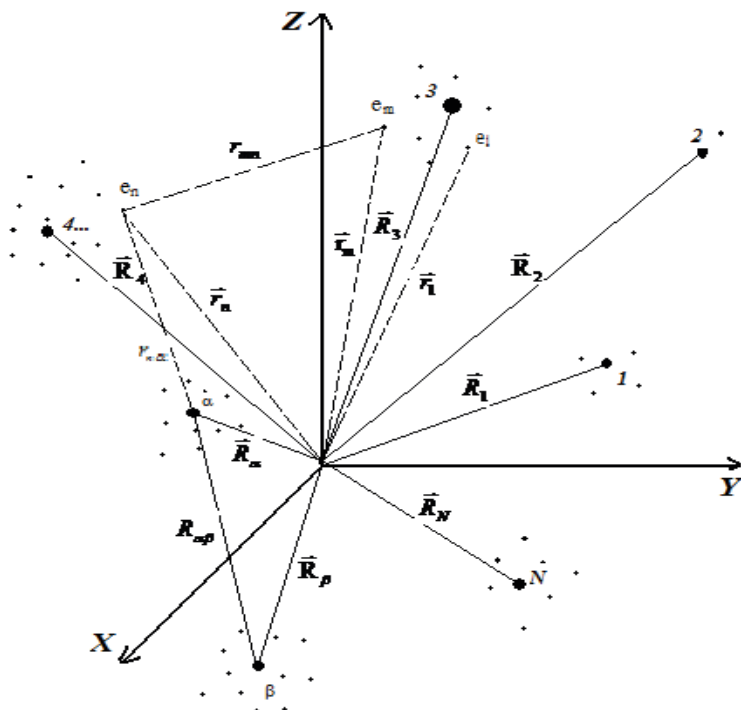
## MÉTODOS DE CÁLCULO DE ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS EN SISTEMAS MOLECULARES

En este capítulo se presenta un enfoque de los diferentes métodos de cálculo de estructuras electrónicas de sistemas moleculares. Inicialmente, se determina la ecuación matemática que describe el comportamiento mecánico cuántico del sistema molecular poliatómico y se realiza una primera simplificación, la cual consiste en considerar el movimiento electrónico separadamente del movimiento nuclear. Posteriormente, se describen brevemente los diferentes enfoques utilizados para resolver dicha ecuación, haciendo énfasis en la Teoría de los Funcionales de la Densidad, tanto en su versión dependiente como independiente del tiempo, el conjunto de funciones base empleado, que caracteriza el nivel de teoría, y la funcional utilizada para determinar la energía de correlación.



El estudio de estructuras electrónicas en átomos y moléculas se basa en la mecánica cuántica, la cual “proporciona una explicación precisa de la estructura y de las propiedades físicas de un sistema molecular mediante la descripción de la distribución y los niveles de energía disponibles de los electrones” (Parr & Yang, 1989). Realizar un estudio teórico de la estructura electrónica de un sistema molecular multiatómico implica, en algunos casos, la resolución de la ecuación de Schrödinger, la cual describe el comportamiento mecánico cuántico del sistema.

Para comprender mejor las distancias que se presentan dentro de una molécula y formular la ecuación de Schrödinger específica para cada uno de los sistemas moleculares estudiados, se puede representar una molécula poliatómica considerando las diferentes posiciones de los núcleos y los electrones en un sistema de referencia espacial fijo (ver Figura 2.3). Es importante destacar que, en el caso de los electrones, se toma en cuenta el centro de masa de la nube electrónica, el cual está determinado por la distribución relativa de estos alrededor de los núcleos.



**Figura 2.3.** Representación Gráfica de una Molécula Poliatómica <sup>[31]</sup>.

Donde:  $r_{mm} = |\vec{r}_n - \vec{r}_m|$  y  $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$  representan las respectivas distancias, en un instante determinado, entre el  $\alpha$ -ésimo y el  $\beta$ -ésimo electrón y entre el  $\alpha$ -ésimo y el  $\beta$ -ésimo núcleo que hacen parte de los átomos que conforman la molécula. Entonces, la ecuación de valores propios independiente del tiempo que describe el comportamiento mecánico cuántico de dicho sistema es:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, \eta) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}, \eta)$$

Donde  $\eta$  son las coordenada de spin,  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano que contiene la información de la energía total del sistema,  $E$  es un observable que, en este caso, representa la magnitud de la energía del sistema asociada al operador  $\hat{H}$  y  $\psi$  es la función de onda que define el estado del sistema, la cual depende de  $3N$  coordenadas espaciales y de  $N$  coordenadas de spin. Donde  $N$  representa el número de núcleos más el número de electrones ( $K$ ) que forman la molécula.

El primer problema que hay que enfrentar es determinar la expresión matemática, no relativista, que tiene ese hamiltoniano, por lo que hay que considerar tanto la energía cinética como la potencial de los electrones, así como de los núcleos. Se tiene por tanto que:

$\hat{H} = \hat{T} + U$  con  $U = \hat{U}$ , siendo  $\hat{T}$  el operador que describe al observable energía cinética del sistema y  $U$ , el operador que describe al observable energía potencial electrostática de interacción entre los electrones y entre estos últimos y los núcleos de los átomos que conforman la molécula. Luego:

$$\hat{T} = \hat{T}_N + \hat{T}_e \text{ y } U = U_{eN} + U_{ee} + U_{NN} \Rightarrow \hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + U_{eN} + U_{ee} + U_{NN}$$

Donde los términos primero y segundo representan los operadores que describen los observables energía cinética de los núcleos y de los electrones respectivamente; el tercer término representa el operador que describe el observable energía potencial electrostática de atracción entre los electrones y los núcleos de los átomos que conforman la molécula y, finalmente, los dos últimos términos representan los operadores que describen los observables energía potencial electrostática de repulsión entre los electrones con los electrones, para el cuarto término y de repulsión entre los núcleos con los núcleos, para el último.

Si se designa por  $N$  al número de átomos y por  $K$  al número de electrones que hacen parte de los diferentes átomos que conforman la molécula, entonces se tiene:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{N_\alpha} &= -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 & \Rightarrow \hat{T}_N &= -\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \\ \hat{T}_{e_n} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{e_n}^2 & \hat{T}_e &= -\sum_{n=1}^K \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{e_n}^2 \\ U_{e_n N_\alpha} &= -\frac{Z_\alpha e e_n}{4\pi\epsilon_0 r_{n\alpha}} & \Rightarrow U_{eN} &= -\sum_{\alpha=1}^N \sum_{n=1}^K \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{n\alpha}} \\ U_{e_n e_m} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{nm}} & \Rightarrow U_{ee} &= \sum_{n=1}^K \sum_{m \neq n}^{K-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{nm}} \\ U_{N_\alpha N_\beta} &= \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} & \Rightarrow U_{NN} &= \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^{N-1} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \end{aligned}$$

Luego:

$$\hat{H} = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^K \nabla_n^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{n=1}^K \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{n\alpha}} + \sum_{n=1}^K \sum_{m \neq n}^{K-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{nm}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^{\alpha-1} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \quad (1)$$

Y la ecuación de Schrödinger no relativista que describe el comportamiento mecánico cuántico para una molécula poliatómica es:

$$\left( -\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^K \nabla_n^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{n=1}^K \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{n\alpha}} + \sum_{n=1}^K \sum_{m \neq n}^{K-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{nm}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^{\alpha-1} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \right) \Psi = E\Psi \quad (2)$$

El tercer término del Hamiltoniano, que representa la interacción electrostática entre los electrones y los núcleos en la energía potencial U, hace imposible la solución exacta de la ecuación (2). Aunque, en principio, la formulación de la mecánica cuántica proporciona una manera formal de obtener información estructural precisa de un sistema molecular, las herramientas matemáticas necesarias para resolverla exactamente aún no están disponibles, por lo que es necesario recurrir a los llamados métodos de aproximación.

En la actualidad, la única teoría capaz de interpretar las ecuaciones de movimiento de sistemas moleculares complejos es la mecánica cuántica, aunque en algunos casos también se emplean cálculos basados en mecánica clásica (Leach, 2001).

Existen dos grandes enfoques en los cálculos de estructuras moleculares: los métodos basados en la mecánica cuántica y los que utilizan modelos clásicos. Sin embargo, los cálculos mecánico-cuánticos de sistemas moleculares suelen ser costosos en términos de recursos computacionales, por lo que se requieren simplificaciones. Estas simplificaciones pueden realizarse dentro del formalismo de la mecánica cuántica, utilizando métodos **Ab Initio** o semiempíricos, o bien aproximando los modelos mediante mecánica clásica, como en la mecánica molecular (Cramer, 2013).

En este libro, se adopta exclusivamente el enfoque mecánico-cuántico para interpretar las ecuaciones que describen los movimientos de las partículas que componen cada sistema molecular estudiado. Dentro de los métodos utilizados en química cuántica computacional, se empleó la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), debido a su equilibrio entre precisión y costo computacional (Parr & Yang, 1989). El método semiempírico AM1 (\*Austin Model 1\*) solo se utilizó para obtener una geometría inicial para los cálculos posteriores basados en DFT. Antes de ello, se aplicó una primera simplificación a la ecuación (2), introducida por Max Born y J. Robert Oppenheimer, conocida como la \*Aproximación de Born-Oppenheimer\* (Born & Oppenheimer, 1927).

La aproximación de Born-Oppenheimer se apoya en el hecho de que los núcleos de los átomos son mucho más pesados que los electrones. Esto permite suponer que el movimiento de los núcleos es casi nulo comparado con el de los electrones, lo cual permite considerar que las posiciones nucleares permanecen prácticamente inmóviles respecto al rápido movimiento electrónico durante intervalos de tiempos en los cuales sólo es notorio los cambios de posición que sufren los electrones ante una configuración nuclear específica, pudiéndose realizar la simplificación de trabajar con una función de onda puramente electrónica:  $\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})$ ; donde  $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_K$ , representa las coordenadas de cada uno de los electrones de los átomos que conforman la molécula y  $\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N$ , representa las coordenadas de cada uno de los núcleos de los átomos que conforman la molécula, de esta forma, dicha función depende explícitamente de las posiciones electrónicas y paramétricamente de las distintas posiciones de los núcleos ( $\vec{R} = cte$ ), obteniendo un valor de la energía electrónica para cada una de las configuraciones geométricas consideradas.

Mediante un proceso matemático, descrito adecuadamente en muchos escritos [31, 86-89], la ecuación (2) puede descomponerse en otras dos, una que describe el comportamiento electrónico (ecuación 3) y otra que describe el comportamiento de los núcleos (ecuación 4).

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^K \nabla_n^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{n=1}^K \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{n\alpha}} + \sum_{n=1}^K \sum_{m \neq n}^{K-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{nm}} \right) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3)$$

$$\left( -\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E_e(\vec{R}) + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^{\alpha-1} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \right) \phi_N(\vec{R}) = E_{tot} \phi_N(\vec{R}) \quad (4)$$

La ecuación 4 describe el comportamiento de los núcleos (esencialmente de vibración) de los átomos que conforman la molécula poliatómica. Y donde  $E_e(\vec{R})$  representa la energía electrónica del sistema. Es importante notar que para cada estado electrónico se debe resolver una ecuación de Schrödinger diferente, ya que la suma  $E_e(\vec{R}) + U_{NN}(\vec{R})$  es distinta para cada estado.

El problema se reduce ahora a solucionar la ecuación 3, la cual contiene el término de repulsión inter-electrónica el cual impide su solución de forma exacta.

Un prime método para solucionar de forma aproximada la ecuación 3, fue propuesto en 1928 por Douglas Rayner Hartree (1897–1958), físico y matemático inglés, quien introdujo una forma muy original, que posteriormente modificarían Fock y Slater para introducir los términos de intercambio, o la consideración de las funciones antisimétrica, dando así origen al método de Hartree-Fock.

El método de Hartree consiste en transformar un sistema con “K” electrones en “K” sistemas con un electrón, para ello intenta obtener un operador monoeléctrico, ya que parte de funciones que son producto de funciones monoeléctricas (Modelo de Partículas Independientes), las cuales no tienen necesariamente por qué ser hidrogenoides y por lo general son combinaciones lineales de funciones tipo Slater o gaussianas [28]. La función de onda queda, por tanto, expresada como:

$$\Psi_e = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3)\dots\phi_{K-1}(\vec{r}_{K-1})\phi_K(\vec{r}_K) = \prod_{n=1}^K \phi_n(\vec{r}_n) \quad (5)$$

Ecuación conocida con el nombre de producto de Hartree y sugiere que la función que describe un electrón cualquiera es completamente independiente de todos los otros electrones. En otras palabras, la función de onda representada por la ecuación (5) correspondería a lo que se conoce como modelo de partículas independientes.

Hartree propone, además, expresar el término de repulsión interelectrónica,  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{nm}}$  de la ecuación (3) obtenida en la aproximación de Born-Oppenheimer, como una energía electrostática promedio  $u_n^{ef}$ . Donde considera que cada electrón, en vez de tener una carga puntual, tiene su carga distribuida aleatoriamente en una región de su vecindad, con esto Hartree introduce el concepto de “nube electrónica” o “nube de carga”. El método supone que cada electrón “ve” a los otros electrones como nubes de carga deslocalizadas. Así Hartree expresa el potencial electrostático promedio del electrón n, como:

$$u_n^{ef}(\vec{r}_n) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m \neq n} \int_{\tau_m}^{K-1} \frac{\phi_m^*(\vec{r}_m)\phi_m(\vec{r}_m)}{r_{nm}} d\tau_m \quad (6)$$

De esta forma logra obtener un potencial electrostático promedio para cada electrón generado por los demás y que depende sólo de las coordenadas de cada electrón. Construyendo así un nuevo hamiltoniano de la forma:

$$\hat{H}_e^H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^K \nabla_n^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{n=1}^K \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{n\alpha}} + \sum_{n=1}^K u_n^{ef}(\vec{r}_n) \quad (7)$$

Llamado hamiltoniano electrónico de Hartree, que al utilizarlo junto con la ecuación (6) en la ecuación (3), se puede recurrir al método de separación de variables para obtener así  $K$  ecuaciones monoeléctricas de la forma:

$$\{\hat{H}_e^H \phi_n = E_n \phi_n\} \quad (8)$$

Ecuación que puede resolverse por métodos iterativos, el enfoque de Hartree, sin embargo, presenta varios inconvenientes:

- No trata exactamente la interacción interelectrónica. Al tratar la repulsión entre los electrones como un promedio deja abierta la probabilidad de que dos de ellos ocupen una misma posición.
- Por otra parte, las funciones de onda presentadas consideran solamente las coordenadas espaciales de los electrones y no consideran las propiedades del spin.

La solución a estos problemas la presentan *Vladimir Aleksándrovich Fock* (1898–1974), físico ruso y *John Clarke Slater* (1900–1976), físico y químico teórico estadounidense. Quienes consideran que, para tener en cuenta los efectos del spin, una función de onda cualquiera debe incluir una cuarta coordenada para cada electrón, la coordenada del spin<sup>[28]</sup>. Así, la función de onda presentada en la ecuación (3), debe ser reescrita como:

$$\Psi_{\epsilon} = \phi_1(\vec{r}_1, \eta_1) \phi_2(\vec{r}_2, \eta_2) \phi_3(\vec{r}_3, \eta_3) \dots \phi_{K-1}(\vec{r}_{K-1}, \eta_{K-1}) \phi_K(\vec{r}_K, \eta_K) = \prod_{n=1}^K \phi_n(\vec{r}_n, \eta_n)$$

Funciones que al considerar ahora las coordenadas espaciales y de spin de los electrones, son conocidas como “funciones de spin-orbitales”.

Para tratar la indistinguibilidad de los electrones, Fock propone utilizar funciones antisimétricas respecto al cambio de coordenadas (funciones que cumplen con el principio de exclusión de Pauli), es decir que ellas deben cambiar de signo toda vez que sean efectuados cambios en las coordenadas de dos electrones cualesquiera. Una manera simple de construir funciones de onda antisimétricas incluyendo la indistinguibilidad de los electrones, es a través de determinantes del tipo:

$$\Psi_{\epsilon}^{SI} = \frac{1}{\sqrt{K!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha & \phi_1(1)\beta & \phi_{K/2}(1)\alpha & \phi_{K/2}(1)\beta \\ \phi_1(2)\alpha & \phi_1(2)\beta & \phi_{K/2}(2)\alpha & \phi_{K/2}(2)\beta \\ \phi_1(3)\alpha & \phi_1(3)\beta & \phi_{K/2}(3)\alpha & \phi_{K/2}(3)\beta \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(K)\alpha & \phi_1(K)\beta & \phi_{K/2}(K)\alpha & \phi_{K/2}(K)\beta \end{vmatrix} \quad (9)$$

La expresión (9) es conocida como “función de onda de Slater”, donde cada spin-orbital es el producto de un orbital espacial  $\phi_K$  y una función de spin ( $\alpha$  o  $\beta$ ), en la cual las partículas ya son indistinguibles debido a que un orbital sólo puede tener un electrón con espín  $\beta$  y un electrón con espín  $\alpha$  (sino el determinante de Slater se anula) y donde el término  $1/\sqrt{K!}$  es una constante de normalización, la cual asegura que, si los  $\phi_K$  están normalizados,  $\Psi_{\epsilon}^{SI}$  también lo estará.

Con estas nuevas consideraciones para la función de onda, la ecuación de Schrödinger a resolver utilizando el enfoque de Hartree-Fock sería:

$$[\hat{H}_{\epsilon}^H + U_{NN}(\vec{R}_{\alpha})] \Psi_{\epsilon}^{SI} = E^{HF} \Psi_{\epsilon}^{SI}$$

Donde el término  $U_{NN}(\vec{R}_{\alpha})$  ya se definió anteriormente como la energía potencial electrostática entre los núcleos de los átomos que conforman la molécula para una configuración espacial dada y el término  $E^{HF}$ , representa la energía de Hartree-Fock.

El método de Hartree-Fock busca aquellos orbitales  $\phi_n$  que minimizan a  $E^{HF}$ . Es decir que de todos los posibles valores que pueda tomar dicha energía, existe uno tal que:

$$\frac{\partial E^{HF}}{\partial \phi_n} = 0$$

El proceso de minimización de dicha energía conduce a que los orbitales moleculares  $\phi_n$  de Hartree-Fock ortogonales de capa cerrada satisfacen la ecuación [36]:

$$\hat{F}(1)\phi_n(1) = \epsilon_n \phi_n(1) \quad (10)$$

La expresión (10) es una ecuación de valores propios conocida como ecuación de Hartree-Fock, donde  $\varepsilon_n$  es el valor propio de la energía orbital asociada al orbital  $\phi_n$  y  $\hat{F}(1)$ , que es función de  $\phi_n$ , es llamado “operados de Fock” y se define como:

$$\hat{F}(1) = \hat{f}_1(1) + \sum_{m=1}^{K/2} [2\hat{H}_m(1) - \hat{G}_m(1)] \quad (11)$$

Donde  $\hat{f}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1\alpha}}$  y los operadores de Coulomb  $\hat{H}_m$  y de intercambio  $\hat{G}_m$  están definidos como:

$$\hat{H}_m(1) = \int_{r_2} |\phi_m(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \quad (12)$$

El cual da el potencial local promedio en el punto donde se encuentra el electrón 1 debido a la distribución de carga del electrón en el orbital  $\phi_m$ .

Mientras que el operador de intercambio, el cual es debido a la exigencia de antisimetrización de la función de onda, es muy parecido al operador de Coulomb excepto que difieren en el intercambio de los orbitales  $\phi_n$  y  $\phi_m$ :

$$\hat{G}_m(1)\phi_n(1) = \left[ \int_{r_2} \phi_m^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_n(2) d\tau_2 \right] \phi_m(1) \quad (13)$$

De esta forma, el operador de Coulomb  $\hat{H}_m$  representa la energía potencial de interacción entre el electrón 1 y una nube de electrones con densidad electrónica  $|\phi_m(2)|^2$  y el operador de intercambio  $\hat{G}_m$  es debido a la antisimetría de la función de onda [36].

Más tarde, en 1951, *Clemens C.J. Roothaan* (1918- ...), físico y químico holandés y *George Garfield Hall* (1925-...), matemático y físico-químico cuántico irlandés, proponen expandir los orbitales espaciales  $\phi_n$ , como una combinación lineal de una serie de funciones de base [37] de un electrón  $\{\chi_s\}_{s=1}^b$ :

$$\phi_n = \sum_{s=1}^b c_{ns} \chi_s \quad (14)$$

Lo ideal sería que  $\chi_s$  fuera un conjunto infinito de funciones ( $b \rightarrow \infty$ ) sin embargo, esto sería computacionalmente imposible por lo que, en la práctica, se trabaja con un conjunto finito de funciones convencionalmente elegidas, de esta forma *Roothaan* y *Hall* introducen el concepto de “conjuntos de funciones base”, buscando con ello la mejor representación geométrica de los orbitales moleculares.

Sin embargo, el método desarrollado por Hartree-Fock y posteriormente complementado por Roothaan-Hall, presenta limitaciones importantes. La primera se encuentra en la naturaleza monoeléctronica del operador de Fock que excluye la consideración de la correlación electrónica<sup>2</sup>, es decir que no tienen en cuenta la correlación entre los movimientos de los electrones que tienden a moverse de forma que se eviten lo más

2. El hecho de que las funciones de onda de cada electrón dependan únicamente de las coordenadas del propio electrón y no de las coordenadas del resto de los electrones, hace que se desprecie la correlación electrónica.

posible; la segunda es que las funciones de onda de Slater siguen siendo aproximaciones, ya que mantienen la aproximación orbital y, otra limitación importante se encuentra en los requisitos computacionales relacionados con la evaluación numérica de la gran cantidad de integrales monoeléctricas y bielectrónicas, que depende del número de electrones y del conjunto de bases escogido, el cual crece rápidamente con el número de funciones auxiliares. Por lo que se hace evidente que la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan, que se realiza de forma iterativa dentro del proceso autoconsistente, SCF, se realice a través de un programa computacional y que los recursos que requiera la computadora (velocidad de procesamiento, espacio en memoria, espacio en disco, entre otros.) aumenten a medida que aumenta la complejidad de la molécula, incrementando a la vez el tiempo de cálculo. Por esta razón, se buscó la forma de simplificar la complejidad de las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan surgiendo así los métodos basados en los enfoques Semiempírico y DFT, este último se describirá más adelante, antes se hará una descripción del conjunto de funciones base utilizado en este trabajo para la representación geométrica de los orbitales moleculares.

## Conjunto de funciones base

Como se dijo anteriormente, Roothaan y Hall son quienes proponen expandir los orbitales espaciales, como una combinación lineal de una serie de funciones  $\chi_s$ , buscando construir una función de prueba adecuada para describir cada orbital molecular (en principio la elección más intuitiva serían funciones hidrogenoides centradas sobre los átomos, pero su aplicabilidad en moléculas poliatómica es muy costosa desde el punto de vista computacional). Ese conjunto de funciones que se toman para construir dicha función de prueba es lo que se denomina “Conjunto de Funciones Base”. Antoni Salvà Salvà, en su Memoria Doctoral, las define como “el conjunto de funciones matemáticas a partir de las cuales se construye la función de onda”, su utilización permite extender el método de Hartree-Fock a moléculas poliatómica.

La notación más utilizada hoy en día para la descripción de los conjuntos de bases en química cuántica es la propuesta por John A. Pople y sus colaboradores, conocida como “bases de Pople” (Pople et al., 1980). Entre los conjuntos de base utilizados por Pople, ordenados por complejidad, se encuentran: la base mínima (zeta única) STO-3G, bases de doble zeta (3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G) y bases de triple zeta (6-311G).

Un mismo cálculo de estructura electrónica puede realizarse varias veces utilizando diferentes conjuntos de base, aumentando progresivamente el número de funciones gaussianas en los orbitales internos y externos con el objetivo de reducir los posibles errores no corregidos por bases de menor calidad. En general, incrementar el número de funciones gaussianas en los orbitales internos mejora la precisión en la estimación de la energía molecular, mientras que el aumento de funciones gaussianas en los orbitales externos optimiza la geometría molecular del sistema (Hehre et al., 1986).

En los cálculos realizados en esta investigación, se ha utilizado el conjunto de bases de doble zeta 6-31+G(d). En este conjunto de base, los diferentes orbitales electrónicos moleculares se describen de la siguiente manera:



- El término “6” indica que los orbitales internos se representan mediante una combinación de 6 funciones gaussianas primitivas.
- El término “31G” señala que los orbitales de los electrones de valencia se describen mediante una combinación de funciones gaussianas, en la cual 3 funciones representan la parte más compacta y 1 función describe la parte más extendida del orbital.
- El símbolo “(d)” indica la adición de un conjunto de 6 funciones de tipo “d” en los átomos pesados del sistema molecular, lo que proporciona una mejor descripción de los efectos de polarización.
- El símbolo “+” implica la incorporación de un conjunto de funciones difusas de baja energía (con exponentes en el rango de 0.1 a 0.01), lo cual permite una mejor descripción de sistemas en los que los electrones se distribuyen ampliamente en el espacio, como aniones o estados excitados (Frisch et al., 2016).

A continuación, se describirán los diferentes tipos de funciones que se combinan para dar origen al conjunto de base 6-31+G(d).

- Orbitales Tipo Slater (STO): Este tipo de funciones tienen la forma:

$$STO = S_{n\ell m}^{\xi}(\vec{r}, \theta, \varphi) = N r^{\xi-1} \exp\left(-\frac{r\xi}{a_0}\right) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

Donde  $\xi$  es una carga nuclear efectiva y la parte radial depende sólo del número cuántico  $n$ . Al contrario de los hidrogenoides estos orbitales no son ortogonales y presentan una convergencia muy rápida, describen mejor la densidad electrónica a distancias bien muy cercanas o muy lejanas del núcleo, pero además de que su coste computacional sigue siendo muy alto, presentan dificultades para la evaluación numérica de las integrales bielectrónicas, por lo que su uso es más común en sistemas de 1 ó 2 átomos (para sistemas mayores consumen muchos recursos computacionales y mucho tiempo) y en los métodos semiempíricos. Por ello se sustituyen por combinaciones lineales de funciones del tipo gaussianas.

- Orbitales Tipo Gaussianas (GTO): Este tipo de funciones es propuesto en 1951 por Boys para acelerar la evaluación de las integrales bielectrónicas, ya que tienen la particularidad matemática de que facilitan enormemente la resolución de este tipo de integrales, sobre todo las integrales bielectrónicas extendidas a varios centros, por lo que son las más utilizadas en la actualidad. Una gaussiana cartesiana centrada en un átomo  $b$ , tiene la forma:

$$GTO = G_{ijk}^{\alpha, k}(r) = N x_b^i y_b^j z_b^k \exp(-\alpha r_b^2) \quad (15)$$

Donde  $\alpha$  es un exponente positivo que controla la amplitud del orbital;  $i, j$  y  $k$  son números enteros no negativos que determinan el tipo de orbital;  $x_b, y_b$  y  $z_b$  son coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo  $b$  y  $N$  es la constante de normalización.

Los GTO presentan problemas mayores en el origen y a largas distancias del núcleo, esto es, da una pobre representación de los OA para valores pequeños o muy grandes de  $r_b$  lo que hace necesario la utilización de mayores conjuntos de funciones de base.

Otra forma de obtener un conjunto de funciones base es expresando los OA mediante una combinación lineal de funciones tipo gaussianas. De esta forma, cada función de base estaría dada por:

$$\chi_s = \sum_n d_{sn} G_s \quad (16)$$

Donde cada  $G_s$  es una gaussiana primitiva las cuales se pueden obtener de la expresión (15) de la siguiente forma:

La constante de normalización gaussiana [36] es:

$$N = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[ \frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} \quad (17)$$

Cuando  $i = 0$ ,  $j = 0$  y  $k = 0$ , es decir si  $i + j + k = 0$ , entonces la expresión (15) se transforma en:

$$\begin{aligned} GTO &= G_{ijk}^{\alpha, \kappa}(\vec{r}) = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[ \frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} x_b^i y_b^j z_b^k \exp(-\alpha r_b^2) \\ \Rightarrow G_{1s}(\vec{r}) &= \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[ \frac{(8\alpha)^0 0! 0! 0!}{0! 0! 0!} \right]^{1/2} x_b^0 y_b^0 z_b^0 \exp(-\alpha r_b^2) \\ \Rightarrow G_{1s}(\vec{r}) &= \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha r_b^2) \end{aligned} \quad (18)$$

Cuando  $i + j + k = 1$ , es decir, si por ejemplo:  $i = 1$ ,  $j = 0$  y  $k = 0$  (son tres posibles combinaciones que dan como resultado los factores  $x_b$ ,  $y_b$  o  $z_b$ ), la expresión (15) se convierte en:

$$\begin{aligned} G_{2p}(\vec{r}) &= \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[ \frac{(8\alpha)^{1+0+0} 1! 0! 0!}{2! 0! 0!} \right]^{1/2} x_b^1 y_b^0 z_b^0 \exp(-\alpha r_b^2) \\ \Rightarrow G_{2p}(\vec{r}) &= \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[ \frac{(8\alpha)}{2} \right]^{1/2} x_b \exp(-\alpha r_b^2) \\ \Rightarrow G_{2p}(\vec{r}) &= 2\alpha^{1/2} \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} x_b \exp(-\alpha r_b^2) \end{aligned} \quad (19)$$

De igual forma si  $i + j + k = 2$ , es decir si:  $i = 1$ ,  $j = 1$  y  $k = 0$  (son seis posibles combinaciones que dan como resultado los factores  $(x_b^2, y_b^2, z_b^2, x_b y_b, x_b z_b$  o  $y_b z_b)$ ), la expresión (15) se convierte en:

$$\begin{aligned}
G_{3d}(\vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[ \frac{(8\alpha)^2 1!1!0!}{2!2!0!} \right]^{1/2} x_b^1 y_b^1 z_b^0 \exp(-\alpha r_b^2) \\
\Rightarrow G_{3d}(\vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[ \frac{(8\alpha)^2}{4} \right]^{1/2} x_b y_b \exp(-\alpha r_b^2) \\
\Rightarrow G_{3d}(\vec{r}) &= 4\alpha \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} x_b y_b \exp(-\alpha r_b^2)
\end{aligned} \tag{20}$$

Las funciones (18), (19) y (20) tienen la forma de las funciones tipo *s*, *p* y *d* respectivamente, de igual forma se pueden encontrar de otros tipos. Este tipo de funciones (llamadas funciones gaussianas primitivas) “son adecuadas para cálculos sobre átomos aislados, pero no pueden describir de forma correcta el efecto de la modificación de los orbitales atómicos por la presencia de otros átomos en una molécula”, por lo que tratan de mejorarse a partir de la combinación lineal de gaussianas primitivas (16) que suelen recibir el nombre de “orbitales del tipo gaussianas contraídas” (CGTO), estas requieren de menos costo computacional que las STO y sus resultados son de mejor calidad. Los coeficientes  $d_{sn}$  se escogen de tal forma que reproduzcan lo mejor posible un STO y para asegurar la normalización.

- **Bases Polarizadas:** Puede ocurrir el caso en que la nube electrónica esté distorsionada y pierda su simetría, en este caso es aconsejable añadir “funciones de polarización” las cuales describen correctamente aquellas zonas alejadas de los núcleos de los átomos, generalmente funciones *d* sobre los átomos pesados (diferentes al H) y funciones *p* sobre átomos ligeros o hidrogenoides. Estas adquieren la notación *n-ijG*<sup>+</sup> o *n-ijG(d)* para indicar que se añadió un conjunto de “orbitales *d*” (funciones de polarización) sobre los átomos pesados y si además se incluye una función de polarización (equivalente a un conjunto de “orbitales *p*”) sobre los átomos ligeros, se obtiene la base *n-ijG*”, también denotada como *n-ijG(p,d)*.
- **Bases con Funciones Difusas:** En los casos en que el sistema estudiado es un anión<sup>3</sup> (o sistemas con propiedades similares) por lo que su nube electrónica puede estar expandida o contraída dependiendo de la carga, se aconseja añadir las llamadas “funciones *difusas*”, este tipo de funciones permiten la descripción correcta de aniones y de enlaces débiles, especialmente los puentes de hidrógeno. Se trata de gaussianas que tienen exponentes orbitales muy pequeños (normalmente entre 0.01 y 0.1) del tipo *s* y *p* que corrigen la forma de la nube electrónica. La notación para estos conjuntos de bases consiste en añadir signos “+”, con lo que la base *n-ij+G(p)* añade sobre la base *n-ijG(p)* una función difusa sobre los átomos pesados y *n-ij++G(p)*, añade una función difusa sobre los átomos pesados y otra sobre los ligeros.

3. Los aniones son compuestos con pares solitarios y, al igual que los dímeros (unión de dos moléculas simples por puentes de hidrógenos), tienen densidad electrónica a grandes distancias del núcleo [41].

## Métodos basados en el enfoque de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

Una de las principales limitaciones del método Hartree-Fock (HF) en la descripción de estructuras moleculares de varios cuerpos radica en que, para el cálculo de la energía y otras propiedades esenciales, la variable central a determinar es la función de onda. Esta función depende de  $3N$  variables espaciales y  $N$  variables de espín (donde  $N$  es el número total de electrones del sistema), lo que la convierte en un objeto matemáticamente complejo de manipular. Además, los métodos HF no determinan completamente la energía de correlación electrónica, lo que motivó la búsqueda de enfoques alternativos con menor dependencia computacional y mayor precisión en la descripción de efectos de correlación electrónica (Parr & Yang, 1989).

Así surge la **Teoría de los Funcionales de la Densidad** (\*Density Functional Theory\*, DFT), en la cual la variable central ya no es la función de onda, sino la **densidad electrónica**. Esta teoría establece que la energía electrónica del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están completamente determinadas por la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , que depende únicamente de tres coordenadas espaciales, independientemente del número de electrones del sistema. Esta reducción en la cantidad de variables simplifica notablemente los cálculos (Hohenberg & Kohn, 1964).

La DFT ha demostrado ser altamente eficiente en la descripción de la correlación electrónica. Sin embargo, existe un debate sobre si debe considerarse un método **Ab Initio**, ya que, según algunos investigadores, el uso de funcionales empíricos de intercambio y correlación que no derivan directamente de una teoría exacta descalifica a la DFT como un método completamente **Ab Initio** (Becke, 1993). Sin embargo, para muchos físicos y químicos teóricos, la DFT sí se considera un método **Ab Initio**, dado que no requiere parámetros adicionales obtenidos de resultados experimentales para describir los sistemas moleculares (Kohn & Sham, 1965).

Hoy en día, la DFT es una de las metodologías más utilizadas en el estudio de estructuras electrónicas, no solo por su simplicidad computacional, sino también por su precisión en la obtención de resultados. Su principal ventaja radica en la reducción del número de variables necesarias para los cálculos, lo que disminuye significativamente la complejidad de las integrales y, en consecuencia, el tiempo de cómputo en comparación con la teoría de Hartree-Fock (Jones, 2015). Sin embargo, su principal desventaja es la necesidad de conocer el **funcional de intercambio-correlación exacto**. Dado que este funcional no se conoce con exactitud (ni se ha demostrado la existencia de un funcional universal), la DFT se convierte en una teoría de aproximaciones. Como resultado, han surgido diversas propuestas para definir estos funcionales, conocidos como **Funcionales de Intercambio y Correlación**, los cuales se describirán más adelante.

La Teoría de los Funcionales de la Densidad tiene sus raíces en la década de 1920, cuando Thomas y Fermi calcularon la energía de un gas de electrones representando su energía cinética como un funcional de su densidad electrónica. Para ello, utilizaron la suposición de que los electrones, en promedio, están distribuidos uniformemente en un espacio fásico, con dos electrones en un volumen dado por:

$$4 \pi/3 k_F^3 = 2/h^3$$

Donde  $h$  es la constante de Planck. Este modelo fue mejorado en 1928 por Dirac, quien añadió un funcional para la energía de intercambio (Dirac, 1928). No obstante, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac presentaba limitaciones significativas para tratar átomos y moléculas, lo que llevó a su desuso hasta que, en 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn establecieron las bases formales de la DFT mediante la demostración de dos teoremas fundamentales (Hohenberg & Kohn, 1964):

**Teorema 1.** “Cualquier observable de un estado fundamental estacionario no degenerado puede calcularse, en principio, de forma exacta a partir de la densidad electrónica de dicho estado fundamental. Es decir, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica” (Hohenberg & Kohn, 1964).

**Teorema 2.** “La densidad electrónica del estado fundamental no degenerado puede determinarse, en principio, de forma exacta, encontrando aquella densidad que minimiza la energía total del sistema” (Hohenberg & Kohn, 1964).

Estos teoremas consolidaron a la DFT como un enfoque teórico sólido, permitiendo el desarrollo de métodos computacionales basados en esta teoría, que actualmente se encuentran entre los más empleados en química cuántica y física de materiales.

En el teorema 1, Hohenberg y Kohn demostraron (ver Química Cuántica de Levine, 5ta edición, sección 15.20, p. 555) que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y otras propiedades electrónicas están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(x, y, z)$ , es decir, demuestran la existencia de un mapeo uno a uno entre la densidad electrónica del estado fundamental y la función de onda del estado fundamental de un sistema de muchas partículas. Se dice entonces que la energía electrónica del estado fundamental  $E_0$  es un funcional<sup>4</sup> de  $\rho_0(\vec{r})$ , la cual determina el número de electrones  $K$ .

$$E_0 = E_0[\rho_0(x, y, z)]$$

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que la densidad electrónica del estado fundamental corresponde a un mínimo de la energía electrónica del sistema, la cual puede obtenerse mediante un procedimiento de minimización similar al desarrollado en el método Hartree-Fock. Así, para una función de onda y un hamiltoniano de prueba, se puede evaluar un valor de energía que será mayor o igual al de la energía del estado fundamental real  $E_0$ .

Sin embargo, el teorema no establece la forma de dicho funcional, el cual relaciona la energía con la densidad electrónica. Surge, entonces la pregunta: ¿Cómo depende la energía de la densidad electrónica? Partiendo del hamiltoniano puramente electrónico encontrado en la aproximación de Born-Oppenheimer (expresión 4), se puede considerar una relación inicial dada por:

4. Se puede definir a un funcional como una función (en este caso, la energía) cuya variable es, a su vez, una función (la densidad) de otras variables ( $x, y, z$ ). Es decir, la densidad es función de las variables que determinan la geometría del sistema molecular.

$$E_0[\rho_0] \leq E[\rho_0] = \bar{T}_e[\rho_0] + \bar{U}_{ee}[\rho_0] + \bar{U}_{eN}[\rho_0] \quad (21)$$

Donde cada uno de estos promedios es un funcional de  $\rho_0(\vec{r})$  y donde  $\bar{T}_e[\rho_0]$ , representa la energía cinética promedio de los electrones;  $\bar{U}_{ee}[\rho_0]$  representa la energía potencial promedio de interacción entre los electrones y  $\bar{U}_{eN}[\rho_0]$ , la energía potencial promedio de interacción electrón-núcleo.

La ecuación (21) se puede transformar en:

$$E_0[\rho_0] \leq E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \bar{U}_{eN}[\rho_0] \quad (22)$$

Donde  $F_{HK}[\rho_0] \equiv \bar{T}_e[\rho_0] + \bar{U}_{ee}[\rho_0]$  es llamado “funcional universal de Hohenberg-Kohn”, dado que los términos  $\bar{T}_e[\rho_0]$  y  $\bar{U}_{ee}[\rho_0]$  no dependen del potencial que generan los núcleos sobre los electrones, también llamado potencial externo ( $V_{ex}(\vec{r})$ ) ya que es ajeno al sistema electrónico en sí.

A partir de (1) se tiene que:

$$U_{eN} = \sum_{n=1}^K V_{ex}(\vec{r}), \text{ donde } V_{ex}(\vec{r}) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{n\alpha}}$$

Dado que para una molécula de K electrones, se considera el valor promedio dado por la expresión:

$$\bar{U}_{eN} = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{n=1}^K V_{ex}(r) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(r) V_{ex}(r) dr$$

Donde se ha usado el hecho de que la densidad electrónica es:  $\rho_0(\vec{r}) = \sum_{n=1}^K |\Psi_0|^2$ , se tiene entonces que la expresión (22) puede ser reescrita como:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (23)$$

Ecuación que no proporciona un método efectivo y práctico para calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ , debido a que se desconoce el término que representa el funcional de Hohenberg-Kohn,  $F_{HK}$ .

Una solución práctica para la solución de dicho problema la presentan, en 1965, Kohn y Sham cuando proponen un novedoso método para calcular  $\rho_0$  y a partir de dicha densidad, determinar la energía del sistema en su estado fundamental,  $E_0$ .

La aproximación de Kohn-Sham considera un sistema de referencia ficticio  $s$ , compuesto por K electrones no interactuantes, descrito por unos orbitales monoelectrónicos ortonormales  $\phi_n(\vec{r})$  y cuya densidad,  $\rho_s$  es igual a la densidad del sistema verdadero  $\rho_0$ , donde los electrones sí interactúan. Siguiendo un procedimiento similar al seguido en la aproximación de Hartree-Fock, se escribe el hamiltoniano de este sistema y se expande la función de onda como un determinante de Slater, por lo tanto, la densidad electrónica,  $\rho_s$ , es:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{n=1}^K |\phi_n^{KS}(\vec{r})|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (24)$$

Donde las funciones  $\phi_n^{KS}$  son llamadas “orbitales de Kohn-Sham”, en analogía con los orbitales de Hartree-Fock. De igual forma, y teniendo en cuenta que los electrones no interactúan en el sistema de referencia  $s$ , se construye el hamiltoniano de dicho sistema:

$$\hat{H}_s = \sum_{n=1}^K \left[ -\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_s(\vec{r}_n) \right] = \sum_{n=1}^K \hat{h}_n^{KS} \quad (25)$$

Donde  $V_s(\vec{r}_n)$  es el potencial externo que se introduce en el sistema de referencia  $s$ , que no tiene por qué ser igual al del sistema real  $V_{ex}(\vec{r}_n)$ . Y donde  $\hat{h}_n^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_s(\vec{r}_n)$ , es el hamiltoniano para un electrón o de Kohn-Sham. Los orbitales  $\phi_n^{KS}$  se encuentran solucionando las ecuaciones del tipo:

$$\hat{h}_n^{KS} \phi_n^{KS}(\vec{r}_n) = \varepsilon_n^{KS} \phi_n^{KS}(\vec{r}_n) \quad (26)$$

Llamadas ecuaciones de Kohn-Sham, donde  $\varepsilon_n^{KS}$  son las energías orbitales de Kohn-Sham y  $\phi_n^{KS}(\vec{r}_n)$ , es la parte espacial de la función de onda de Slater definida en la expresión (9). Ecuación que, en principio, podría resolverse por un método iterativo como el descrito en el método de HF, pero recuérdese que el hamiltoniano unieletrónico de KS,  $\phi_n^{KS}$ , contiene un término desconocido,  $V_s(\vec{r}_n)$ . Los esfuerzos de Kohn y Sham se centran, entonces, en encontrar una expresión para  $V_s(\vec{r}_n)$  que permita obtener, para el sistema de referencia, una densidad electrónica igual a la del sistema real.

Para ello, Kohn y Sham, llaman  $\Delta\bar{T}$  a la diferencia de energía entre la energía cinética media verdadera ( $\bar{T}_e$ ) para el estado fundamental y la del modelo ficticio ( $\bar{T}_s$ ), y  $\Delta\bar{U}_{ee}$ , a la parte no clásica de la interacción entre electrones, entonces:

$$\Delta\bar{T}[\rho_0] \equiv \bar{T}_e[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho_0] \quad (27)$$

$$\Delta\bar{U}_{ee}[\rho_0] \equiv \bar{U}_{ee}(\rho_0) - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (28)$$

Donde  $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ , es la distancia entre los electrones 1 y 2. El segundo término de la cantidad que representa la expresión (28), es la expresión clásica (en u.a.) de la energía de interacción electrostática de repulsión (repulsión Culombiana clásica) si los electrones están dispuestos en una distribución continua de carga con densidad electrónica  $\rho_0$ . La integración sobre  $d\vec{r}_2$  da la energía de repulsión entre  $dQ_1 = -e\rho_0(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$  y la distribución de carga; la integración sobre  $d\vec{r}_1$  y la multiplicación por  $\frac{1}{2}$ , da la energía de repulsión total. El multiplicar por  $\frac{1}{2}$  evita contar cada repulsión dos veces cuando se permutan los electrones 1 y 2.

De las expresiones (27) y (28) se define el término  $E_{xc}[\rho_0]$ , llamado energía de “correlación-intercambio”, como:

$$E_{xc}[\rho_0] = \Delta\bar{T}[\rho_0] + \Delta\bar{U}_{ee}[\rho_0] \quad (29)$$

De (27), (28) y (29) se tiene que:

$$E_0[\rho_0] = \int_r \rho_0(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{T}_e[\rho_0] + \bar{U}_{ee}[\rho_0]$$

$$\Rightarrow E_0[\rho_0] = \int_r \rho_0(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} + \Delta \bar{T}[\rho_0] + \bar{T}_s[\rho_0] + \Delta \bar{U}_{ee}[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1) \rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Reagrupando términos, se tiene:

$$E_0[\rho_0] = \int_r \rho_0(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1) \rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + (\Delta \bar{T}[\rho_0] + \Delta \bar{U}_{ee}[\rho_0])$$

Sustituyendo (29) en la expresión anterior, se tiene:

$$E_0[\rho_0] = \int_r \rho_0(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1) \rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho_0] \quad (30)$$

Expresión buscada para la energía electrónica del estado fundamental en función de la densidad electrónica  $\rho_0$  (el funcional de la energía), en término de cuatro cantidades; las tres primeras fáciles de evaluar (ver Química Cuántica de Levine, sección 15.20, p. 559) a partir de  $\rho_0$  y que incluyen las principales contribuciones a la energía del estado fundamental; y la cuarta, que corresponde a la energía de intercambio-correlación,  $E_{xc}[\rho_0]$ , aunque no es fácil de calcular es una cantidad relativamente pequeña y define la precisión de los cálculos KS DFT de propiedades moleculares.

Para evaluar la expresión (30) se tiene en cuenta que:

$\int_r \rho_0(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\vec{r}_1$ ; que representa la energía potencial media de atracción entre el electrón 1 y los núcleos de la molécula ( $\bar{U}_{eN}$ ), se puede evaluar fácilmente si se conoce la densidad de probabilidad electrónica para el estado fundamental,  $\rho_0$ , la cual se puede obtener a partir de los orbitales de Kohn-Sham ( $\phi_n^{KS}$ ), utilizando la ecuación (24).

$\bar{T}_s[\rho_0]$ ; es la energía cinética electrónica media del sistema de referencia s, su valor se puede obtener a partir de los orbitales de Kohn-Sham ( $\phi_n^{KS}$ ), a través de la expresión:

$$\bar{T}_s[\rho_0] = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{n=1}^K \int \phi_n^{KS}(1)^* \nabla_1^2 \phi_n^{KS}(1) d\vec{r}_1$$

$$\frac{1}{2} e^2 \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1) \rho_0(\vec{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

; que de ahora en adelante llamaremos  $J[\rho_0]$ , como ya se explicó antes, es la expresión clásica de la energía de repulsión electrónica que surge de los elementos de carga infinitesimal de una hipotética dispersión de carga de una nube electrónica cuya densidad de probabilidad es  $\rho_0(\vec{r}_1)$ . Y, finalmente, el último término de la expresión (30), que representa la energía de correlación-intercambio, se define, usando las expresiones (27), (28) y (29), como:

$$E_{xc}[\rho_0] = \bar{T}_e[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho_s] + \bar{U}_{ee}(\rho_0) - J[\rho_0]$$

Y donde el potencial externo que se introduce en el sistema ficticio,  $V_s(r_n)$ , se define como:



$$V_z(\vec{r}_n) = V_{ex}(\vec{r}_n) + \frac{\delta J(\rho_0)}{\delta \rho_0} + \frac{\delta E_{xc}(\rho_0)}{\delta \rho_0} = V_{ex}(\vec{r}_n) + V_J(\vec{r}_n) + V_{xc}(\vec{r}_n) \quad (31)$$

Donde  $V_{ex}(\vec{r}_n)$ , es el potencial externo del sistema real;  $V_J(\vec{r}_n)$  es el potencial generado por la interacción electrostática de los electrones y  $V_{xc}(\vec{r}_n)$  es el potencial de correlación-intercambio el cual se calcula a partir de la energía de correlación-intercambio mediante la expresión:

$$V_{xc}(\vec{r}_n) = \frac{\delta E_{xc}(\rho_0)}{\delta \rho_0}$$

A partir de (25) y (31), la expresión (26) puede reescribirse como:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_{ex}(\vec{r}_n) + V_J(\vec{r}_n) + V_{xc}(\vec{r}_n) \right] \phi_n^{KS}(\vec{r}_n) = \varepsilon_n^{KS} \phi_n^{KS}(\vec{r}_n)$$

Ecuación que al resolver se obtienen los orbitales  $\phi_n^{KS}$  (expresados como combinación lineal de funciones de base) que proporcionan la densidad electrónica buscada. Pero debido a que tanto  $V_J(\vec{r}_n)$  como  $V_{xc}(\vec{r}_n)$  dependen de  $\rho_0(\vec{r}_n)$ , el sistema debe de resolverse iterativamente, igual que ocurre en el método Hartree-Fock.

Si se encontrara el valor exacto de  $V_{xc}(\vec{r}_n)$ , la DFT sería una teoría exacta pero hasta el momento no ha sido posible; sin embargo, sí se han ideado métodos para obtener valores lo más próximos posibles al valor exacto basándose en las soluciones de sistemas sencillos e introduciendo parámetros cuyo valor, a falta de otra posibilidad, se calcula por ajuste a datos experimentales u obtenidos con otros métodos, hecho por el cual muchos descalifican la DFT como un método ab-initio o de primeros principios.

Generalmente se busca el  $V_{xc}(\vec{r}_n)$  a través de la  $E_{xc}[\rho_0]$  y para encontrar el valor más exacto posible de dicha cantidad se emplean diferentes propuestas conocidas como “*Funcionales de Intercambio y Correlación*”. Es importante notar que la existencia de  $E_{xc}$  permite evaluar sistemas extendidos, incluyendo la correlación, y de allí la importancia del esfuerzo en encontrar el valor exacto. Una de las primeras propuestas se conoce como la “Aproximación de la Densidad Local” (LDA: Local Density Approximation), le siguen la “Aproximación de la Densidad de Spin Local” (LSDA: Local Spin Density Aproximation), “Aproximación de Gradiente Generalizado” (GGA: Generalised Gradient Aproximation) y los llamados “Funcionales Híbridos”, entre las más importantes y que describiremos a continuación, por ser el funcional utilizado en este trabajo para determinar la energía de correlación electrónica en cada uno de los sistemas moleculares estudiados.

- **Funcionales híbridos:** Estos funcionales se caracterizan porque incorporan parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock ( $E_x^{HF}$ ) en el funcional de intercambio. Es decir, permiten el cálculo de la energía de intercambio-correlación mediante una combinación de funcionales de la energía y de la correlación electrónica locales y/o no locales,  $E_{cx}^{DFT}$ , y de la energía de intercambio exacta de la teoría de Hartree-Fock,  $E_x^{HF}$ , pero su evaluación se hace sobre los orbitales KS.

En la última década, el funcional más utilizado en cálculos DFT es el híbrido B3LYP (o Becke3LYP), donde se incluye un término para el funcional de intercambio corregido ( $E_x^{GGA}$ ) ideado por Becke y un término para el funcional de correlación corregido ( $E_c^{GGA}$ ) ideado por Lee, Yang y Parr; el 3 indica que contiene tres parámetros empíricos cuyos valores se eligieron para optimizar su rendimiento. La forma explícita del funcional B3LYP es:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}$$

Donde  $a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  y  $a_c = 0.81$ , son tres coeficientes (parámetros) que se obtienen a partir de un ajuste a datos experimentales termodinámicos con el fin de obtener un buen ajuste a las energías de atomización molecular experimental y  $E_x^{HF}$ , que utiliza una definición HF para el funcional de intercambio, está dado por:

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{4} \sum_{n=1}^K \sum_{m=1}^K \left\langle \phi_n^{KS}(1) \phi_n^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_m^{KS}(1) \phi_m^{KS}(2) \right\rangle$$

El  $\frac{1}{4}$  de la expresión anterior se debe a que en ésta la doble sumatoria se hace sobre los orbitales y no sobre los electrones.

En muchos casos, con los funcionales GGA y los híbridos se pueden conseguir resultados de precisión similar a la obtenida con los métodos post-Hartree-Fock, especialmente para propiedades como la geometría de estructuras estables y de transición, pero con un coste computacional significativamente menor. Por ello, estos métodos se han constituido en la gran alternativa para el estudio de sistemas multielectrónicos.

Sin embargo, la Teoría de los Funcionales de la Densidad formulada hasta aquí es independiente del tiempo y, por lo tanto, no da respuesta a fenómenos que impliquen campos que varíen con el tiempo como lo es el caso en que una molécula interacciona con algún tipo de radiación y se desea estudiar sus estados excitados. Para este caso se utiliza la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT).

## Métodos basados en el enfoque de la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT)

Los métodos basados en los enfoques de la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del tiempo (TD-DFT), son una generalización de los DFT a fenómenos tan importantes como las propiedades ópticas y espectroscópicas de sistemas moleculares que dependen de la respuesta dinámica de la densidad de carga a campos dependientes del tiempo <sup>[47]</sup>, es decir para tratar sistemas excitados o sistemas sometidos a la acción de potenciales que dependen del tiempo.

Después del surgimiento de la Teoría del Funcional de la Densidad, la cual permite realizar estudios de la estructura electrónica de sistemas moleculares en el estado fundamental, surge la inquietud de obtener las excitaciones teóricas de dichas estructuras y, como consecuencia, empezaron a surgir algunos trabajos donde se aplicaba la idea de

una ampliación de la DFT para el caso en que se tiene una dependencia temporal en los funcionales. Es así como en 1984 Erich Runge y E.K.U. Gross publican la generalización del teorema de Hohenberg y Kohn para el caso tiempo dependiente, bajo condiciones suficientemente generales. Lo que sienta las bases para el desarrollo y la aplicación de la TD-DFT. El fundamento de dicha teoría “consiste en demostrar que es posible obtener valores esperados como funcionales de la densidad de carga dependiente del tiempo. Así, de manera análoga a la teoría independiente del tiempo, se pueden derivar las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo (llamadas ahora ecuaciones de Runge-Gross), asumiendo que existe un potencial efectivo tal que, aplicado sobre un sistema de partículas independientes, de la densidad real del sistema (dependiente del tiempo). Una vez visto que es posible conocer la densidad de carga dependiente del tiempo, cualquier propiedad que dependa de ella o de la respuesta de ésta, se podrá obtener dentro de la aproximación del funcional que se emplee. Así, son especialmente interesantes las propiedades que resultan de la aplicación de un campo electromagnético como la polarización dinámica, ya que a partir de ella se pueden obtener las energías de excitación (verticales) y la intensidad de la fuerza del oscilador que permite, en determinado momento, reproducir el espectro de absorción teórico de cada uno de los sistemas moleculares estudiados”.

La base teórica para la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo es el teorema de Runge-Gross, el cual surge como una generalización del teorema número 1 de Hohenberg y Kohn, y con el cual demuestran que la densidad electrónica  $\rho(\vec{r}, t)$  determina el potencial externo  $v_{ex}(\vec{r}, t)$ . Es decir, establecen un mapeo uno a uno entre la densidad electrónica dependiente del tiempo y el potencial externo de un cuerpo para un estado inicial dado.

De tal forma que se puede establecer una analogía con el caso estático y, de esta forma, se obtiene una expresión para la densidad electrónica:

$$\rho_s(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^K \left| \phi_n^{KS}(\vec{r}, t) \right|^2 \quad (32)$$

Donde  $s$  es el mismo sistema de referencia ficticio tomado para las ecuaciones de Kohn-Sham, compuesto por  $K$  electrones no interactuantes, descrito por unos orbitales monoelectrónicos ortonormales, dependientes del tiempo en este caso,  $\phi_n(\vec{r}, t)$  y cuya densidad,  $\rho_s(x, y, z, t)$  es igual a la densidad del sistema verdadero  $\rho_o(x, y, z, t)$ , donde los electrones sí interactúan. Las funciones  $\phi_n^{KS}$  en (32) son llamadas “orbitales de Kohn-Sham tiempo-dependientes”. De igual forma, y teniendo en cuenta que los electrones no interactúan en el sistema de referencia ficticio  $s$ , se construye el hamiltoniano de dicho sistema:

$$\hat{H}_s = \sum_{n=1}^K \left[ -\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_s(r_n, t) \right] = \sum_{n=1}^K \hat{h}_n^{KS} \quad (33)$$

Donde  $V_s(\vec{r}_n, t)$  es el potencial externo dependiente del tiempo que se introduce en el sistema de referencia  $s$ , que no tiene por qué ser igual al del sistema real  $V_{ex}(\vec{r}_n, t)$ . Y donde  $\hat{h}_n^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_s(r_n, t)$ , es el hamiltoniano para un electrón o de Kohn-Sham dependiente del tiempo. Los orbitales  $\phi_n^{KS}$  se encuentran solucionando las ecuaciones del tipo:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(\vec{r}, t) \right] \phi_n^{KS}(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi_n^{KS}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (34)$$

Que es la llamada ecuación de Kohn-Sham dependientes del tiempo y, dado un conjunto inicial de orbitales de Kohn-Sham:  $\phi_n^{KS}(r, t_0)$ , ésta determina la evolución temporal de la densidad electrónica y, consecuentemente, de todos los observables físicos [49].

La ecuación (34), en principio, podría resolverse por un método iterativo, pero dado que el hamiltoniano unielectrónico de KS dependiente del tiempo,  $\hat{h}_n^{KS}$ , contiene un término desconocido,  $V_s(r_n, t)$  y, al igual que para el caso estático, los esfuerzos centran, entonces, en encontrar una expresión para dicho potencial que permita obtener, para el sistema de referencia ficticio  $s$ , una densidad electrónica igual a la del sistema real. Por analogía con el caso estático se encuentra que el potencial  $V_s(r_n, t)$  tiene la forma:

$$V_s(\vec{r}, t_n) = V_{ex}(\vec{r}_n, t) + \frac{\delta J(\rho_0)}{\delta \rho_0} + \frac{\delta E_{xc}(\rho_0)}{\delta \rho_0} = V_{ex}(\vec{r}_n, t) + V_J(\vec{r}_n, t) + V_{xc}(\vec{r}_n, t) \quad (35)$$

Donde  $V_{ex}(\vec{r}_n, t)$ , es el potencial externo del sistema real;  $V_J(\vec{r}_n, t)$  es el potencial generado por la interacción electrostática de los electrones y  $V_{xc}(\vec{r}_n, t)$  es el potencial de correlación-intercambio el cual se calcula a partir de la energía de correlación-intercambio mediante la expresión:

$$V_{xc}(\vec{r}_n, t) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_0(\vec{r}_n, t)]}{\delta \rho_0(\vec{r}_n, t)} \quad (36)$$

A partir de (35) y de (36), la expresión (34) puede ser reescrita como:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_{ex}(\vec{r}_n, t) + V_J(\vec{r}_n, t) + V_{xc}(\vec{r}_n, t) \right] \phi_n^{KS}(\vec{r}_n, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_n^{KS}(\vec{r}_n, t) \quad (37)$$

Ecuación que al resolver se da los orbitales  $\phi_n^{KS}(\vec{r}_n, t)$  (expresados como combinación lineal de funciones de base) que proporcionan la densidad electrónica buscada. Pero debido a que tanto  $V_J(\vec{r}_n, t)$  como  $V_{xc}(\vec{r}_n, t)$  dependen de  $\rho_0(\vec{r}_n, t)$ , el sistema debe de resolverse iterativamente, igual que ocurre en el método Hartree-Fock.

Si se encontrara el valor exacto de  $V_{xc}(\vec{r}_n, t)$ , la TD-DFT sería una teoría exacta, pero hasta el momento no ha sido posible; sin embargo, sí se han ideado métodos para obtener valores lo más próximos posibles al valor exacto basándose en las soluciones de sistemas sencillos e introduciendo parámetros cuyo valor, a falta de otra posibilidad, se calcula por ajuste a datos experimentales u obtenidos con otros métodos. Generalmente se busca el  $V_{xc}(\vec{r}_n, t)$  a través de la  $E_{xc}[\rho_0(\vec{r}_n, t)]$  y para encontrar el valor más exacto posible de dicha cantidad se emplean diferentes propuestas conocidas como “*Funcionales de Intercambio y Correlación Dependientes del Tiempo*”, los cuales se encuentran como una generalización de los funcionales de intercambio correlación independientes del tiempo descritos para el caso estático.

## PROCESO METODOLÓGICO

Los cálculos de estructura electrónica para la molécula objeto de estudio tendrán en cuenta los efectos de grupos electro-aceptor y electro-donor (ver Tabla 2.1) en diferentes posiciones estratégicas al sustituir dos hidrógenos al lado y lado de la cadena molecular de la benzoxazole por estos grupos. Los cálculos se realizarán, bajo la perspectiva de la Química Cuántica Computacional, utilizando el programa Gaussian 09, que permite calcular la energía del estado fundamental y de estados excitados, los orbitales moleculares, optimizar la geometría, etc. desde la aproximación de los métodos de estructura electrónica. Los resultados obtenidos se compararán con los que han sido reportados experimentalmente como criterio de validación.

Siguiendo estos criterios, se logró implementar una metodología de cálculo de las principales propiedades de la estructura electrónica de dichos compuestos cuya secuencia se resume en el esquema presentado en la Figura 3.1, la cual se podría explicar en diferentes fases, las cuales fueron precedidas y acompañadas por una revisión bibliográfica y un estudio tanto teórico como conceptual de los diferentes métodos de la Química Teórica y su implementación computacional identificando el algoritmo y su empleo.

De manera general se distingue, en la metodología, las siguientes fases:

**Fase uno:** Se hará un estudio encaminado a la estimación de la energía total de la configuración electrónica de cada estructura objeto de estudio para el estado fundamental. Se utilizará el enfoque estacionario de la Teoría de los Funcionales de la Densidad con la funcional híbrida B3LYP y el conjunto de funciones base 6-31+G(d). Para lo cual se realizará un cálculo de optimización de geometría más un cálculo de frecuencia, lo que permitirá obtener la configuración geométrica de mínima energía para cada estructura estudiada; previa optimización de cada sistema molecular con el enfoque semiempírico AM1, con el fin de obtener una mejor estructura de partida lo que disminuirá el tiempo de cálculo a nivel DFT.

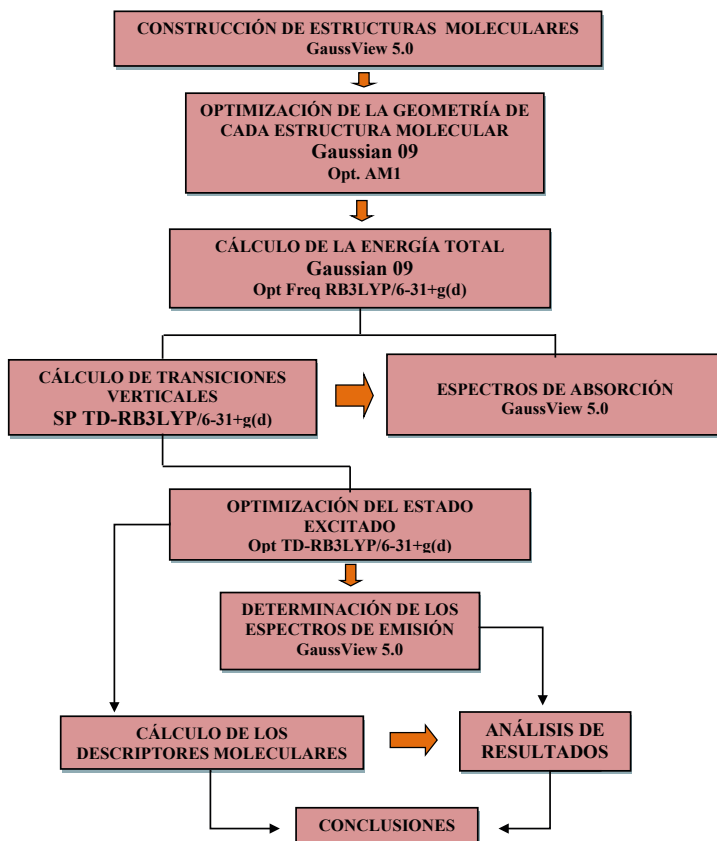


Figura 3.1. Esquema de la secuencia seguida en el Proceso Metodológico

En un proceso de optimización más frecuencia Gaussian intenta hallar la configuración espacial de los núcleos que garanticen la mínima energía del sistema molecular. Partiendo de la geometría inicial incluida en el archivo de entrada, procede a encontrar una geometría de menor energía, para ello varía las posiciones de los núcleos realizando sucesivos cálculos Single Point (S.P o de punto único) donde en cada punto se calcula la fuerza sobre cada átomo evaluando el gradiente (primera derivada) de la energía con respecto a las coordenadas de las posiciones atómicas ayudando al programa a decidir sobre la próxima geometría a tratar. El procedimiento se repite hasta que la magnitud del gradiente es muy cercana a cero indicando que se ha encontrado un “mínimo local de la energía”.

**Fase dos:** Se hará un estudio encaminado a la estimación de la energía total de la configuración electrónica de la molécula objeto de estudio para los primeros estados singlete excitados, a partir de los datos obtenidos de la fase anterior. Se utilizará el enfoque dependiente del tiempo de la Teoría de los Funcionales de la Densidad con la funcional híbrida B3LYP y el conjunto de funciones base 6-31+G(d). Esto permitirá obtener las transiciones electrónicas que dan lugar a los espectros de absorción para cada sistema estudiado.

**Fase tres:** A partir de los resultados obtenidos en la fase anterior, se realiza un cálculo de optimización de geometría de cada sistema estudiado utilizando el enfoque dependiente del tiempo de la Teoría de los Funcionales de la Densidad con la funcional híbrida B3LYP y el conjunto de funciones base 6-31+G(d). Esto permitirá obtener las transiciones electrónicas que dan lugar a los espectros de emisión para cada sistema estudiado.

**Fase cuatro:** Identificación y selección de los descriptores moleculares globales más adecuados para la interpretación de los resultados de las moléculas objeto de estudio. Entre los que sobresalen: energía total de cada sistema, el momento dipolar, la electronegatividad, afinidad electrónica y primer potencial de ionización, dureza y blandura molecular, brecha o gap de energía, entre otras.

**Fase Cinco:** Estudio comparativo entre las propiedades opto-electrónica de cada sistema estudiado, permitiendo concluir (análisis e interpretación de resultados) el efecto que tiene el sustituyente electro-aceptor y electro-donor en las propiedades electrónicas de la estructura padre de los benzoxazoles.

# ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se presenta el análisis de los resultados teóricos obtenidos del estudio de la estructura electrónica de cada estructura seleccionada (ver Tabla 2.2 y Figura 2.2). Debido a que el estudio comparativo general se hace entre las características de las moléculas objeto de estudio en su estado fundamental y en su primer estado singlete excitado en fase gaseosa, para la realización del análisis, metodológicamente se ha considerado agruparlos convencionalmente en tres aspectos: uno -- los aspectos geométricos de cada estructura estudiada, dos-- los descriptores moleculares globales que caracterizan la reactividad química de las moléculas objetos de estudio en el estado fundamental y en el primer estado excitado singlete y finalmente el tercer aspecto, lo constituye el análisis de los estados excitados el cual incluye los espectros electrónicos predichos teóricamente.

## ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA DE CADA SISTEMA MOLECULAR EN EL ESTADO FUNDAMENTAL

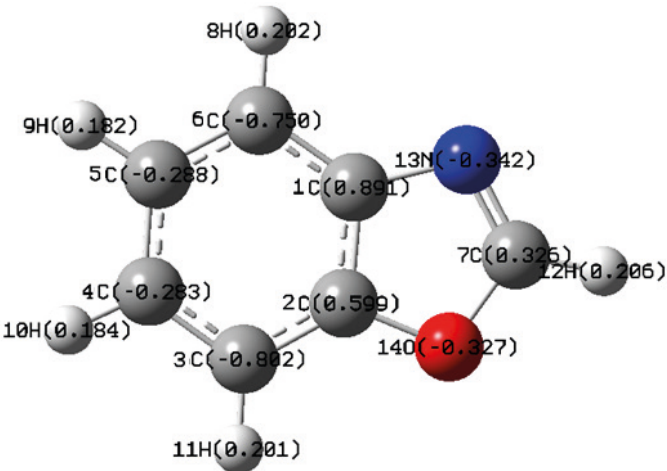
Para el análisis de las características de las moléculas objeto de estudio en su estado fundamental; inicialmente se llevó a cabo la optimización de la geometría de cada una de las moléculas, más un cálculo de frecuencias vibracionales para garantizar que la estructura molecular geométrica final sea la de menor energía posible, es decir, la energía mínima de cada una de las moléculas como un sistema físico. Esto significa que se ha logrado una estructura molecular con una geometría bien específica, que garantiza que se está trabajando con el estado fundamental de dicha estructura.

La optimización de la geometría de cada una de las estructuras moleculares se realizó para el estado fundamental, en el vacío y de capa cerrada. En la Figura 4.1 se muestra la estructura optimizada de la 1,3-benzoxazol, señalando las distancias de enlaces más representativas para nuestro estudio. Los ángulos diedros de  $180^\circ$ , indican una estructura completamente plana para la geometría de mínima energía para esta estructura, ya que la frecuencia más baja positiva como se muestra en la figura garantiza que dicha geometría corresponde a un mínimo. Se quiere entonces estudiar el efecto que produce en estas distancias de enlace los sustituyentes electro-donor y electro-aceptor, rotándolos por las posiciones antes señaladas. Los resultados a dicho estudio se muestran en la Tabla 4.1.





la misma molécula cuando dos de sus hidrógenos se sustituyen por los respectivos grupos donores o aceptores de electrones. Los valores de las cargas de Mulliken para cada átomo de las estructuras derivadas se muestran en la Tabla 4.2. y para la estructura padre, en la Figura 4.2. Se resaltan las mayores variaciones de carga para cada átomo, con el fin de identificar los sustituyentes que más ceden o quitan carga a cada átomo de la estructura padre.



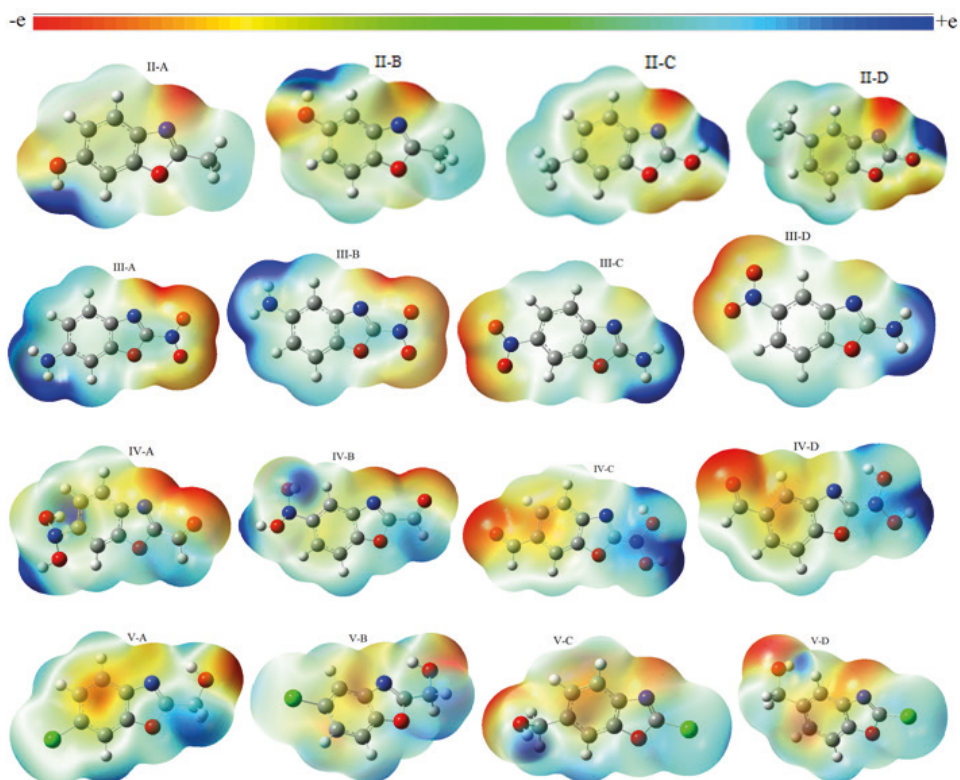
**Figura 4.2.** Cargas atómicas (Según Mulliken, en e) calculadas a nivel B3LYP/6-31+G(d) para la estructura 1,3-Benzoxazol

ÁTOMOS		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	H8	H11	N13	O14
II	A	1.247	0.610	-0.785	0.017	-0.119	-1.547	0.812	0.188	0.202	-0.371	-0.364
	B	1.021	0.286	-1.194	-0.200	0.108	-1.133	0.810	0.202	0.187	-0.371	-0.364
	C	1.122	0.744	-0.958	0.274	-0.289	-1.015	0.650	0.196	0.198	-0.448	-0.413
	D	1.131	0.863	-0.736	-0.022	0.253	-1.452	0.525	0.202	0.192	-0.469	-0.408
III	A	1.439	1.059	-1.214	0.306	0.015	-1.715	0.684	0.201	0.214	-0.304	-0.351
	B	1.377	1.148	-1.466	-0.001	<b>0.358</b>	-1.496	0.635	0.214	0.200	-0.312	-0.347
	C	1.442	<b>1.474</b>	<b>-1.499</b>	-0.343	0.319	-1.895	<b>1.126</b>	<b>0.246</b>	0.210	-0.442	-0.422
	D	1.170	1.283	-1.348	0.117	-0.172	<b>-2.034</b>	0.916	0.212	<b>0.246</b>	-0.439	-0.403
IV	A	1.378	1.361	-1.213	-0.745	0.057	-1.702	0.812	0.234	0.215	-0.332	-0.377
	B	<b>1.935</b>	1.111	-1.177	-0.217	<b>-0.695</b>	-1.849	0.889	0.211	0.241	-0.330	-0.382
	C	1.188	0.248	-0.615	<b>0.372</b>	-0.127	-1.401	0.844	0.207	0.203	<b>-0.529</b>	-0.391
	D	<b>0.151</b>	<b>0.258</b>	<b>-0.109</b>	-0.180	0.031	<b>-0.098</b>	0.774	<b>0.165</b>	<b>0.182</b>	-0.497	<b>-0.515</b>
V	A	0.648	0.431	-0.734	0.239	-0.653	-0.836	0.492	0.223	0.209	-0.412	-0.355
	B	0.373	0.793	-0.917	-0.703	0.214	-0.552	0.497	0.211	0.220	-0.405	-0.357
	C	0.940	0.543	-1.139	-0.004	0.066	-0.963	0.394	0.203	0.208	-0.271	<b>-0.288</b>
	D	0.614	0.799	-0.855	<b>-0.867</b>	-0.146	-0.211	<b>0.326</b>	0.207	0.225	-0.269	-0.288

**Tabla 4.2.** Cargas atómicas (Carga de Mulliken, en e) calculadas a nivel B3LYP/6-31+G(d)

Por ejemplo, en la Tabla 4.2 y en la Figura 4.2 se puede observar que el C1 pasa de tener una carga de 0.891, en la estructura padre, a 1.935 cuando se le aplica el efecto del sustituyente, es decir las sustituciones  $R1=CHO$  y  $R3=NO_2H_2$ , son las que más roban carga al C1. Mientras las sustituciones opuestas ( $R1=NO_2H_2$  y  $R3=CHO$ ) ceden la mayor cantidad de carga al mismo átomo.

La distribución de carga sobre cada átomo se determinó utilizando un análisis poblacional de Mulliken, el cual permite identificar aquellas regiones de la molécula que tienen un exceso o defecto de carga. Es decir, permite caracterizar de una forma cuantitativa las regiones de la molécula que son más propensas de sufrir ataques por sistemas nucleófilos (rojas) y las regiones que se encuentran des pobladas de carga y que son susceptibles de sufrir ataques por sistemas electrófilos (azules). Estas zonas se pueden identificar en los mapas de potencial electrostático generados para cada una de las estructuras derivadas estudiadas.



**Figura 4.3.** Superficies de Potenciales Electrostáticos de los derivados del benzoxazole

## ANÁLISIS DE LOS DESCRIPTORES MOLECULARES

En la Tabla 4.3 se comparan varios descriptores moleculares globales que caracterizan las propiedades opto-electrónicas de cada uno de los compuestos estudiados. Un parámetro muy importante para comparar en esta tabla es la Energía Total, al compararse estructuras con el mismo número de átomos y electrones, la energía total es importante para describir la estabilidad de cada estructura, pues estructuras con el mismo número de átomos y electrones son más estables aquellas que presentan energía total menor, es decir mayor energía negativa. En este sentido se puede observar en la Tabla 4.3 que los sustituyentes en diferentes posiciones alteran ligeramente la estabilidad de algunas estructuras. Por ejemplo, las estructuras II-A y II-B presentan la misma estabilidad, pero son un poco más estables las estructuras II-C y II-D. Mientras que los sustituyentes utilizados en la estructura V prácticamente no alteran la estabilidad de la estructura al variar sus posiciones.

ESTRUC.		E. Total (Hartree)	M. Dipolar (Debye)	A (eV)	I (eV)	$\chi = -\mu$ (eV)	Dureza Mo- lec. $\eta$ (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	GAP (eV)
I		-399.74	1.3970	0.648	8.950	<b>4.799</b>	4.151	-1.1820	-6.867	5.685
II	A	-514.26	2.4522	0.136	8.010	4.073	3.937	-0.844	-6.068	5.224
	B	-514.26	1.0013	0.027	7.456	3.741	3.714	-1.018	-6.175	5.157
	C	-514.29	0.7348	-0.773	8.132	3.679	4.452	-0.685	-6.245	<b>5.560</b>
	D	-514.29	0.8025	-0.778	8.237	3.729	4.507	-0.709	-6.357	<b>5.648</b>
III	A	-659.59	<b>8.5996</b>	<b>1.290</b>	8.280	<b>4.785</b>	3.490	-3.156	-6.449	3.293
	B	-659.59	7.5903	<b>1.023</b>	7.986	4.504	<b>3.481</b>	-3.307	-6.432	3.125
	C	-659.62	7.0464	-0.808	8.508	3.850	4.658	-2.676	-6.712	4.036
	D	-659.62	<b>7.6197</b>	-0.735	8.559	3.912	4.647	-2.692	-6.728	4.036
IV	A	-718.76	4.7080	-0.201	8.653	4.226	4.427	-2.858	-6.786	3.928
	B	-718.76	5.1161	-0.988	8.597	3.804	<b>4.792</b>	-2.896	-6.810	3.914
	C	-718.73	5.8742	-0.179	7.710	<b>3.765</b>	3.944	-1.906	-6.000	4.094
	D	-718.73	3.9509	-0.283	7.831	3.774	4.057	-1.862	-5.481	3.619
V	A	-973.87	0.9072	0.180	8.670	4.425	4.245	-1.510	-6.880	5.370
	B	-973.87	2.5195	0.170	8.770	4.470	4.300	-1.535	-6.987	5.452
	C	-973.86	1.5385	0.240	8.650	4.445	4.205	-1.423	-6.871	5.448
	D	-973.86	2.9957	0.260	8.770	4.215	3.955	-1.422	-6.964	5.542

**Tabla 4.3.** Comparación algunos descriptores moleculares y de la energía total del estado fundamental de las diferentes estructuras moleculares a nivel B3LYP/6-31+G(d).

Otro criterio para definir la estabilidad y la reactividad de una molécula es el GAP de energía (energía de separación entre el HOMO y el LUMO), el cual está directamente relacionado con la Dureza Molecular. Este criterio es más utilizado para comparar la estabilidad de dos estructuras con diferente número de partículas, ya que estructuras más duras son más estables, menos reactivas (principio de máxima dureza), ya que oponen

mayor resistencia a la deformación de su nube electrónica. En este sentido, la dureza molecular es una propiedad muy estable, por lo tanto muy conveniente para clasificar la reactividad intrínseca de los sistemas moleculares estudiados; la Tabla 4.3, por ejemplo, muestra que la estructura IV-3 es la más estable debido a su dureza, mientras que la III-B, presenta la dureza más baja. La Tabla 4.3 también muestra que la estructura padre es la que presenta la mayor electronegatividad (tendencia a atraer electrones hacia su sistema), seguida de la III-A, mientras que el derivado IV-C es el menos electronegativo.

Otro aspecto interesante para resaltar en la Tabla 4.3 es el valor de la Afinidad electrónica en las estructuras III-A y III-B, ya que presentan las afinidades más altas y, al mismo tiempo, potenciales de ionización relativamente bajos comparados con los demás, esto concuerda con el hecho que son las estructuras que presentan el menor GAP de energía, lo cual facilita las transiciones electrónicas del HOMO al LUMO mejorando las propiedades opto-electrónicas de dichos sistemas moleculares.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para los momentos dipolares de cada estructura (Tabla 4.3), se puede inferir que en caso de usar estos sustituyentes para variar las propiedades ópticas de absorción y emisión de la estructura padre de los benzoxazoles, cada uno de ellos en las diferentes posiciones permitirá alcanzar regiones de longitudes de onda mayores, con la diferencia que las estructuras III-A y III-D, tendrán la tendencia de interactuar más con moléculas de solventes polares, debido a su momento dipolar mayor, mientras que las estructuras II-C, II-D y V-A, tendrán mayor tendencia a interactuar con moléculas de solventes no polares, aspecto importante para el caso en que estos compuestos fueran a ser usados como medios activos en la fabricación de láseres de colorantes en fase líquida.

## **ANÁLISIS DE LOS ESTADOS EXCITADOS**

### **Análisis de las Transiciones Electrónicas que dan lugar a los Espectros de Absorción y de Emisión**

Para el estudio teórico de los espectros electrónicos de cada uno de los sistemas moleculares estudiados, se estimaron las probabilidades de transición verticales desde el estado fundamental a los estados excitados, empleando enfoques basados en TD-B3LYP/6-31+G(d), cálculos realizados sobre las geometrías optimizadas a nivel TD-B3LYP/6-31+(d), permiten determinar las transiciones electrónicas que dan origen a los espectros de emisión. Para la estimación de los espectros electrónicos asociados al fenómeno de absorción y de emisión de dichos compuestos se usó el programa GaussSum-2.1.4 y Gauss-View 5.0, que permiten obtener los espectros como una convolución de los perfiles de las líneas que lo integran y su correspondiente semianchura espectral, mediante perfiles gaussianos.

El análisis teórico de los estados excitados de cada estructura molecular permite una asignación precisa de las bandas de absorción y emisión observadas en los espectros electrónicos. Las Tablas 4.4 muestran los diferentes valores para la longitud de onda máxima ( $\lambda_{\text{max}}$ ), la fuerza del oscilador ( $f$ ) y la energía de transición obtenidos al calcular las transiciones electrónicas que dan origen a los espectros de absorción y emisión de los diferentes sistemas moleculares objetos de estudio, cálculos realizados a nivel TD-B3LYP/6-31+G(d). De igual forma se determinó el corrimiento de Stokes, es decir la diferencia de energía entre el espectro de absorción y el espectro de emisión, dado en término de las longitudes de onda.

ABSORCIÓN					EMISIÓN					
ESTRUC-TURA		E. Trans. (eV)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$f$	ESTRUC-TURA		E. Trans. (eV)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$F$	C. STOKES (nm)
I		5.050	245.35	0.0456	I		4.560	271.60	0.0599	26.25
II	A	4.7456	261.26	0.1533	II	A	4.4029	281.60	0.1810	20.34
	B	4.5993	269.57	0.1026		B	4.0925	302.95	0.1138	33.38
	C	4.9495	250.50	0.0586		C	4.4277	280.02	0.0996	29.52
	D	4.9793	249.00	0.0485		D	4.6888	264.43	0.0657	15.43
III	A	3.1080	398.92	0.3408	III	A	-----	-----	-----	-----
	B	<b>2.6985</b>	459.46	0.0626		B	<b>2.0955</b>	591.68	0.0523	132.22
	C	3.7561	330.08	0.3582		C	3.6758	337.30	0.5009	7.22
	D	3.4979	354.45	0.0329		D	2.7230	455.33	0.0214	100.88
IV	A	3.4382	360.61	0.0004	IV	A	2.6346	470.61	0.0001	110.00
	B	3.4377	360.66	0.0013		B	2.6404	469.57	0.0001	108.91
	C	3.8801	319.54	0.4392		C	2.9263	423.70	0.0000	104.16
	D	3.5164	352.29	0.0444		D	2.9253	423.84	0.0233	71.55
V	A	4.8646	254.87	0.1489	V	A	4.2995	288.37	0.4270	33.50
	B	4.7850	259.11	0.0738		B	4.3536	284.78	0.0913	25.67
	C	4.9167	252.17	0.1173		C	-----	-----	-----	-----
	D	4.8742	254.37	0.0687		D	-----	-----	-----	-----

**Tabla 4.4.** Valores para los cálculos de los espectros electrónicos de absorción y emisión de cada sistema molecular estudiado a nivel TD-B3LYP/6-31+G(d).

Al analizar parte del archivo de salida del Gaussian (Figura 4.4) donde se especifican las primeras transiciones que dan lugar al espectro de absorción para la estructura III-C, se puede observar que la transición de menor energía (3.7229 eV, con longitud de onda de 333.03 nm, de carácter  $n \rightarrow \pi^*$ , H-3  $\rightarrow$  L) es prohibida ( $f=0.00$ ). Siendo la longitud de onda más larga (no prohibida) de 330.08 nm, la cual es debida a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (orbitales 46 y 47, Fig. 4.5), lo cual implica la promoción de un electrón desde el orbital molecular más alto ocupado, HOMO (de simetría  $\pi$  enlazante) hasta el orbital molecular más bajo desocupado, LUMO (de simetría  $\pi$  antienlazante). A una energía un poco más elevada (4.1691 eV) se observa una segunda banda de importancia con menor probabilidad de ocurrencia ( $f=0,0104$ ), transiciones que se dan entre los orbitales H-1 $\rightarrow$ L y H $\rightarrow$ L+1.

Para el caso de la estructura 1,3-benzoxazole (estructura I), se obtiene una energía mínima de excitación de 5.05 eV, valor que corresponde a una longitud de onda máxima de absorción de 245.35 nm, que al compararlo por el reportado por la literatura (de 285 nm) se obtiene un error de alrededor del 13%, error que puede deberse a las limitaciones del conjunto de base utilizado o a otros factores como la temperatura, la presión, etc., que no han sido considerados en el estudio teórico.

#### Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 3.7229 eV 333.03 nm f=0.0000  
44 -> 47 0.69551

This state for optimization and/or second-order correction.

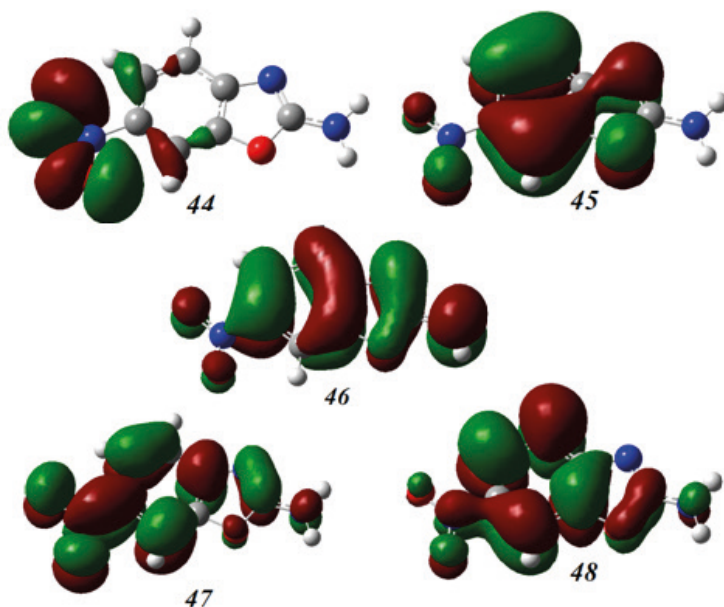
Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -659.483429301

Copying the excited state density for this state as the  
1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 3.7561 eV 330.08 nm f=0.3582  
46 -> 47 0.69972

Excited State 3: Singlet-A 4.1691 eV 297.39 nm f=0.0104  
45 -> 47 0.68160  
46 -> 48 -0.16717

**Figura 4.4.** Primeras transiciones electrónicas dadas por el Gaussian para la estructura III-C a nivel TD-B3LYP/6-31+G(d)

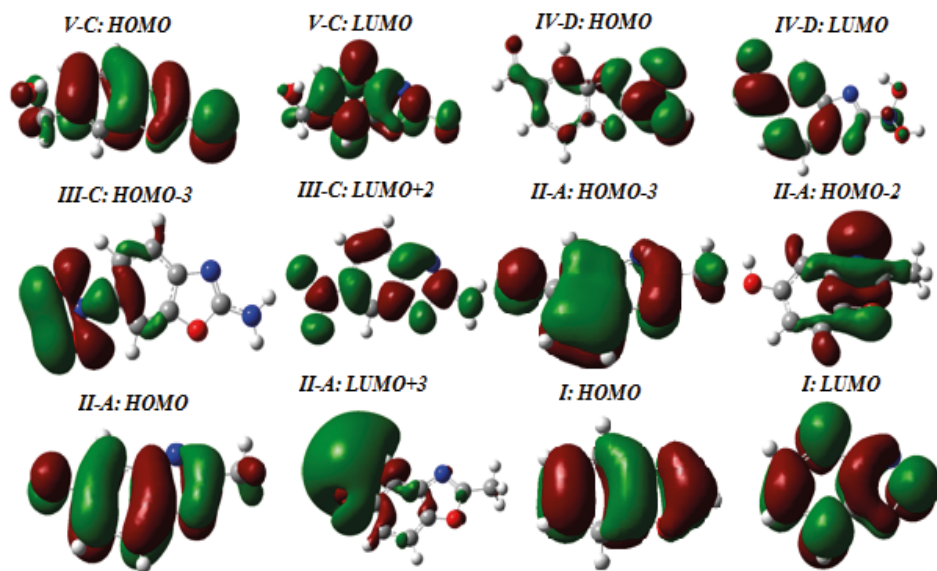


**Figura 4.5.** Forma de los principales Orbitales Moleculares de la estructura molecular III-C, a nivel TD-B3LYP/6-31+G(d).



De manera general se puede observar el efecto del sustituyente electro-donor y electro-aceptor en la energía mínima de excitación, tanto para el fenómeno de absorción como para el de emisión. A excepción de la energía de excitación de emisión para la estructura II-D, donde se presenta un ligero aumento (pasa de 4.560 eV, para la estructura padre a 4.6888 eV, para el derivado), para todos los demás casos esta energía disminuye; presentando un mayor descenso, tanto para la absorción como para la emisión, en la estructura III-B: ésta pasa de 5.0500 eV a 2.6985 eV, para el caso de la absorción, y de 4.5600 eV a 2.0955 eV, para la emisión. El aumento en la energía mínima de excitación para la emisión de la estructura II-D, está de acuerdo con el hecho de que es uno de los sistemas que presenta mayor dureza molecular y, al mismo tiempo, menor momento dipolar, ver Tabla 4.3. De otro lado, se encontró que las estructuras III-A, V-C y V-D no presentan emisión por lo que no se recomienda las sustituciones hechas en ellas.

La posición de los sustituyentes también produce una variación en el corrimiento de Stokes (Stokes shift) de cada estructura, presentándose el mayor corrimiento de Stokes en la estructura III-B (132.22 nm) y el menor, en la estructura II-D (15.43 nm), lo cual concuerda con el análisis de las energías de excitaciones hecho anteriormente para estas dos estructuras. Cabe resaltar que muchas de estas transiciones tienen baja probabilidad de ocurrencia, incluso algunas son prohibidas, siendo la mayoría de ellas de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$ , transiciones características de este tipo de compuestos orgánicos. Algunos de estos orbitales se muestran en la Figura 4.5 y 4.6.

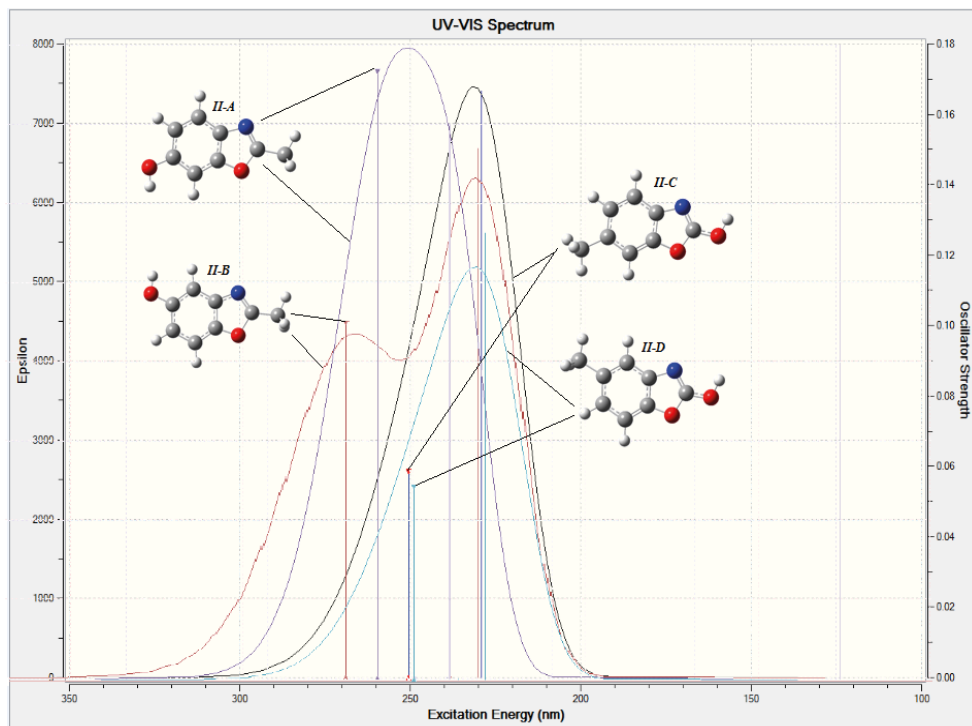


**Figura 4.6.** Forma de los Orbitales Moleculares de Frontera (HOMO y LUMO) de algunas de las estructuras derivadas del 1,3-Benzoxazol en el estado excitado, a nivel TD-B3LYP/6-31+G(d).

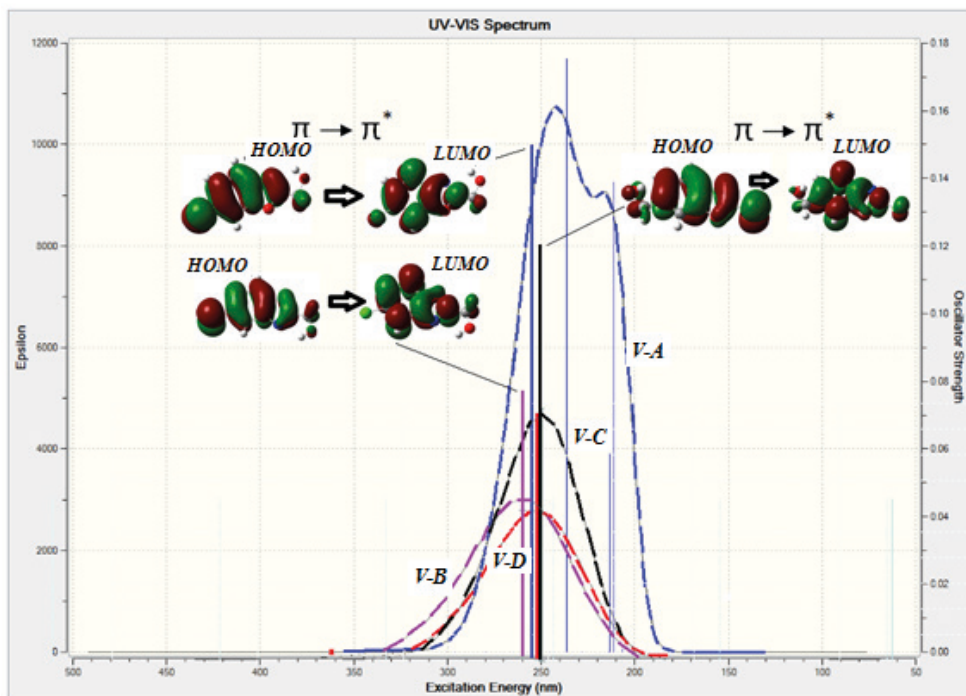


## Análisis de los Espectros de Absorción y de Emisión de cada Estructura Molecular objeto de estudio

En la Figura 4.7 se pueden comparar los espectros electrónicos de absorción de las estructuras II-A, II-B, II-C y II-D. Se puede observar que la que sufre mayor desplazamiento hacia longitudes de ondas mayores (efecto batocrómico) es la estructura II-B (con sustituyentes  $R_1=CH_3$  y  $R_3=OH$ ) pero, al mismo tiempo, presenta una disminución tanto en la intensidad de la banda de absorción (efecto hipocrómico) como en la probabilidad de transición ( $f = 0,1026$ ); mientras que la misma estructura pero con los sustituyentes en otras posiciones ( $R_1=CH_3$  y  $R_2=OH$ ) es la que presenta mayor intensidad en la banda de absorción e igualmente mayor fuerza de oscilador ( $f = 0,1533$ ), pero con una longitud de onda aproximadamente 8 nm por debajo de la estructura II-B. Por otro lado, la variación de la posición del sustituyente  $CH_3$  en las estructuras II-C y II-D mantiene propiedades ópticas muy similares para estos dos sistemas, pero menores que las de la estructura II-B. En la Figura 4.8 se muestran los espectros de absorción para la estructura V, resaltando los orbitales donde se dan dichas transiciones. Los parámetros ópticos teóricos obtenidos para los demás sistemas moleculares estudiados ya se presentaron en la Tabla 4.4.



**Figura 4.7.** Comparación de los espectros electrónicos de absorción de la Estructura II al variar la posición de los sustituyentes, a nivel TD-B3LYP/6-31+G(d).



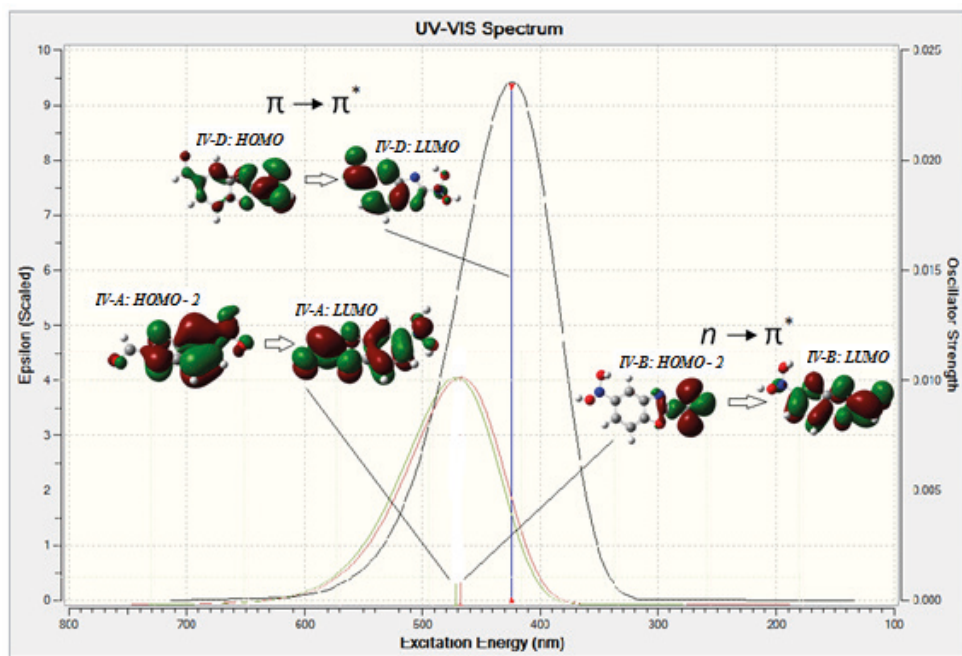
**Figura 4.8.** Comparación de los espectros electrónicos de absorción de la Estructura V al variar la posición de los sustituyentes, a nivel TD-B3LYP/6-31+G(d).

En la Figura 4.9 se hace un análisis del efecto que produce el sustituyente electro-aceptor y electro-donor en las propiedades ópticas de emisión de la estructura padre de los benzoxazole, tomando como referencia la estructura V, ya que los valores obtenidos para este fenómeno en cada estructura estudiada ya se consignaron en la Tabla 4.4. Se puede observar que para la estructura IV-D, con sustituyentes R1= NO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y R3=CHO, el espectro electrónico de emisión presenta una banda de longitudes de onda más larga con una anchura de aproximadamente 180nm, ubicada entre 340 nm y 520 nm (ver Figura 4.9) y cuyo pico está ubicado en 423.84 nm., pico que se caracteriza por una baja fuerza del oscilador (el cual está relacionado con la probabilidad de transición) de 0.0233, transición que se da entre los orbitales HOMO y LUMO de carácter pi-enlazante ( $\pi$ ) y pi-antienlazante ( $\pi^*$ ), respectivamente. Los espectros se obtuvieron mediante la interface gráfica GaussView 5.0, que, utilizando perfiles gaussianos, permite obtener el espectro como una convolución de las líneas que lo integran.

Cuando los sustituyentes NO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y CHO se rotan de posición para obtener las estructuras IV-A, IV-B y IV-C, se puede observar que las estructuras IV-A y IV-B presentan propiedades ópticas de emisión muy similares entre sí, logrando un desplazamiento de unos 46 nm hacia mayores valores de longitudes de onda con respecto al de la estructura IV-D, pero, al mismo tiempo, sufren una gran disminución tanto en la intensidad de la

banda de emisión como en la probabilidad de transición. Incluso para la estructura IV-C la transición, que da origen a la mayor longitud de onda de emisión, es prohibida y no alcanza a observarse en la gráfica. Al comparar los parámetros ópticos de la estructura IV con los de la estructura padre, se observa que, en todos los casos, la energía de excitación disminuye prácticamente a la mitad, mejorando notablemente la transición del HOMO al LUMO, sin embargo, se observa además una gran disminución en la fuerza del oscilador, haciéndose cero en algunos casos. En la Figura 4.9 se puede observar el tipo de transición.

En la Figura 4.10 se compara el espectro de absorción con el espectro de emisión obtenidos con un nivel de teoría especificado por la ruta TD-B3LYP/6-31+G(d), para el espectro de absorción se observa una mayor probabilidad de transición y una mayor intensidad en la banda que para el de emisión, presentándose una diferencia en la longitud de onda entre los dos (desplazamiento de Stokes) de aproximadamente 72 nm. (ver Tabla 4.4). La longitud de onda de absorción de mayor probabilidad se da entre los orbitales H-2  $\rightarrow$  L + 1 y del H  $\rightarrow$  L, sin embargo, hace mayor aporte la segunda, como puede observarse en la gráfica de la Figura 4.10. Mientras que la longitud de onda de emisión de mayor probabilidad se da entre los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO. Para los tres casos mencionados, las transiciones son de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Los parámetros ópticos de emisión para las demás estructuras se registraron en la Tabla 4.4.



**Figura 4.9.** Comparación de los espectros electrónicos de emisión para la Estructura IV, al variar la posición de los sustituyentes, cálculos realizados a nivel de teoría TD-B3LYP/6-31+G(d)

Comparación de los momentos dipolares del estado fundamental con los del estado excitado de cada estructura molecular objeto de estudio

Un aspecto importante para comparar en este estudio es la diferencia entre los momentos dipolares del estado basal con respecto al del estado excitado, ya que, apoyados en diferentes estudios reportados por la literatura [55, 56], se sabe que a partir de sistemas moleculares como estos, sus propiedades ópticas (de fluorescencia, de eficiencia cuántica y de emisión láser) mejoran al aplicarle el efecto del sustituyente; ya que de esta manera, y de acuerdo al carácter donador o aceptor del sustituyente, se incrementa la diferencia entre el momento dipolar del estado basal con respecto al del estado excitado.

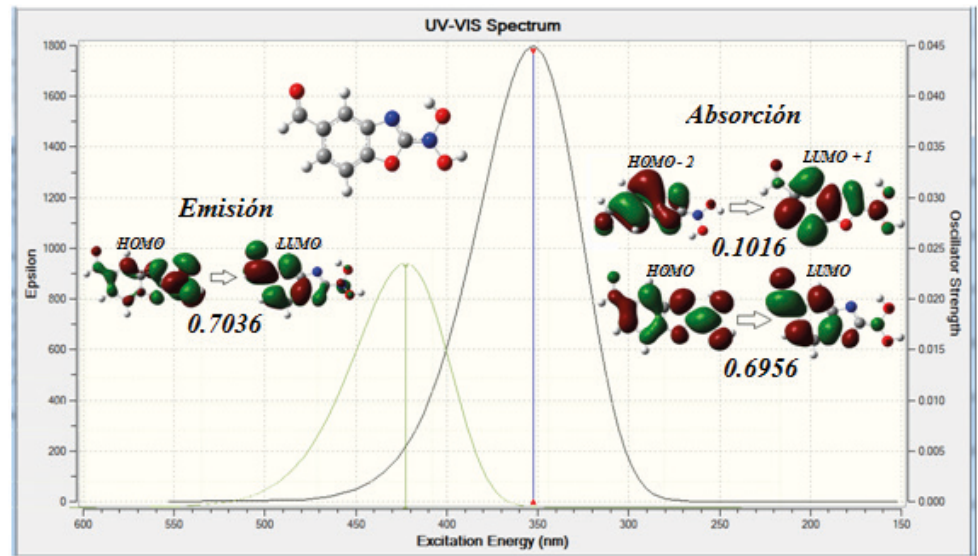


Figura 4.10. Comparación de los espectros electrónicos de absorción y de emisión de la Estructura IV-D, obtenidos a nivel de teoría TD-B3LYP/6-31+G(d).

ESTRUC.	MOMENTO DIPOLAR (Debye)											
	FUNDAMENTAL				ABSORCIÓN				EMISIÓN			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
II	2.452	1.001	0.734	0.802	2.782	1.498	0.352	0.469	2.898	2.163	0.284	0.458
III	8.599	7.590	7.046	7.619	15.984	18.782	5.270	17.115	21.30	18.342	6.738	17.521
IV	4.708	5.116	5.874	3.950	2.840	3.205	2.350	14.647	2.822	6.066	2.505	16.358
V	0.987	2.519	1.538	2.995	1.959	3.265	1.893	3.413	2.364	2.297	***	***
I	1.3970				2.6851				1.0852			

Tabla 4.5. Comparación de los Momentos Dipolares del estado basal con respecto a los estados excitados, para cada estructura obtenidos a nivel TD-B3LYP/6-31+G(d).

En la Tabla 4.5 se reportan los valores de los Momentos Dipolares obtenidos para cada estructura, tanto en el estado fundamental como para los estados excitados: absorción y emisión. Se observa que los sustituyentes utilizados en la estructura III son los que producen un mayor incremento en el momento dipolar, tanto para el estado

fundamental como para el estado excitado. De acuerdo con lo dicho anteriormente, la estructura que mejoró sus parámetros ópticos de absorción, emisión, eficiencia cuántica, etc., es la III, con sustituyentes  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_2$  en las diferentes posiciones, ya que es donde se presenta mayor diferencia entre los momentos dipolares del estado fundamental con respecto al del estado excitado.

## REFERENCIAS

- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. \*The Journal of Chemical Physics, 98\*(7), 5648-5652.
- Born, M., & Oppenheimer, J. R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. \*Annalen der Physik, 389\*(20), 457-484.
- Brédas, J. L., Beljonne, D., Coropceanu, V., & Cornil, J. (2002). Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. \*Chemical Reviews, 104\*(11), 4971-5003.
- Cramer, C. J. (2013). \*Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models\* (2nd ed.). Wiley.
- Dirac, P. A. M. (1928). The quantum theory of the electron. \*Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 117\*(778), 610-624.
- Frisch, M. J., et al. (2016). \*Gaussian 09, Revision D.01\*. Gaussian, Inc.
- Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. R., & Pople, J. A. (1986). \*Ab Initio Molecular Orbital Theory\*. Wiley.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. \*Physical Review, 136\*(3B), B864-B871.
- Jones, R. O. (2015). Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. \*Reviews of Modern Physics, 87\*(3), 897-923.
- Koch, W., & Holthausen, M. C. (2015). \*A Chemist's Guide to Density Functional Theory\* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. \*Physical Review, 140\*(4A), A1133-A1138.
- Leach, A. R. (2001). \*Molecular Modelling: Principles and Applications\* (2nd ed.). Pearson.
- Marder, S. R., Kippelen, B., Jen, A. K. Y., & Peyghambarian, N. (1997). Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. \*Nature, 388\*(6645), 845-851.
- Parr, R. G., & Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. \*Journal of the American Chemical Society, 105\*(26), 7512-7516.
- Parr, R. G., & Yang, W. (1989). \*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules\*. Oxford University Press.
- Pople, J. A., Head-Gordon, M., & Raghavachari, K. (1987). Quadratic configuration interaction: A general technique for determining electron correlation energies. \*The Journal of Chemical Physics, 87\*(10), 5968-5975.
- Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. \*Physical Review, 28\*(6), 1049-1070.
- Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). \*Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory\*. Dover Publications.

# ABC

para el Estudio de las  
Propiedades Estructurales  
y Optoelectrónicas en

# Moléculas:

una mirada a la molécula de  
**Benzoxazol y derivados**



[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)



[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)



[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)



[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)

# ABC

para el Estudio de las  
Propiedades Estructurales  
y Optoelectrónicas en  
**Moléculas:**

una mirada a la molécula de  
**Benzoxazol y derivados**



[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)



[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)



[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)



[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)