



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO TEÓRICO – COMPUTACIONAL
DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE
SALES DERIVADAS DE 2, 4, 6 – TRIFENIL
PIRILIO Y
TRIFLUOROMETANSULFONATO”**

T E S I S

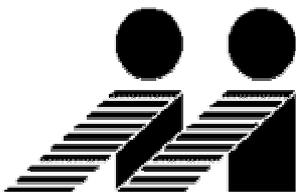
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q. RUBÉN EDUARDO ESTRADA SALAS

Tutor: Dr. Ariel Valladares Clemente



México, D.F.

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

"Para cumplir la voluntad del Cielo es preciso cultivar las facultades superiores y desarrollar la naturaleza racional. El Hombre cumple la voluntad del Cielo cuando se esfuerza en perfeccionarse a sí mismo".

MENCIO (Discípulo de Confucio)

DEDICATORIA

Quiero dedicar este trabajo a todas aquellas personas que siempre me han apoyado y han estado a mi lado en cada momento de mi vida:

- ✚ A mi Mamá Maria y a mi Papá Rubén: Por brindarme su amor y todo lo necesario para llegar a este punto de mi vida. A ustedes les debo todo lo que soy y les estaré siempre agradecido por ello.
- ✚ A Lau (Mon Amour): Por todos esos momentos felices y tristes en los que me has acompañado recordándome que el amor disculpa todo; todo lo cree, todo lo espera y todo lo soporta. JE T'AIME!
- ✚ A mis Hermanos Mayra, Nelly y Luis, así como a mis Sobrinos Jatziri, Junior y Yael: Gracias por estar presentes en los mejores momentos de mi vida y alegrármela con su sola presencia.
- ✚ A mis Abuelitos, Tíos, Primos, Cuñados y demás Familiares: Porque todos ustedes han formado una parte muy importante de mi vida y aunque algunos de ustedes ya hayan partido, no los olvido; en especial a ti Víctor Manuel.
- ✚ A mis Amigos: Vale, Agustín, Laura, José Manuel, Mirna, Adrián, Maries, Omar, Mayra, Memo, Dalia, Porfirio, Denise y todos los demás miembros de mi comunidad de amigos. Nuestra amistad continuará a pesar del tiempo y las distancias.
- ✚ A mis Amigos de la Facultad de Química y del Instituto de Materiales: Blanca, Gus, Ana, Adán, Claudia, José Ángel, Karla, Toño, Jimena, Diego, Mina, Rico, Miriam, Tak, Erasto, Chino, Nora, Memo, Luz, Javier y al resto de la banda Fobachupe, Inc. ¡SALUD!

AGRADECIMIENTOS

- ✚ Al Doctor Ariel Valladares por aceptarme como su alumno y colaborador en sus investigaciones, por su asesoría durante el desarrollo de este trabajo y por los conocimientos que obtuve de usted durante todo este tiempo.
- ✚ A la Doctora Renela Valladares y al Doctor José Manuel Hernández por su asesoría como miembros de mi Comité Tutorial.
- ✚ A los Doctores Manuel Salmón, Serguei Fomine, Jacques Soullard y Roberto Salcedo por el tiempo empleado en la revisión del texto.
- ✚ Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM, a sus profesores y a su personal por contribuir en mi formación académica y en mi desarrollo profesional.
- ✚ Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y a sus miembros por todos los servicios que me brindaron para la realización del trabajo computacional y la revisión bibliográfica.
- ✚ A la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico de la UNAM por permitirnos usar la supercomputadora Cray-Origin 2000 para realizar nuestros cálculos.
- ✚ A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi segundo hogar desde el Bachillerato y de la cual me siento muy orgulloso de pertenecer. Agradezco a todos los que forman parte de esta institución y que de alguna manera contribuyeron a mi formación integral como ser humano. ¡Una Goya para ti, mi querida Universidad!

INDICE

Introducción	1
Capítulo I: Sales de Pirilio	3
1.1 Estructura Química.....	3
1.2 Propiedades y Aplicaciones.....	4
Capítulo II: Propiedades Ópticas y Luminiscentes	10
2.1 Absorción Óptica.....	10
2.2 Luminiscencia.....	15
2.2.1 Fluorescencia y Fenómenos Similares.....	16
2.3 Espectros de Absorción Óptica y de Fluorescencia.....	20
2.3.1 Espectro de Absorción Óptica.....	20
2.3.2 Espectro de Fluorescencia.....	21
2.3.3 Comparación entre los Espectros de Absorción Óptica y de Fluorescencia.....	21
Capítulo III: Teoría de Funcionales de la Densidad	29
3.1 Principio Variacional.....	30
3.2 Primeros Modelos.....	32
3.3 Desarrollo Formal de la Teoría de Funcionales de la Densidad.....	34
3.3.1 Teoremas de Hohenberg – Kohn.....	35
3.3.1.1 Primer Teorema.....	35
3.3.1.2 Segundo Teorema.....	38
3.3.2 Formalismo Orbital–Densidad: Ecuaciones de Kohn–Sham.....	39
3.3.3 Aproximación Local de la Densidad (LDA).....	43
3.3.4 La Aproximación de Harris.....	47

Capítulo IV: Cálculos Teórico – Computacionales	51
4.1 Cálculos de Optimización de la Geometría Molecular.....	54
4.1.1 Descripción del Programa FastStructure.....	54
4.1.1.1 Parámetros Electrónicos de Simulación usados en FastStructure.....	55
4.2 Cálculos para obtener los Espectros de Absorción Óptica.....	58
4.2.1 Descripción del Programa DMol3.....	58
4.2.1.1 Parámetros Electrónicos de Simulación usados en DMol3.....	59
Capítulo V: Resultados y Análisis	65
5.1 Análisis de la Precisión y Exactitud de los Cálculos Realizados.....	67
5.2 Análisis de los Resultados Obtenidos para los Compuestos Derivados de 2,4,6–Trifenil Pirilio y Trifluorometansulfonato.....	75
5.2.1 Análisis de la Geometría Molecular Óptima.....	75
5.2.2 Análisis de los Espectros Teóricos de Absorción Óptica.....	85
5.2.3 Predicción del Color de las Sales de Pirilio.....	96
5.2.3.1 Comparación entre el Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio, el de 2,4,6–Tris(3–Metil) Fenil Pirilio y el de 2,4,6–Tris(4–Metil)Fenil Pirilio.....	99
5.2.3.2 Comparación entre el Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio y el de 2,4,6–Tris(4–Metoxi)Fenil Pirilio.....	103
5.2.3.3 Comparación entre el Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio y el de 2,4,6–Tris(4–Fenil) Fenil Pirilio.....	106
5.2.4 Análisis del Uso de la Aproximación de Harris y del Efecto Solvatocrómico.....	109
5.2.5 Análisis de los Orbitales Moleculares.....	111
5.2.6 Análisis de las Intensidades de los Máximos de Absorción Óptica.....	115
Capítulo VI: Conclusiones	117
Referencias	119

INTRODUCCIÓN

A pesar de que la *Química Computacional* y la *Simulación Molecular* surgieron hace varios años, su uso en el estudio y predicción de las propiedades físicas y químicas de diversos compuestos y materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, han tenido un gran auge principalmente en los últimos años debido al surgimiento de computadoras y supercomputadoras cada vez más rápidas y con mayor capacidad de memoria. Estos adelantos facilitan la realización de la gran cantidad de cálculos mecano–cuánticos que implica el trabajar con sistemas moleculares y cristalinos de muchos átomos.

Otro factor que ha contribuido al incremento del uso de la Química Computacional y la Simulación Molecular es el desarrollo de software que es muy fácil de utilizar, lo que le permite a muchas personas hacer cálculos teóricos sin la necesidad de que posean grandes conocimientos sobre las bases mecano–cuánticas del área. Esto, sin embargo, puede ocasionar que los resultados obtenidos por estas personas sean mal interpretados, mal enfocados ó incluso erróneos; por lo que se vuelve necesario tener conocimientos de mecánica cuántica si se pretende trabajar con Química Computacional.¹

Actualmente, la investigación en materiales con aplicaciones electrónicas y ópticas es de gran importancia debido al gran uso de estas disciplinas en distintos campos del quehacer humano. En esta área de investigación es de gran utilidad la Química Computacional ya que, aunque los modelos computacionales no son perfectos, pueden ayudarnos a predecir con buena precisión propiedades ópticas y electrónicas de materiales potenciales, antes de que estos sean sintetizados. Esto resulta en un ahorro económico y de tiempo ya que así podemos saber si dicho material será útil o no para los fines deseados antes de fabricarlo.

El presente trabajo de tesis, hace uso de la Química Computacional para calcular teóricamente los espectros de absorción óptica de cinco sales distintas de compuestos derivados del catión *2,4,6-Trifenil Pirilio* combinados todos con el mismo anión: el *Trifluorometansulfonato* (CF_3SO_3^-), también llamado *Triflato*:

- a) Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Trifenil Pirilio
- b) Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio
- c) Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil pirilio
- d) Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Tris(4-Metoxi)Fenil Pirilio
- e) Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Tris(4-Fenil)Fenil Pirilio

Para nuestros estudios teóricos hemos utilizado las estructuras de estas moléculas gentilmente proporcionadas por el Dr. Manuel Salmón y su grupo, del Instituto de Química de la UNAM, quienes las han sintetizado y quienes han estudiado sus propiedades ópticas experimentalmente; Bautista y Salmón.²

Para realizar los cálculos teóricos se utilizaron los programas DMol³ y FastStructure, por medio de la interfase gráfica del programa Cerius² y con la ayuda de la supercomputadora Cray-Origin 2000 de la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) de la UNAM.

Primero se realizaron los cálculos para encontrar la geometría molecular óptima (de menor energía) de cada uno de los compuestos antes mencionados con el programa FastStructure, el cual utiliza la Aproximación Local de la Densidad (LDA) de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y la Aproximación de Harris. Posteriormente se realizaron los cálculos de los espectros de absorción óptica utilizando el programa DMol³ y tomando en cuenta las geometrías ya optimizadas de cada molécula. Los resultados teóricos obtenidos en este trabajo se compararán con los resultados experimentales obtenidos por Bautista y Salmón.²

CAPÍTULO I: SALES DE PIRILIO

1.1 Estructura Química

El *Pirilio* es un catión orgánico heterocíclico parecido a un anillo de benceno con un átomo de oxígeno sustituyendo a uno de los carbonos del anillo, lo que da lugar a una carga positiva debido a que el oxígeno comparte un electrón para formar un doble enlace con uno de los carbonos vecinos, manteniendo así la aromaticidad del anillo, como se muestra:

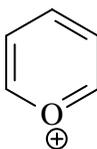


Figura (1-1): Pirilio.

El *2,4,6-Trifenil Pirilio* es otro catión derivado del Pirilio con grupos fenilos sustituidos en las posiciones 2, 4 y 6 con respecto al oxígeno:

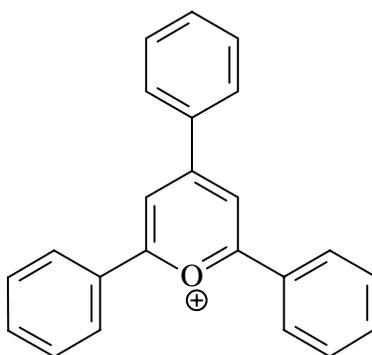


Figura (1-2): 2,4,6-Trifenil Pirilio.

Debido a que ambos compuestos son cationes, pueden formar sales orgánicas al ser combinados con diferentes aniones; algunos de los más comúnmente utilizados son: tetrafluoroborato (BF_4^-), trifluorometansulfonato (CF_3SO_3^-), perclorato (ClO_4^-), etc. La razón por la que estos aniones son los más usados obedece a la teoría de ácidos y bases duros y blandos, la cual establece que los cationes (ácidos) compactos y no muy polarizables prefieren aniones (bases) que sean también compactos y no muy polarizables; estos son denominados ácidos y bases duros. En cambio, los cationes que son más grandes y más polarizables prefieren aniones grandes y polarizables; estos se denominan ácidos y bases blandos³. Como se puede observar, el catión 2,4,6-Trifenil Pirilio y compuestos derivados de éste son de gran tamaño y por lo tanto su densidad electrónica es muy polarizable, por lo que este tipo de cationes preferirá combinarse con aniones que también sean de gran tamaño, como los ejemplos presentados antes. Por lo que los cationes derivados del 2,4,6-Trifenil Pirilio son cationes blandos.

1.2 Propiedades y Aplicaciones

Las propiedades de las sales de Pirilio dependen en parte del tipo de anión con el que esté unido. Sin embargo, dichas propiedades dependen principalmente de los grupos funcionales que tiene el Pirilio sustituidos en su estructura. Se ha encontrado que sales de diferentes compuestos de Pirilio con el mismo anión pero con distintos grupos funcionales presentan colores distintos², por lo que no tendrán la misma actividad óptica y luminiscente debido a que cada uno absorbe y emite luz con una longitud de onda diferente de los otros.

Muchos usos importantes de las sales de Pirilio se deben a su comportamiento luminiscente, por ejemplo se pueden utilizar como:^{2, 4 - 17}

-
- *Dopantes para películas poliméricas delgadas*: con aplicación en dispositivos de óptica no lineal, los cuales son de utilidad en telecomunicaciones, fotónica y optoelectrónica.

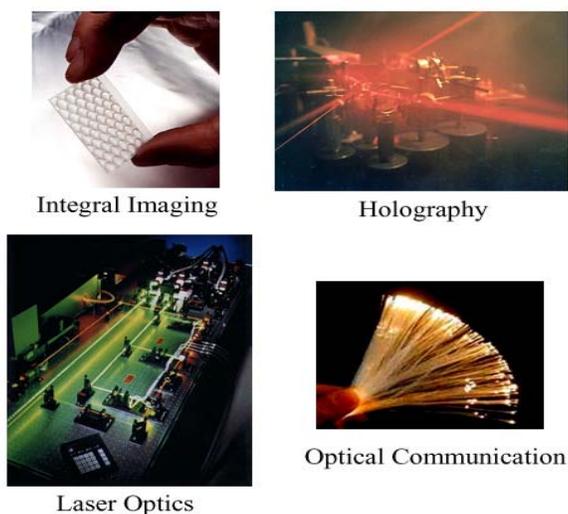


Figura (1-3): Aplicaciones de los dispositivos de óptica no lineal.

- *Intermediarios y fotosensibilizadores en síntesis orgánicas*: especialmente en reacciones fotoquímicas y en reacciones de transferencia electrónica fotoinducida (PET).



Figura (1-4): Reacción Fotoquímica.

-
- *Tintes láser:* Los cuales modulan la luz láser, es decir, permiten seleccionar la longitud de onda del haz de luz dependiendo del color del tinte.

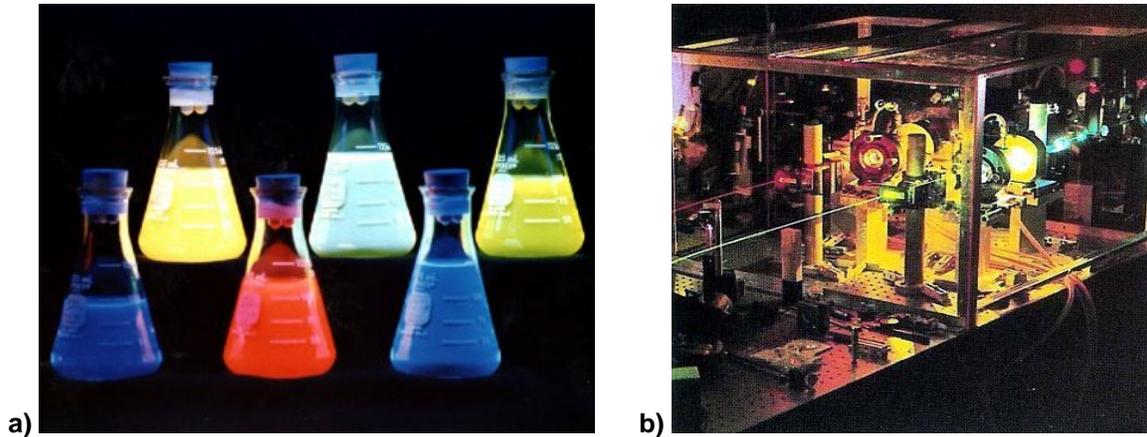


Figura (1-5): a) Tintes láser. b) Luz láser modulada por dos distintos tintes láser: rojo y verde.

- *Tintes y fotosensibilizadores para electrofotografía (fotocopiado electrostático y xerográfico):* Los cuales amplían hasta la región del visible, el rango de absorción de los semiconductores empleados; lo que facilita la liberación de electrones por parte de estos, de lo cual dependen tales procesos.



Figura (1-6): Fotocopiadora a color.

-
- *Materiales para formar cristales líquidos:* Los cuales se utilizan, entre otras cosas, en la fabricación de termómetros, lentes para sol y pantallas planas usadas en una gran variedad de aparatos como celulares, cámaras de video y fotografía digital, agendas electrónicas, computadoras, etc.



Figura (1-7): a) Lentes para sol, b) Pantalla plana de computadora, c) Termómetros.

- *Agentes fototerapéuticos:* Son fotosensibilizadores usados para diagnosticar la presencia de tejido no deseado en un organismo (como cáncer), ya que son absorbidos selectivamente por las células de estos tejidos. Además, se usan como agentes terapéuticos, ya que al absorber luz provocan reacciones químicas que destruyen únicamente a las células que los absorbieron.

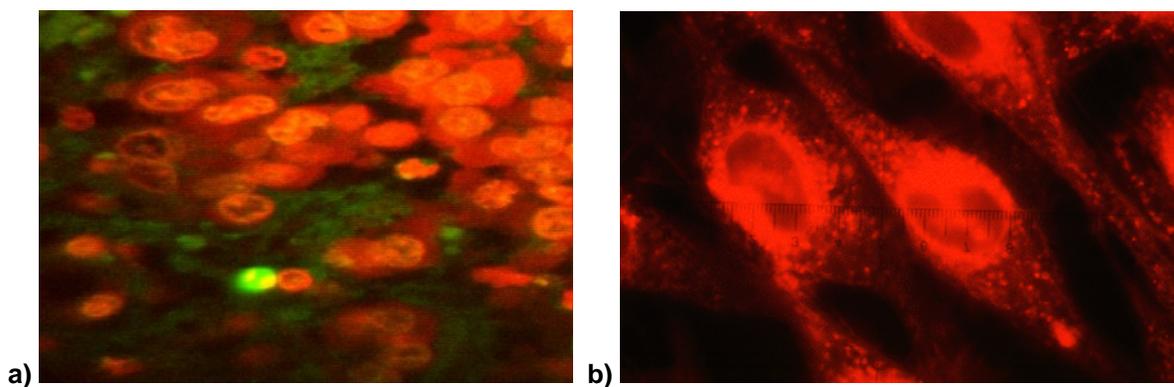


Figura (1-8): a) Células de un tumor cerebral, b) Células cancerosas.

-
- *Luminóforos orgánicos con alta fotoestabilidad:* Como su nombre lo indica, los luminóforos son compuestos luminiscentes, es decir, que brillan al ser excitados por una fuente de radiación (ultravioleta, visible, etc.). Tales compuestos pueden tener diversas aplicaciones, como la elaboración de tintes fluorescentes y la fabricación de pantallas convencionales de TV.

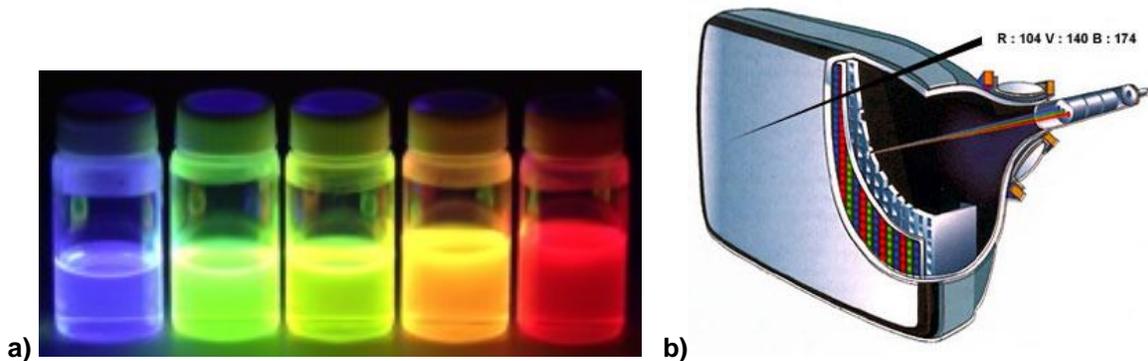


Figura (1-9): a) Luminóforos de distintos colores en solución, b) Luminóforos usados en una pantalla de TV para producir los colores primarios: azul, rojo y verde.

- *Tintes absorbentes en el infrarrojo cercano:* Utilizados para producir imágenes con la técnica de fotografía infrarroja.



Figura (1-10): Imágenes tomadas con la técnica de fotografía infrarroja.

-
- *Sensores de pH*: Usados en potenciómetros, los cuales determinan la acidez o basicidad de una sustancia en solución.

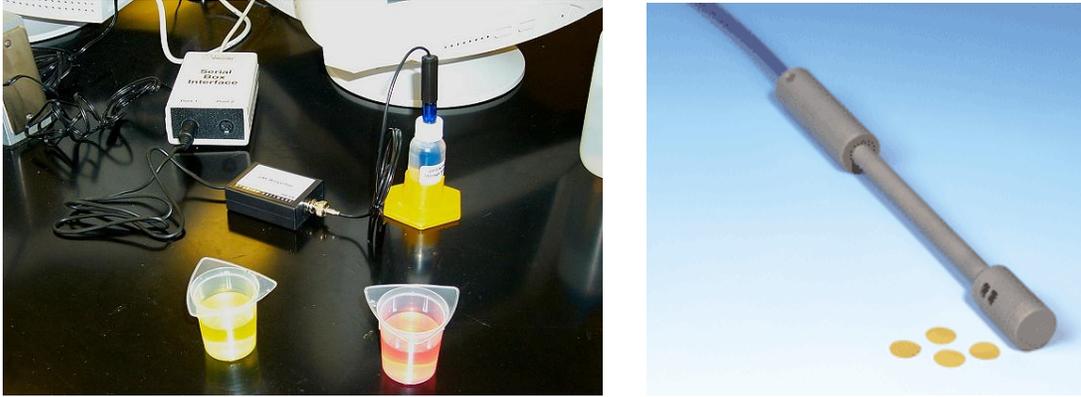


Figura (1–11): Potenciómetros (Medidores de pH).

- *Tintes para fibras textiles*: En especial fibras de PAN [Poli(acrilonitrilo)].



Figura (1–12): Fibras textiles y telas.

Debido a la gran diversidad de aplicaciones que tienen los compuestos de Pirilio, principalmente por sus propiedades luminiscentes, en los últimos años se han estudiado tanto su comportamiento fotofísico como sus propiedades espectroscópicas, en forma teórica y experimental.

CAPÍTULO II: PROPIEDADES ÓPTICAS Y LUMINISCENTES

Las propiedades ópticas y luminiscentes de un compuesto ó un material, como muchas otras propiedades físicas y químicas, están determinadas en gran medida por la composición y estructura de dicho compuesto: tipos de enlaces entre los átomos que forman el compuesto y su geometría molecular.

Tales propiedades nos dicen en que forma interacciona el material ó compuesto estudiado con la luz, ya que éste puede absorber, transmitir, dispersar, difractar, refractar, ó reflejar la luz que incide sobre él. Además, una vez que el material ha absorbido energía en forma de luz, puede emitirla nuevamente en forma de luz ó, puede emitir dicha energía en forma de calor, electricidad, energía química, etc.

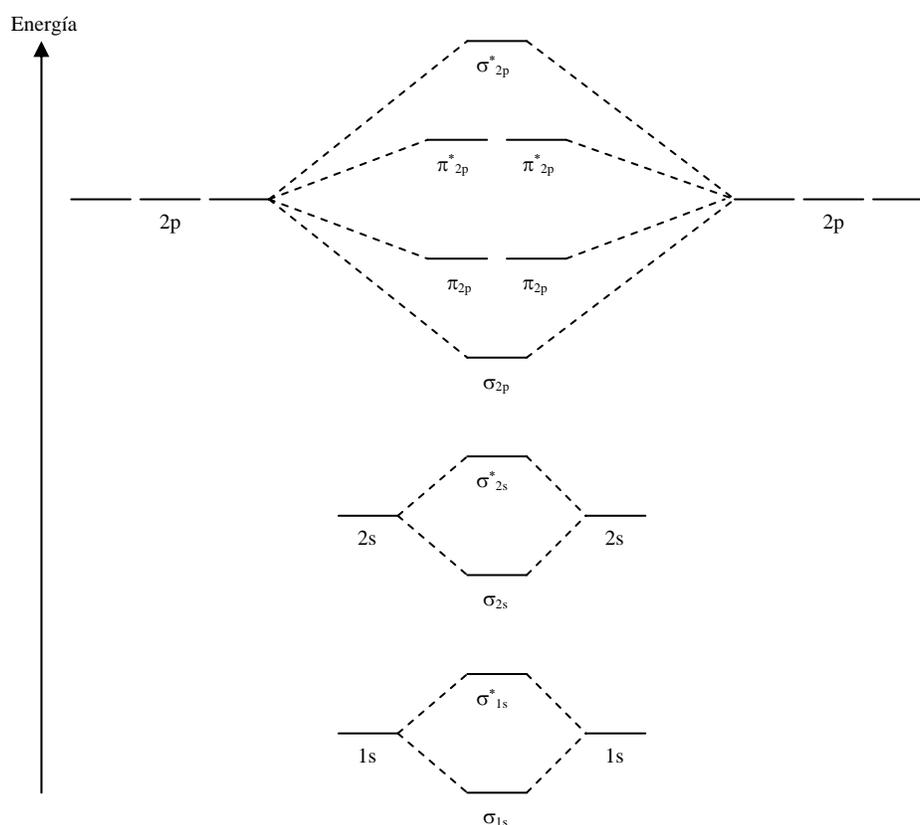
Las propiedades de mayor interés para este trabajo son la absorción y emisión de luz, principalmente visible y ultravioleta. Dichos fenómenos son conocidos como *absorción óptica y luminiscencia (ó emisión luminiscente)*, respectivamente.

2.1 Absorción Óptica

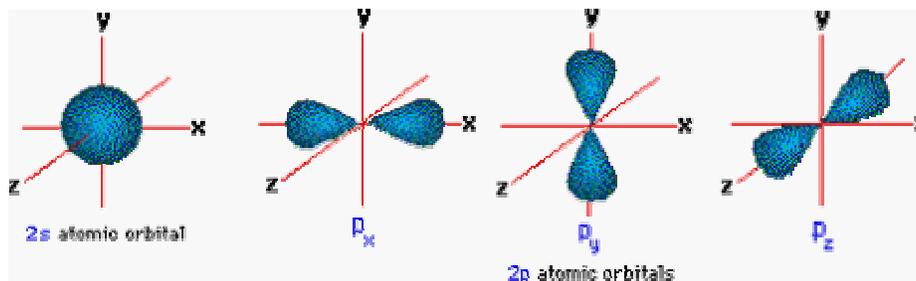
En el proceso de absorción óptica, un fotón es captado por un electrón en un átomo o molécula, generalmente en el orbital molecular ocupado de mayor energía (*HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital*) en la capa de valencia. Este proceso ocurre normalmente cuando el electrón se encuentra en su estado basal ó estado base (de mínima energía); pero también puede ocurrir si el electrón se encuentra en un orbital de mayor energía. La absorción del fotón ocasiona que el electrón suba a un nivel (orbital) de mayor energía, generalmente al orbital molecular desocupado de menor energía (*LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Se dice entonces que el electrón pasa a un estado excitado.

Un *orbital molecular* surge al hacer una combinación lineal de las funciones de onda que describen a los orbitales atómicos involucrados en el enlace. Si esta combinación es aditiva el resultado será un *orbital de enlace (bonding)*; pero si es una combinación sustractiva se obtendrá un *orbital de antienlace (antibonding)*.

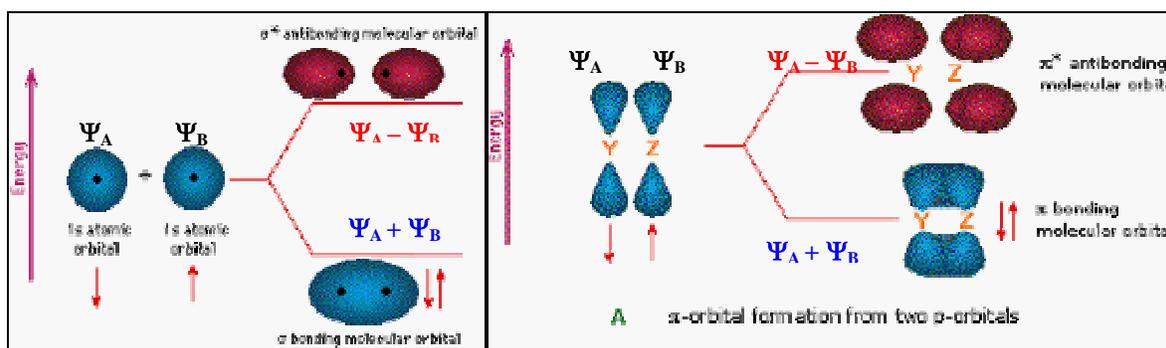
Los orbitales atómicos que contienen electrones pero que no se combinan para formar enlaces con otros átomos, se llaman *orbitales de no-enlace (non-bonding)* u *orbitales n*, estos últimos contienen a los llamados pares electrónicos libres.^{18, 19}



a) Construcción de Orbitales Moleculares σ y π a partir de Orbitales Atómicos s y p.



b) Representación gráfica de los Orbitales Atómicos s y p .



c) Representación gráfica de los Orbitales Moleculares σ .

d) Representación gráfica de los Orbitales Moleculares π .

Figura (2-1): Orbitales Atómicos y Moleculares.

Es común que el HOMO corresponda a un orbital de enlace ó a un orbital n , mientras que el LUMO normalmente corresponde a un orbital de antienlace.

Para que pueda ocurrir una transición electrónica entre un orbital de enlace (ó de no-enlace) y uno de antienlace (figura (2-2)), se necesita un fotón que tenga suficiente energía, lo cual se logra usando luz visible, ultravioleta ó de mayor frecuencia en el espectro electromagnético (figura (2-3)); ya que si se usa radiación de menor frecuencia, como radiación infrarroja ó microondas, solo se consiguen vibraciones, torsiones, flexiones ó rotaciones de los enlaces moleculares.

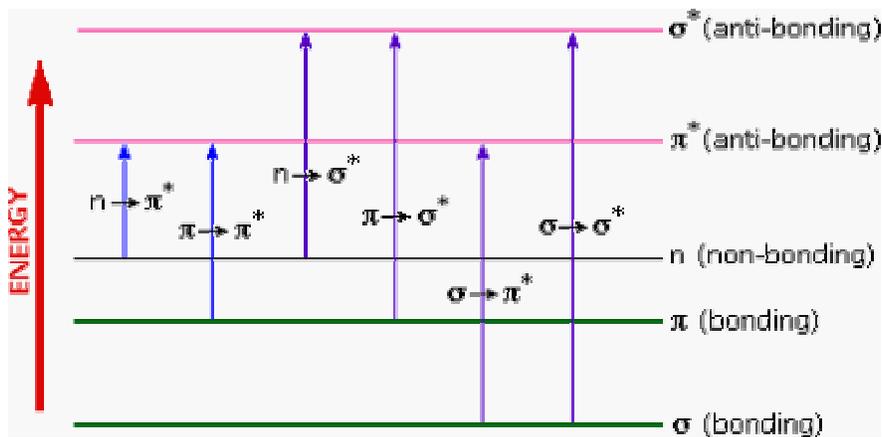


Figura (2-2): Posibles Transiciones Electrónicas entre los Orbitales Moleculares n , σ y π .¹⁹

Como podemos observar de la figura (2-2), las transiciones electrónicas de menor energía son: $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. La energía necesaria para que se lleven a cabo estos dos tipos de transiciones corresponde al intervalo de los 200 a los 800 nanómetros, dicho intervalo se encuentra dentro de la región ultravioleta-visible por lo cual estas transiciones pueden ser observadas experimentalmente por espectroscopia de absorción UV-Visible. Las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ también caen dentro del intervalo ultravioleta aunque por lo regular corresponden a energías menores a los 200 nm por lo que son difíciles de observar por espectroscopia ya que la mayoría de los espectrómetros sólo tienen la capacidad de observar el intervalo de los 200 a los 800 nm.

En la tabla (2-1) se muestran las longitudes de onda que al ser absorbidas por diversos grupos funcionales producen las transiciones electrónicas (excitaciones) típicas de estos grupos también llamados cromóforos por ser los que contribuyen a dar el color característico de la molécula en la que se encuentren.

Cromóforo	Ejemplo	Excitación	λ_{max} , [nm]	E	Solvente
C=C	Eteno	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15,000	Hexano
C \equiv C	1-Hexino	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	Hexano
C=O	Etanal	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	290 180	15 10,000	Hexano Hexano
N=O	Nitrometano	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	275 200	17 5,000	Etanol Etanol
C-X X=Br X=I	Bromuro de Metilo Yoduro de Metilo	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	205 255	200 360	Hexano Hexano

Tabla (2-1): Longitudes de onda de máxima absorción óptica y transiciones electrónicas (excitaciones) típicas de diversos grupos funcionales (cromóforos).

La frecuencia, longitud de onda y energía se relacionan por la fórmula de Planck:

$$E = h\nu \quad , \quad \nu = c / \lambda \quad , \quad (2-1)$$

donde **E** = energía, **h** = cte. de Planck, ν = frecuencia, λ = longitud de onda y **c** = velocidad de la luz. Las ondas electromagnéticas de mayor frecuencia son de mayor energía y de menor longitud de onda.

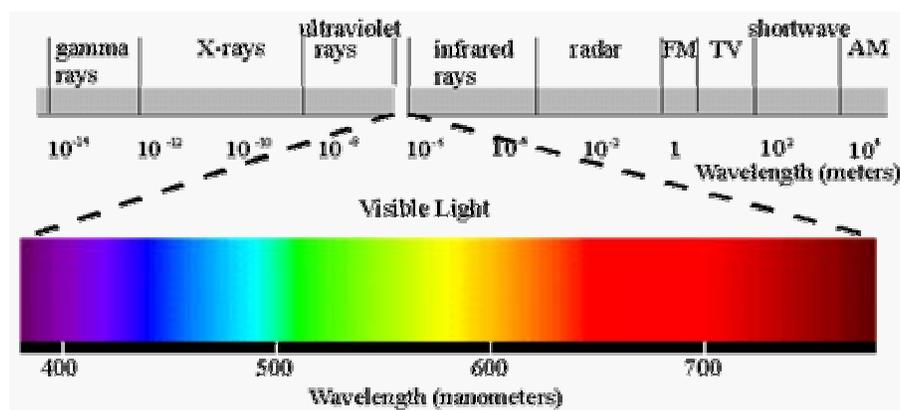


Figura (2-3): Espectro electromagnético.

2.2 Luminiscencia

La *luminiscencia* ó *emisión luminiscente* es el proceso inverso de la absorción óptica ya que en este proceso un fotón es emitido por el átomo o molécula cuando un electrón, que se encuentra en un estado excitado, regresa a su estado basal.

Para que un compuesto emita luz, debe ser primero estimulado por una fuente energética externa; por lo que existen distintos tipos de luminiscencia, dependiendo del tipo de energía con que es estimulado el compuesto: termoluminiscencia, electroluminiscencia, sonoluminiscencia, fotoluminiscencia, quimioluminiscencia, etc.

Para el presente trabajo es de interés la fotoluminiscencia, la cual ocurre cuando un material es estimulado con luz. Existen distintos procesos electrónicos por los cuales puede ser emitido un fotón cuando un electrón regresa a su estado basal: fluorescencia, fosforescencia, etc., y serán explicados más adelante.²⁰

Cuando un fotón excita a un electrón de un par existente en un orbital (nivel de energía), este sube a un orbital superior, pero no cambia de espín por lo que los espines del par permanecen antiparalelos. A este estado se le llama "*singulete*".

Por procesos internos del material, el espín del electrón excitado puede cambiar y entonces los espines del par quedan paralelos, a este estado se le llama "*triplete*".

Lo anterior no viola el principio de exclusión de Pauli ya que los electrones de dicho par no se encuentran en el mismo orbital y por lo tanto no es necesario que tengan distinto espín, figura (2-4).

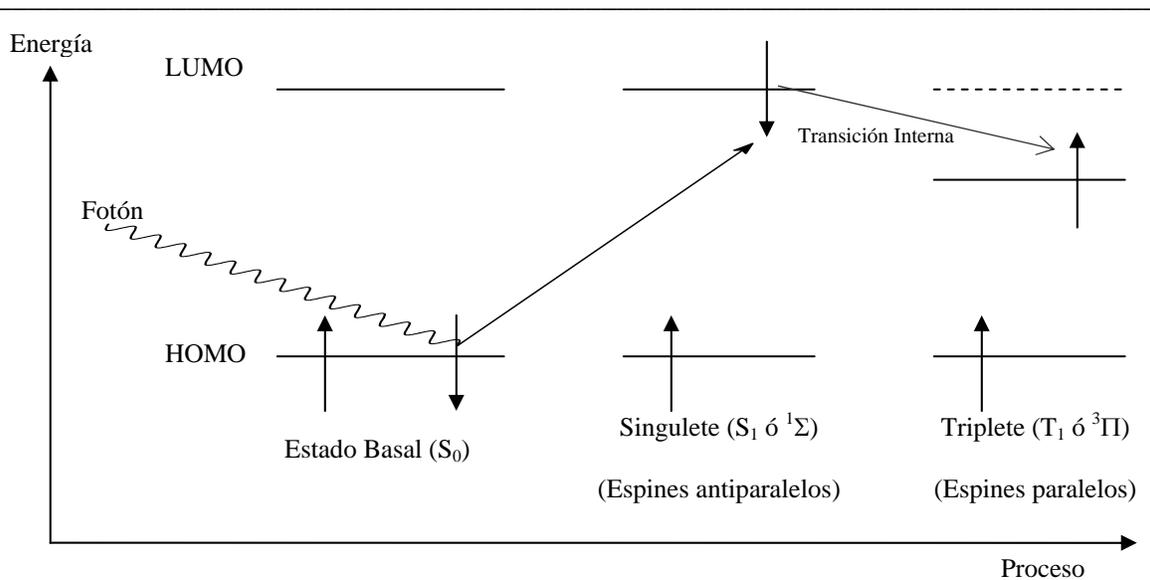


Figura (2-4): Transiciones electrónicas.

El estado triplete es de menor energía que el estado singulete ya que en la transición del estado singulete al triplete se pierde parte de la energía que el fotón dio al electrón.

En un sistema de muchos electrones, puede haber varios estados singuletes y tripletes, y las transiciones internas siempre son del primer estado singulete al primer estado triplete ($S_1 \rightarrow T_1$), del segundo estado singulete al segundo estado triplete ($S_2 \rightarrow T_2$) y así sucesivamente. Figura (2-3).

2.2.1 Fluorescencia y Fenómenos Similares

El proceso de *fluorescencia* ocurre cuando un electrón excitado pasa de un estado singulete excitado al estado basal, dicho proceso se lleva a cabo en tiempos del orden de 10^{-8} a 10^{-9} segundos.

En cambio, el proceso de *fosforescencia* ocurre cuando el electrón excitado pasa del estado triplete excitado al estado basal llevándose a cabo en tiempos del

orden de 10^{-3} a 10^2 segundos, los cuales son tiempos considerablemente más largos que los del proceso de fluorescencia; por lo que un compuesto que presenta fosforescencia continua brillando aún después de que ha dejado de ser estimulado por una fuente de luz, mientras que la luz emitida por fluorescencia desaparece inmediatamente después de haber retirado dicha fuente.

Lo anterior se debe a que no existe un estado basal triplete (T_0) ya que violaría el principio de exclusión de Pauli, por lo que los electrones excitados deben de pasar directamente del estado triplete al estado basal singulete S_0 , figuras (2-4) y (2-5), lo cual es un proceso mas lento que el paso del estado singulete al basal ya que involucra un cambio de espín del electrón excitado, además de la emisión fotónica.

La fosforescencia es relativamente rara en compuestos orgánicos y en general es menos frecuente que la fluorescencia ya que, según las reglas de selección para transiciones electrónicas, las transiciones de singulete a triplete están estrictamente prohibidas.

Únicamente por colisiones que ocurren entre las moléculas del sistema ó, en el caso de sistemas atómicos, por transiciones de tipo d-d ó de tipo f-f (orbitales), puede darse un tipo de proceso llamado *cruzamiento intersistema* (*intersystem crossing*), que ocurre en tiempos comparables a los del proceso de fluorescencia y provoca la transición del estado singulete al estado triplete; lo que hace posible la fosforescencia.

Existen otro tipo de procesos llamados *transiciones no radiativas* (*nonradiative transitions*) dentro de las que se encuentran las *transiciones de conversión interna* (*internal conversion transition*) y la *relajación vibracional* (*vibrational relaxation*). En estos procesos un electrón pasa de un estado excitado a otro de menor energía sin emitir un fotón (razón por la cual se denominan no radiativas).

En las conversiones internas, la energía que el fotón suministró al electrón es disipada en forma de calor debido a colisiones entre las moléculas ó a rotaciones, torsiones, flexiones y vibraciones de los enlaces de la molécula. Las colisiones entre moléculas generalmente se producen cuando el compuesto se estudia en solución ó en estado gaseoso, ya que en estado sólido las moléculas no tienen mucha movilidad. Ya que una conversión interna es aún más rápida que una emisión fluorescente, generalmente ocurre en tiempos del orden de 10^{-12} segundos, muchos compuestos orgánicos no presentan fluorescencia.

La relajación vibracional ocurre cuando un electrón pasa de un estado vibracional de mayor energía al de menor energía dentro de un mismo nivel electrónico (singulete, triplete ó basal).

Existen dos procesos muy parecidos a la emisión fluorescente, los cuales se denominan como emisión resonante y transición láser respectivamente:

La *emisión resonante* es un proceso en el cual la longitud de onda de la luz emitida es igual a la de la luz absorbida, es decir, no hay pérdida de la energía suministrada por el fotón, como la hay en la emisión fluorescente.

Una *transición láser* es prácticamente igual a la emisión fluorescente solo que aquí las ondas de la luz emitida están en fase (luz coherente) produciendo la conocida como luz láser.

Las transiciones electrónicas que obedecen las reglas de selección, llamadas transiciones permitidas, presentan una fuerte absorción y una fuerte emisión; mientras que las transiciones que no siguen las reglas de selección, llamadas transiciones prohibidas, no presentan absorción ni emisión de luz ó en su caso, las presentan muy débilmente.²¹

Todos estos procesos electrónicos se muestran en un “Diagrama de Jablonski” ó “esquema de niveles moleculares de energía”, figura (2–5):^{20, 21}

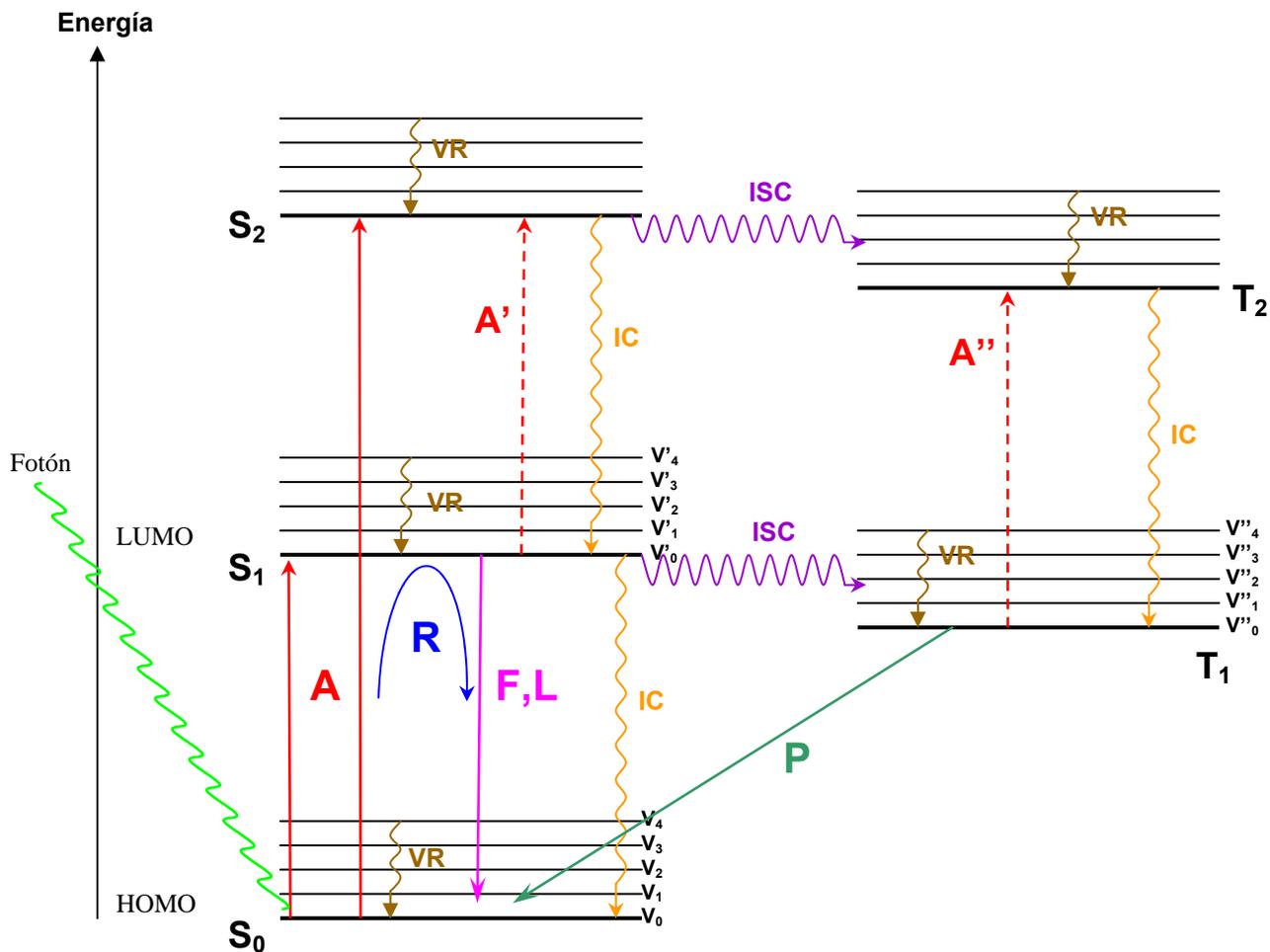


Figura (2–5):

Transiciones electrónicas:

A = Absorción Óptica

F = Fluorescencia

L = Transición Láser

P = Fosforescencia

R = Emisión Resonante

IC = Conversión Interna (Internal Conversion)

ISC = Cruzamiento Intersistema (Intersystem Crossing)

VR = Relajación Vibracional (Vibrational Relaxation)

Niveles energéticos:

S₀ = Estado Basal

S_i = Estado Singulete Excitado

T_i = Estado Triplete Excitado

V_i = Estado Vibracional

2.3 Espectros de Absorción Óptica y de Fluorescencia

2.3.1 Espectro de Absorción Óptica

Un espectro de absorción óptica es una gráfica en la cual se muestra en que intervalo del espectro electromagnético absorbe luz (radiación) un compuesto, así como la intensidad de la luz absorbida. La intensidad se define como la cantidad de energía que pasa por una unidad de área en una unidad de tiempo.

Cada compuesto y elemento químico presenta un espectro de absorción óptica único, como una huella digital, por lo que dicho espectro resulta ser de gran importancia al analizar un compuesto químico identificándolo con gran precisión.²²

En un espectro de absorción, el intervalo del espectro electromagnético analizado aparece en el eje horizontal y puede estar en unidades de longitud de onda, frecuencia, energía, etc.; mientras que la intensidad de la luz aparece en el eje vertical y puede estar también en forma de absorbancia ó transmitancia, cuando el espectro es experimental. La relación entre absorbancia e intensidad, cuando la sustancia analizada se encuentra en solución, ésta dada por la ley de Lambert–Beer, Ec. (2–2).²³

$$A = \log [I_0 / I] = \epsilon bc , \quad (2-2)$$

donde A = absorbancia, ϵ = absortividad molar, b = espesor de la muestra a analizar, c = concentración de la muestra, I_0 = intensidad de la luz que incide sobre el material, I = intensidad de la luz que sale del medio sin ser absorbida.

La transmitancia se define como la fracción de la cantidad original de luz que pasa a través del material sin ser absorbida:

$$T = I / I_0 \quad (2-3)$$

Por lo que la relación entre absorbancia y transmitancia es:

$$A = \log [1 / T] = - \log [T] \quad (2-4)$$

Debido a que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la muestra que se está analizando, es de gran importancia en estudios de análisis químico porque estos normalmente se realizan con muestras en solución.^{23, 24}

2.3.2 Espectro de Fluorescencia

Un espectro de fluorescencia (espectro de emisión) es una gráfica en la cual se muestra en que intervalo del espectro electromagnético emite luz (radiación) un determinado compuesto, así como la intensidad de la luz emitida.

Al igual que sucede con un espectro de absorción, cada compuesto y elemento químico presenta un espectro de emisión único. También en el espectro de fluorescencia el intervalo del espectro electromagnético analizado aparece en el eje horizontal y la intensidad de la luz emitida aparece en el eje vertical

2.3.3 Comparación entre los Espectros de Absorción Óptica y de Fluorescencia

Un espectro de fluorescencia es parecido a la *imagen especular* (espejo) del espectro de absorción óptica, figura (2-6), aunque en realidad varía un poco su forma.²⁰

Idealmente, el máximo de emisión fluorescente debería estar sobrepuesto al máximo de absorción óptica del mismo compuesto, sin embargo, los picos de máxima intensidad de estos espectros se encuentran separados entre si por una diferencia de energía llamada *Desplazamiento de Stokes (Stokes shift)*, por lo que en el espectro de fluorescencia se observa que el compuesto emite a una longitud de onda mayor de la que absorbió, lo que indica que la luz que emite es de menor energía que la luz absorbida. Esto se debe, como ya se mencionó, a que parte de la energía absorbida se pierde por vibraciones moleculares, así como por colisiones entre las moléculas del sistema.

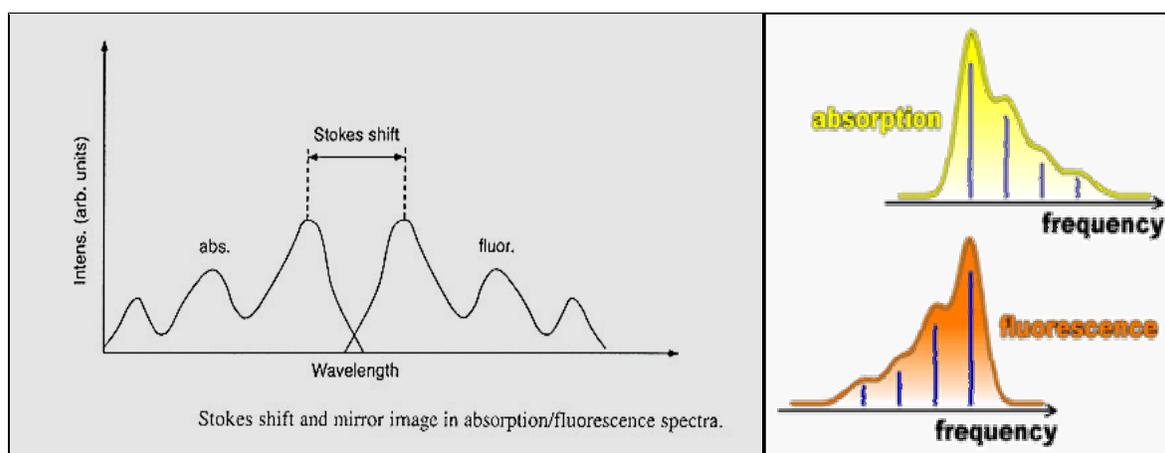


Figura (2-6): Comparación entre los espectros de absorción óptica y fluorescencia (emisión).

Al hacer un análisis de los niveles electrónicos de energía, se entiende porque el espectro de fluorescencia es parecido a la imagen especular del espectro de absorción. Como se muestra en la figura (2-7), la transición electrónica menos energética en el proceso de absorción es igual a la transición más energética en el proceso de emisión; esto se debe a que la absorción óptica normalmente se da del estado basal al primer estado excitado ó a uno de sus niveles vibracionales, mientras que la emisión fluorescente normalmente se da del primer estado excitado al estado basal ó a uno de sus niveles vibracionales.

Lo anterior ocurre debido a que cuando un electrón se encuentra en algún nivel vibracional (V_i) disipa su energía en forma de calor muy rápidamente cayendo al nivel vibracional más bajo (V_0) del estado electrónico en el que se encuentre (relajación vibracional: figura (2-5)); es decir, si se está en el nivel vibracional del primer estado excitado, rápidamente caerá hacia el nivel vibracional más bajo del primer estado excitado y si se está en algún nivel vibracional del estado basal, rápidamente caerá hacia el nivel vibracional más bajo del estado basal.

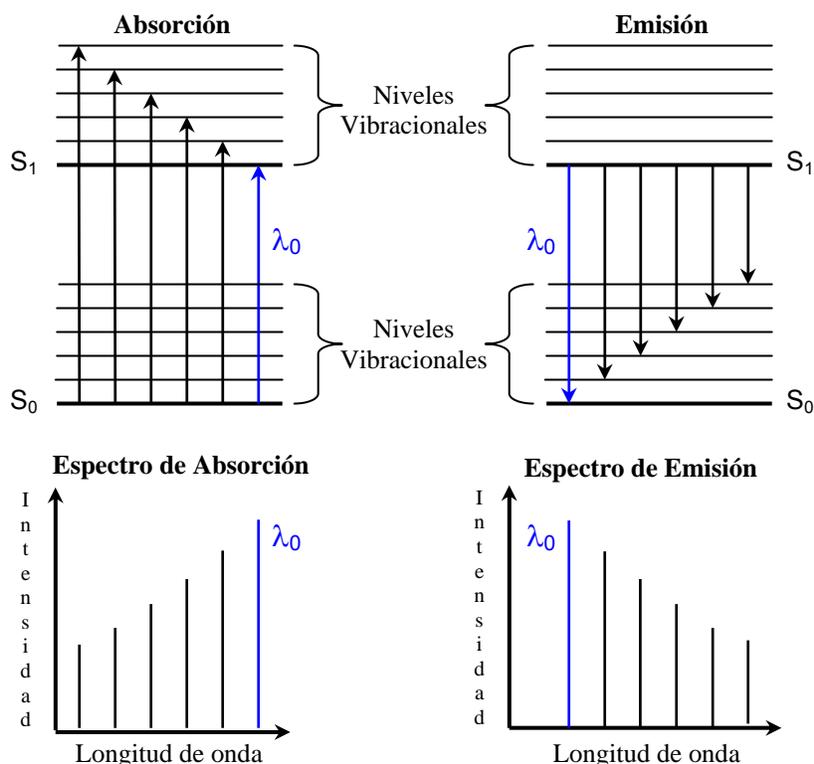


Figura (2-7): Diagrama de niveles de energía de los procesos de absorción óptica y emisión fluorescente.²⁴

Si no existen niveles vibracionales muy cercanos entre el primer estado excitado y el estado basal, el electrón emitirá un fotón para liberar la energía suficiente para pasar del primer estado excitado al estado basal, ó a uno de sus niveles vibracionales. Es entonces cuando ocurre el fenómeno de la fluorescencia.

Como todo sistema tiende a permanecer en su estado de mínima energía, la transición electrónica más favorecida energéticamente en el fenómeno de absorción óptica es la que absorbe menor cantidad de energía ($S_0 \rightarrow S_1$); en cambio, en el fenómeno de fluorescencia la transición electrónica más favorecida energéticamente es la que libera mayor cantidad de energía ($S_1 \rightarrow S_0$). Esto se observa en la intensidad de los máximos de absorción y emisión, figura (2-7).

Sin embargo, la longitud de onda y la intensidad de los picos máximos de absorción óptica y emisión fluorescente dependen también de otros factores como: el pH de la solución, su temperatura, ó el tipo de solvente usado en la medición de los espectros; ya que éste último puede producir, dependiendo de su polaridad, un desplazamiento de los máximos de absorción óptica ya sea hacia longitudes de onda mayores (efecto *batocrómico* ó corrimiento al rojo) ó hacia longitudes de onda menores (efecto *hipsocrómico* ó corrimiento al azul).^{23, 24, 25, 26}

Generalmente los máximos de absorción correspondientes a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ sufren un desplazamiento hipsocrómico cuando la polaridad del solvente se incrementa; mientras que los máximos correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ sufren generalmente un desplazamiento batocrómico cuando la polaridad del solvente se incrementa. La polaridad del solvente también puede influir en la intensidad (absorbancia) del pico de máxima absorción óptica, haciendo que esta sea mayor (efecto *hipercrómico*) ó menor (efecto *hipocrómico*).^{25, 26}

Independiente al efecto del solvente, la intensidad de los picos de máxima absorción correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ es generalmente mayor que la intensidad de los picos de máxima absorción correspondientes a transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Esto es debido a diversas causas, pero una de las principales es el hecho de que los orbitales π se traslapan con los orbitales π^* mientras que los orbitales n no se traslapan con los π^* , figura (2-8).

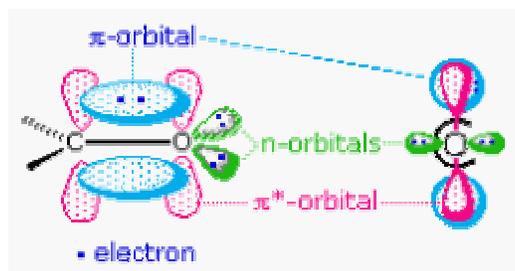


Figura (2–8): Traslape entre los orbitales π (enlace) y π^* (anti-enlace). Los orbitales n (no-enlace) no se traslapan con los orbitales π^* .¹⁹

Este traslape entre los orbitales aumenta la probabilidad de transición de un electrón del orbital de enlace al orbital de antienlace, respecto a la probabilidad de transición de un electrón del orbital de no-enlace al orbital de antienlace, lo que se ve reflejado en las intensidades de los picos de máxima absorción óptica correspondientes a dichas transiciones¹⁹. La *intensidad* (I) de una transición electrónica se calcula como el cuadrado del *momento dipolar de transición* (μ) asociado a esa transición electrónica:^{24, 27}

$$I = |\mu|^2$$

$$\mu = \langle \psi_m | er | \psi_n \rangle \quad (2-5)$$

er = Operador del Momento Dipolar de Transición
 $r = (x, y, z)$, e = carga del electrón

Se observa que el momento dipolar depende de las coordenadas espaciales de la transición a la que está asociado, por lo que la intensidad de dicha transición también dependerá de sus coordenadas espaciales. Por lo tanto la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ está espacialmente más favorecida que la transición $n \rightarrow \pi^*$, aunque energéticamente está más favorecida la transición $n \rightarrow \pi^*$ que la transición $\pi \rightarrow \pi^*$.

En el caso de los máximos de emisión fluorescente, un solvente polar desplaza al pico de máxima emisión hacia longitudes de onda mayores ya que, como se

aprecia en la figura (2–9), las moléculas del solvente polar interaccionan con el electrón en el primer estado excitado provocando una disminución de la brecha energética entre el primer estado excitado (S_1) y el estado basal (S_0).

A diferencia del estado basal, en el primer estado excitado los electrones se encuentran desapareados, lo que le da cierta polaridad a la molécula del compuesto estudiado haciendo que pueda interactuar con las moléculas del solvente polar.²⁶

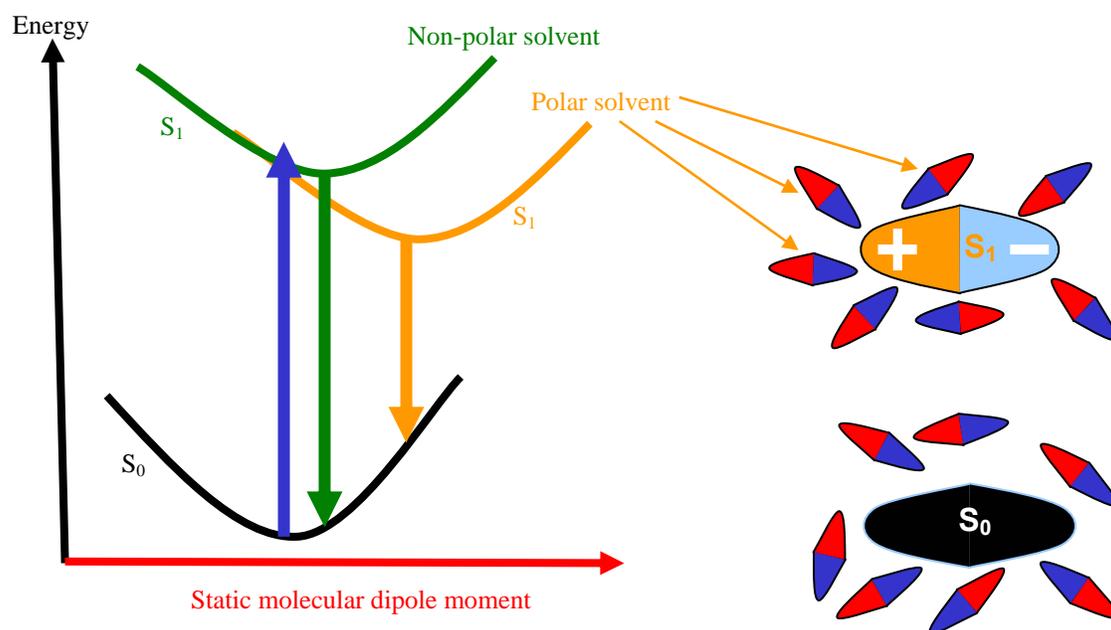


Figura (2–9): Efecto de la polaridad del solvente sobre la emisión fluorescente.

La intensidad del pico de máxima emisión fluorescente es siempre mayor que la intensidad del pico de máxima absorción óptica, esto se debe a que las mediciones experimentales de luminiscencia son inherentemente más sensibles que las mediciones experimentales de absorción óptica, ya que para los aparatos de medición es más fácil detectar la luz cuando comienza a ser emitida en un medio oscuro, sin importar la cantidad que se emita; que detectar las pocas

longitudes de onda de la luz que no se transmitieron a través del medio analizado, distinguiéndolas de entre todas las que si fueron transmitidas.²⁴

Teóricamente, es posible predecir la longitud de onda del espectro electromagnético a la que va a absorber un determinado compuesto, calculando las brechas de energía que existen entre los orbitales moleculares ocupados y los orbitales moleculares desocupados, además de tomar en cuenta *las reglas de selección* que nos indican que transiciones están permitidas entre dichos orbitales.

Las reglas de selección nos dicen que una transición electrónica entre los estados (orbitales: ψ) m y n está permitida si su momento dipolar (ecuación (2-5)) es distinto de cero, si dicho momento dipolar es igual a cero, entonces la transición electrónica esta prohibida (Principio de Frank-Condon). Las reglas de selección también nos dicen que el momento dipolar de transición es cero solamente cuando se cumple que $m - n = 0, \pm 2, \pm 4...$ y es distinto de cero solamente cuando $m - n = \pm 1, \pm 3, \pm 5...$ ²⁷

Los cálculos de las energías y los momentos dipolares de las transiciones electrónicas se realizan con base en la teoría cuántica molecular. En el caso de moléculas relativamente grandes, como los compuestos de 2,4,6-Trifenil Pirilio, resulta conveniente utilizar la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Las ventajas de utilizar DFT en estos cálculos serán expuestas en el siguiente capítulo.

Predecir teóricamente un espectro de fluorescencia es más difícil que predecir uno de absorción óptica, ya que a pesar de ser idealmente la imagen especular de éste, en realidad no siempre es exactamente de la misma forma.

Para el espectro de absorción óptica se parte del cálculo de la energía que necesita un electrón para pasar del estado basal, el cual es siempre el de mínima

energía, a un estado singulete excitado. Con las energías calculadas para las transiciones electrónicas entre los estados energéticos y la relación entre longitud de onda y energía, se puede saber qué intervalo del espectro electromagnético es capaz de proporcionar al sistema tal cantidad de energía y por lo tanto ese será el intervalo en el que el compuesto estudiado absorberá luz con mayor intensidad, siempre y cuando las reglas de selección permitan tales transiciones.

Para predecir un espectro de fluorescencia hay que tomar en cuenta todos los procesos que pueden ocurrir cuando un electrón regresa de algún estado excitado al estado basal: fluorescencia, fosforescencia, conversiones internas, etc. No todos estos procesos ocurren simultáneamente ni tampoco ocurren en todo tipo de compuestos, por lo que se vuelve difícil poder predecir la longitud de onda (Energía) del fotón que emitirá un electrón al regresar a su estado basal (si es que lo emite), ya que para ello se necesita saber con precisión que procesos están ocurriendo y con que relevancia en el sistema que se estudia y tomarlos en cuenta en un modelo matemático al realizar los cálculos teóricos y ésta no es una tarea fácil.²⁸

CAPÍTULO III: TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

La idea básica de la *Teoría de Funcionales de la Densidad (Density Functional Theory: DFT)* establece una relación para determinar la energía total de un sistema atómico ó molecular a partir de su densidad electrónica en el estado base, en vez de la función de onda total del sistema. Esta idea es muy antigua, sin embargo, el uso de DFT en Química Computacional y Simulación Molecular se ha dado con mayor interés en los últimos años, gracias a sus buenos resultados.^{29, 30}

Una funcional es una función que depende de otra función, en vez de depender de una variable; como es el caso de la energía del sistema electrónico, ya que ésta es una función de la densidad electrónica la cual, a su vez, es una función de las coordenadas espaciales del punto en el cual se evalúa dicha densidad.

DFT tiene una ventaja muy importante (entre otras) sobre otros métodos *ab initio*, ya que usar la densidad electrónica del sistema, $\rho(\vec{r}) = \rho(x, y, z)$, en vez de usar la función de onda del sistema, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi[(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), \dots, (x_N, y_N, z_N)]$, en la determinación de las propiedades del estado base, reduce el número de variables de $3N$ a sólo 3: las coordenadas espaciales (x, y, z) del punto donde se evalúa la densidad, en vez de las coordenadas de cada una de las N partículas del sistema. Usar 3 variables resulta ser computacionalmente mucho menos demandante que usar $3N$ variables.

El desarrollo matemático de DFT está relacionado con el cálculo de variaciones (principio variacional) y requiere cierto entendimiento de física estadística ya que se está tratando con un problema de muchas partículas interactuando entre sí. Este problema es imposible de resolver en forma exacta, sin embargo, se pueden hacer buenas aproximaciones para resolverlo.³⁰

3.1 Principio Variacional

El Principio Variacional de la mecánica cuántica, ó Teorema de Variaciones, establece que dado un sistema con operador Hamiltoniano H independiente del tiempo, y con un valor propio (eigenvalor) más bajo de energía E_0 ; para una función de prueba ϕ , dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema, se cumple que:

$$\int \phi^* H \phi d\tau \geq E_0 \quad (3-1)$$

El eigenvalor E_0 es la energía del estado basal del sistema, valor mínimo,

$$E_0 = \int \phi_0^* H \phi_0 d\tau \quad (3-2)$$

Para demostrar (3-2) hay que desarrollar ϕ en términos del conjunto completo de funciones propias, ortonormales de H (funciones propias estacionarias):

$$\phi = \sum_{k=0}^N C_k \Psi_k, \quad (3-2)$$

donde N es el número de funciones propias del H y por la condición de normalización:

$$\sum_k^N C_k^2 = 1 \quad (3-3)$$

Como Ψ_k son funciones propias de H se cumple la ecuación (3-4):

$$H\Psi_k = E_k \Psi_k \quad (3-4)$$

Resolviendo (3-4), usando notación de Dirac por comodidad, para obtener el valor esperado de la energía encontramos que está dado por la ecuación (3-5):

$$\langle E \rangle = \int \phi^* H \phi d\tau = \langle \phi | H | \phi \rangle = \left\langle \sum_{i=0}^N C_i \Psi_i \left| H \right| \sum_{j=0}^N C_j \Psi_j \right\rangle = \sum_{i,j=0}^N C_i C_j E_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{i=0}^N |C_i|^2 E_i. \quad (3-5)$$

Ya que las funciones propias de H son ortonormales; es decir,

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3-6)$$

Finalmente llegamos a la ecuación (3-7):

$$\langle E \rangle \geq E_0 \sum_{i=0}^N |C_i|^2 = E_0 = \int \Psi_0^* H \Psi_0 d\tau = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle, \quad (3-7)$$

lo que también se puede expresar como en la ecuación (3-8):

$$\langle \phi | H | \phi \rangle \geq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (3-8)$$

Esta ecuación es conocida como el principio variacional de Rayleigh–Ritz, y nos permite calcular un límite superior de la energía del estado base; es decir, para cualquier función de prueba ϕ dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema, el valor esperado de la energía siempre resultará ser mayor, o igual, que la energía del estado base y nunca se obtendrá un valor menor a éste.²⁷

3.2 Primeros Modelos

Algunos modelos que se han ideado para describir a la energía como una funcional de la densidad, datan desde los primeros días de la mecánica cuántica. Uno de los primeros modelos desarrollados es el de Thomas–Fermi (TF)^{31, 32}, en el cual se asume que en el sistema a estudiar los electrones están distribuidos uniformemente en el espacio y que su movimiento no está correlacionado. En este modelo la energía total del estado basal del sistema está dada por:

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_{TF} \int \rho^{5/3}(r) d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d\tau_2 d\tau_1 + \int \rho(r) V_{ext}(r) d\tau \quad (3-9)$$
$$E_{TF}[\rho(r)] = T_{TF}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)]$$

Donde $r_{12} = |r_1 - r_2|$ = distancia entre dos electrones, $V_{ext}(r) = -Z/r$ = potencial de atracción núcleo–electrón (Z = carga del núcleo), y $C_{TF} = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}$. El primer término, $T_{TF}[\rho(r)]$, corresponde a la energía cinética de un sistema de partículas independientes (no interactuantes); el segundo término, $J[\rho(r)]$, es la energía de repulsión coulombica del sistema, la cual es un componente de la energía de repulsión electrón–electrón $V_{ee}[\rho(r)]$ y es utilizada como una aproximación a ésta; y el tercer término es la energía de atracción núcleo–electrón $V_{ne}[\rho(r)]$.

Debido a que la energía cinética del modelo TF es para un sistema de partículas independientes, ésta es sólo una aproximación a la energía cinética total real del sistema. En un sistema de electrones hay correlación entre ellos debida a que el comportamiento de un electrón se ve alterado por la presencia de otros electrones.

Paul Dirac mejoró el modelo TF introduciendo una fórmula para la energía de intercambio de un gas uniforme de electrones³¹. La energía de intercambio es una reducción en la energía coulombica del sistema provocada por la separación

espacial entre electrones con el mismo espín; dicha separación es ocasionada por la antisimetría espacial de la función de onda para electrones con el mismo espín. La función de onda total es antisimétrica ante el intercambio de cualquier par de electrones debido a su naturaleza fermiónica. La fórmula para la energía de intercambio de Dirac es la ecuación (3–10):

$$K_D [\rho(r)] = C_D \int \rho^{4/3}(r) d\tau \quad (3-10)$$

Donde $C_D = -(3/4)(3/\pi)^{1/3}$. Este término K_D se adiciona al modelo TF para obtener el modelo de Thomas–Fermi–Dirac (TFD):

$$E_{TFD} [\rho(r)] = C_{TF} \int \rho^{5/3}(r) d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d\tau_2 d\tau_1 + \int \rho(r) V_{ext}(r) d\tau + C_D \int \rho^{4/3}(r) d\tau. \quad (3-11)$$

En este nuevo modelo se presupone que la densidad del estado base minimiza a la funcional de la energía (principio variacional).

$$E_{TFD} [\rho_0(r)] \leq E_{TFD} [\rho(r)] \quad (3-12)$$

Lo anterior cumple con la condición expuesta en la ecuación (3–14):

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ E_{TFD} [\rho_0(r)] - \mu_{TFD} \left(\int \rho_0(r) d\tau - N \right) \right\} = 0 \quad (3-14)$$

Donde μ_{TFD} es un multiplicador de Lagrange que asegura que el número N de electrones, sea constante dentro del sistema. La interpretación física de este multiplicador de Lagrange es el *potencial químico* y para encontrarlo se deriva la funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica: ³¹

$$\mu_{TFD} = \frac{\partial E_{TFD}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{4}{3} C_D \rho^{1/3}(r) + \frac{5}{3} C_{TF} \rho^{2/3}(r) - \Phi(r)$$

con (3-15)

$$\Phi(r) = V_{ext}(r) - \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr', \quad C_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}, \quad C_D = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3},$$

donde $\Phi(r)$ es el potencial electrostático en el punto r .

A pesar de que el término de energía de intercambio que introdujo Dirac mejora el cálculo de la energía en el modelo de TF, no mejora el cálculo de la densidad electrónica; además, ni TF ni TFD predicen enlaces, por lo que en estos modelos las moléculas simplemente no existen.³³

Para mejorar el cálculo de la densidad electrónica en TFD, von Weizsacker derivó una corrección que depende del gradiente de la densidad:³¹

$$T_W[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\nabla \rho(r) \cdot \nabla \rho(r)}{\rho(r)} d\tau \quad (3-16)$$

Otra ventaja de utilizar esta corrección del gradiente de la densidad electrónica en TFD es que, con esta corrección, las moléculas se vuelven entidades estables con respecto a los átomos separados que las forman.^{31, 32, 33}

3.3 Desarrollo Formal de la Teoría de Funcionales de la Densidad

A pesar de que ya existían modelos que establecían a la energía como una funcional de la densidad, como los modelos TF y TFD, no fue sino hasta 1964 que Pierre Hohenberg y Walter Kohn cambiaron la percepción que se tenía de DFT.

Ellos fueron los primeros en establecer de forma rigurosa a la densidad electrónica como una variable válida para describir al sistema y probaron que DFT era una teoría exacta para describir el comportamiento electrónico de la materia estableciendo que la energía exacta del estado base de un sistema electrónico correlacionado es una funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$ y que esta funcional tiene su mínimo variacional cuando es evaluada para la densidad electrónica del estado base. Lo anterior se demuestra en dos teoremas conocidos como teoremas de Hohenberg–Kohn.

3.3.1 Teoremas de Hohenberg – Kohn

La demostración de los teoremas de Hohenberg–Kohn se presenta a continuación:

3.3.1.1 Primer Teorema

*“La densidad electrónica del estado base determina el potencial externo, excepto por una constante aditiva”.*³¹

El primer teorema de Hohenberg–Kohn establece que:

$$\int V_{ext}(r)\rho_0(r)dr + F[\rho_0(r)] = E_0 \quad (3-17)$$

Lo que significa que la densidad electrónica del estado base ($\rho_0(r)$) únicamente determina las propiedades del estado base del sistema, como la energía (E_0). $F[\rho_0(r)]$ es una funcional universal. Este teorema se demuestra considerando dos sistemas de N electrones cada uno y con los siguientes Hamiltonianos:

$$\begin{aligned}
 H[\rho(r)] &= (T[\rho(r)] + V_e[\rho(r)]) + V_{ext}(r) \\
 H'[\rho(r)] &= (T'[\rho(r)] + V'_e[\rho(r)]) + V'_{ext}(r).
 \end{aligned}
 \tag{3-18}$$

Donde suponemos que $H \neq H'$. T es el operador de energía cinética, V_e el operador de la energía de interacción electrón–electrón (incluye las energías coulombiana, de intercambio y de correlación), y V_{ext} es el operador de la energía debida al potencial externo, el cual es resultado de la atracción nuclear que sienten los electrones. Se han agrupado los operadores T y V_e dentro del Hamiltoniano como $(T+V_e)$ porque son los términos que corresponden a las interacciones que se dan únicamente dentro del sistema electrónico y no dependen de agentes externos del sistema, por lo que de este término surge la llamada *funcional universal*: $F[\rho_0(r)] = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle$. Asumiendo que el estado base de cada sistema es no degenerado, la energía del sistema se calcula con:

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \int \Psi^* H \Psi dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\
 E'_0 &= \int \Psi'^* H' \Psi' dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{3-19}$$

Usando la definición de funcional universal, podemos dividir en dos partes las ecuaciones para el cálculo de las energías de los estados basales:

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \\
 E'_0 &= \langle \Psi' | T' + V'_e | \Psi' \rangle + \int V'_{ext}(r) \rho(r) dr.
 \end{aligned}
 \tag{3-20}$$

Si suponemos que Ψ y Ψ' generan exactamente la misma densidad electrónica aunque provengan de distintos Hamiltonianos, obtenemos la ecuación (3-21):

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \int \dots \int \Psi'(r_1, r_2, \dots, r_N) * \Psi'(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \\ &= \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) * \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N.\end{aligned}\tag{3-21}$$

Tomando a Ψ' como función de prueba de H' y aplicando el principio variacional:

$$\begin{aligned}E'_0 &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle \\ E'_0 &= \langle \Psi' | T' + V'_e | \Psi' \rangle + \int V'_{ext}(r) \rho(r) dr < \langle \Psi | T' + V'_e | \Psi \rangle + \int V'_{ext}(r) \rho(r) dr.\end{aligned}\tag{3-22}$$

Como la funcional universal $F[\rho_0(r)] = \langle \Psi' | T' + V'_e | \Psi' \rangle$ es la misma para cualquier sistema y tenemos la restricción de que los Hamiltonianos de cada uno de los sistemas son distintos, deducimos que los potenciales externos son distintos:

$$\begin{aligned}F'[\rho_0(r)] &= F[\rho_0(r)] \\ H' &\neq H \\ \Rightarrow V'_{ext}(r) &\neq V_{ext}(r)\end{aligned}\tag{3-23}$$

Por lo que en la desigualdad generada por el principio variacional podemos eliminar a la funcional universal y llegar a las desigualdades en (3-24):

$$\begin{aligned}E'_0 &< E_0 + \int (V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)) \rho(r) dr \\ E_0 &< E'_0 + \int (V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)) \rho(r) dr.\end{aligned}\tag{3-24}$$

Al sumar estas desigualdades obtenemos la ecuación (3-25):

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0\tag{3-25}$$

La ecuación (3–25) es una contradicción que nos lleva a concluir que, como lo establecieron Hohenberg y Kohn en su teorema, *la densidad electrónica determina al potencial externo*, por lo que no pueden existir dos potenciales externos que generen la misma densidad electrónica y, en consecuencia, *la energía es únicamente una funcional de la densidad*.

3.3.1.2 Segundo Teorema

“Existe un principio variacional en términos de la densidad electrónica, el cual determina la energía y densidad electrónica del estado basal”.³¹

El segundo teorema establece que:

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \geq E_0, \quad (3-26)$$

lo que en esencia significa que existe un principio variacional para la energía del sistema como funcional de la densidad electrónica, por lo que dicha densidad es obtenida del principio variacional:

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ E[\rho, V_{ext}] - \mu \left(\int \rho(r) d\tau - N \right) \right\} = 0 \quad (3-27)$$

Para demostrar este teorema hay que suponer que existe una densidad electrónica de prueba $\rho'(r)$ tal que $\rho'(r) \geq 0$ y $\int \rho'(r) dr = N$. Como se demostró en el primer teorema, $\rho'(r)$ determina al potencial externo $V'_{ext}(r)$ y al Hamiltoniano del sistema, por lo que también determina a la función de onda del sistema.

Si tomamos una función de onda Ψ de prueba para un Hamiltoniano H con potencial externo $V_{ext}(r)$ y le aplicamos el principio variacional obtendremos una ecuación como la representada en (3–28):

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3-28)$$

Desarrollando el Hamiltoniano llegamos a la siguiente funcional de la densidad electrónica y del potencial externo:

$$E_0 = E[\rho(r), V_{ext}(r)] = F[\rho_0(r)] + \int V_{ext}(r) \rho_0(r) dr \leq F[\rho'(r)] + \int V_{ext}(r) \rho'(r) dr \quad (3-29)$$

Sabemos, por el teorema anterior, que el potencial externo está determinado por la densidad, por lo que *la energía total del sistema en su estado basal, está únicamente determinada por la densidad electrónica*. Fin de la demostración.

El problema de utilizar DFT basada en los teoremas de Hohenberg y Kohn es que no nos da la forma explícita de la funcional universal $F[\rho(r)]$ por lo que es necesario realizar aproximaciones para determinarla.^{31, 32}

3.3.2 Formalismo Orbital – Densidad: Ecuaciones de Kohn – Sham

Una descripción práctica para DFT fue dada por Kohn y Sham en 1965. Ellos desarrollaron un esquema para expresar a la funcional universal en tres términos: La energía cinética del sistema de electrones no interactuantes como una funcional del conjunto de orbitales de una partícula que reproducen la densidad exacta del estado base $\rho_0(r)$; la energía de repulsión electrostática entre los

electrones; y la energía de intercambio y correlación, la que, por definición, contiene todos los términos que no se incluyen en las energías cinética $T_s[\rho(r)]$, de repulsión electrostática $J[\rho(r)]$ y de atracción nuclear $V_{ne}[\rho(r)]$.

Así se convierte al problema de N electrones interactuantes en un problema de N ecuaciones de una partícula, donde cada partícula se mueve en forma independiente, pero experimenta un potencial efectivo que reproduce las interacciones con las demás. Integrando esto en un esquema autoconsistente, podemos determinar $\rho_0(r)$. La funcional universal se escribe como:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)]. \quad (3-30)$$

$T_s[\rho(r)]$ es el término de la energía cinética de electrones no interactuantes:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 | \Psi_i \rangle, \quad (3-31)$$

La energía total del sistema se puede expresar como se muestra en (3-32):

$$E[\rho(r), V_{ext}(r)] = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (3-32)$$

Si derivamos (3-32) con respecto a $\rho(r)$ (principio variacional) obtendremos:

$$\frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + V_{ext}(r) = \mu \left(\int \rho(r)d\tau - N \right), \quad (3-33)$$

Donde μ es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción de que la densidad produzca el correcto número total N de electrones.

Esta ecuación contiene al “potencial efectivo” que en realidad siente cada electrón:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + V_{xc}(r), \quad (3-34)$$

$V_{xc}(r)$ es el potencial que proviene de la energía de intercambio y correlación:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (3-35)$$

El estado base del sistema puede ser escrito como un determinante de Slater cuyos orbitales satisfacen a la ecuación monoeléctronica de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) \right] \Psi_k(r) = \varepsilon_k \Psi_k(r). \quad (3-36)$$

Podemos construir una ecuación análoga a ésta utilizando el potencial efectivo, el cual es más exacto que utilizar sólo el potencial externo:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r). \quad (3-37)$$

Las funciones de onda $\varphi_i(r)$ son conocidas como orbitales de Kohn–Sham y con ellos se obtiene $\rho(r)$ como la suma de las densidades de estos orbitales:

$$\rho(r) = \sum_{i, \text{ocupados}}^N |\varphi_i(r)|^2. \quad (3-38)$$

La suma de los eigenvalores ε_i de los estados ocupados no produce la energía total del sistema, por lo que ésta se obtiene como lo expresa la ecuación (3-39):

$$E = \sum_{i, \text{ocupados}}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] - \int V_{xc}[\rho(r)]\rho(r) d^3r \quad (3-39)$$

Las ecuaciones derivadas por Kohn y Sham deben resolverse en forma autoconsistente:

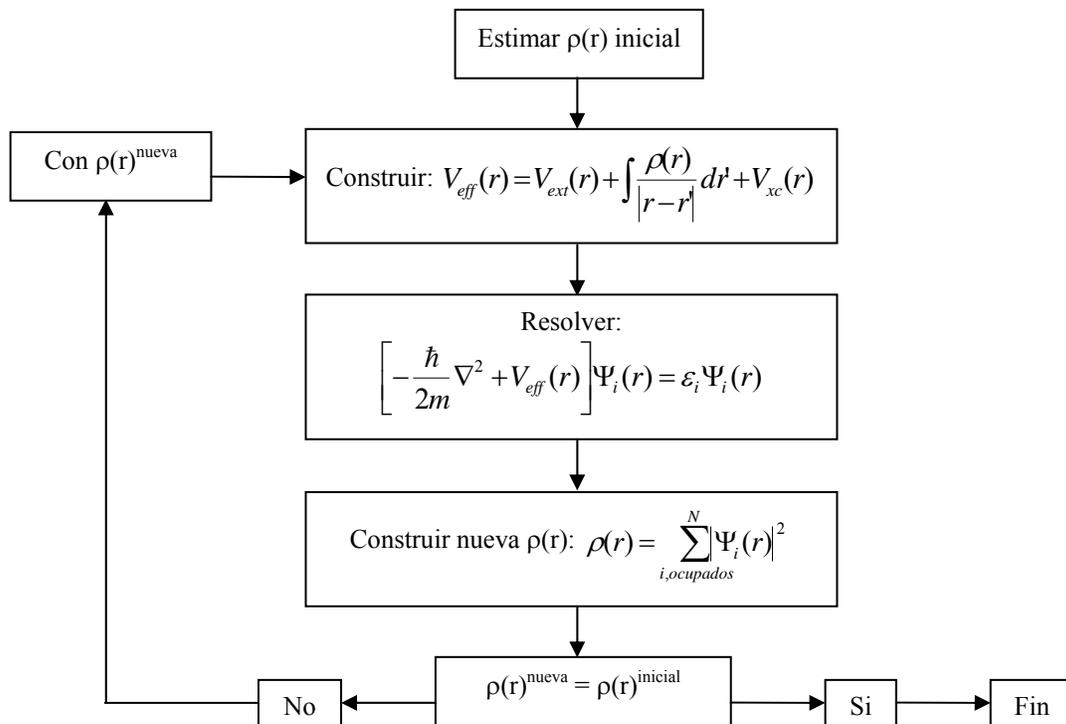


Figura (3-1): Solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn–Sham.

Aunque el formalismo de Kohn y Sham es en principio exacto, su aplicación se hace inexacta porque la funcional que representa a la energía de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho(r)]$, es desconocida. Por esta razón hay que usar aproximaciones que la describan lo mejor posible dependiendo del sistema.

Tales aproximaciones son: *Aproximación Local de la Densidad (LDA: Local Density Approximation)* y *Aproximación No Local de la Densidad (NLDA: Non Local Density Approximation)* ó *Aproximación Corregida por Gradientes (GGA: Generalized Gradient Approximation)*. A continuación describiremos a LDA ya que es ésta la utilizada en el presente trabajo.^{31, 32, 34}

3.3.3 Aproximación Local de la Densidad (LDA)

En la aproximación local de la densidad (*LDA*), se asume que la densidad puede ser tratada localmente como la densidad de un gas uniforme de electrones (gas homogéneo), lo que quiere decir que la densidad es una función que varía muy lentamente con la posición. De ésta forma se traslada el problema de tener que aproximar la funcional de la energía total, $E[\rho(r)]$, a sólo tener que aproximar la energía de intercambio y correlación. La energía de intercambio y correlación está dada, en LDA, por la fórmula (3–40):

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (3-40)$$

Donde $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas homogéneo de electrones con densidad $\rho(r)$. Se acostumbra separar E_{xc} en una parte de intercambio E_x y una de correlación E_c , aunque no es claro que esta suposición sea válida. Estas energías se pueden escribir en términos de las energías por partícula, ε_x y ε_c :

$$E_{xc} [\rho(r)] = E_x [\rho(r)] + E_c [\rho(r)] = \int \varepsilon_x [\rho(r)] \rho(r) dr + \int \varepsilon_c [\rho(r)] \rho(r) dr . \quad (3-41)$$

La energía de intercambio está dada por la suma de las contribuciones de las densidades de espín α (*spin-up*) y β (*spin-down*), ya que la energía de intercambio involucra sólo a electrones del mismo espín.

Por otro lado, la correlación entre electrones de espines paralelos es diferente a la correlación entre electrones de espines opuestos.

$$E_x [\rho(r)] = E_x^\alpha [\rho_\alpha(r)] + E_x^\beta [\rho_\beta(r)]$$

Mientras que :

$$E_c [\rho(r)] = E_c^{\alpha\alpha} [\rho_\alpha(r)] + E_c^{\beta\beta} [\rho_\beta(r)] + E_c^{\alpha\beta} [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)]$$

Los efectos de intercambio (E_x) usualmente se incluyen en un término basado en cálculos de la energía de intercambio para un gas uniforme de electrones, la cuál está dada por la fórmula de Dirac:

$$E_x^{LDA} [\rho(r)] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) d^3r$$

$$\varepsilon_x^{LDA} [\rho(r)] = -C_x \rho^{1/3}$$

El valor encontrado para la constante es $C_x = -(3/4)(3/\pi)^{1/3}$.

En un caso más general, se toman en cuenta también sistemas de capa abierta, donde las densidades α y β son distintas y se utiliza la Aproximación Local de la Densidad de Espín (*LSDA: Local Spin Density Approximation*):

$$\begin{aligned}
E_x^{LSDA}[\rho(r)] &= -2^{1/3} C_x \int [\rho_\alpha^{4/3}(r) + \rho_\beta^{4/3}(r)] d^3r \\
\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(r)] &= -2^{1/3} C_x [\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}]
\end{aligned}
\tag{3-44}$$

En sistemas de capa cerrada la densidad α es igual a la densidad β .

Esta aproximación también puede escribirse en términos de la densidad total ρ (la cual es la suma de las contribuciones α y β) y de la polarización del espín (ζ):

$$\begin{aligned}
\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(r)] &= -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}] \\
\text{con} & \\
\zeta &= \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad \rho = \rho_\alpha + \rho_\beta
\end{aligned}
\tag{3-45}$$

La energía de correlación de un gas uniforme de electrones se ha determinado por métodos Monte Carlo para un gran número de distintas densidades. Para usar estos resultados en cálculos de DFT, lo más deseable sería tener una fórmula de interpolación analítica.

Una fórmula como ésta, ha sido construida por Vosko, Wilk y Nusair (VWN)³⁴ y es, en general, considerada como una aproximación razonable, debido a los buenos resultados obtenidos en diversos trabajos. Dicha fórmula interpola entre límites de espín no polarizado ($\zeta=0$, $\rho_\alpha=\rho_\beta$) y espín polarizado ($\zeta=1$, $\rho_\beta=0$ y $\rho_\alpha=\rho$) mediante la funcional de la ecuación (3-46):

$$\varepsilon_c^{VWN}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_a(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 - \zeta]^4 + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4$$

donde (3-46)

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}$$

r_s es el radio del volumen efectivo que contiene a un electrón. Las funcionales $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ y $\varepsilon_a(r_s, \zeta)$ son parametrizadas en la ecuación(3-47):

$$\varepsilon_{c/a}(x) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right\},$$

$$x = \sqrt{r_s} \quad , \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad , \quad Q = \sqrt{4c - b^2}$$

(3-47)

Los parámetros A , x_0 , b , y c son constantes. Una forma modificada para $\varepsilon_{c/a}(r_s)$ fue dada por Perdew y Wang, y es usada junto con la funcional *PW91*:

$$\varepsilon_{c/a}^{PW91}(x) = -2ap(1 + \alpha x^2) \ln \left(1 + \frac{1}{2a(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)} \right). \quad (3-48)$$

a , p , α , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 son constantes. A pesar de la simplicidad de las suposiciones fundamentales, los métodos basados en LDA presentan buenos resultados.

En cálculos de estructura electrónica, la aproximación *LDA* se ha vuelto muy exitosa. Sin embargo, en algunos sistemas, lleva a notables desviaciones e incluso a fallas; por ejemplo, predice a algunos iones negativos estables (H^- , O^- , F^-) como inestables. Debido a esto, se han realizado muchas mejoras sobre LDA.

Una de estas mejoras consiste en tomar en cuenta gradientes de la densidad en la energía de intercambio y correlación (*GGA* ó *NLDA*). Los métodos de corrección por gradientes producen mejoras en los cálculos de propiedades físicas, sin embargo, no son usados en este trabajo ya que se consideró que los cálculos realizados utilizando LDA eran de suficiente exactitud para los propósitos deseados.^{32, 33, 34, 35, 36}

Una forma muy útil para calcular la energía y las fuerzas actuantes en un sistema poliatómico es la Aproximación de Harris, en especial cuando se utiliza junto con LDA y sus respectivas funcionales de intercambio y correlación.

3.3.4 La Aproximación de Harris

La aproximación de Harris es un método no autoconsistente de DFT que determina la energía del sistema vía la *funcional de Harris*, que fue desarrollada por John Harris en 1985. Dicha funcional es una linealización de las ecuaciones de Kohn – Sham y posee la forma de la ecuación (3–62):

$$E_H [\rho(r)] = \sum_n a_n \varepsilon_n - \int \rho(r) \left[\frac{1}{2} \Phi(r) - \varepsilon_{xc}^h(\rho(r)) + \mu_{xc}^h(\rho(r)) \right] dr$$

$$\Phi(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3-62)$$

$$\mu_{xc}^h(\rho(r)) = \frac{d}{d\rho} \left[\rho(r) \varepsilon_{xc}^h(\rho(r)) \right]$$

Donde ε_n son los eigenvalores de la ecuación monoelectrónica de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{eff}(r) - \varepsilon_n \right\} \Psi_n(r) = 0$$

(3-63)

con

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \Phi(\rho(r)) + \mu_{xc}(\rho(r))$$

La funcional de Harris es muy útil para calcular computacionalmente la energía y la fuerza por las siguientes razones:

- A diferencia de la funcional de Kohn–Sham ($E_{KS}[\rho(r)]$), la de Harris ($E_H[\rho(r)]$) está definida en términos de funciones atómicas (una combinación lineal de estos) y puede evaluarse con cualquier densidad de referencia, la cual, no necesariamente es obtenida de la ecuación de Schrödinger. Además, la densidad puede tener una forma tal que permita evaluar rápidamente todas las cantidades en cuestión.
- La curvatura de E_H alrededor de un punto estacionario es más pequeña que la de E_{KS} . Esto significa que evaluar E_H con una representación burda de la densidad, da suficiente exactitud para muchos propósitos.
- E_H produce un valor máximo en alguna propiedad del sistema para variaciones razonables de la densidad. El máximo en la propiedad permite utilizar un procedimiento simple para optimizar una densidad dada.

Como lo hace el programa de FastStructure, la funcional de Harris puede ser utilizada junto con una densidad de prueba de la forma presentada en (3-64):

$$\rho(r) = \sum_i \sum_v Z_i^v \rho_i^v \left(\left| \vec{r} - \vec{r}_i \right| \right)$$

(3-64)

donde $\rho_i^v(|\vec{r} - \vec{r}_i|)$ es una densidad electrónica esféricamente simétrica centrada en el átomo y Z_i^v es un parámetro de carga que puede estar fijo o puede variar. La suma sobre las i 's se refiere a la suma sobre los sitios de densidad y la suma sobre las v 's permite dos o más funciones base de densidad por sitio.

Si los valores de Z_i^v están fijos, la energía y las fuerzas se determinan por una sola evaluación de la ecuación (3-65) y sus derivadas con respecto a las posiciones nucleares:

$$\mu_{xc}(\rho) \equiv \frac{d}{d\rho} [\rho \varepsilon_{xc}^H(\rho)] \quad (3-65)$$

Así, el paso limitante en tiempo es entonces la solución de la ecuación monoeléctronica de Schödinger (3-63), pero sólo una solución es necesaria para un conjunto dado de posiciones nucleares. Es decir, no es autoconsistente y por lo tanto no consume excesivos recursos computacionales.

Sin embargo, si hay (o se cree que hay) diferencias de carga substanciales en el sistema, como en sistemas iónicos ó parcialmente iónicos, pueden usarse los multiplicadores Z_i^v no fijos para redistribuir la carga en la densidad de prueba (*Optimización de la Densidad de Carga*) y por lo tanto, optimizar E_H . Esto puede lograrse calculando las fuerzas con la ecuación (3-66) y usando un algoritmo de optimización para encontrar el máximo:

$$F_{Z_i^v} = \frac{dE_H}{dZ_i^v} \quad (3-66)$$

El programa FastStructure realiza ésta maximización con el algoritmo de optimización *BFGS (Broyden-Fletcher-Golfarb-Shanno)*.

Este procedimiento, dentro del formalismo de la funcional de Harris, es análogo al procedimiento autoconsistente del formalismo de Kohn–Sham.

Cuando las Z'_i iniciales tienen valores lejanos de su valor óptimo, este procedimiento puede volverse costoso en tiempo. Por ello, la variación de los parámetros de carga (Z'_i) debe utilizarse solo cuando sea absolutamente necesario.^{32, 37, 38, 39, 40, 41}

CAPÍTULO IV: CÁLCULOS TEÓRICO – COMPUTACIONALES

Se estudiaron 5 compuestos derivados del 2,4,6-Trifenil Pirilio y del anión *Triflato*:

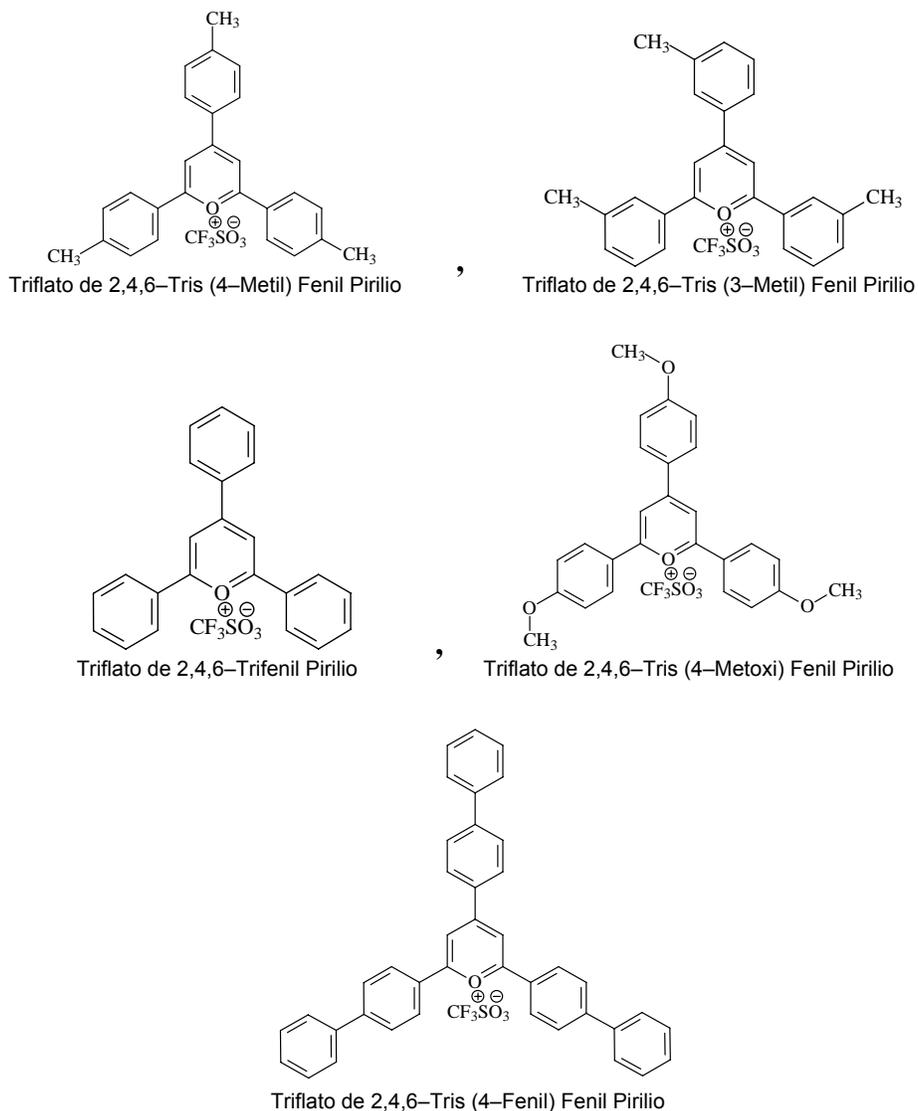


Figura (4-1): Sales derivadas de 2,4,6-Trifenil Pirilio y Trifluorometansulfonato estudiadas.

Las estructuras moleculares de estos compuestos, utilizadas para realizar nuestros estudios teóricos, nos fueron gentilmente proporcionadas por Bautista y Salmón ² del Instituto de Química de la UNAM, quienes ya los han sintetizado y estudiado experimentalmente.

De cada sal se estudiaron 2 modelos moleculares, los cuales difieren entre sí en la orientación del Triflato respecto al Pirilio, figura (4–2).

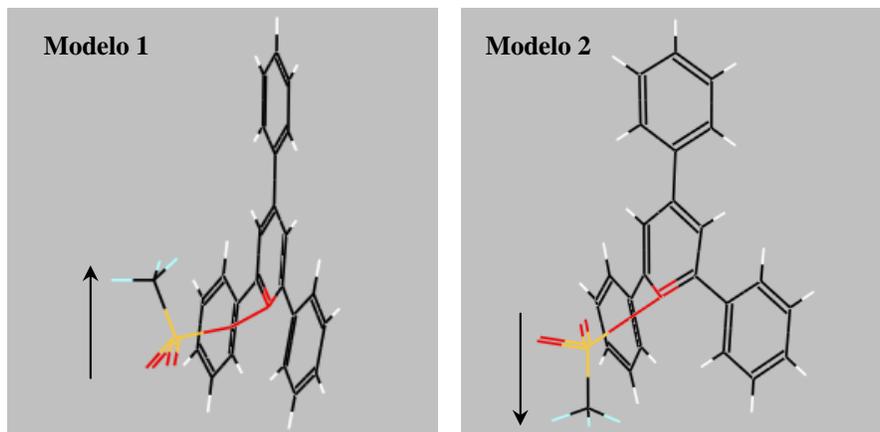


Figura (4–2): Orientación del Triflato respecto al Pirilio antes de optimizar la geometría.

Debido a que ambos modelos presentaron geometrías de mínima energía diferentes al ser optimizados, se calcularon los espectros de absorción óptica de cada modelo. Se espera que de estas dos geometrías, la de mínima energía sea la que presente un espectro de absorción óptica más parecido al experimental.

Previo al estudio de estos compuestos, se hizo el cálculo del espectro teórico de absorción óptica de una sal derivada del 2,4,6–Trifenil Pirilio, ya estudiada experimentalmente^{6, 42}, figura (4–3):

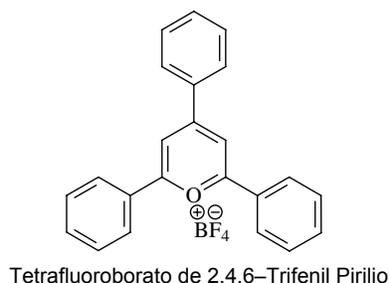


Figura (4–3): Sal derivada de 2,4,6–Trifenil Pirilio y Tetrafluoroborato.^{6, 42}

El objetivo de calcular el espectro de absorción óptica de este compuesto es compararlo con los obtenidos experimentalmente, dicha comparación nos dará una idea de la precisión y exactitud de nuestros cálculos.

Sin embargo, es de esperar que los valores de absorción óptica calculados teóricamente difieran de los valores reales (experimentales), ya que los programas usados realizan aproximaciones para resolver las ecuaciones de DFT, por lo que no se obtienen resultados exactos pero sí buenas aproximaciones.

Además, DFT calcula con menor precisión las energías de los estados excitados que la del estado base, por ser los primeros menos estables que este último. Por esta razón, los programas que usan DFT, como DMol³, subestiman las “brechas energéticas” entre los orbitales moleculares (HOMO – LUMO) de los compuestos estudiados (figura (4–4)), por lo que sobreestiman sus longitudes de onda de absorción ($\lambda \propto 1/E$). Esto se observa en un desplazamiento hacia energías menores (longitudes de onda mayores) de todo el espectro teórico respecto del espectro experimental.

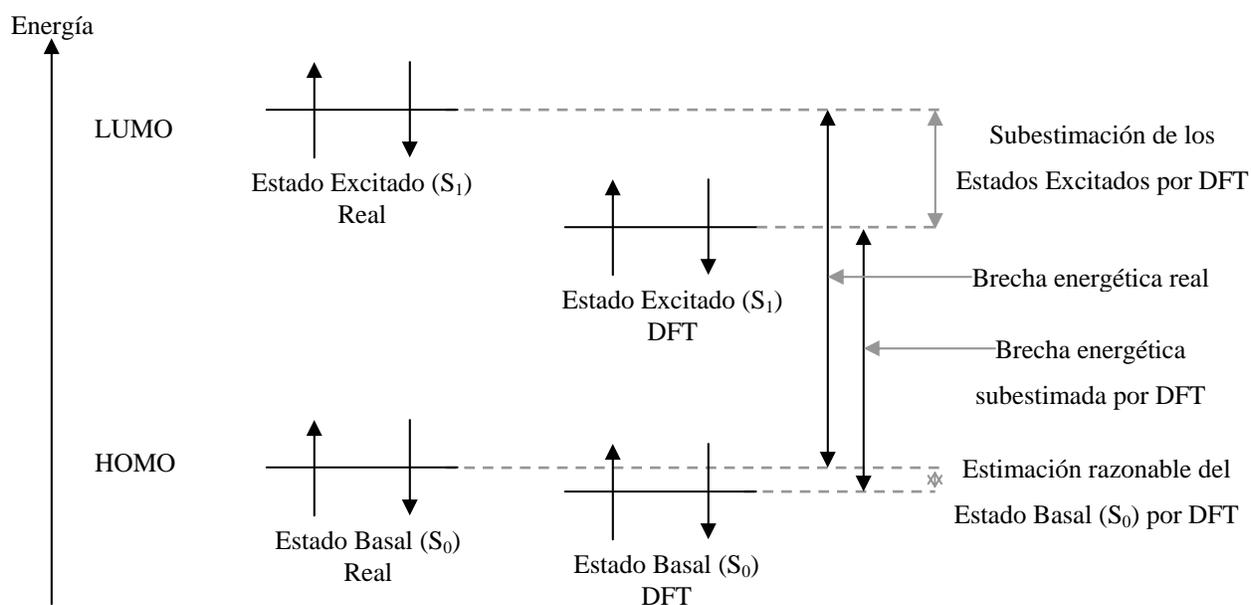


Figura (4–4): Subestimación de las brechas energéticas por DFT.

4.1 Cálculos de Optimización de la Geometría Molecular

Se calculó la geometría óptima (de mínima energía) de cada uno de los cinco compuestos de 2,4,6-Trifenil Pirilio y Triflato, con ayuda del programa *FastStructure* a través de la interfase gráfica *Cerius²*. El cálculo de la geometría óptima se realiza con el fin de trabajar con modelos moleculares que representen lo mejor posible a las moléculas reales y que, por lo tanto, reproduzcan con buena precisión las propiedades de dichas moléculas.

4.1.1 Descripción del Programa *FastStructure*

El código *FastStructure* está diseñado especialmente para determinar la estructura de un conjunto de átomos en forma de molécula, ó en forma de sólido cristalino ó amorfo. Para determinar la estructura, *FastStructure* calcula la energía y fuerzas actuantes sobre los núcleos atómicos y determina las posiciones nucleares que corresponden al mínimo local de la energía.

Las fuerzas actuantes sobre los núcleos atómicos las calcula como los gradientes de la energía (∇E), y después mueve a cada átomo en la dirección de la fuerza (ya que ésta es un vector) que actúa sobre él (sobre su núcleo), así encuentra la estructura molecular de mínima energía.

Para determinar la energía del sistema poliatómico, *FastStructure* se basa en la Aproximación de Harris y en LDA–DFT. La energía y las fuerzas actuantes sobre todos los átomos, las calcula para un conjunto de coordenadas nucleares dadas.

FastStructure es rápido en comparación con otros métodos *ab initio* y produce resultados de exactitud comparable a estos. La rapidez de *FastStructure* se debe a mejoras en su algoritmo, ya que usa la Aproximación de Harris y una novedosa

técnica de optimización: *BFGS* (*Broyden–Fletcher–Golfarb–Shanno*). No usa parametrizaciones, por lo que su rapidez es superior a la de métodos como el de Huckel extendido, el de “enlace fuerte” (*tight binding*) y métodos de “campo–fuerza” (*force–field methods*), los cuales utilizan extensas parametrizaciones.

El paso limitante en tiempo en *FastStructure* es la solución de la ecuación monoeléctronica de Schrödinger (3–63). Para resolverla se expanden los orbitales $\Psi_n(r)$ en una *base de orbitales atómicos*, χ_i , (*AO's: atomic orbitals*):

$$\Psi_n(r) = \sum_i C_i^j \chi_i(r - r_i) \quad (4-1)$$

Al usar esta representación para $\Psi_n(r)$ en la ecuación de Schrödinger se genera un problema de eigenvalores que involucra a las matrices hamiltoniana y de traslape:

$$\{H_{ij} - \varepsilon_n O_{ij}\} C_n^j = 0 \quad (4-2)$$

FastStructure resuelve este problema por métodos convencionales, lo más demandante computacionalmente es el cálculo de los elementos de matriz pero hay una gran variedad de técnicas para mejorar el cálculo de estos más eficientemente, permitiendo que se puedan estudiar sistemas de muchos átomos. Las fuerzas son calculadas utilizando las derivadas formales de la funcional de Harris, ecuación (3–66), dadas por Lin y Harris en 1992.^{37, 38, 39, 40, 41}

4.1.1.1 Parámetros Electrónicos de Simulación usados en *FastStructure*

FastStructure utiliza funciones base de orbitales atómicos (*AO's*) para describir a los orbitales y a las densidades, ecuaciones (4–1), (3–64) y (3–38), es decir, describe a los orbitales a las densidades mediante una *Combinación Lineal de*

Orbitales Atómicos (Linear Combination of Atomic Orbitals: LCAO). Los AO's tienen rango finito, y se vuelven cero, continuamente, para el llamado *radio de corte (cutoff radius)*. El radio de corte utilizado en nuestros cálculos fue de 3.5 Å, el cuál resulta adecuado porque es ligeramente mayor que las distancias de enlace típicas, que se encuentran en la literatura, para los elementos que componen los compuestos que estudiamos.

FastStructure maneja un conjunto base de orbitales atómicos y un conjunto base de densidades atómicas. Además maneja a la *densidad de valencia (valence density)* y a la *densidad de coraza (core density)* por separado. Las bases de orbitales atómicos usadas en *FastStructure* son generadas resolviendo la funcional de Kohn–Sham para átomos aislados e iones usando un programa atómico. Hay tres elecciones para el conjunto base:

1) La opción “*mínimo*” (*minimal*): en esta opción los AO's son generados por el programa atómico con la configuración del átomo neutro. Hay una función por cada orbital atómico ocupado en el átomo neutro.

2) La opción “*estándar*” (*standard*): en esta opción AO's complementarios son incluidos para los estados de valencia ocupados en el átomo, usando una misma función base para electrones *s* y *p* de valencia, y otra para electrones *d* y *f* de valencia. Estos son generados del programa atómico pero con configuraciones correspondientes a iones positivos. Además, la base es complementada con funciones de polarización donde los átomos neutros tienen niveles bajos desocupados. Normalmente estos son calculados usando configuraciones iónicas excepto en algunos casos en donde orbitales de Slater son preferidos.

3) La opción “*aumentado*” (*enhanced*): en esta opción más funciones de polarización son añadidas a las usadas en la base estándar. Esta opción usa por separado una función base para cada uno de los electrones *s*, *p*, *d* y *f* de valencia.

En los primeros cálculos realizados se usó la opción “standard” que viene predeterminada en el programa. Las funciones base de densidad son también generadas del programa atómico. Para cada átomo, una función base es usada para representar a la densidad de coraza y una o más para representar a la densidad de valencia. Cuando se trata de elementos que no son de transición, se usa la densidad de valencia del átomo neutro. Para elementos de transición y tierras raras, se usan funciones base separadas para las capas *s*, *p*, *d* y *f*. Estas densidades de capa contribuyen a la densidad de valencia neta del átomo neutro.

En el caso de la densidad de coraza, las opciones para elegir el conjunto base son “rígido” (*frozen*), “relajado” (*relaxed*) y “completo” (*full*). La opción “frozen” considera que los electrones de la coraza están inmóviles por lo que el programa sólo toma en cuenta a los electrones de valencia al realizar los cálculos. Con la opción “full” el programa trata a todos los electrones de la coraza de la misma forma que a los electrones de valencia. La opción “relaxed” sólo inmoviliza a los electrones de las capas más profundas de la coraza. En los primeros cálculos realizados se usó la opción “relaxed” que viene predeterminada en el programa.

FastStructure puede usar dos distintas funcionales de intercambio y correlación en el cálculo del valor esperado de la energía total del sistema: La funcional *VWN* (*Vosko–Wilk–Nusair*) y la funcional *BHL* (*von Barth–Hedin–Lundqvist*); en este trabajo se utilizó la funcional *VWN*, la cual viene predeterminada y ha probado dar buenos resultados en comparación con otras funcionales.

Como algoritmo de optimización de la geometría (minimización de la energía) se utilizó el algoritmo *BFGS* (*Broyden–Fletcher–Golfarb–Shanno*) el cual está como predeterminado en el programa, pero se puede trabajar con otros algoritmos. Tal algoritmo (creado por MSI’s Quantum Group) es extremadamente eficiente para moléculas, especialmente cuando la simetría de la molécula es conocida.

Otro parámetro importante es la *malla de integración (Integration Mesh)*, la cual indica el número de particiones que el programa hace en el espacio del sistema (molécula ó estructura periódica) para calcular las integrales en forma numérica. Las opciones son: “*burda*” (*coarse*), “*media*” (*medium*), “*fin*” (*fine*) y “*usuario*” (*user*); las que difieren entre sí en el número de particiones que realizan, la opción “*fine*” realiza un número mayor de particiones que “*medium*” y “*coarse*”. En los primeros cálculos realizados se uso la opción “*medium*” que viene predeterminada en el programa.^{37, 38, 39, 40}

4.2 Cálculos para obtener los Espectros de Absorción Óptica

Una vez calculada la geometría de mínima energía para cada molécula, se procedió a calcular el espectro de absorción óptica de cada uno de los modelos moleculares optimizados, con ayuda del programa *DMol³* y nuevamente a través de la interfase de *Cerius²*.

4.2.1 Descripción del programa *DMol³*

DMol³ es un paquete de software de química cuántica de primeros principios (*ab initio*) que realiza cálculos teóricos precisos de un gran número de compuestos como cúmulos metálicos, compuestos biológicos, organometálicos, y orgánicos. *DMol³* calcula soluciones variacionales auto-consistentes para las ecuaciones de DFT, expresadas en una base numérica de orbitales atómicos. Dichas soluciones generan las funciones de onda y densidades electrónicas con las que se pueden evaluar las propiedades energéticas, electrónicas y magnéticas del sistema. Estos resultados producen un método predictivo para explorar teóricamente las propiedades de compuestos desconocidos así como para explicar, a escala macroscópica, las propiedades conocidas de compuestos existentes.

El código *DMol³* puede realizar diversas tareas como el cálculo de la energía electrónica de una geometría molecular dada (*Single-point energy*), el cálculo de frecuencias vibracionales, el cálculo de gradientes de energía, optimización de la geometría molecular (minimización de la energía), etc. Sin embargo, se decidió utilizar *FastStructure* para optimizar la geometría de las moléculas estudiadas en este trabajo ya que la optimización con *DMol³* presentaba un error de convergencia y no se podía obtener la estructura molecular de mínima energía, en cambio, con *FastStructure* si se alcanzaba la convergencia para la estructura molecular de mínima energía. Se usó *DMol³* para calcular los espectros de absorción óptica, ya que *FastStructure* no cuenta con esta función.

El cálculo de las propiedades ópticas se puede realizar con cualquier rutina de cálculo de *DMol³*, sin embargo, se utilizó la rutina que calcula la energía electrónica de una geometría molecular dada sin optimizarla (*Single-point energy*), debido a que las moléculas ya estaban optimizadas con *FastStructure* y a que esta rutina, *Single-point energy*, se realiza en un tiempo relativamente rápido y no es muy costosa computacionalmente comparada con las otras rutinas que puede realizar *DMol³*.⁴³

4.2.1.1 Parámetros Electrónicos de Simulación usados en *DMol³*

Para realizar estos cálculos, *DMol³* resuelve las ecuaciones de la teoría de funcionales de la densidad ya sea por medio de la aproximación de densidad local (LDA) ó de la aproximación corregida por gradientes (GGA), a diferencia de *FastStructure*, el cuál sólo utiliza LDA. Además, *DMol³* puede utilizar una variedad de funcionales de intercambio y correlación mayor que la de *FastStructure*, las cuales son:

Para LDA: *VWN* (Vosko–Wilk–Nusair 1980), *PWC* (Perdew–Wang 1992, con límites de densidad de los datos de Ceperley y Alder para el gas electrónico), *JMW* (Hedin–Lundqvist / Janak–Moruzzi–Williams 1978) y *KS* (Kohn–Sham 1965).

Y para GGA: *P91* (Perdew–Wang 1991), *BP* (Perdew–Wang 1991 (*P91*), con correcciones de intercambio no locales de Becke 1988 (*B88*)), *BLYP* (Lee–Yang–Parr (*LYP*), con correcciones de intercambio no locales de Becke 1988 (*B88*)).

En los cálculos que realizamos con *DMol³* se utilizó *VWN*, al igual que en *FastStructure* porque, como se ha mencionado, es una funcional que ha probado dar buenos resultados en diversos trabajos.

En cuanto al conjunto base, *DMol³* maneja varias opciones para elegirlo. La primera opción es “*Min*” (*minimal*), la cual utiliza un orbital atómico para cada orbital que está ocupado en el átomo libre. La segunda opción es “*DN*” (*Double–Numeric quality basis set*), la cual utiliza aproximadamente dos orbitales atómicos por cada orbital ocupado en el átomo libre.

Otra opción es la “*DNP*” (*Double–Numeric quality basis set with Polarization functions*), esta opción utiliza la base *DN* con funciones de polarización, es decir, funciones con momento angular más alto que el del orbital más alto ocupado en el átomo libre; por ejemplo, la función de polarización para el hidrógeno es 2p y para el carbono es 3d.

La opción “*DND*” es equivalente a *DNP* excepto que no utiliza funciones “p” para el átomo de hidrógeno. Además, *DMol³* permite al usuario escoger por separado el tipo de base para cada elemento.

En general, un conjunto base numérico (*DN*, *DNP*, *DND*) es de exactitud comparable a la de un conjunto base de Gaussian (6–31G*, 6–311G**, etc.) del

mismo tamaño. En los cálculos realizados en éste trabajo se utilizó la base “DND”, la cual viene predeterminada y es bastante exacta para nuestros propósitos.

En *DMol³*, como en cualquier programa que realice cálculos cuánticos, es necesario poner un límite al conjunto base ya que es imposible realizar cálculos con bases infinitas. Dicho límite es impuesto espacialmente con el ya mencionado radio de corte. Se usó el radio de corte que tiene por “default” el programa, el cual es de 5.5 Å, ya que el utilizar un radio de corte menor, aunque mejora el desempeño computacional, puede disminuir la exactitud de los cálculos.

Para mejorar la convergencia de *campo auto-consistente* (*SCF: Self-Consistent Field*) *DMol³* utiliza una opción en la que hay que especificar el tipo de ocupaciones en los orbitales. De las opciones para especificar la ocupación de los orbitales, la utilizada para realizar nuestros cálculos fue la de “*Fermi*” la cual permite determinar la ocupación orbital óptima que genera la mínima energía, es decir, que los electrones ocupan los orbitales de más baja energía.

La opción de “*Expansión multipolar de la densidad*” especifica el momento angular máximo (L_{\max}) de las funciones multipolares, las cuales expresan la forma analítica de la densidad de carga y del potencial Coulómbico. Se usó el valor que por “default” tiene el programa, el cual es de expansión “*octupolar*”.

El sistema electrónico puede ser de “*capa cerrada*” (*closed-shell*), donde todos los electrones del sistema están apareados, ó de “*capa abierta*” (*open-shell*), donde hay electrones desapareados en el sistema. Dependiendo de ello, se deben elegir funciones de onda con *polarización de espín restringida* (*spin-restricted wavefunctions*) ó *no restringida* (*spin-unrestricted wavefunctions*). Las funciones de onda con polarización de espín restringida utilizan los mismos orbitales para electrones alfa y beta, mientras que las de polarización de espín no restringida usan diferentes orbitales para electrones alfa y beta.

Las funciones de onda con polarización de espín restringida se usan en sistemas de capa cerrada y las de polarización de espín no restringida en sistemas de capa abierta, aunque si no se tiene la certeza de que el sistema sea de capa abierta ó cerrada se pueden usar las funciones de polarización de espín no restringida ya que con esta opción el programa verifica sí el sistema es de capa cerrada ó abierta determinando su configuración electrónica de mínima energía, con el único inconveniente de que el costo computacional será mayor (aprox. el doble).

En nuestros cálculos usamos la opción de polarización de espín no restringida ya que a pesar de que todos los compuestos estudiados tienen un número par de electrones, tabla (4-1), no se tenía la certeza de que el sistema fuera de capa abierta ó cerrada ya que un número par de electrones no siempre asegura que el sistema sea de capa cerrada.

Sin embargo, una vez realizados los cálculos se compararon las densidades de electrones con espines alfa y beta, y se observó que eran iguales por lo que se corrobora que las moléculas estudiadas son de capa cerrada.

Compuesto	Número de electrones
Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio	204
Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio	236
Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil) Fenil Pirilio	260
Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metil) Fenil Pirilio	260
Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metoxi) Fenil Pirilio	284
Triflato de 2,4,6-Tris(4-Fenil) Fenil Pirilio	356

Tabla (4-1): Número total de electrones en cada compuesto estudiado.

Al igual que *FastStructure*, *DMol³* realiza integraciones numéricas para resolver las ecuaciones de DFT, para ello, hace particiones sobre el espacio de la estructura molecular estudiada, dichas particiones forman la *malla de integración (Integration*

Grid). *DMol³* cuenta con las opciones “*burda*” (*coarse*), “*extra burda*” (*x-coarse*), “*media*” (*medium*), “ *fina*” (*fine*), y “*extra fina*” (*x-fine*) para la malla de integración; las cuales difieren entre sí en el número de particiones hechas.

DMol³ tiene la opción de utilizar la “*Aproximación de Harris*” (*Harris Functional Approximation*), como lo hace *FastStructure*, sin embargo no se usó en los primeros cálculos ya que estos se hicieron con los parámetros predeterminados en *DMol³*.

Para crear el “Espectro de Absorción Óptica” teórico, *DMol³* calcula las energías de las transiciones electrónicas que pueden llevarse a cabo entre los orbitales moleculares ocupados y desocupados en el estado base; después escoge aquellas transiciones permitidas por las reglas de selección para transiciones electrónicas (ver capítulo dos). La *intensidad* de cada transición electrónica, *DMol³* la calcula como el cuadrado del momento dipolar asociado a esa transición electrónica, ver ecuación (2–5).

Cabe aclarar que *DMol³* calcula los estados (orbitales) excitados de la molécula con LDA para crear el espectro de absorción óptica, razón por la cual subestima las brechas energéticas, figura (4–4), ocasionando una sobreestimación de los máximos de absorción óptica. Sin embargo, como se verá en el análisis de resultados, el uso de la aproximación de Harris parece compensar un poco la subestimación con LDA de las brechas energéticas.

Los resultados de los cálculos de las energías e intensidades de las transiciones electrónicas son puestos en dos columnas para ser graficados y así crear el espectro de absorción óptica. La primera columna contiene las *energías* de las transiciones electrónicas y la segunda contiene las *intensidades* de dichas transiciones. Ambas columnas vienen reportadas en unidades atómicas (u.a.) las cuales son Hartrees, [Ha], para la energía y unidades atómicas de dipolo eléctrico al cuadrado, [ea_0]², para la intensidad: ⁴⁴

$$1 \text{ Ha} = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 27.2114 \text{ eV}$$

$$1 \text{ u.a. de dipolo eléctrico} = e a_0 = 8.47836 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

$$e = \text{Carga del electrón} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = \text{Permitividad del vacío} = 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$a_0 = \text{Radio atómico del Hidrógeno} = 1 \text{ Bohr} = 0.529177 \text{ \AA}$$

Se escogió el intervalo de 0 a 0.5 Ha para graficar los espectros, ya que dentro de éste se encuentran la luz visible y ultravioleta, las cuales producen las transiciones electrónicas entre orbitales moleculares. Además, debido a que los compuestos estudiados presentan color, se espera que absorban dentro de dicho intervalo. Para obtener la longitud de onda a partir de la energía, simplemente se utilizó la fórmula de Planck y algunas conversiones de unidades: ⁴⁴

$$E = h\nu ; \nu = c/\lambda \Rightarrow \lambda = hc / E$$

$$h = 6.626075 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c = 299,792,458 \text{ m/s} \approx 300,000,000 \text{ m/s}$$

$$1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ Ha} = 4.359748 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27.2114 \text{ eV}$$

$$hc = 45.594 \text{ Ha}\cdot\text{nm} = 1,240.824 \text{ eV}\cdot\text{nm}$$

E es la energía en [Ha] obtenida de las gráficas de absorción óptica calculadas y λ es la longitud de onda en nanómetros a la que absorbe el compuesto. ⁴³

Todos los cálculos se realizaron utilizando la supercomputadora Cray–Origin 2000 de la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) de la UNAM. Los resultados teórico/simulacionales obtenidos en este trabajo se compararán con los resultados experimentales obtenidos por Bautista y Salmón. ²

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los primeros cálculos se realizaron con los parámetros predeterminados en los programas, los cuales son de precisión “media”:

FastStructure	Optimización de la Geometría Molecular	
Opciones del Método	Funcional de Intercambio	VWN
	Algoritmo de Optimización	BFGS
	Malla de Integración	Media (Medium)
	Ocupación de los Orbitales	Mínima energía
Conjunto Base	Coraza	Relajado (Relaxed)
	Base Orbital	Estándar (Standard)
	Base Densidad	Mínimo (Minimal)
	Radio de Corte	3.5 Å

Tabla (5–1): Parámetros electrónicos de simulación predeterminados en *FastStructure*.

Dmol ³	Single-Point Energy	
Opciones del Método	Funcional de Intercambio	VWN
	Malla de Integración	Media (Medium)
	Expansión Multipolar de la Densidad	Octupolar
	Aproximación de Harris	No usar
Estado Electrónico	Polarización de Spin	No Restringida
	Ocupaciones en Orbitales	Fermi
Geometría	Auto-Simetría	No Usar
Bases	Conjunto Base	DND
	Radio de Corte en Espacio Real	5.5 Å
Propiedades Moleculares	Absorción Óptica	Calcular Espectro

Tabla (5–2): Parámetros electrónicos de simulación predeterminados en *DMol³*.

Sin embargo, con los parámetros de precisión “media” sólo se lograron obtener 6 de los 10 espectros de absorción óptica, de los 10 modelos moleculares estudiados, es decir:

- ◆ Del 2,4,6–Tris (4–Metil) Fenil Pirilio y del 2,4,6–Tris (3–Metil) Fenil Pirilio se obtuvieron los espectros de ambos modelos moleculares estudiados.

- ♦ Del 2,4,6–Trifenil Pirilio y del 2,4,6–Tris (4–Metoxi) Fenil Pirilio sólo se obtuvieron los espectros de uno de los dos modelos moleculares estudiados.
- ♦ Del 2,4,6–Tris (4–Fenil) Fenil Pirilio no se pudo obtener ningún espectro.

Debido a lo anterior, se volvieron a realizar los cálculos, pero ahora con los parámetros de precisión “Fina” de *FastStructure* para obtener mejores geometrías.

FastStructure	Optimización de la Geometría Molecular	
Opciones del Método	Funcional de Intercambio	VWN
	Algoritmo de Optimización	BFGS
	Malla de Integración	Fina (Fine)
	Ocupación de los Orbitales	Mínima energía
Bases	Coraza	Completo (Full)
	Base Orbital	Aumentado (Enhanced)
	Base Densidad	Aumentado (Enhanced)
	Radio de corte	3.5 Å

Tabla (5–3): Parámetros electrónicos de simulación con precisión “Fina” usados en *FastStructure*.

Ya obtenidas las nuevas geometrías, se calcularon nuevamente los espectros de absorción óptica usando los parámetros de precisión “fina” de *DMol³*.

DMol3	Single–Point Energy	
Opciones del Método	Funcional de Intercambio	VWN
	Malla de Integración	Fina (Fine)
	Expansión Multipolar de la Densidad	Octupolar
	Aproximación de Harris	No usar
Estado Electrónico	Polarización de Spin	No Restringida
	Ocupaciones en Orbitales	Fermi
Geometría	Auto–Simetría	No Usar
Bases	Conjunto Base	DND
	Radio de Corte en Espacio Real	5.5 Å
Propiedades Moleculares	Absorción Óptica	Calcular Espectro

Tabla (5–4): Parámetros electrónicos de simulación con precisión “Fina” utilizados en *DMol³*.

Esta vez *DMol³* sí pudo calcular todos los espectros de absorción óptica de los 10 modelos moleculares estudiados.

5.1 Análisis de la Precisión y Exactitud de los Cálculos Realizados

Para establecer qué tan precisos, exactos y confiables eran los cálculos realizados, se hizo una comparación entre los resultados teóricos obtenidos en este trabajo para el Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio y los resultados experimentales reportados en la literatura.

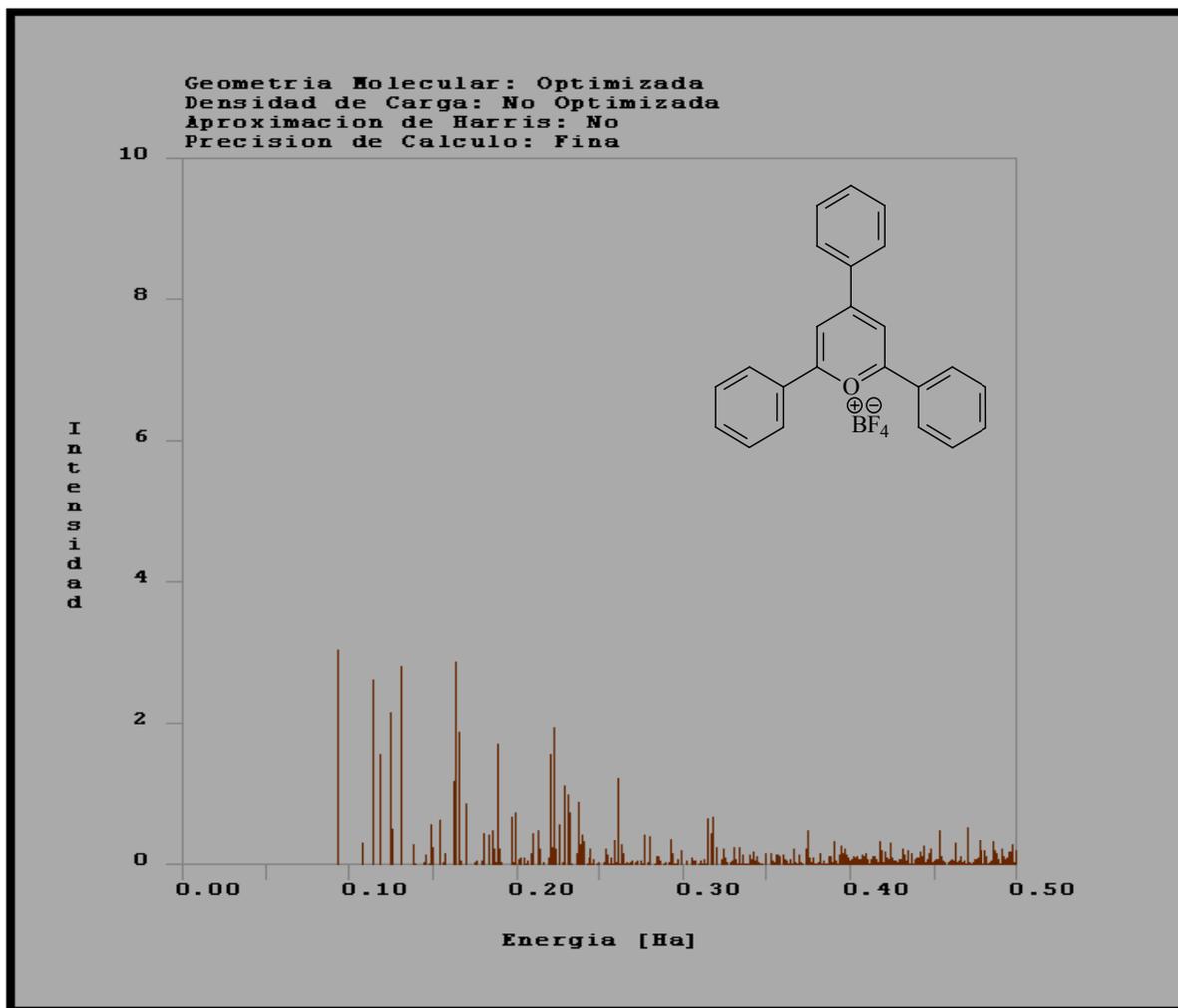


Figura (5-1): Espectro teórico de absorción óptica del Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio, calculado con precisión "Fina".

Intensidad [ea_0] ²	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ_{Max} [nm]
3.05	0.094	2.558	485.04

Tabla (5-5): Valor de máxima absorción óptica calculado teóricamente con precisión "Fina" para el Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio.

Referencia	λ_{Max} [nm]		Absortividad Molar [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]		Solvente usado en la medición del espectro
	λ_1	λ_2	ϵ_1	ϵ_2	
Y. Chen y S.-K. Wu	403	355	19,400	-----	Acetonitrilo
Y. Chen y S.-K. Wu	420	370	27,000	-----	1,2-Dicloroetano
M.A. Miranda y H. García	417	369	29,500	42,500	1,2-Dicloroetano

Tabla (5-6): Valores de máxima absorción óptica obtenidos experimentalmente para el Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio.^{6, 42}

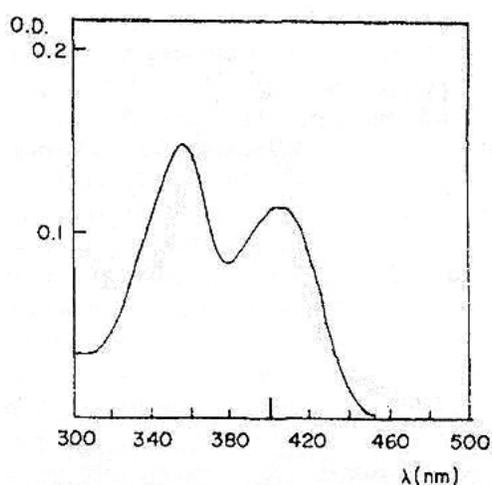


Figura (5-2): Espectro experimental de absorción óptica del Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio reportado por Yi Chen y Shi-Kang Wu (solvente: Acetonitrilo).⁶

La presencia de dos máximos de absorción óptica en los espectros reportados experimentalmente, sugiere que se llevan a cabo principalmente dos tipos de transiciones electrónicas dentro de las moléculas de Pirilio: la primera correspondiente a una transición $n \rightarrow \pi^*$ y asociada al pico de mayor longitud de

onda (menor energía), y la otra correspondiente a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y asociada al pico de menor longitud de onda (mayor energía); ya que son estos dos tipos de transiciones los que corresponden al intervalo UV–Visible, figura (2–2)¹⁹. Además, como se vio en el capítulo dos, los picos de absorción correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ presentan una mayor intensidad que los picos correspondientes a transiciones $n \rightarrow \pi^*$; lo que concuerda con lo observado en la figura (5–2).

Los valores de máxima absorción óptica experimentales son un poco distintos del encontrado teóricamente: 485.04nm. Razón por la cual se decidió volver calcular el espectro de absorción, pero esta vez usando los parámetros de precisión “Extra Fina” de *DMol³* y la Aproximación de Harris, tabla (5–7), con lo que se espera obtener resultados aún más exactos:

DMol ³	Single–Point Energy	
Opciones del Método	Funcional de Intercambio	VWN
	Malla de Integración	Extra Fina (X-Fine)
	Expansión Multipolar de la Densidad	Octupolar
	Aproximación de Harris	Usar
Estado Electrónico	Polarización de Spin	No Restringida
	Ocupaciones en Orbitales	Fermi
Geometría	Auto–Simetría	No Usar
Bases	Conjunto Base	DND
	Radio de Corte en Espacio Real	5.5 Å
Propiedades Moleculares	Absorción Óptica	Calcular Espectro

Tabla (5–7): Parámetros electrónicos de simulación con precisión “Extra Fina” utilizados en *DMol³*, para calcular nuevamente los espectros teóricos de absorción óptica con mayor precisión.

También se realizaron los cálculos del espectro de absorción óptica con precisión “Extra Fina” sin usar la aproximación de Harris, para comparar ambos resultados. Además se calculó el espectro de absorción óptica del Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio, sin optimizar la geometría, usando precisión “Extra Fina” con y sin la aproximación de Harris. También se calculó el espectro de absorción óptica de una nueva geometría molecular para el Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio. Dicha nueva geometría se obtuvo usando la opción que *optimiza la densidad de*

carga, ya que esta opción es recomendada cuando se trabaja con sistemas iónicos ó parcialmente iónicos, como es nuestro caso.³⁷

En la tabla (5–8) se presentan las energías moleculares totales obtenidas en cada cálculo para cada una de las tres geometrías moleculares estudiadas del Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio, figura (5–3).

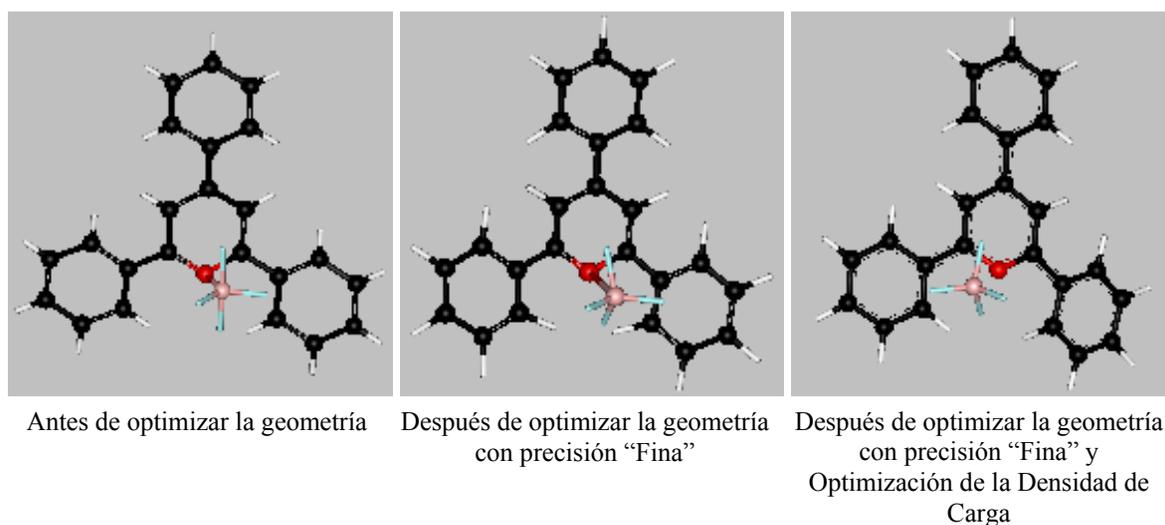


Figura (5–3): Modelos moleculares del Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio antes y después de optimizar la geometría molecular.

Cálculo con FastStructure	Energía Total [Ha]	Tiempo de Cálculo [Horas]	Tiempo de Cálculo [Días]	Cálculo con DMol ³ (single-point energy)	Energía Total [Ha]
Densidad de Carga: No Optimizada Precisión: “Fina”	-1377.121966	12.994	0.54	Aproximación de Harris: No Precisión: “Fina”	-1374.946125
				Aproximación de Harris: No Precisión: “Extra Fina”	-1374.945590
				Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	-1376.494983
Densidad de Carga: Optimizada Precisión: “Fina”	-1375.453641	69.639	2.90	Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	-1376.529852

Tabla (5–8): Resultados de la Optimización de la Geometría Molecular (minimización de la energía) del Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio. Se resalta la energía mínima encontrada.

El hecho de que los valores de máxima absorción óptica reportados experimentalmente difieran entre sí, puede deberse a diversas causas mencionadas en el capítulo dos, pero la que destaca en este caso es el efecto del solvente ya que los valores reportados experimentalmente fueron medidos con solventes de distinta polaridad.

A continuación se presentan los espectros de absorción óptica calculados para el Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio con distintas características de cálculo, seguidos de una tabla en la que se reportan los valores de máxima absorción óptica teóricos y experimentales.

Los resultados teóricos se compararán con los valores de máxima absorción experimentales de mayor longitud de onda ($n \rightarrow \pi^*$), aunque sean los de menor intensidad, ya que son los que caen dentro del intervalo visible, el cual es de nuestro interés debido a que los compuestos que se estudian son coloridos y como es sabido, para que un compuesto presente color, debe absorber en el intervalo del visible.

Los máximos de menor longitud de onda ($\pi \rightarrow \pi^*$), que son los de mayor intensidad, caen dentro del intervalo ultravioleta por lo que serán tomados menos en cuenta para el análisis de resultados.

Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio

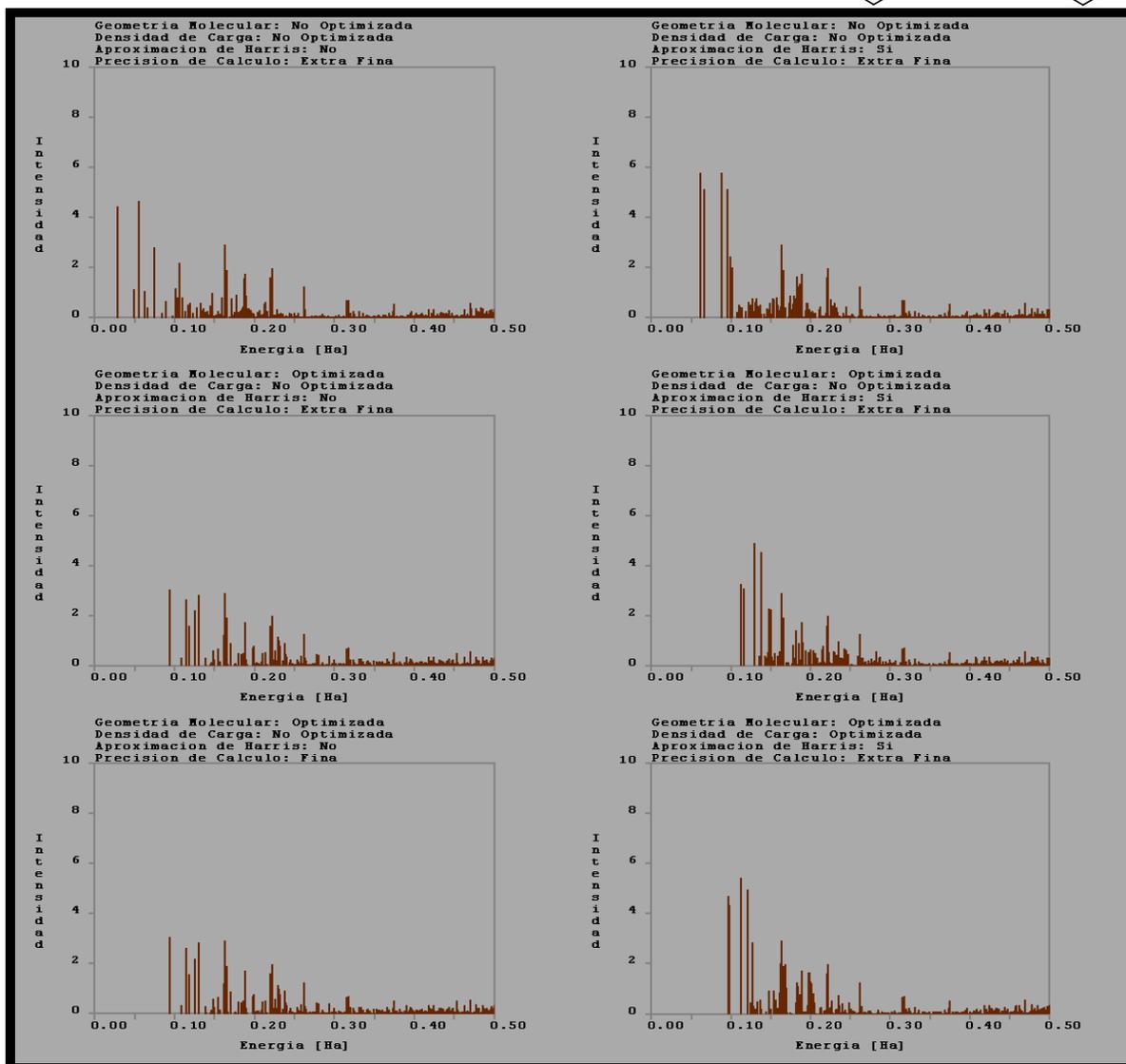
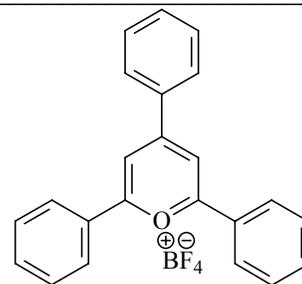


Figura (5-4): Espectros teóricos de absorción óptica calculados para el Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio.

Características del Cálculo del Espectro Teórico de Absorción Óptica	Intervalo	Intensidad [ea ₀] ²	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ _{Max} [nm]
Geometría Molecular: No Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Extra Fina"	UV	2.9	0.1635	4.449	278.86
	Visible	4.65	0.0548	1.491	832.01
Geometría Molecular: No Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	UV	2.9	0.1635	4.449	278.86
	Visible	5.8	0.0617	1.679	738.96
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	UV	2.9	0.1635	4.449	278.86
	Visible	3.05	0.094	2.558	485.04
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Extra Fina"	UV	2.9	0.1635	4.449	278.86
	Visible	3.05	0.094	2.558	485.04
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	UV	4.89	0.1297	3.529	351.53
	Visible	3.25	0.1125	3.061	405.28
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	UV	5.0	0.12065	3.283	377.90
	Visible	5.43	0.1128	3.069	404.20
Experimental: Y. Chen y S.-K. Wu Solvente: Acetonitrilo	UV	-----	-----	-----	355
	Visible	ε = 19,400	-----	-----	403
Experimental: Y. Chen y S.-K. Wu Solvente: 1,2-Dicloroetano	UV	-----	-----	-----	370
	Visible	ε = 27,000	-----	-----	420
Experimental: M.A. Miranda y H. García Solvente: 1,2-Dicloroetano	UV	ε = 42,500	-----	-----	369
	Visible	ε = 29,500	-----	-----	417

Tabla (5-9): Valores teóricos y experimentales de máxima absorción óptica del Tetrafluoroborato de 2,4,6 – Trifenil Pirilio. Se resalta el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción óptica para la geometría molecular de mínima energía.

Podemos observar que los cálculos que más se alejan de los valores experimentales, son los que no usan una geometría molecular optimizada ni la aproximación de Harris.

Observamos también que usar parámetros de precisión "Extra Fina" sin la aproximación de Harris, con una geometría optimizada, no mejora respecto del cálculo en el que sólo se usaron parámetros de precisión "Fina", ya que se obtiene el mismo máximo: 485.04nm; sin embargo, se acerca más a los valores reales que los obtenidos sin optimizar la geometría.

Los valores más exactos encontrados para el máximo del intervalo visible, se obtuvieron para las geometrías optimizadas usando la aproximación de Harris con precisión “Extra Fina”: 405.28nm para la geometría sin optimización de la densidad de carga, y 404.20nm para la geometría con optimización de la densidad de carga.

Cabe resaltar que para la geometría molecular en la que no se optimizó la densidad de carga y se usó la aproximación de Harris con precisión “Extra Fina”, además de haber encontrado un máximo muy cercano al del intervalo visible experimental (403nm_{exp} vs 405.28nm_{calc}), se encontró también un valor muy cercano al del máximo de todo el intervalo UV–Visible experimental (355nm_{exp} vs 351.53nm_{calc}). Además de que ésta corresponde a la geometría molecular de mínima energía encontrada.

La aproximación de Harris no sólo mejoró la exactitud de los cálculos realizados sino que también redujo significativamente el tiempo de cálculo, tabla (5–10):

Características del Cálculo	Tiempo de Cálculo [Minutos]	Tiempo de Cálculo [Horas]
Geometría Molecular: No Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: “Extra Fina”	807.97	13.47
Geometría Molecular: No Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	45.83	0.76
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: “Fina”	207.56	3.46
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: “Extra Fina”	477.07	7.95
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	47.46	0.79
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	61.78	1.03

Tabla (5–10): Tiempos de cálculo de los espectros teóricos de absorción óptica del Tetrafluoroborato de 2,4,6 – Trifenil Pirilio (calculados con *DMol*³).

Por todo lo anterior se decidió realizar nuevamente los cálculos de los espectros de absorción óptica de los compuestos de Pirilio y Triflato estudiados, pero esta vez con parámetros de precisión “Extra Fina”, usando la Aproximación de Harris y optimizando la densidad de carga. Estos nuevos cálculos se compararán con los obtenidos previamente con precisión “Fina” y sin usar la aproximación de Harris, para ver si realmente mejoraron los resultados obtenidos.

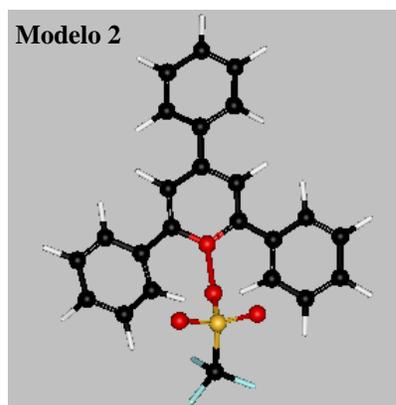
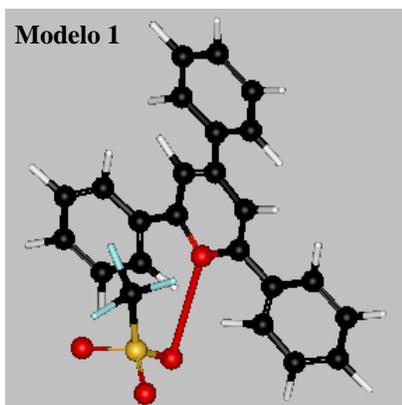
5.2 Análisis de los Resultados Obtenidos para los Compuestos Derivados de 2,4,6-Trifenil Pirilio y Trifluorometansulfonato

5.2.1 Análisis de la Geometría Molecular Óptima

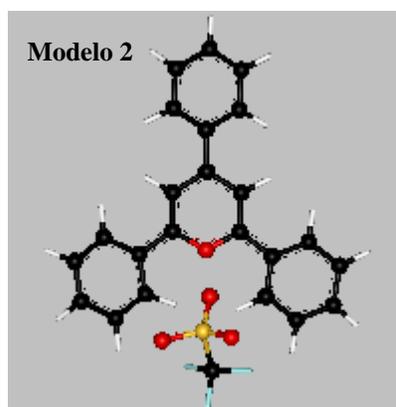
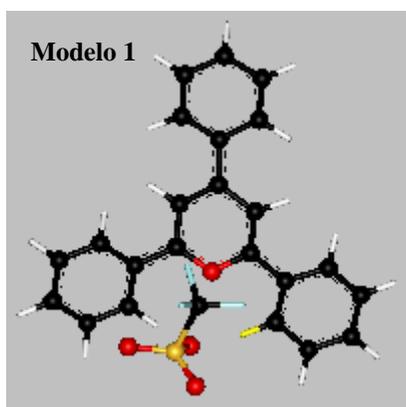
El objetivo de este análisis es establecer cual de las dos geometrías moleculares estudiadas para cada compuesto corresponde a la mínima energía molecular total, ésta será la más parecida a la geometría real de la molécula y por lo tanto se espera que el cálculo del espectro óptico correspondiente a dicha geometría sea el que produzca los resultados más exactos respecto a los experimentales.

A continuación se presentan las geometrías moleculares optimizadas de los dos modelos estudiados de cada compuesto de Triflato y Pirilio, seguidas de una tabla en la que se reportan los resultados obtenidos de las optimizaciones: energía molecular total y tiempo de cálculo; además, se comparan los resultados obtenidos para la energía molecular total calculados por FastStructure con los resultados obtenidos por DMol³ también para la energía molecular total.

Hay que aclarar que con DMol³ no se realizó optimización de la geometría, solamente se calculó la energía molecular total para la geometría ya optimizada (single-point energy), además de calcular su espectro de absorción óptica.



a) Geometría optimizada con precisión "Fina" y sin Optimización de la Densidad de Carga

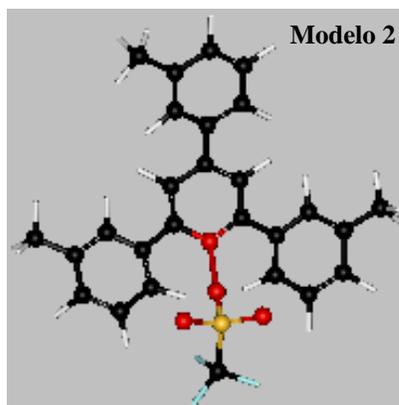
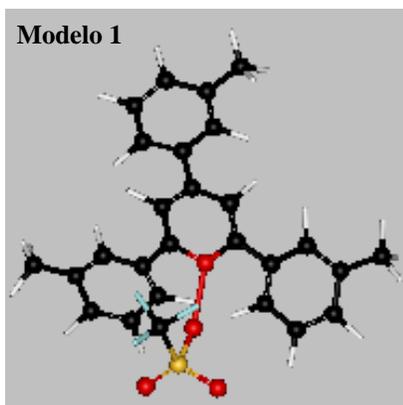


b) Geometría optimizada con precisión "Fina" y con Optimización de la Densidad de Carga

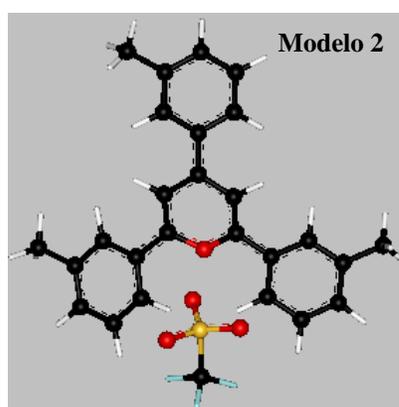
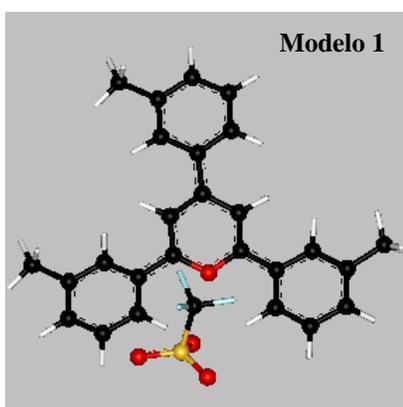
Figura (5-5): Modelos moleculares optimizados del Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio.

Cálculo con FastStructure	Modelo Molecular	Energía Total [Ha]	Tiempo de Cálculo [Horas]	Tiempo de Cálculo [Días]	Cálculo con DMol3 (single-point energy)	Energía Total [Ha]
Densidad de Carga: No Optimizada	1	-1912.101	17.13	0.71	Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	-1909.624
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-1911.351
Precisión: "Fina"	2	-1912.046	20.58	0.86	Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	-1909.695
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-1911.391
Densidad de Carga: Optimizada	1	-1910.255	166.16	6.92	Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-1911.426
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-1911.425
Precisión: "Fina"	2	-1910.272	160.46	6.69	Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-1911.425

Tabla (5-11): Resultados de la Optimización de la Geometría Molecular (minimización de la energía) del Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio. Se resalta la energía mínima encontrada.



a) Geometría optimizada con precisión "Fina" y sin Optimización de la Densidad de Carga

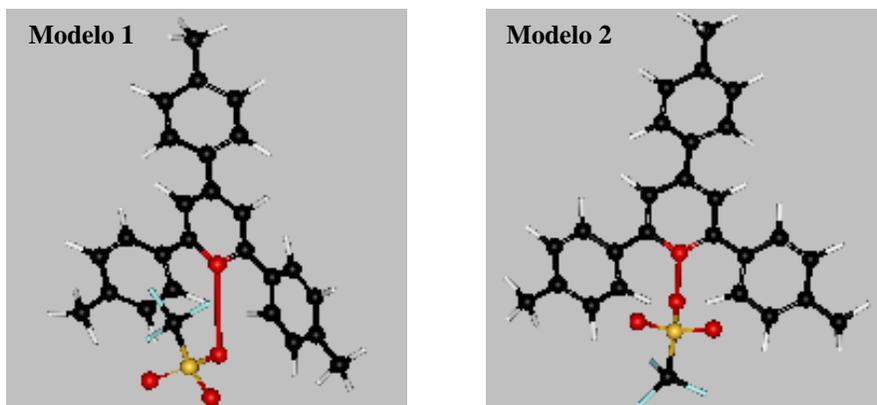


b) Geometría optimizada con precisión "Fina" y con Optimización de la Densidad de Carga

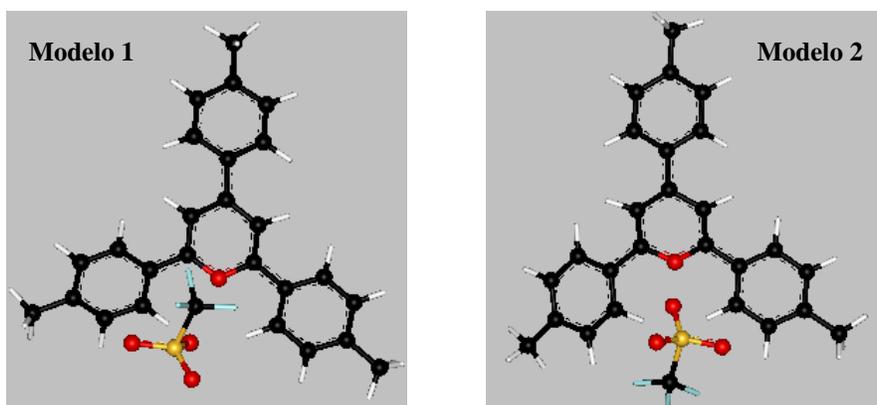
Figura (5-6): Modelos moleculares optimizados del Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio.

Cálculo con FastStructure	Modelo Molecular	Energía Total [Ha]	Tiempo de Cálculo [Horas]	Tiempo de Cálculo [Días]	Cálculo con DMol3 (single-point energy)	Energía Total [Ha]
Densidad de Carga: No Optimizada	1	-2029.256	16.63	0.69	Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	-2026.476
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2028.485
Precisión: "Fina"	2	-2029.243	24.21	1.01	Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	-2026.491
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2028.478
Densidad de Carga: Optimizada	1	-2027.145	276.51	11.52	Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2028.534
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2028.533
Precisión: "Fina"	2	-2027.119	110.91	4.62	Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2028.533

Tabla (5-12): Resultados de la Optimización de la Geometría Molecular (minimización de la energía) del Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio. Se resalta la energía mínima encontrada.



a) Geometría optimizada con precisión "Fina" y sin Optimización de la Densidad de Carga

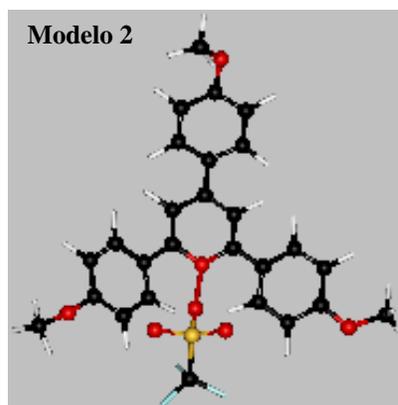
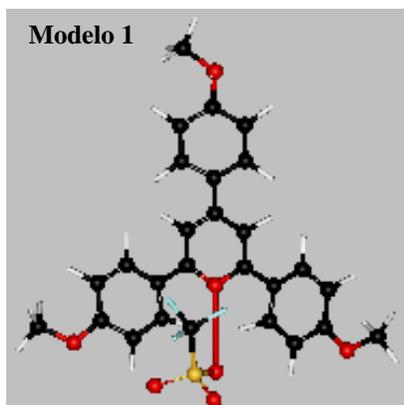


b) Geometría optimizada con precisión "Fina" y con Optimización de la Densidad de Carga

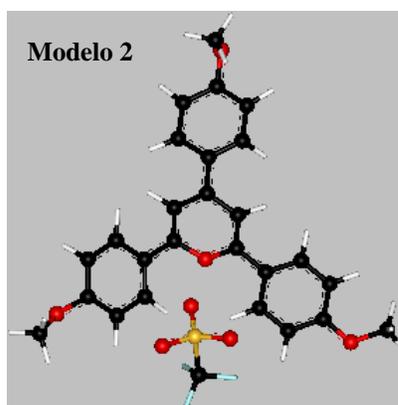
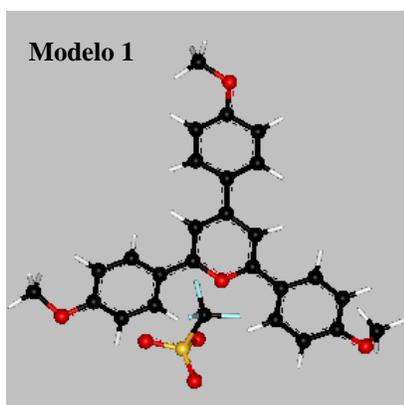
Figura (5-7): Modelos moleculares optimizados del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil Pirilio.

Cálculo con FastStructure	Modelo Molecular	Energía Total [Ha]	Tiempo de Cálculo [Horas]	Tiempo de Cálculo [Días]	Cálculo con DMol3 (single-point energy)	Energía Total [Ha]
Densidad de Carga: No Optimizada Precisión: "Fina"	1	-2029.318	20.41	0.85	Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	-2026.452
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2028.472
	2	-2029.242	56.00	2.33	Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	-2026.486
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2028.478
Densidad de Carga: Optimizada Precisión: "Fina"	1	-2027.141	178.69	7.45	Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2028.539
	2	-2027.143	257.13	10.71	Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2028.531

Tabla (5-13): Resultados de la Optimización de la Geometría Molecular (minimización de la energía) del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil Pirilio. Se resalta la energía mínima encontrada.



a) Geometría optimizada con precisión "Fina" y sin Optimización de la Densidad de Carga

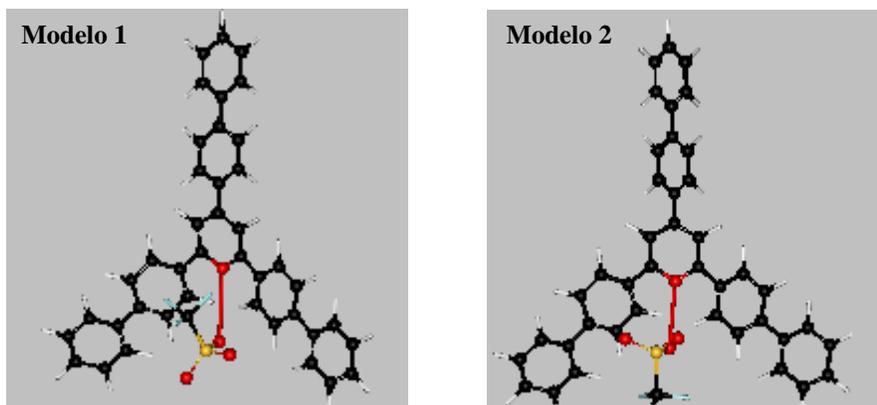


b) Geometría optimizada con precisión "Fina" y con Optimización de la Densidad de Carga

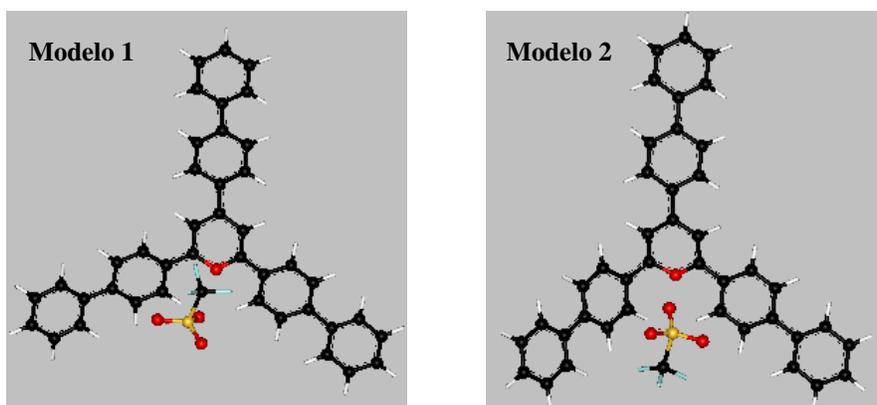
Figura (5-8): Modelos moleculares optimizados del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metoxi)Fenil Pirilio.

Cálculo con FastStructure	Modelo Molecular	Energía Total [Ha]	Tiempo de Cálculo [Horas]	Tiempo de Cálculo [Días]	Cálculo con DMol3 (single-point energy)	Energía Total [Ha]
Densidad de Carga: No Optimizada	1	-2253.485	25.99	1.08	Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	-2250.593
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2252.568
Precisión: "Fina"	2	-2253.387	29.73	1.24	Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	-2250.652
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2252.584
Densidad de Carga: Optimizada	1	-2251.329	255.07	10.63	Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2252.653
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2252.659
Precisión: "Fina"	2	-2251.346	293.01	12.21	Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2252.659

Tabla (5-14): Resultados de la Optimización de la Geometría Molecular (minimización de la energía) del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metoxi)Fenil Pirilio. Se resalta la energía mínima encontrada.



a) Geometría optimizada con precisión "Fina" y sin Optimización de la Densidad de Carga



b) Geometría optimizada con precisión "Fina" y con Optimización de la Densidad de Carga

Figura (5-9): Modelos moleculares optimizados del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Fenil)Fenil Pirilio.

Cálculo con FastStructure	Modelo Molecular	Energía Total [Ha]	Tiempo de Cálculo [Horas]	Tiempo de Cálculo [Días]	Cálculo con DMol3 (single-point energy)	Energía Total [Ha]
Densidad de Carga: No Optimizada	1	-2600.463	43.38	1.81	Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	-2596.303
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2599.260
Precisión: "Fina"	2	-2600.407	74.33	3.1	Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	-2596.315
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2599.256
Densidad de Carga: Optimizada	1	-2597.344	156.89	6.54	Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2599.287
					Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	-2599.279

Tabla (5-15): Resultados de la Optimización de la Geometría Molecular (minimización de la energía) del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Fenil)Fenil Pirilio. Se resalta la energía mínima encontrada.

Podemos observar de la tabla (5–8) y de las tablas (5–11) a la (5–15) que los modelos moleculares en los que no se optimizó la densidad de carga son los que presentan una menor energía molecular total con menor tiempo de cálculo (mínima energía = valor más negativo), aunque los valores de la energía molecular total no varían demasiado entre los modelos con densidad de carga optimizada y los modelos con densidad de carga no optimizada.

Por lo anterior, pareciera ser que en el caso de los compuestos de Pirilio el optimizar la densidad de carga no mejora sustancialmente los resultados de la optimización de la geometría molecular. Aunque esto podría deberse a que todos los cálculos presentaron problemas de convergencia al optimizar la densidad de carga, lo que pudo haber afectado un poco la precisión de dichos cálculos. Notamos también que los tiempos de cálculo se elevan considerablemente cuando se optimiza la densidad de carga, estos llegan a ser incluso más del triple de los tiempos de cálculo en los que no se optimizó la densidad de carga.

Por todo lo anterior, podemos decir que para optimizar una geometría molecular, lo mejor es no utilizar la opción que optimiza la densidad de carga ya que esto incrementa demasiado el tiempo de cálculo y los resultados obtenidos al final no difieren mucho de los que se obtienen sin optimizar la densidad de carga. La diferencia entre los distintos valores obtenidos para la energía molecular total podría deberse a la precisión de cada cálculo y de cada programa ya que para una misma geometría molecular optimizada, FastStructure calcula un valor de energía molecular total un poco distinto del que calcula DMol³, aunque realmente no tan distinto, tal vez lo suficiente como para asumir que dichos valores varían entre sí debido a los errores de precisión de cada cálculo.

El hecho de que los dos modelos moleculares estudiados para cada compuesto no hayan convergido a la misma geometría de mínima energía, parece indicar que sólo se obtuvieron mínimos locales y no un mínimo global para la energía

molecular total, figura (5–10). Sin embargo, aunque geoméricamente estos modelos son algo distintos, energéticamente sus mínimos son bastante parecidos ya que difieren entre sí por unas centésimas e incluso milésimas de Hartree, lo que como ya se mencionó, puede deberse a la precisión de cada cálculo y por lo tanto podría no tratarse de mínimos locales sino de valores cercanos al mínimo global de energía calculados con distinta precisión, razón por la cual no se obtiene exactamente el mismo valor para la energía molecular total mínima pero si valores parecidos entre sí.

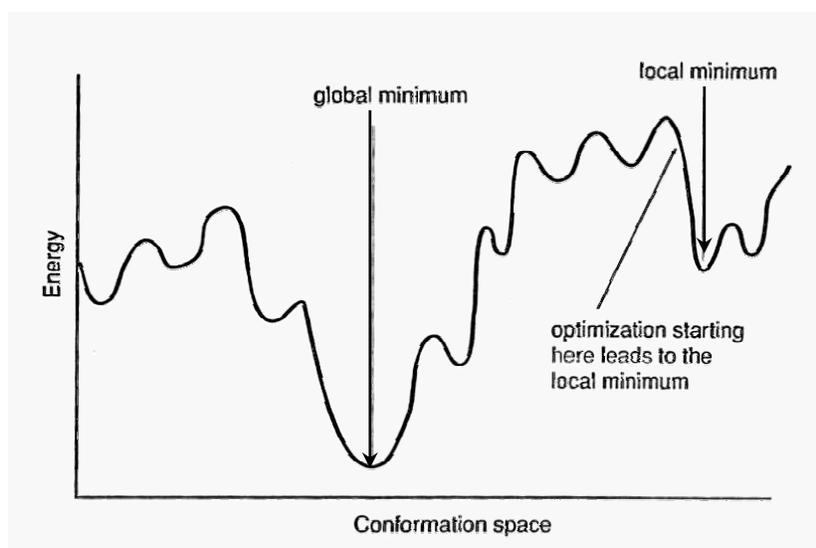


Figura (5–10): Representación unidimensional de la energía de todas las posibles geometrías que puede tomar una molécula (confórmeros).¹

Aunque se observó que la energía y geometría moleculares del 2,4,6–Trifenil Pirilío no se alteran demasiado con el cambio de orientación del Triflato, sus máximos de absorción óptica en algunos casos sí se vieron un poco más afectados por tal cambio.

Para estar realmente seguros de que hemos encontrado la geometría molecular correspondiente al mínimo global de la energía, lo más conveniente sería realizar

una “*Búsqueda Conformacional*” (*Conformational Searching*)^{1, 33}; sin embargo, en cierta forma se ha realizado ya una búsqueda conformacional, aunque un tanto simple, al analizar dos estructuras moleculares diferentes para cada compuesto. Debido a que sabemos que las moléculas de 2,4,6–Trifenil Pirilio tienen una geometría casi plana¹⁵, lo único que tendríamos que hacer para realizar una búsqueda conformacional más profunda, sería variar la orientación del anión Triflato con respecto al Pirilio utilizando más posiciones que las dos estudiadas: modelos 1 y 2.

Como se observa en los cálculos de los espectros de absorción óptica, las estructuras moleculares de mínima energía que encontramos producen máximos de absorción óptica de valores cercanos a los reportados experimentalmente, lo que parece indicar en cierta manera, que dichas estructuras corresponden de forma aceptable con el mínimo global de la energía molecular total. Por esta razón se esperaría que una búsqueda conformacional más profunda encuentre mínimos globales para cada compuesto de valores muy cercanos a los que ya hemos calculado y, en consecuencia, los espectros ópticos calculados para las geometrías moleculares que se obtuvieran de la búsqueda conformacional serían también similares a los ya obtenidos de nuestros cálculos.

Por otro lado, en los compuestos de 2,4,6–Trifenil Pirilio existe una competencia, como en todos los compuestos que tienen anillos aromáticos unidos entre si por un enlace sencillo, entre la *conjugación intramolecular* (la cual produce una conformación molecular plana estable) y el *impedimento estérico* (el cual produce una conformación molecular rotada estable), estos dos procesos se dan entre los grupos fenilo y el anillo del Pirilio. Según Markovitsi et al¹⁵, esta competencia genera una conformación de mínima energía casi plana para el 2,4,6–Trifenil Pirilio, con la única excepción del grupo fenilo ubicado en la posición 4 el cual esta rotado 40° con respecto al plano del Pirilio y 30° cuando dicho grupo fenilo tiene un grupo funcional amino sustituido en posición *para* con respecto al Pirilio; ya que

dicho grupo es un electrodonador fuerte, aumenta la conjugación intramolecular forzando a la molécula a tomar una conformación un poco más plana.

En nuestro trabajo se partió de estructuras planas del 2,4,6-Trifenil Pirilio y al realizar la optimización de las geometrías los grupos fenilo tendieron a rotar un poco, pero esencialmente permanecieron en el plano del Pirilio; además las moléculas que estudiamos también tienen sustituidos grupos funcionales que aumentan la conjugación intramolecular y por lo tanto se espera que las conformaciones de las moléculas de Pirilio estudiadas sean casi planas, lo que en cierta forma concuerda con los resultados de Markovitsi et al. Este hecho nos da un elemento más para confiar en que las geometrías óptimas obtenidas con nuestros cálculos corresponden a los mínimos globales de la energía de la moléculas ó por lo menos son de valores cercanos a éstas.

Además, ningún método empleado para realizar una búsqueda conformacional nos garantiza encontrar el mínimo global de la energía, sólo mínimos de valores cercanos a éste. El éxito de una búsqueda conformacional depende en parte de la geometría molecular inicial de la cual se parte la búsqueda, por lo que si dicha geometría molecular esta muy alejada del mínimo global, probablemente no se llegue a éste; razón por la cual una búsqueda conformacional requiere de cierta intuición para escoger la geometría molecular de partida (intuición basada en los conocimientos previos sobre la molécula estudiada, como ángulos y distancias de enlace) ¹. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de realizar posteriormente una búsqueda conformacional más profunda para verificar los resultados presentados en este trabajo.

De la tabla (5–16) notamos que las distancias de enlace supuestas entre el Pirilio y el Triflato son un poco grandes comparadas con las distancias típicas de enlace entre oxígenos pertenecientes a diversos compuestos ⁴⁵; lo cual, como era de esperarse por la naturaleza del enlace iónico ¹⁸, nos dice que en realidad no existe

propriadamente un enlace químico entre los iones, sino que solamente hay una atracción electrostática entre ellos. Esto se corrobora al pedir al programa *Cerius*² que calcule los enlaces existentes entre los átomos que forman a los compuestos de Pirilio y Triflato, ya que no calcula un enlace entre los iones.

Compuesto	Parámetros de Cálculo	Modelo Molecular	Distancia de Enlace entre Iones [Å]
Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio	Densidad de Carga: No Optimizada Precisión: "Fina"	1	2.907
		2	1.939
	Densidad de Carga: Optimizada Precisión: "Fina"	1	2.524
		2	2.574
Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil) Fenil Pirilio	Densidad de Carga: No Optimizada Precisión: "Fina"	1	2.044
		2	1.937
	Densidad de Carga: Optimizada Precisión: "Fina"	1	2.626
		2	2.528
Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metil) Fenil Pirilio	Densidad de Carga: No Optimizada Precisión: "Fina"	1	3.025
		2	1.937
	Densidad de Carga: Optimizada Precisión: "Fina"	1	2.539
		2	2.426
Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metoxi) Fenil Pirilio	Densidad de Carga: No Optimizada Precisión: "Fina"	1	3.048
		2	1.961
	Densidad de Carga: Optimizada Precisión: "Fina"	1	2.514
		2	2.543
Triflato de 2,4,6-Tris(4-Fenil) Fenil Pirilio	Densidad de Carga: No Optimizada Precisión: "Fina"	1	3.226
		2	2.896
	Densidad de Carga: Optimizada Precisión: "Fina"	1	2.523
		2	2.449

Tabla (5-16): Distancias de enlace entre el anión Triflato y el catión Pirilio.

5.2.2 Análisis de los Espectros Teóricos de Absorción Óptica

Ahora analizaremos los espectros de absorción óptica calculados para las 5 sales de Pirilio y Triflato estudiadas. Se tomarán en cuenta todas las geometrías moleculares obtenidas pero se pondrá especial atención en los resultados obtenidos con mayor precisión para las geometrías de mínima energía, los cuales se espera que concuerden mejor con los resultados reportados experimentalmente.

Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Trifenil Pirilio

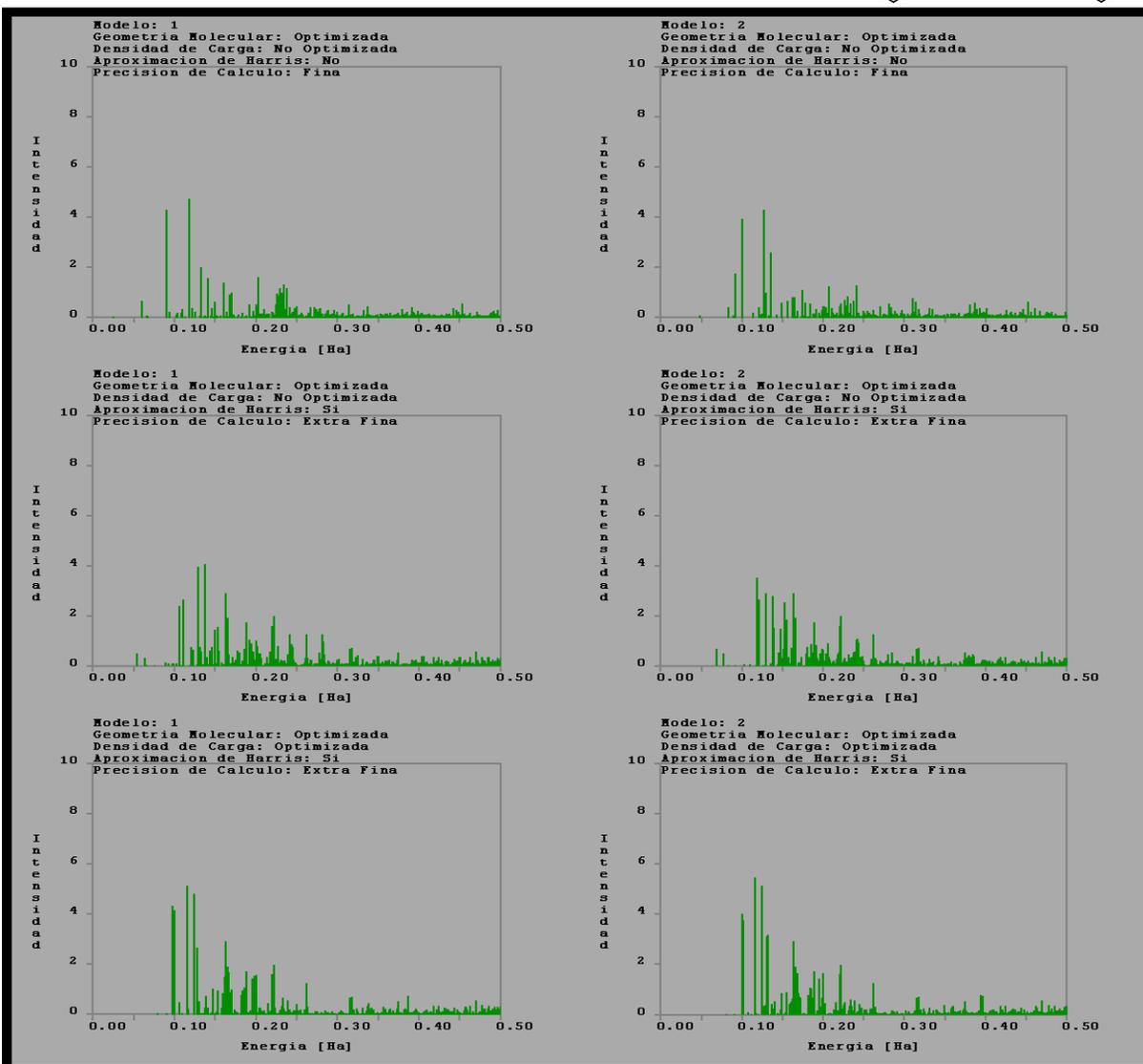
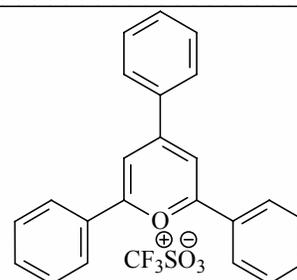


Figura (5-11): Espectros teóricos de absorción óptica del Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio, calculados para los modelos 1 y 2.

Máximos Teóricos de Absorción Óptica del Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio							
Características del Cálculo del Espectro Teórico de Absorción Óptica	Modelo Molecular	Intervalo	Intensidad [ea ₀] ²	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ _{Max} [nm]	Tiempo de Cálculo [minutos]
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	1	UV	2.0	0.1332	3.625	342.30	309.75
		Visible	4.7	0.118	3.211	386.39	
	2	UV	4.3	0.127	3.456	359.01	474.88
		Visible	3.91	0.1	2.721	455.94	
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	UV	4.1	0.138	3.755	330.39	59.04
		Visible	2.63	0.111	3.020	410.76	
	2	UV	2.91	0.13	3.537	350.72	80.77
		Visible	3.53	0.1185	3.225	384.76	
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	UV	4.85	0.1241	3.377	367.40	57.35
		Visible	5.15	0.1155	3.143	394.75	
	2	UV	5.15	0.12515	3.406	364.31	79.72
		Visible	5.5	0.117	3.184	389.69	

Tabla (5-17): Valores teóricos de máxima absorción óptica calculados. Se resalta el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción óptica para la geometría molecular de mínima energía.

Máximos Experimentales de Absorción Óptica del Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio	
λ _{Max} [nm]	Absorbancia
413.5	0.968
204	0.633
223.5	0.441
269.5	0.401
304	0.359

Tabla (5-18): Valores experimentales de máxima absorción óptica medidos con metanol como solvente, por Bautista y Salmón.²

Nota: El máximo experimental de 204nm probablemente corresponde a una banda de absorción perteneciente al solvente (metanol), tabla (5-26).

Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio

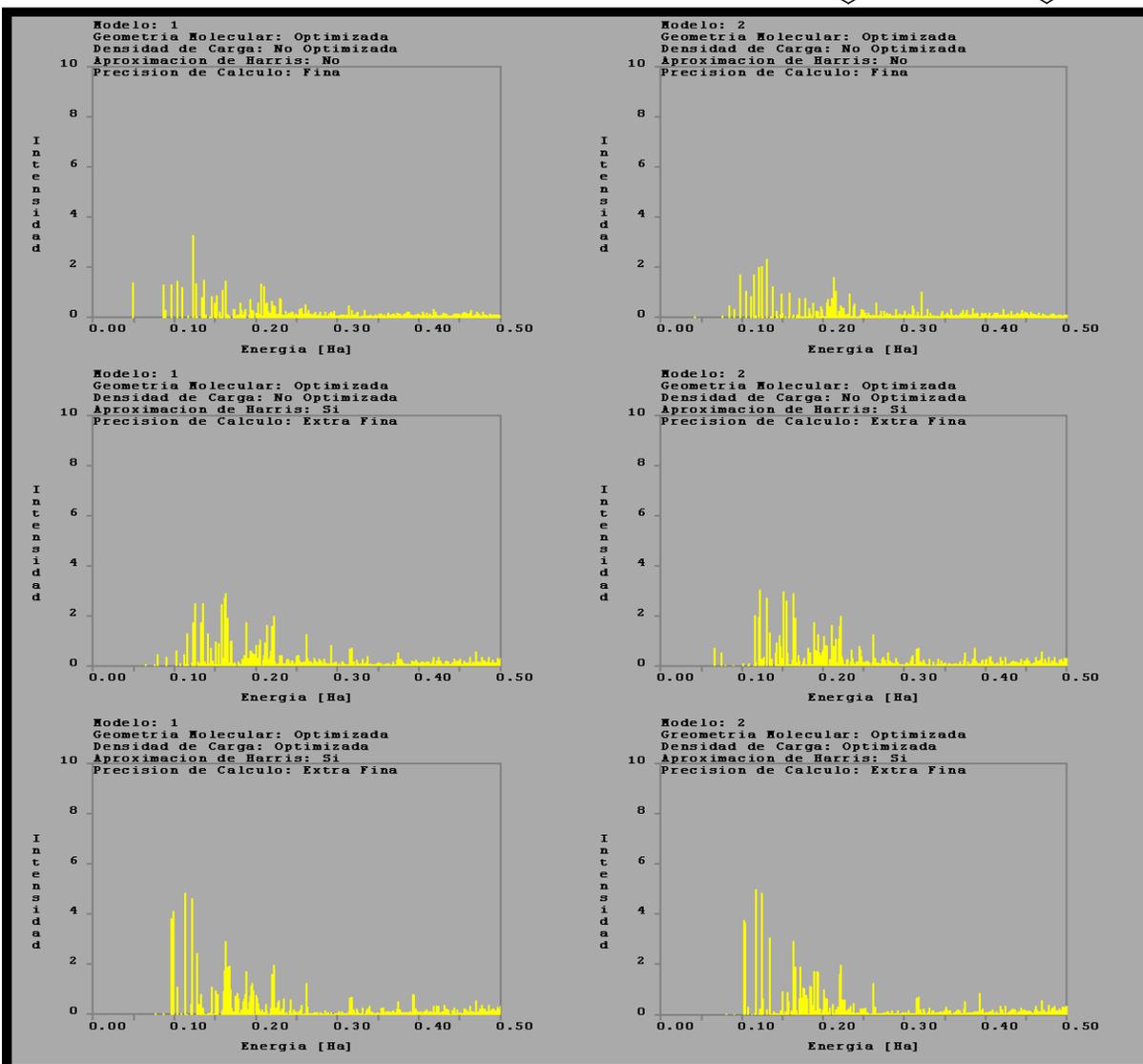
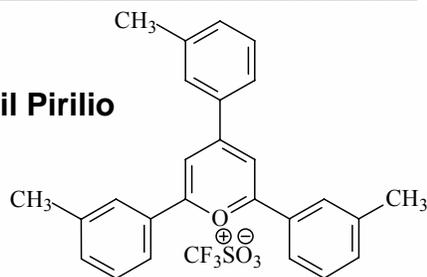


Figura (5-12): Espectros teóricos de absorción óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio, calculados para los modelos 1 y 2.

Máximos Teóricos de Absorción Óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio							
Características del Cálculo del Espectro Teórico de Absorción Óptica	Modelo Molecular	Intervalo	Intensidad [ea ₀] ²	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ _{Max} [nm]	Tiempo de Cálculo [minutos]
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	1	UV	3.3	0.123	3.347	370.68	427.47
		Visible	1.44	0.104	2.83	438.40	
	2	UV	2.33	0.131	3.565	348.05	417.22
		Visible	1.7	0.0975	2.653	467.63	
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	UV	2.9	0.164	4.463	278.01	87.58
		Visible	1.275	0.116	3.157	393.05	
	2	UV	3.05	0.122	3.320	373.72	84.31
		Visible	2.0	0.1167	3.176	390.69	
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	UV	4.65	0.12215	3.324	373.26	112.83
		Visible	4.85	0.1138	3.097	400.65	
	2	UV	4.85	0.12515	3.406	364.31	113.56
		Visible	5.02	0.117	3.184	389.69	

Tabla (5-19): Valores teóricos de máxima absorción óptica calculados. Se resalta el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción óptica para la geometría molecular de mínima energía.

Máximos Experimentales de Absorción Óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio	
λ _{Max} [nm]	Absorbancia
316	2.132
204.5	1.083
232.5	0.753

Tabla (5-20): Valores experimentales de máxima absorción óptica medidos con metanol como solvente, por Bautista y Salmón.²

Nota I: El máximo experimental de 204.5nm probablemente corresponde a una banda de absorción perteneciente al solvente (metanol), tabla (5-26).

Nota II: Ninguno de los valores experimentales reportados para éste compuesto cae dentro del intervalo visible, aunque se esperaría de así fuera por tratarse de un compuesto colorido.

Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil Pirilio

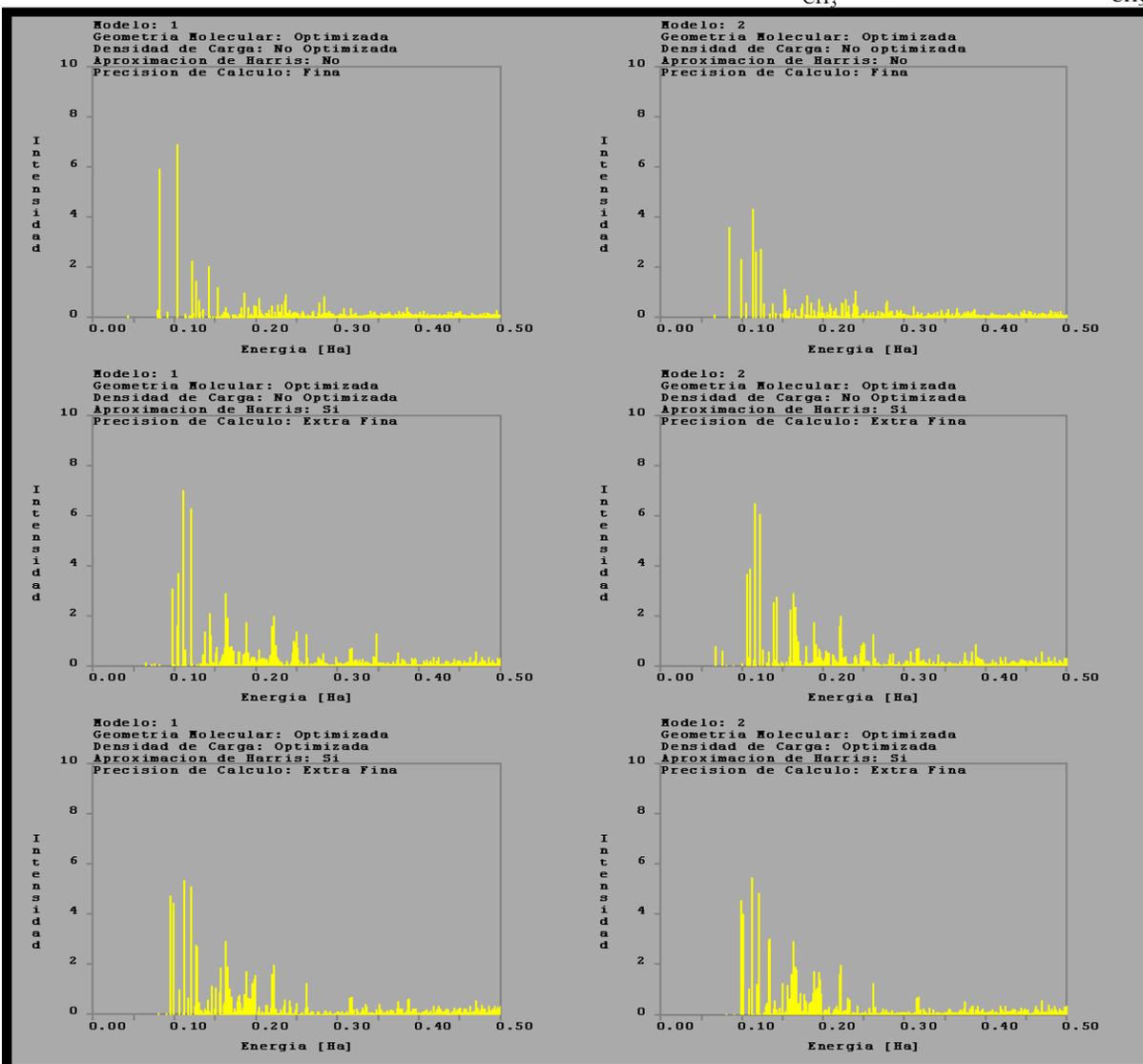
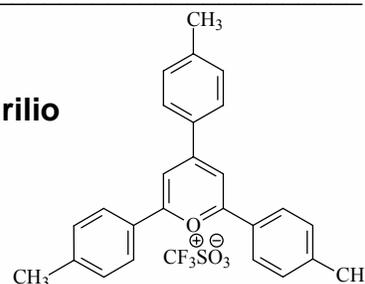


Figura (5-13): Espectros teóricos de absorción óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil Pirilio, calculados para los modelos 1 y 2.

Sólo se reportan los valores teóricos de máxima absorción óptica calculados para el Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil Pirilio, ya que no se encontraron valores experimentales reportados para este compuesto:

Máximos Teóricos de Absorción Óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil Pirilio							
Características del Cálculo del Espectro Teórico de Absorción Óptica	Modelo Molecular	Intervalo	Intensidad [ea ₀] ²	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ _{Max} [nm]	Tiempo de Cálculo [minutos]
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	1	UV	2.25	0.1212	3.298	376.18	448.03
		Visible	6.95	0.103	2.803	442.66	
	2	UV	2.73	0.12375	3.367	368.44	372.56
		Visible	4.35	0.114	3.102	399.95	
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	UV	6.3	0.12035	3.275	378.85	89.45
		Visible	7.05	0.111	3.020	410.76	
	2	UV	6.1	0.12285	3.343	371.14	112.15
		Visible	6.5	0.1155	3.143	394.75	
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	UV	5.1	0.12065	3.283	377.90	110.21
		Visible	5.38	0.112	3.048	407.09	
	2	UV	4.85	0.12122	3.299	376.13	113.51
		Visible	5.49	0.113	3.075	403.49	

Tabla (5-21): Valores teóricos de máxima absorción óptica calculados. Se resalta el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción óptica para la geometría molecular de mínima energía.

Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Tris(4-Metoxi)Fenil Pirilio

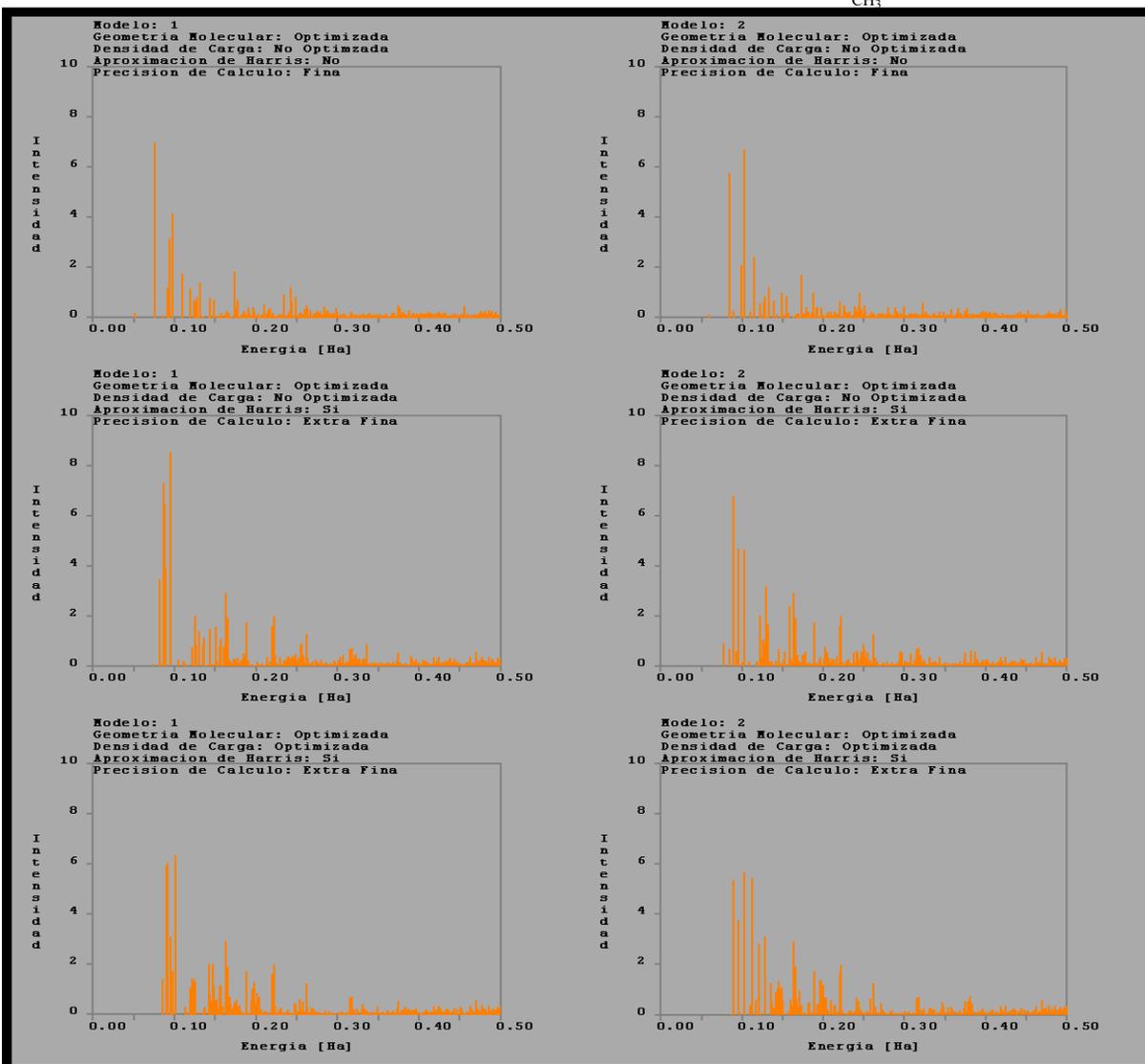
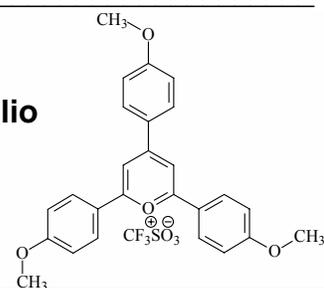


Figura (5-14): Espectros teóricos de absorción óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metoxi)Fenil Pirilio, calculados para los modelos 1 y 2.

Máximos Teóricos de Absorción Óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metoxi)Fenil Pirilio							
Características del Cálculo del Espectro Teórico de Absorción Óptica	Modelo Molecular	Intervalo	Intensidad [ϵa_0] ²	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ_{Max} [nm]	Tiempo de Cálculo [minutos]
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	1	UV	1.8	0.174	4.735	262.03	488.99
		Visible	7.0	0.076	2.068	599.92	
	2	UV	1.72	0.1735	4.721	262.79	682.06
		Visible	6.7	0.103	2.803	442.66	
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	UV	2.9	0.1635	4.449	278.86	103.61
		Visible	8.56	0.096	2.612	474.94	
	2	UV	3.17	0.1292	3.516	352.89	139.48
		Visible	6.8	0.0895	2.435	509.43	
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	UV	2.91	0.1635	4.449	278.86	138.21
		Visible	6.35	0.1015	2.762	449.20	
	2	UV	2.9	0.12785	3.479	356.62	136.95
		Visible	5.67	0.103	2.803	442.66	

Tabla (5-22): Valores teóricos de máxima absorción óptica calculados. Se resalta el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción óptica para la geometría molecular de mínima energía.

Máximos Experimentales de Absorción Óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metoxi)Fenil Pirilio	
λ_{Max} [nm]	Absorbancia
416	1.277
309	0.466
269.5	0.449

Tabla (5-23): Valores experimentales de máxima absorción óptica medidos con DMSO (Dimetil Sulfóxido) como solvente, por Bautista y Salmón.²

Nota: El máximo experimental de 269.5nm probablemente corresponde a una banda de absorción perteneciente al solvente (Dimetilsulfóxido), tabla (5-26).

Trifluorometansulfonato de 2,4,6-Tris(4-Fenil)Fenil Pirilio

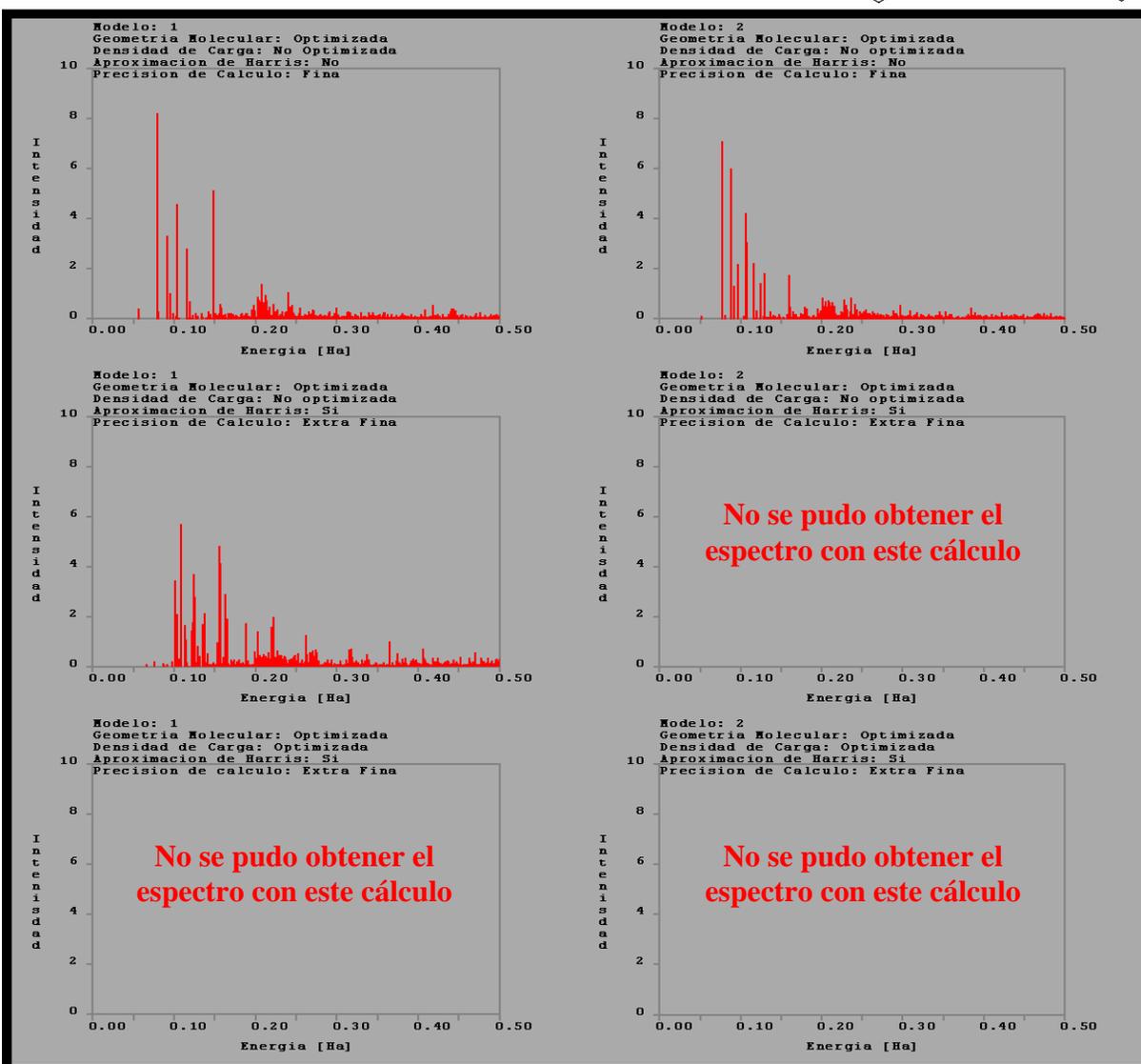
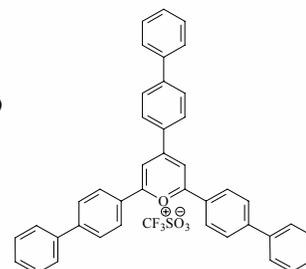


Figura (5-15): Espectros teóricos de absorción óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Fenil)Fenil Pirilio, calculados para los modelos 1 y 2.

Máximos Teóricos de Absorción Óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metoxi)Fenil Pirilio							
Características del Cálculo del Espectro Teórico de Absorción Óptica	Modelo Molecular	Intervalo	Intensidad [ea ₀] ²	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ _{Max} [nm]	Tiempo de Cálculo [minutos]
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	1	UV	5.15	0.149	4.054	306	1169.27
		Visible	8.25	0.079	2.150	577.14	
	2	UV	1.82	0.1292	3.516	352.89	987.83
		Visible	7.1	0.0775	2.109	588.31	
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	UV	4.85	0.1563	4.253	291.71	163.29
		Visible	5.7	0.109	2.966	418.29	
	2	UV	----	----	----	----	255.62
		Visible	----	----	----	----	
Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	UV	----	----	----	----	262.99
		Visible	----	----	----	----	
	2	UV	----	----	----	----	139.11
		Visible	----	----	----	----	

Tabla (5-24): Valores teóricos de máxima absorción óptica calculados. Se resalta el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción óptica para la geometría molecular de mínima energía.

Máximos Experimentales de Absorción Óptica del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Fenil)Fenil Pirilio	
λ _{Max} [nm]	Absorbancia
208.5	1.923
286	1.274
427.5	0.468

Tabla (5-25): Valores experimentales de máxima absorción óptica medidos con metanol como solvente, por Bautista y Salmón.²

Nota: A pesar de que el valor experimental de 427.5nm no es el de máxima absorbancia, éste será el usado para realizar las comparaciones con los resultados teóricos ya que, de los tres máximos reportados experimentalmente para el Triflato de 2,4,6-Tris(4-Fenil)Fenil Pirilio, éste es el único que pertenece al intervalo del visible. Además, el valor experimental reportado como el máximo de mayor absorbancia: 208.5nm, cae dentro del intervalo del espectro electromagnético en el cuál el metanol (solvente usado en la medición) presenta absorción óptica: por debajo de 210nm, tabla (5-26), por lo que dicho máximo de 208.5nm probablemente corresponde a una banda de absorción perteneciente al metanol.

Solvente	Longitud de onda de corte [nm]	Solvente	Longitud de onda de corte [nm]
Acetato de Etilo	260	Éter Dietílico	205, 210
Acetato n-Butílico	260	Formato de Etilo	265
Acetona	330, 331	Formato de Metilo	260
Acetonitrilo	212, 213	Glicerol	230
Ácido Sulfúrico (96%)	210	n-Hexano	199, 220
Agua	210	Heptano	200
Alcohol n-Butílico	210	Isoctano	202
Alcohol i-Propílico	210	Metanol	210
Benceno	280	Metilciclohexano	210
Cloroformo	245, 247	Piridina	305, 306
Ciclohexano	210, 212	Propan-2-ol	209
1,2-Dicloroetano	233	Tetracloroetileno	295
Diclorometano	233, 235	Tetracloruro de Carbono	257, 265
N,N-Dimetil Formamida	270, 271	Tetrahidrofurano	238
Dimetil Sulfóxido (DMSO)	270	Tolueno	285
P-Dioxano	216, 220	2,2,4-Trimetilpentano	220
Etanol	207, 215	m-Xileno	290

Tabla (5-26): Longitudes de onda de corte de solventes comúnmente usados en la medición de espectros UV-Visible. Por debajo de éste valor el solvente presenta absorción óptica, por lo que no se recomienda su uso para intervalos por debajo de éste valor. ^{46, 47}

Como se puede observar, tanto el cálculo para el modelo 2 del Triflato de 2,4,6-Tris(4-Fenil)Fenil Pirilio con precisión "Extra Fina" y la aproximación de Harris como los cálculos para los modelos en los que se optimizó la densidad de carga, no generaron espectro de absorción óptica. Al analizar los *archivos de salida* de estos cálculos, encontramos que sí muestran los valores de las energías correspondientes a las transiciones electrónicas, pero no muestran los valores de las intensidades de dichas transiciones; probablemente porque estas sean de valores muy pequeños ó porque no las pudo calcular $DMol^3$.

5.2.3 Predicción del Color de las Sales de Pirilio

Si se conoce la longitud de onda máxima a la que absorbe luz un compuesto ó material, se puede entonces predecir el color que presentará. El color que presenta un compuesto, normalmente corresponde al color complementario del

que absorbe. Los colores complementarios son los que se contraponen en la figura (5–16), donde observamos que el color complementario del azul es el naranja, el del rojo es el verde y el del amarillo es el morado.

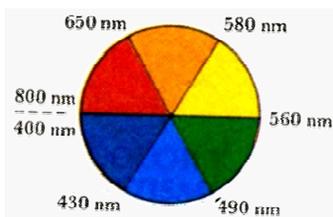


Figura (5–16): Colores complementarios.

En la tabla (5–27), se detalla con mayor precisión los intervalos del espectro electromagnético correspondientes a cada color y sus colores complementarios.

Longitud de Onda de Máxima Absorción Óptica [nm]	Color Absorbido	Color Observado (Complementario)
100 – 380	Ultravioleta	-----
380 – 420	Violeta	Verde – Amarillo
420 – 440	Azul – Violeta	Amarillo
440 – 470	Azul	Naranja
470 – 500	Azul – Verde	Rojo
500 – 520	Verde	Púrpura
520 – 550	Verde – Amarillo	Violeta
550 – 580	Amarillo	Azul – Violeta
580 – 620	Naranja	Azul
620 – 680	Rojo	Azul – Verde
680 – 780	Púrpura	Verde
780 – 1*10 ⁶	Infrarrojo	-----

Tabla (5–27): Relación entre la Longitud de Onda de la Luz Absorbida y el Color Observado. ^{24, 48}

Con ésta información, podemos predecir el color que presentarán cada uno de los compuestos estudiados de Triflato y Pirilio. En las tablas (5–28) a la (5–30) se muestra el color absorbido y el color que se predice presentará cada compuesto.

Un compuesto ó material puede presentar color por muy diversas causas relacionadas con su estructura cristalina ó molecular, sin embargo es común que los compuestos orgánicos que son coloridos presenten una alta conjugación en su estructura molecular.

Mientras más conjugada sea una molécula, mayor será su longitud de onda de absorción, debido a que la conjugación produce una disminución de la brecha energética entre el HOMO y el LUMO ($\lambda \propto 1/E$), figura (5-17).¹⁹

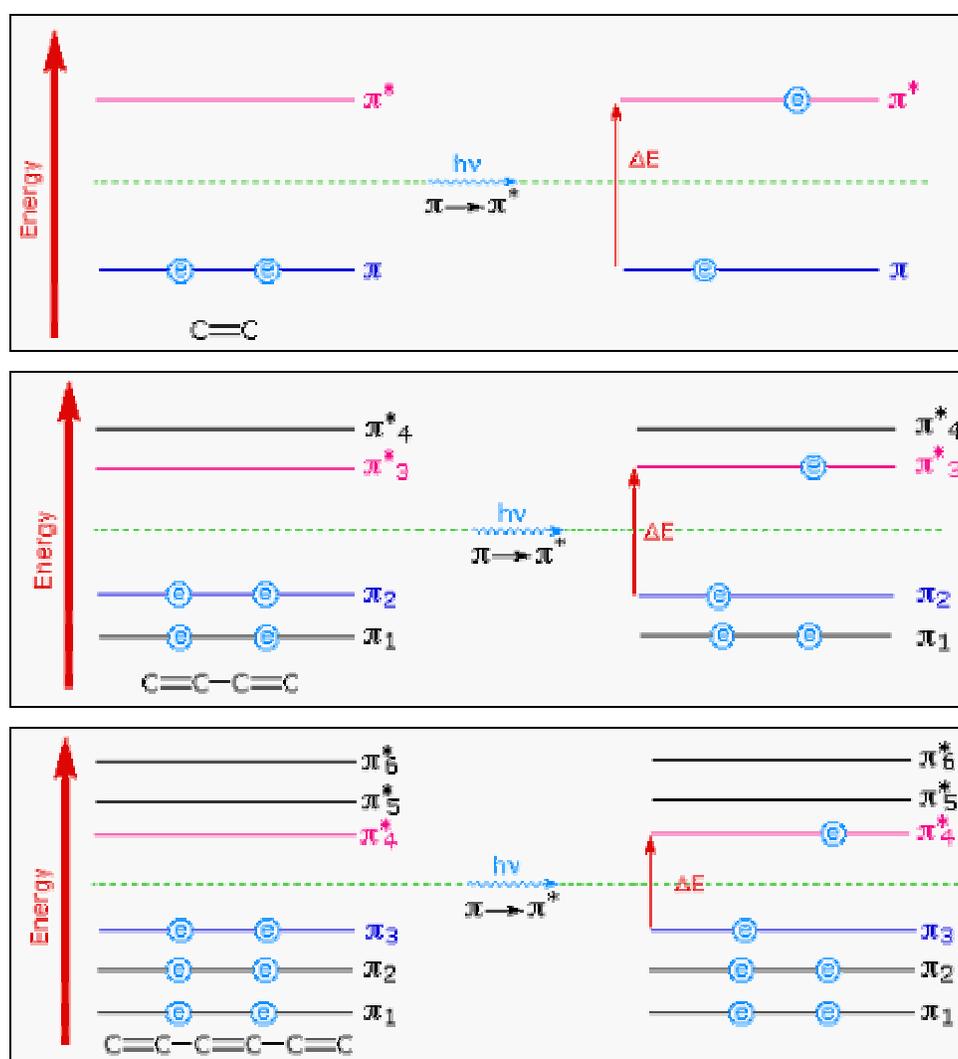


Figura (5-17): Efecto de la conjugación sobre la brecha energética entre HOMO y LUMO.¹⁹

Una molécula es más conjugada mientras tenga más dobles y/o triples enlaces (enlaces π), alternados con enlaces sencillos (enlaces σ); si no están alternados los enlaces dobles y/o triples con los sencillos, la conjugación se rompe debido a que de esta forma no puede haber resonancia de los enlaces π .

Si existen átomos con pares electrónicos libres (oxígeno, nitrógeno, halógenos, azufre, etc.), estos también contribuyen a la conjugación de la molécula, ya que dichos pares electrónicos libres (electrones en orbitales n) pueden resonar con los electrones de los enlaces π .⁴⁹

Por lo anterior, es de esperar que los grupos funcionales sustituyentes en la estructura del 2,4,6-Trifenil Pirilio de los compuestos estudiados, provoquen un desplazamiento del máximo de absorción óptica hacia valores mayores de longitud de onda (energías menores).

5.2.3.1 Comparación entre el Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio, el de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio y el de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil Pirilio

Nota: Para predecir el color que presentará cada compuesto, se tomarán en cuenta únicamente los máximos correspondientes al intervalo visible ya que es en éste intervalo en donde un compuesto debe absorber para presentar color.

Podemos observar que para el Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio, el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción para la geometría molecular de mínima energía, predice un color verde-amarillo para el compuesto. Esto es congruente con el color que se predice al analizar el valor experimental ya que éste también predice un color verde-amarillo. Además, el valor de 410.76nm encontrado con éste cálculo, se acerca mucho al valor de 413.5nm reportado experimentalmente, tabla (5-28).

Compuesto	Características del Cálculo	Modelo Molecular	λ_{Max} [nm]	Color Absorbido	Predicción del Color Observado
Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	1	386.39	Violeta	Verde–Amarillo
		2	455.94	Azul	Naranja
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	410.76	Violeta	Verde–Amarillo
		2	384.76	Violeta	Verde–Amarillo
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	394.75	Violeta	Verde–Amarillo
		2	389.69	Violeta	Verde–Amarillo
	Valor Experimental			413.5	Violeta
Triflato de 2,4,6–Tris (3–Metil) Fenil Pirilio	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	1	438.40	Azul–Violeta	Amarillo
		2	467.63	Azul	Naranja
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	393.05	Violeta	Verde–Amarillo
		2	390.69	Violeta	Verde–Amarillo
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	400.65	Violeta	Verde–Amarillo
		2	389.69	Violeta	Verde–Amarillo
	Valor Experimental			316	Ultravioleta
Triflato de 2,4,6–Tris (4–Metil) Fenil Pirilio	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: "Fina"	1	442.66	Azul	Naranja
		2	399.95	Violeta	Verde–Amarillo
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	410.76	Violeta	Verde–Amarillo
		2	394.75	Violeta	Verde–Amarillo
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: "Extra Fina"	1	407.09	Violeta	Verde–Amarillo
		2	403.49	Violeta	Verde–Amarillo
	Valor Experimental			-----	-----

Tabla (5–28): Predicción del color que presentarán el Triflato de 2,4,6–Tris(3–Metil)Fenil Pirilio, el Triflato de 2,4,6–Tris(4–Metil)Fenil Pirilio y el Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio. Se resalta el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción óptica para la geometría molecular de mínima energía.

En el caso del Triflato de 2,4,6–Tris(3–Metil)Fenil Pirilio, el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción para la geometría molecular de mínima energía, predice también un color verde–amarillo para el compuesto. En éste caso no se puede hacer una predicción del color con el valor experimental ya que cae dentro del intervalo ultravioleta.

El valor máximo de 278.01nm encontrado con éste cálculo para todo el intervalo UV-Visible, es relativamente cercano al valor máximo experimental de 316nm reportado, tabla (5-28).

Según Bautista y Salmón², se observa que el color real que presenta el Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio es verde, mientras que el color real que presenta el Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio es amarillo. Los cálculos realizados concuerdan en cierta medida con estas observaciones, tabla (5-28).

En cuanto al Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil Pirilio, el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción para la geometría molecular de mínima energía, predice nuevamente un color verde-amarillo para el compuesto. Aquí tampoco se puede hacer una predicción del color con un valor experimental ya que no se encontró reportado alguno, tabla (5-28).

El grupo funcional *metilo* (-CH₃) es un activante débil y orientador *orto*, *para*; lo que significa que puede donar débilmente densidad electrónica al anillo aromático contribuyendo a la conjugación⁴⁹. Para que el grupo funcional metilo contribuya un poco más a la conjugación de toda la molécula del 2,4,6-Trifenil Pirilio, dicho grupo debe encontrarse en posición *orto* ó *para* con respecto al Pirilio y no en posición *meta*, ya que como lo muestra la figura (5-18), un grupo funcional que tiende a donar densidad electrónica a un anillo aromático, normalmente sólo interactúa (por resonancia) con las posiciones *orto* y *para* del anillo, y casi nunca con las posiciones *meta*.

Por lo anterior, la densidad electrónica que el grupo dona al anillo, llegará mejor a la molécula del Pirilio si éste se encuentra en posición *orto* ó *para* con respecto a tal grupo funcional. Por lo que si el metilo se encuentra en posición *meta* respecto al Pirilio, no contribuirá tanto a la conjugación como cuando se encuentra en posición *orto* ó *para*.

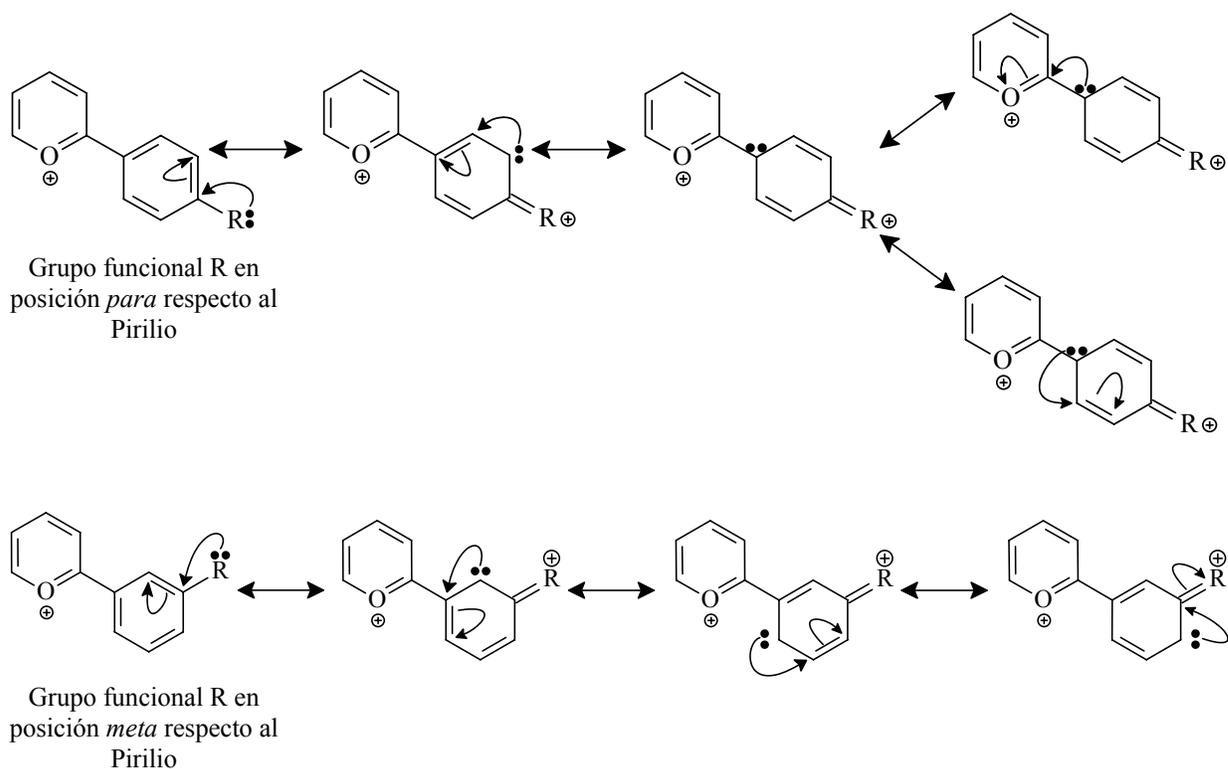


Figura (5-18): Estructuras resonantes de la molécula del Fenil Pirilio con sustituyentes sobre el anillo bencénico en posiciones *para* y *meta* con respecto al Pirilio.

Es por esta razón que se esperaría que tanto en el Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil Pirilio como en el Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio, los grupos metilo contribuirían a aumentar un poco más la conjugación de la molécula, aunque un poco más en el primero. Esto debiera observarse en un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores de los valores de máxima absorción de estos dos compuestos respecto al del Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio (el cual no tiene grupos metilo sustituidos en su estructura).

A pesar de que Bautista y Salmón reportan que se observa un color amarillo para el Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio, el cual es de mayor longitud de onda que el color verde observado en el Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio; esto no se observa en los resultados experimentales ya que el máximo de absorción medido

se desplaza hacia longitudes de onda menores: de 413.5nm para el Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio a 316nm.

Por otro lado, en los resultados teóricos este desplazamiento a longitudes de onda mayores se observa en algunos cálculos pero no en el de mayor precisión para la geometría de mínima energía, el cual sigue la misma tendencia que el resultado experimental aunque en menor proporción: el máximo de absorción pasa de 410.76nm para el Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio a 393.05nm para el Triflato de 2,4,6-Tris(3-Metil)Fenil Pirilio.

En cuanto al Triflato de 2,4,6-Tris(4-Metil)Fenil Pirilio, el desplazamiento a longitudes de onda mayores se observa también en algunos cálculos pero en el cálculo de mayor precisión para la geometría de mínima energía se observa que el valor de máxima absorción no cambia respecto al Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio.

5.2.3.2 Comparación entre el Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio y el de 2,4,6-Tris(4-Metoxi)Fenil Pirilio

El grupo funcional *metoxi* ($-\text{OCH}_3$), a diferencia del grupo funcional metilo, es un activante fuerte y orientador *orto*, *para*; por lo que puede donar más densidad electrónica al anillo aromático y contribuir más a la conjugación de la molécula que el grupo metilo; además se encuentra en posición *para* con respecto al Pirilio, lo que contribuye un poco más a la conjugación, figura (5-18). Por ello se espera que su máximo de absorción óptica se localice a longitudes de onda mayores que las de los tres primeros compuestos.⁴⁹

El hecho de que el grupo metoxi done más densidad electrónica que el grupo metilo se debe a que el oxígeno posee dos pares electrónicos libres que puede donar al anillo aromático, mientras que el grupo metilo no posee pares

electrónicos libres para donar. Desde el punto de vista de los orbitales moleculares, los pares libres del oxígeno introducen orbitales de no-enlace al sistema, los cuales son de mayor energía que los orbitales de enlace y por lo tanto provocan una disminución en la brecha óptica (brecha energética HOMO–LUMO), figura (2–2).

Compuesto	Características del Cálculo	Modelo Molecular	λ_{Max} [nm]	Color Absorbido	Predicción del Color Observado
Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: “Fina”	1	386.39	Violeta	Verde–Amarillo
		2	455.94	Azul	Naranja
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	1	410.76	Violeta	Verde–Amarillo
		2	384.76	Violeta	Verde–Amarillo
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	1	394.75	Violeta	Verde–Amarillo
		2	389.69	Violeta	Verde–Amarillo
	Valor Experimental		413.5	Violeta	Verde–Amarillo
Triflato de 2,4,6–Tris (4–Metoxi) Fenil Pirilio	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: “Fina”	1	599.921	Naranja	Azul
		2	442.660	Azul	Naranja
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	1	474.938	Azul–Verde	Rojo
		2	509.430	Verde	Púrpura
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	1	449.202	Azul	Naranja
		2	442.660	Azul	Naranja
	Valor Experimental		416	Violeta	Verde–Amarillo

Tabla (5–29): Predicción del color que presentarán el Triflato de 2,4,6–Tris(4–Metoxi)Fenil Pirilio y el Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio. Se resalta el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción óptica para la geometría molecular de mínima energía.

Para el Triflato de 2,4,6–Tris(4–Metoxi)Fenil Pirilio, los cálculos realizados con precisión “Fina” que no usan la aproximación de Harris, predicen para el modelo 1 un color azul y para el modelo 2 un color naranja, tabla (5–29).

Los cálculos hechos con precisión “Extra Fina” y la aproximación de Harris, predicen un color rojo para el modelo 1 y púrpura para el modelo 2, tabla (5–29).

En cambio, los cálculos en los que se optimizó la densidad de carga con precisión “Extra Fina” y la aproximación de Harris, predicen para ambos modelos un color naranja. El valor reportado experimentalmente predice un color verde–amarillo, tabla (5–29).

Según Bautista y Salmón², se observa que el color real que presenta el Triflato de 2,4,6–Tris(4–Metoxi)Fenil Pirilio es naranja, por lo que su máximo de absorción debe encontrarse entre los 440nm y 470nm. Sólo el cálculo realizado con precisión “Fina” sin la aproximación de Harris para el modelo 2 y los cálculos en los que se optimizó la densidad de carga con precisión “Extra Fina” y la aproximación de Harris, concuerdan con esta observación, tabla (5–29).

Sin embargo, el cálculo de mayor precisión para la geometría de mínima energía obtenida, no se aleja demasiado de este intervalo de absorción (440nm – 470nm) ya que presenta un máximo de 474.9nm.

Resulta un tanto extraño que el valor obtenido experimentalmente para el máximo de absorción óptica, no prediga el color real observado en el compuesto, naranja; esto podría deberse a diversas causas:

Una de ellas podría ser el hecho de que un compuesto no solamente presenta el color complementario del que corresponde a su valor de máxima absorción óptica, sino que también puede presentar el color resultante de todas las longitudes de onda que no absorbió; por ejemplo, si un compuesto no absorbe longitudes de onda correspondientes al rojo y al amarillo pero sí absorbe todas las demás longitudes de onda, el compuesto se verá de color naranja aunque su máximo de absorción óptica no aparezca en la región del azul (color complementario del naranja). Otra opción es que absorba todas las longitudes de onda menos las correspondientes al naranja, lo que no necesariamente implica que su máximo de absorción óptica se encuentre en el intervalo del azul.⁵⁰

Otra causa probable de esto podría deberse al efecto del solvente usado en la medición experimental, dimetilsulfóxido (DMSO), el cual es un solvente altamente polar, razón por la cual produce un desplazamiento hipsocrómico de la banda de máxima absorción del compuesto (la cual corresponde a una transición $n \rightarrow \pi^*$), es decir, desplaza el máximo de absorción a valores menores de longitud de onda, ver capítulo 2.

La polaridad de un solvente puede medirse de diversas formas, una de las más comunes es por medio de su constante dieléctrica: mientras más polar sea el solvente mayor será el valor de su constante dieléctrica, tabla (5–30).

Solventes Próticos		Solventes Apróticos	
Compuesto	Constante dieléctrica [ϵ]	Compuesto	Constante dieléctrica [ϵ]
Agua	80	DMSO	46.7
Ácido Fórmico	58.5	DMF	39
Etilen Glicol	37.7	Nitrometano	37.3
Metanol	32.9	Acetonitrilo	36.6
2,2,2-Trifluoroetanol	26.5	Acetona	20.7
Etanol	24.6	Piridina	12.4
Amoniaco	22.4	1,2-Dicloroetano	10.4
Isopropanol	19.9	Cloruro de Metileno	8.9
Ácido Acético	6.2	Acetato de Etilo	6.0
Dietil Amina	3.6	Dietil Éter	4.3
Ácido Propanóico	3.4	Benceno	2.3
-----	-----	Hexano	1.9

Tabla (5–30): Constantes dieléctricas de diversos solventes.¹⁹

5.2.3.3 Comparación entre el Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio y el de 2,4,6-Tris(4-Fenil)Fenil Pirilio

El grupo funcional *fenilo* ($-\text{C}_6\text{H}_5$), al igual que el grupo funcional metoxi, es activante fuerte y orientador *orto*, *para*; por lo que, puede donar más densidad

electrónica al anillo aromático y contribuir más a la conjugación de la molécula que el grupo funcional metilo. Además, se encuentra en posición *para* con respecto al Pirilio contribuyendo un poco más a la conjugación, figura (5–18).

Debido a que el grupo fenilo aporta más orbitales π a la molécula, se espera que este compuesto tenga mayor conjugación, y por ello se espera que su máximo de absorción óptica se localice a longitudes de onda mayores que las de los cuatro primeros compuestos.⁴⁹

El hecho de que el grupo fenilo aumente más la conjugación de la molécula que los grupos metilo y metoxi se debe a que el benceno (fenilo) posee tres enlaces π que pueden entrar en resonancia con los enlaces π del resto de la molécula, mientras que el grupo metilo no tiene enlaces π y el grupo metoxi sólo aporta un par electrónico que entra en resonancia con los enlaces π del 2,4,6–Trifenil Pirilio. Los tres enlaces π de cada grupo fenilo se traducen en tres orbitales moleculares más en el sistema (por cada grupo) lo que reduce drásticamente la brecha óptica entre el HOMO y el LUMO, figura (5–17).

Para el Triflato de 2,4,6–Tris(4–Fenil)Fenil Pirilio, los cálculos realizados con precisión “Fina” y sin la aproximación de Harris, predicen un color azul–violeta para el modelo 1 y azul para el modelo 2, tabla (5–31).

Por otro lado, el cálculo realizado con precisión “Extra Fina” y la aproximación de Harris para el modelo 1 predice un color verde–amarillo y el valor obtenido con este cálculo, 418.294nm, es razonablemente cercano al reportado experimentalmente: 427.5nm, tabla (5–31).

Los cálculos en los que se optimizó la densidad de carga con precisión “Extra Fina” y la aproximación de Harris, y el cálculo realizado para el modelo2 con

precisión “Extra Fina” y la aproximación de Harris sin optimizar la densidad de carga, no generaron espectro de absorción óptica, tabla (5–31).

Compuesto	Características del Cálculo	Modelo Molecular	λ_{Max} [nm]	Color Absorbido	Predicción del Color Observado
Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: “Fina”	1	386.39	Violeta	Verde–Amarillo
		2	455.94	Azul	Naranja
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	1	410.76	Violeta	Verde–Amarillo
		2	384.76	Violeta	Verde–Amarillo
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	1	394.75	Violeta	Verde–Amarillo
		2	389.69	Violeta	Verde–Amarillo
	Valor Experimental			413.5	Violeta
Triflato de 2,4,6–Tris (4–Fenil) Fenil Pirilio	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: No Precisión: “Fina”	1	577.139	Amarillo	Azul–Violeta
		2	588.310	Naranja	Azul
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: No Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	1	418.294	Violeta	Verde–Amarillo
		2	-----	-----	-----
	Geometría Molecular: Optimizada Densidad de Carga: Optimizada Aproximación de Harris: Si Precisión: “Extra Fina”	1	-----	-----	-----
		2	-----	-----	-----
	Valor Experimental			427.5	Azul–Violeta

Tabla (5–31): Predicción del color que presentarán el Triflato de 2,4,6–Tris(4–Fenil)Fenil Pirilio y el Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio. Se resalta el valor teórico correspondiente al cálculo con mayor precisión del espectro de absorción óptica para la geometría molecular de mínima energía.

Según Bautista y Salmón², se observa que el color real que presenta el Triflato de 2,4,6–Tris(4–Fenil)Fenil Pirilio es vino, el cual es un tono de rojo cercano al púrpura, por lo que su máximo de absorción debería encontrarse entre los 470nm y 520nm. Esto no fue predicho por los cálculos realizados, tabla (5–31).

En este caso, llama también la atención el hecho de que el valor obtenido experimentalmente para el máximo de absorción óptica, no prediga el color real observado en el compuesto: vino (rojo). Lo que, al igual que con el grupo metoxi, podría deberse también a las diversas causas ya mencionadas.

También en este caso el efecto del solvente usado (metanol), parece ser una de las razones principales del desplazamiento del máximo de absorción a longitudes de onda menores, ya que el metanol es un solvente muy polar, tabla (5–30).

5.2.4 Análisis del Uso de la Aproximación de Harris y del Efecto Solvatocrómico

En general, podemos decir que los cálculos realizados con precisión “Extra Fina” que usan la aproximación de Harris para las geometrías moleculares de los modelos 1 en las que no se optimizó la densidad de carga, las cuales presentan la mínima energía encontrada, son los que dieron mejores resultados; además, se realizaron en menor tiempo que los demás cálculos.

En la tabla (5–32) se resumen los resultados obtenidos con mayor precisión y usando y sin usar la aproximación de Harris para las geometrías moleculares de mínima energía encontradas y se comparan con los resultados reportados experimentalmente. A priori, se esperaba que los máximos calculados fueran de longitud de onda mayor que los experimentales ya que se utilizó DFT–LDA, la cual subestima las brechas energéticas entre los estados ocupados y desocupados, dichas brechas son inversamente proporcionales a las longitudes de onda de absorción por lo que estas serían sobrestimadas.

Sin embargo y contrario a lo que se esperaba, se observa en la tabla (5–32) que algunos de los compuestos estudiados presentan máximos de absorción de longitudes de onda ligeramente menores que los reportados experimentalmente, tanto en el intervalo visible como en el ultravioleta. Esto podría deberse en parte al hecho de que no se utilizó LDA sola, sino que se utilizó junto con la Aproximación de Harris la cual, como se ha observado en otros trabajos³², tiende a compensar la subestimación de la brecha energética producida por LDA.

Compuesto	Aproximación de Harris	Intervalo	λ_{Max} Teórica [nm]	λ_{Max} Experimental [nm]
Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio	No	UV	278.86	355, 369, 370
		Visible	485.04	403, 417, 420
	Si	UV	350.99	355 , 369, 370
		Visible	405.28	403 , 417, 420
Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio	No	UV	342.30	304, 269.5, 223.5
		Visible	386.39	413.5
	Si	UV	330.39	304 , 269.5, 223.5
		Visible	410.76	413.5
Triflato de 2,4,6-Tris (3-Metil)Fenil Pirilio	No	UV	370.68	316, 232.5
		Visible	438.40	-----
	Si	UV	278.01	316 , 232.5
		Visible	393.05	-----
Triflato de 2,4,6-Tris (4-Metil)Fenil Pirilio	No	UV	376.18	-----
		Visible	442.66	-----
	Si	UV	378.85	-----
		Visible	410.76	-----
Triflato de 2,4,6-Tris (4-Metoxi)Fenil Pirilio	No	UV	262.03	309
		Visible	599.92	416
	Si	UV	278.86	309
		Visible	474.94	416
Triflato de 2,4,6-Tris (4-Fenil)Fenil Pirilio	No	UV	306	286
		Visible	577.14	427.5
	Si	UV	291.71	286
		Visible	418.29	427.5

Tabla (5-32): Máximos de absorción óptica teóricos calculados con mayor precisión para las geometrías de mínima energía encontradas. *Nota:* No se tomaron en cuenta los máximos experimentales cuyos valores caen dentro del intervalo de absorción de los solventes usados.

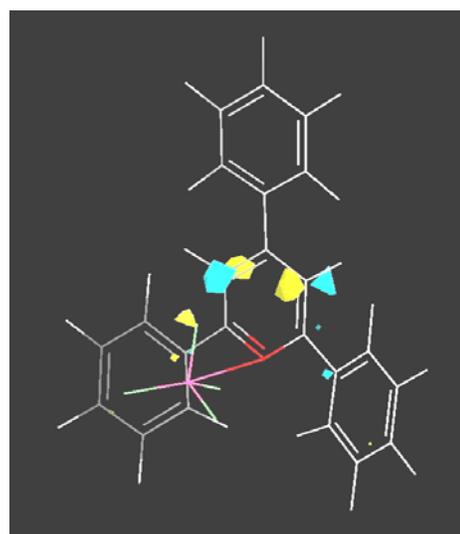
Por otro lado, los cálculos presentados en este trabajo no toman en cuenta el efecto del solvente sobre las mediciones experimentales, ya que fueron realizados con la suposición de fase gaseosa debido a que la versión de DMol³ utilizada no contiene una opción que permita tomar en cuenta el efecto del solvente. Los resultados experimentales reportados para estos compuestos fueron medidos en solventes polares, por lo que se espera que sus máximos de absorción en fase gaseosa para el intervalo visible sean de mayor longitud de onda que en solución.

Esto se traduciría en un mayor alejamiento de los valores calculados respecto a los experimentales, con excepción del Triflato de 2,4,6-Tris (4-Metoxi)Fenil Pirilio,

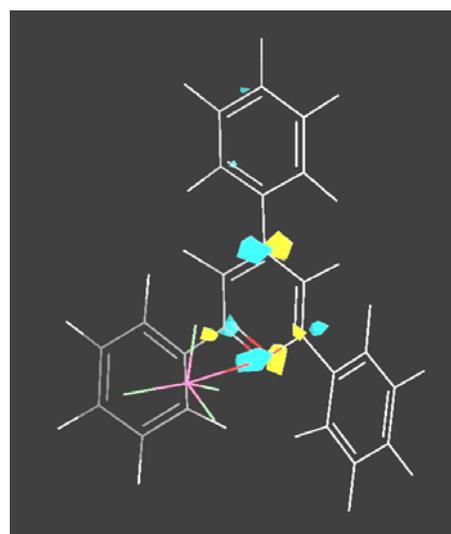
en el cual se acercaría el valor teórico al experimental ya que éste fue el único compuesto que presentó un máximo teórico en el visible menor que el experimental. Esto podría deberse a que éste fue el único compuesto cuyo espectro UV-Visible se midió en DMSO, solvente más polar que el metanol (tabla (5-30)), lo que pudo haber ocasionado un desplazamiento mayor del máximo de absorción experimental respecto a los otros compuestos estudiados.

5.2.5 Análisis de los Orbitales Moleculares

Para entender mejor las propiedades ópticas de los compuestos de Pirilio, haremos ahora un análisis de sus orbitales moleculares, concretamente de sus orbitales HOMO y LUMO ya que estos se pueden calcular y graficar con ayuda de DMol³. Principalmente analizaremos la ubicación en la estructura molecular y las energías calculadas para éstos orbitales, comparándolas entre sí para ver como cambian en cada compuesto, figuras (5-19) y (5-20).

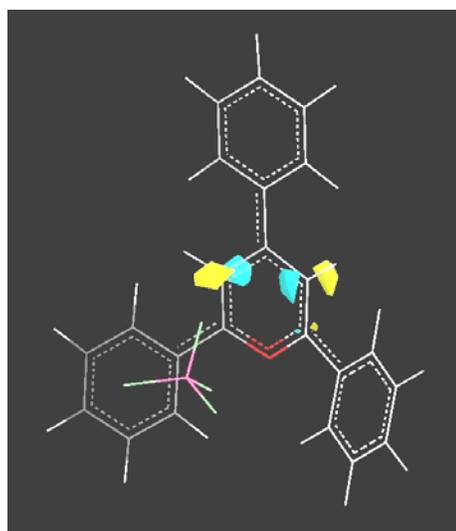


HOMO
Energía: -0.422633 Ha

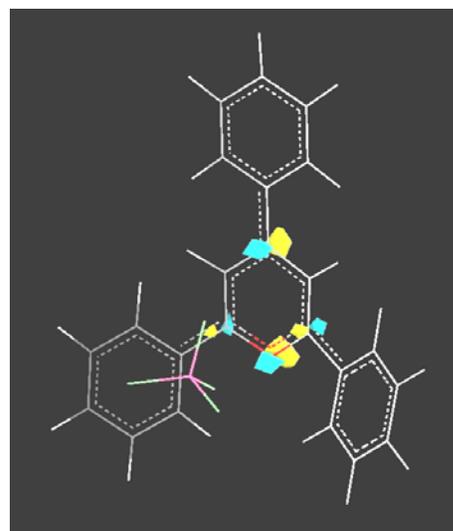


LUMO
Energía: -0.316779 Ha

a) Geometría optimizada con precisión "Fina" y sin Optimización de la Densidad de Carga



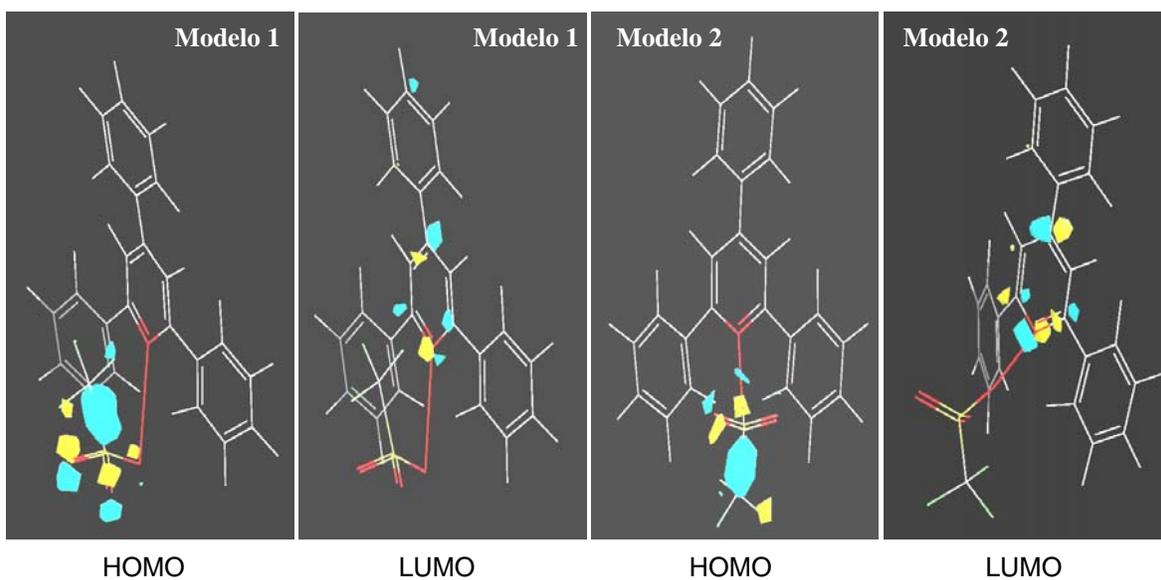
HOMO
Energía: -0.378612 Ha



LUMO
Energía: -0.290336 Ha

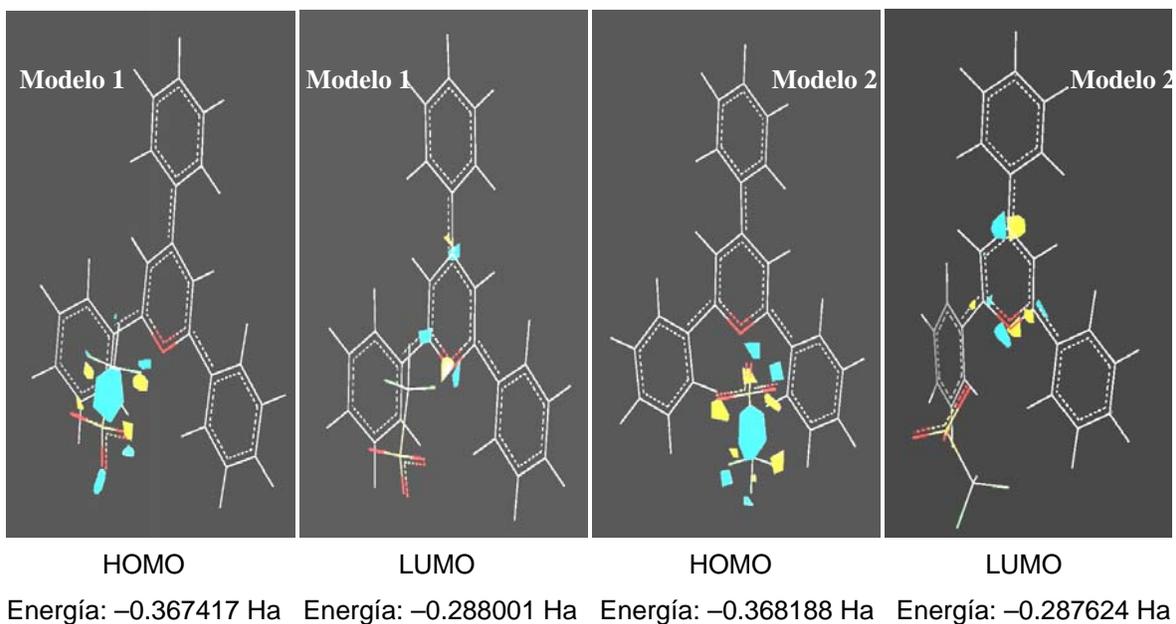
b) Geometría optimizada con precisión "Fina" y con Optimización de la Densidad de Carga

Figura (5-19): Orbitales moleculares HOMO y LUMO del Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio.



Energía: -0.375979 Ha Energía: -0.321616 Ha Energía: -0.380533 Ha Energía: -0.312736 Ha

a) Geometría optimizada con precisión "Fina" y sin Optimización de la Densidad de Carga



b) Geometría optimizada con precisión “Fina” y con Optimización de la Densidad de Carga

Figura (5–20): Orbitales moleculares HOMO y LUMO del Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio.

En la figura (5–19) se observa que para el Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio tanto el HOMO como el LUMO se encuentran ubicados sobre el anillo del Pirilio. El LUMO se encuentra deslocalizado sobre el oxígeno del Pirilio y sobre los carbonos ubicados en posiciones *orto* y *para* con respecto al oxígeno, mientras que el HOMO se encuentra deslocalizado sobre los carbonos ubicados en las posiciones *meta* con respecto al oxígeno.

Lo anterior sugiere que para el Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio, el HOMO podría ser un orbital n del oxígeno del Pirilio, mientras que el LUMO podría ser un orbital π^* del Pirilio, ver figura (2–2), y por lo tanto la transición electrónica entre el HOMO y el LUMO sería una transición tipo $n \rightarrow \pi^*$, correspondiente a su máximo de absorción óptica ubicado en el intervalo Visible.

Si observamos ahora la figura (5–20) notamos que para el Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio el LUMO no cambia, en comparación con el Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio, ya que se sigue ubicando en la misma posición sobre el anillo del Pirilio; el HOMO en cambio, se ubica ahora sobre el anión Triflato. En las otras cuatro sales de Pirilio y Triflato estudiadas sucede lo mismo: el LUMO se ubica sobre el anillo del Pirilio y el HOMO sobre el anión Triflato.

Lo anterior parece indicar que el Triflato introduce al sistema molecular, orbitales de mayor energía que los del Pirilio, lo que significa que la brecha energética entre el HOMO y el LUMO debe disminuir y por lo tanto, el Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio debe absorber luz de mayor longitud de onda de la que absorbe el Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio.

Sin embargo, espacialmente los orbitales HOMO y LUMO del Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio se encuentran más alejados entre sí que los del Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio, lo que se podría traducir en una menor probabilidad de que ocurra la transición HOMO–LUMO en el Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio que en el Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio (ver capítulo dos), por lo que el máximo de absorción óptica del Triflato de 2,4,6–Trifenil Pirilio no correspondería con su transición HOMO–LUMO.

Calculando la brecha energética existente entre el HOMO y el LUMO para estos dos compuestos de Pirilio y convirtiendo su valor a nanómetros podemos saber si dicha brecha corresponde al máximo de absorción óptica de cada compuesto comparándolo con los valores encontrados tanto teórica como experimentalmente.

De la tabla (5–33) observamos que para el Tetrafluoroborato de 2,4,6–Trifenil Pirilio el valor de 430.725 nm encontrado para la brecha energética entre el HOMO y el LUMO corresponde satisfactoriamente con el máximo de absorción óptica que éste compuesto presenta tanto teórica como experimentalmente.

Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio			Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio		
Geometría	Brecha energética		Modelo	Brecha energética	
	[Ha]	[nm]		[Ha]	[nm]
Densidad de Carga no Optimizada	(0.422633) – (0.316779) = 0.105854 HOMO LUMO	430.725	1	(0.375979) – (0.321616) = 0.054363 HOMO LUMO	838.695
			2	(0.380533) – (0.312736) = 0.067797 HOMO LUMO	672.508
Densidad de Carga Optimizada	(0.378612) – (0.290336) = 0.088276 HOMO LUMO	516.494	1	(0.367417) – (0.288001) = 0.079416 HOMO LUMO	574.116
			2	(0.368188) – (0.287624) = 0.080564 HOMO LUMO	565.935

Tabla (5–33): Brechas energéticas de los compuestos de Pirilio.

En cambio, la brecha energética entre el HOMO y el LUMO para el Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio no corresponde con su máximo de absorción óptica, y por tener éste un valor de máxima absorción muy parecido al del Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio, podemos decir que la transición correspondiente a la máxima absorción óptica del Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio es también de tipo $n \rightarrow \pi^*$.

Lo anterior indica que el hecho de cambiar el anión tetrafluoroborato por el anión triflato en la molécula de 2,4,6-Trifenil Pirilio, no desplaza tanto el máximo de absorción como lo hacen los grupos funcionales sustituyentes. Esto se corrobora al comparar los valores de máxima absorción obtenidos tanto teórica como experimentalmente para estos dos compuestos.

5.2.6 Análisis de las Intensidades de los Máximos de Absorción Óptica

Como se puede observar en las gráficas de los espectros calculados, los compuestos que presentan máximos de mayor intensidad son los que tienen grupos funcionales sustituidos en posición *para* con respecto al Pirilio.

Esto podría deberse al hecho de que estando estos grupos funcionales en posición *para* con respecto al Pirilio, contribuyen más a la conjugación de la molécula, lo que acorta la brecha energética entre los orbitales ocupados y los desocupados favoreciendo las transiciones electrónicas en éstas moléculas y por lo tanto estos compuestos presentan máximos de absorción de alta intensidad.

Lo anterior significa que los grupos funcionales sustituidos en posición *para* favorecen la absorción de luz por parte de los compuestos, lo que en cierta forma indica que la emisión fluorescente de estos compuestos también será favorecida ya que normalmente las intensidades de emisión son mayores que las de absorción, ver capítulo 2.

El hecho de que los valores de máxima absorción óptica encontrados teóricamente difieran notablemente entre sí para diferentes estructuras moleculares de un mismo compuesto de Triflato y Pirilio, podría deberse, además de la precisión de cada cálculo, a que a pesar de que dichas estructuras presentan valores de mínima energía muy parecidos entre sí, especialmente sus orbitales moleculares no están ubicados ni orientados exactamente de la misma forma, lo que puede favorecer o no a diferentes transiciones electrónicas en cada caso; esto se traduce en variaciones de la intensidad de los picos de absorción óptica ocasionando que el pico de máxima intensidad para una estructura molecular pueda no ser el mismo para otra.

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES

De los resultados encontrados en este trabajo para la absorción óptica de las sales derivadas de Trifluorometansulfonato y 2,4,6-Trifenil Pirilio se concluye lo siguiente:

- i) A pesar de no haber realizado una búsqueda conformacional más amplia para encontrar la geometría molecular de mínima energía de cada compuesto estudiado, se obtuvieron buenos resultados en el cálculo de los espectros de absorción óptica, lo que parece indicar que las geometrías de mínima energía encontradas son razonables.
- ii) Para realizar el cálculo de optimización de la geometría molecular con FastStructure, lo más conveniente es usar la mayor precisión de cálculo (“Fina”) y no utilizar la opción que optimiza la densidad de carga, ya que de esta forma el cálculo es bastante exacto y no demanda demasiado tiempo computacional.
- iii) Para realizar el cálculo de los espectros de absorción óptica con DMol³, la opción que genera resultados más precisos es la que se realizó con precisión “Extra Fina” y usando la aproximación de Harris, principalmente para las geometrías moleculares en las que no se optimizó la densidad de carga.
- iv) La aproximación de Harris resulta ser una herramienta muy poderosa para el cálculo de los espectros teóricos de absorción óptica, debido a los buenos resultados que produce al compensar la subestimación de la brecha energética con LDA; y a que disminuye el tiempo de cómputo requerido.³²

-
- v) Como lo muestran los cálculos realizados, los grupos funcionales metoxi y fenilo sustituidos en la estructura del Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio desplazan claramente el máximo de absorción óptica a valores mayores de longitud de onda, mientras que el grupo funcional metilo no genera un desplazamiento notable del máximo de absorción óptica cuando se encuentra en posición *para* respecto al Pirilio e incluso produce un cierto desplazamiento a valores menores de longitud de onda cuando se encuentra en posición *meta* con respecto al Pirilio. Seguimos analizando las posibles causas de este comportamiento.
- vi) A pesar de que el anión Triflato introduce orbitales moleculares ocupados de mayor energía que los del Pirilio, la sustitución del anión Tetrafluoroborato por el Triflato en las sales de 2,4,6-Trifenil Pirilio, no genera un desplazamiento tan considerable del máximo de absorción óptica como el que generan los grupos funcionales sustituidos en la estructura del 2,4,6-Trifenil Pirilio. Esto podría deberse a que espacialmente los orbitales HOMO y LUMO del Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio se encuentran más alejados entre sí que los del Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio, lo que se podría traducir en una menor probabilidad de que ocurra la transición HOMO-LUMO en el Triflato de 2,4,6-Trifenil Pirilio que en el Tetrafluoroborato de 2,4,6-Trifenil Pirilio.
- vii) Como se observa en las gráficas de los espectros teóricos de absorción óptica calculados, los compuestos que presentan una mayor intensidad en sus máximos de absorción óptica, son los que tienen grupos funcionales sustituidos en posición *para* con respecto al Pirilio: Triflato de 2,4,6-Tris(4-metil)Fenil Pirilio, Triflato de 2,4,6-Tris(4-metoxi)Fenil Pirilio, Triflato de 2,4,6-Tris(4-Fenil)Fenil Pirilio. Seguimos analizando las posibles causas de este comportamiento.
-

REFERENCIAS

1. Young, D. "Computational Chemistry". Wiley – Interscience. N.Y., 2001.
2. Bautista, L. "Caracterización de una Arcilla Superácida. Evaluación como Promotor en la Condensación de Acetofenonas". Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM, México, 2004. Director de la Tesis: Dr. Manuel Salmón Salazar.
Las moléculas que sirven de base para nuestro trabajo teórico fueron sintetizadas en el Laboratorio del Dr. Manuel Salmón Salazar, del Instituto de Química de la UNAM, y estudiadas experimentalmente por su grupo.
3. Cotton, F. Wilkinson, G. "Basic Inorganic Chemistry". 3rd ed. John Wiley & Sons. U.S.A., 1995.
4. Nakayama, H.; Sugihara, O.; Okamoto, N.; Saito, H.; Mizuno, A.; Matsushima, R. *Opt. Soc. America B: Opt. Phys.* **15(1)** (1998) 477 – 483.
5. Sudduth, M.; Fore, S.; Johnson, D.; Maldonado, T.; Black, T.; Pomerantz, M. *Opt. Soc. America* (2001) 58 – 59.
6. Chen, Y.; Wu, S.-K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **102** (1997) 203 – 206.
7. Fakis, M.; Polyzos, J.; Tsigaridas, Parthenios, G.J.; Fragos, A.; Giannetas, V.; Persephonis, P.; Mikroyannidis, J. *Chem. Phys. Lett.* **323** (2000) 111 – 116.
8. Manoj, N.; Ajit Kumar, R.K.; Gopidas, R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **109** (1997) 109 – 118.
9. Ramamurthy, P.; Morlet–Savary, F.; Fouassier, J.P. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **89(3)** (1993) 465 – 469.
10. Galindo, F.; Miranda, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **113** (1998) 155 – 161.
11. Huang, S.A.X.; Chuang, K.C.S.; Cheng, Z.D.; Harris, F.W. *Polym.* **41** (2000) 5001 – 5009.
12. Nikolov, P.; Metzov, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **135** (2000) 13 – 25.
13. Caro, B.; Le Guen–Robin, F.; Salmain, M.; Jaouen, G. *Tetrahedron*, **56** (2000) 257 – 263.
14. Manoj, N.; Gopidas, K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **127** (1999) 31 – 37.

-
15. Markovitsi, D.; Sigal, H.; Ecoffet, C.; Millié, P.; Charra, F.; Fiorini, C.; Nunzi, J.-M.; Strzelecka, H.; Veber, M.; Jallabert, C. *Chem. Phys.* **182** (1994) 69 – 80.
16. <http://www.mcmaster.ca/inabis98/rainbow/>
17. www.bmb.leeds.ac.uk/pdt
18. Huheey, J. Keiter, E. Keiter, R. “*Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*“. HarperCollins College Publishers. N.Y., 1993.
19. <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/intro1.htm>
20. Nassau, K. “*Physics and Chemistry of Color*“. John Wiley & Sons. U.S.A., 1983.
21. Menzel, R. “*Laser Spectroscopy*“. Marcel Dekker. N.Y., 1995.
22. Cruz, D. Chamizo, J. Garriz, A. “*Estructura Atómica. Un Enfoque Químico*“. Addison–Wesley Iberoamericana. Delaware, 1987.
23. Bermejo, F. “*Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental*“. Vol. 2. Paraninfo. Madrid, 1991.
24. Harris, D. “*Quantitative Chemical Analysis*“. 5th ed. Freeman and Company. N.Y., 1999.
25. Willard, H. Merritt, L. Dean, J. “*Métodos Instrumentales de Análisis*“. 4^a ed. CECSA. México, 1971.
26. <http://chemweb.ucc.ie/courses/MScPharmaceuticalSpectroscopy.pdf>
27. Levine, I. “*Quantum Chemistry*“. 5th ed. Prentice – Hall. N.J., 2000.
28. Calais, J. L. “*Quantum Chemistry Workbook*“. John Wiley & Sons. U.S.A., 1994.
29. Gil, V. “*Orbitals in Chemistry. A Modern Guide for Students*“. Cambridge University Press. U.K., 2000.
30. Smith, W. “*Introduction to Theoretical Organic Chemistry and Molecular Modeling*“. Wiley–VCH. N.Y., 1996.
31. L. J. Bartolotti and K. Flurchick. “*An Introduction to Density Functional Theory*“. Reviews in Computational Chemistry, Vol.7. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Editors VCH Publishers. N.Y., 1996.
32. Álvarez, F. “*Propiedades Topológicas, Electrónicas y Ópticas de Silicio Amorfo Puro y Contaminado*“. Tesis Doctoral, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM, México, 2002. Asesor: Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente.
-

-
33. Jensen, F. "Introduction to Computational Chemistry". John Wiley & Sons. Great Britain, 1999.
34. Thijssen, J.M. "Computational Physics". Cambridge University Press. U.K., 1999.
35. Cook, D. "Handbook of Computational Chemistry". Oxford University Press. N.Y., 1998.
36. Koch, W. Holthausen, M. "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". Wiley-VCH. Germany, 2000.
37. "FastStruct SimAnn 4.0.0. Ab Initio Simulated Annealing & Molecular Dynamics. User guide". Molecular Simulations Inc. San Diego, 1996.
38. http://www.sinica.edu.tw/~scimath/msi/cerius45/eom/06_FastStruct_SimAnn.html
39. http://www.icrs.tohoku.ac.jp/molsys/man/msi/cerius40/eom/06_FastStruct_SimAnn.html#302874
40. http://flugor.if.uj.edu.pl/~msi/msi_doc/cerius46/eom/06_FastStruct_SimAnn.html#302874
41. Z. Lin, J.; Harris, J. *Phys.: Condens. Matter* **5**, 1055 (1992).
42. Miranda, M.A.; García H. *Chem. Rev.* 1994, **94**, 1063 – 1089.
43. "Cerius² 3.5. Quantum Mechanics–Chemistry. ADF, DMol³, Gaussian, MOPAC, Zindo". Molecular Simulations Inc. San Diego, 1997.
44. Veszprémi, T. Fehér, M. "Quantum Chemistry". Kluwer Academic. N.Y., 1999.
45. Dean, J.A. "Lange's Handbook of Chemistry". 14th ed. McGraw–Hill. U.S.A., 1992.
46. Meites, Louis. "Handbook of Analytical Chemistry". McGraw–Hill. USA, 1963.
47. Denney, R. Sinclair, R. "Visible and Ultraviolet Spectroscopy". John Wiley & Sons. U.K. 1987.
48. Pretsch, Clerc, Seibl, Simon. "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds". 2nd ed. Springer–Verlag. Berlin, 1989.
49. Pine, S.H. "Organic Chemistry". 5th ed. McGraw–Hill. USA, 1987.
50. Brown, T. LeMay, H. Bursten, B. "Química: La Ciencia Central". Prentice–Hall. México, 1991.
-