



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS

**AGREGADOS TUBULARES DE OLIGOTIOFENOS CICLICOS. ESTUDIO
TEORICO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q.I. PAOLA FLORES VERGARA

TUTOR PRINCIPAL: DR. SERGUEI FOMINE

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DRA. PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. VLADIMIR BASIUK EVDOKIMENKO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

México, D. F.

JUNIO 2015



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.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	2
2. OBJETIVOS	4
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1. POLITIOFENOS	5
3.2. OLIGOTIOFENOS CICLICOS	14
3.3. QUIMICA COMPUTACIONAL	26
3.3.1. Métodos Ab initio	27
3.3.2. Teoría de Funcionales de Densidad	39
3.3.3. Funciones de Base	46
4. ESTUDIO TEORICO	49
4.1. Detalles Computacionales	49
4.2. Cálculos	56
4.3. Resultados y Discusión	58
5. CONCLUSIONES	76
6. REFERENCIAS	77

1. INTRODUCCION

La investigación teórica y experimental de materiales de dimensiones nanométricas se ha convertido en una de las ramas de la Ciencia de Materiales más activas de los últimos años. El estudio de los llamados nanomateriales ha cobrado mucha importancia en los últimos años. La comunidad científica y tecnológica ha pasado de la tecnología de los microdispositivos al campo de la nanotecnología. Su desarrollo ha sido impulsado enormemente debido a las demandas en el vertiginoso avance tecnológico actual.

El papel de la química computacional ha adquirido una importancia crítica en el desarrollo de la nanotecnología. El rápido incremento en el poder computacional usado para simulaciones en mayor escala y con alta precisión incrementa la posibilidad de que las simulaciones a escala nanométrica tengan una precisión muy alta y sean predictivas.¹

Por otra parte, la creación de estructuras tubulares huecas por medio de auto ensamblajes no covalentes de moléculas orgánicas apropiadamente diseñadas ha sido tema de considerable investigación en años recientes.² Los ensamblajes tubulares orgánicos son de interés debido a sus numerosas aplicaciones posibles, algunas de las cuales son evidentes a partir de la consideración de sistemas biológicos.

Inspiradas por las destacadas funciones de las estructuras tubulares en la biología, muchas investigaciones se han enfocado en la construcción de tubos sintéticos simples para aplicaciones como sensores específicos de iones, recipientes de reacción fácilmente adaptables, tamices moleculares, o sistemas de transporte de fluidos a escala nanométrica. Un esfuerzo igual de intenso se ha apuntado en aplicar los principios de diseño derivados de los sistemas biológicos a la construcción de materiales tubulares funcionales que no tienen un análogo biológico conocido. Los ejemplos incluyen materiales que ostentan propiedades líquido cristalinas y materiales birrefringentes.³

Recientemente se ha desarrollado gran cantidad de arquitecturas tubulares autoensambladas a partir de diversas moléculas orgánicas que incluyen proteínas, DNA, polímeros sintéticos, anfifílicos, y sistemas macrocíclicos como los oligopéptidos cíclicos.^{4,5} Estos han demostrado un potencial atractivo para su uso práctico en diferentes campos. Debido a los recientes avances en el mundo de los nanotubos, actualmente se pueden producir nanotubos a partir de diversos materiales y elementos.⁵

Los politiofenos (PT) y sus oligotiofenos (OT), los oligotiofenos α -conjugados, pertenecen a uno de los sistemas π -conjugados más investigados en el campo de la ciencia de materiales.⁶

Recientemente se ha sintetizado una nueva familia de oligotiofenos, llamada oligotiofenos cíclicos, obtenida por Bäuerle y sus colaboradores. Se sintetizaron los macrociclos de ciclo[n]tiofeno ($n = 8, 12, 16$ y 18).^{4,7,8} Dichos oligotiofenos cíclicos pueden proporcionar cavidades capaces de formar circuitos moleculares de dimensiones conocidas en el rango nanométrico que adicionalmente incluyen sitios de reconocimiento molecular y complejación selectiva.

El control del orden estructural a nivel molecular en los materiales semiconductores, así como en los polímeros conjugados tiene consecuencias importantes en sus propiedades electrónicas. Asimismo, la estructura detallada de los macrociclos y sus interacciones intermoleculares son características importantes con respecto a su uso como unidades de construcción moleculares para ensamblar materiales nuevos de forma controlada. La visión de desarrollar “cables moleculares” a partir de oligómeros π -conjugados estructuralmente definidos, los correspondientes polímeros, o incluso de “circuitos moleculares” más sofisticados a partir de macrociclos π -conjugados requiere, como paso crucial, el autoensamble de los materiales moleculares en arquitecturas a escala nanométricas.⁹

Los macrociclos de ciclo[n]tiofeno han demostrado propiedades apreciables de autoensamble, ya que se ha observado que se ordenan espontáneamente en la interfase solución/HOPG (gráfita pirolítico altamente orientado) formando una monocapa cristalina bien ordenada y muy estable en 2D con un patrón perfectamente hexagonal en forma de “panal de abeja” y en sólo un dominio persistente.^{4,9} Otra de las posibles estructuras supramoleculares para oligotiofenos cíclicos representa la formación de estructuras tubulares, las cuales pueden suponerse como candidatos prometedores para aplicaciones biológicas y en la ciencia de materiales.

A pesar de que, hasta donde sabemos, no se han reportado autoensambles tubulares de ciclo[n]tiofenos, se sabe que otros macrociclos π conjugados y polímeros como los oligofenilacetilenos y los oligoterfenilobifenilenos forman estructuras tubulares unidas por medio de interacciones entre unidades aromáticas. Aunque se han investigado las propiedades físicas de los ciclo[n]tiofenos tanto experimentalmente como teóricamente, no se han reportado estudios teóricos o experimentales que traten acerca del autoensamble tubular de los ciclo[n]tiofenos.

En el presente trabajo se presentaran resultados sobre la estabilidad y las propiedades electrónicas de agregados tubulares en estado neutro y ionizado de ciclo[8]tiofeno, el oligotiofeno cíclico más pequeño que se sintetizó, para predecir características importantes de dichos nanoagregados usando herramientas de química cuántica, particularmente, la aplicación de la teoría de funcionales de densidad, la cual al ser computacionalmente menos intensiva que otros métodos con exactitud similar, nos permite estudiar sistemas más grandes, como es el caso de los agregados tubulares de ciclo[8]oligotiofeno.

2. OBJETIVOS

- Efectuar el estudio teórico-computacional de agregados tubulares compuestos de oligotiofenos cíclicos que contienen 8 unidades repetitivas de tiofeno (ciclo[8]tiofeno), mediante la aplicación de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).
- Realizar el cálculo de energías de enlace (para su estado neutro, mono y diionizado), potenciales de ionización vertical y adiabático.
- Comparar los agregados tubulares construidos con los correspondientes politiofenos lineales con el mismo número de átomos, con el fin de entender la influencia de la estructura supramolecular de oligotiofenos cíclicos sobre sus propiedades electrónicas.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. POLITIOFENOS

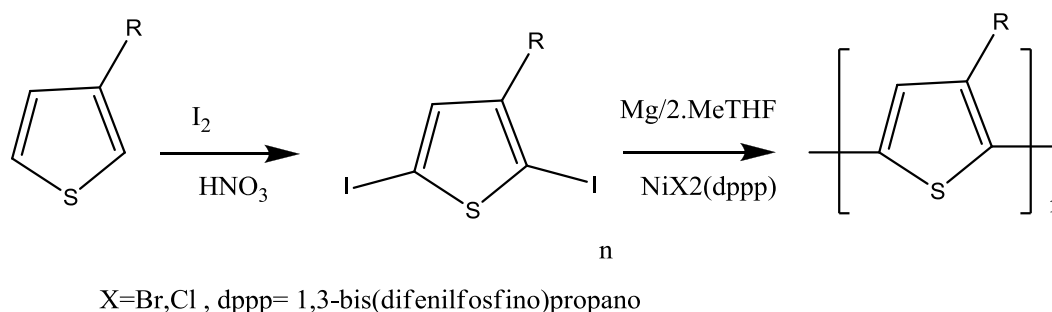
A finales de los 70's, los polímeros conjugados fueron declarados como nuevos materiales del futuro que conducirían a la nueva generación de dispositivos ópticos y electrónicos. Los politiofenos (PTs) son una clase representativa importante de polímeros conjugados que forman algunos de los materiales más estables térmica y ambientalmente que pueden ser usados como conductores eléctricos, dispositivos ópticos no lineales, LEDs poliméricos, transistores, ventanas electrocrómicas o inteligentes, fotorresistencias, cubiertas antiestáticas, sensores, baterías, materiales de protección electromagnética, músculos artificiales, celdas solares, electrodos, materiales absorbedores de microondas, nuevos tipos de dispositivos de memoria, baterías, nanoswitches, moduladores y válvulas ópticas, materiales para imágenes, interconexiones electrónicas poliméricas, nanoelectrónicos y dispositivos ópticos.^{10,11}

Síntesis

El politiofeno fue uno de los primeros polímeros conductores sintetizados. A pesar de que este polímero fue reportado en el siglo diecinueve (Meyer, 1883), la primera síntesis confiable apareció en 1980, reportada por dos grupos, el grupo de Yamamoto y por el grupo de Lin y Dudek.^{10,12}

Síntesis química.

El método más común es el acoplamiento catalizado por níquel de un derivado de di-Grignard de tiofeno, mostrado en el esquema 1 y ofrece muchas ventajas debido a que nos da la seguridad de obtener enlaces de acoplamiento 2,5:

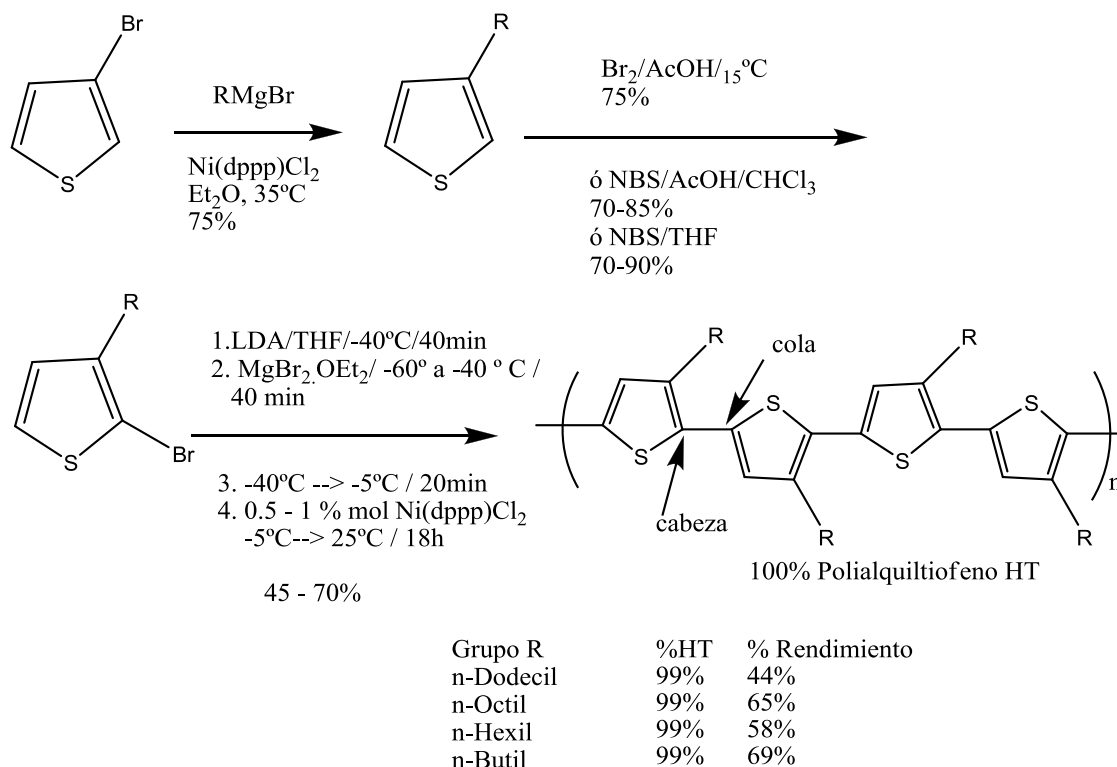


Esquema 1. Polimerización de tiofeno catalizada por níquel.

Otros métodos empleados incluyen el método relativamente simple de oxidación directa de tiofeno con FeCl_3 , o MoCl_5 (dopante/oxidante) en cloroformo y su precipitación en MeOH, alquilación de Friedel-Crafts, acoplamiento del dihalógeno usando un catalizador de níquel y el acoplamiento de organocuprato.¹³

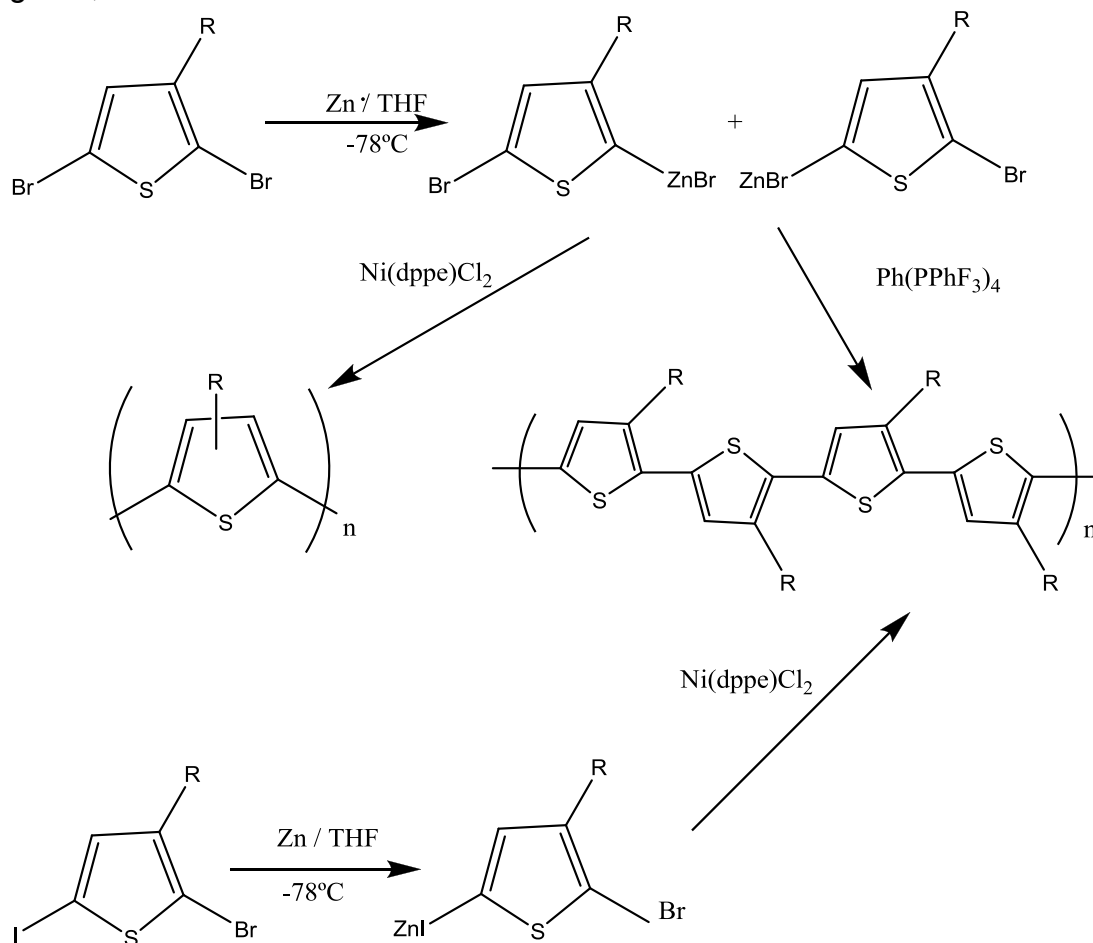
Un aspecto importante de la síntesis de poli (3-alkiltiofenos) y otros PTs mono-substituidos es la regularidad de la estructura polimérica. Debido a que los alkiltiofenos no son moléculas simétricas, tienen tres orientaciones relativas posibles cuando dos anillos de tiofeno se acoplan en las posiciones 2, 5. La primera de esas es el acoplamiento cabeza-cola (HT), el segundo es el acoplamiento cabeza-cabeza (HH) y el tercero es el acoplamiento cola-cola (TT). Todos los métodos anteriores permiten la formación de productos con los tres acoplamientos regioquímicos posibles. Esto da una mezcla de cuatro regioisómeros. Estos polímeros irregulares tienen estructuras donde los acoplamientos no favorables HH causan una torsión debido a impedimentos estéricos de los anillos de tiofeno, resultando en una pérdida de conjugación. Idealmente, el polímero debe tener una estructura regio-regular, esto es, tener solamente acoplamiento cabeza-cola (HT) de los monómeros. Los polialkiltiofenos regioregulares con conformación HT pueden acceder fácilmente a una conformación planar de menor energía dando como resultado polímeros altamente conjugados. Incrementar los ángulos de torsión entre los anillos de tiofeno genera anchos de banda mayores, con la consecuente destrucción de la alta conductividad y otras propiedades deseables.^{12,13}

La primera síntesis de polialkiltiofenos con acoplamiento cabeza-cola fue reportada por McCullough en 1992 (esquema 2).



Esquema 2. Método de McCullough para la síntesis regioregular de poli(3alkiltiofenos) con 100% de acoplamiento cabeza cola.

La segunda aproximación de síntesis para polialquiltiofenos HT fue descrito por Chen y Rieke (esquema 3). Este acoplamiento difiere primeramente en la síntesis del intermediario organometálico. Ambos métodos parecen ser generalmente aplicables para tiofenos que presentan resistencia a organolitio, reactivos de Grignard, o reactivos de zinc.¹³



Esquema 3. Método de Rieke para preparar polialquiltiofenos HT

Síntesis electroquímica.

Los PTs (incluyendo sus derivados) pueden ser preparados usando la síntesis electroquímica estándar, a partir del monómero más una solución dopante en un electrolito orgánico en modo de 3 electrodos.¹⁴ Los electrolitos dopantes comúnmente usados incluyen tetrafluoroborato de litio o de tetralquil amonio, hexafluorofosfato, triflato (típicamente 0.5 M, a una concentración típica de monómero de 0.1 M). Los disolventes incluyen acetonitrilo, THF, y CH₂Cl₂. Los substratos de los electrodos dependen del uso final deseado, y pueden ser Pt, Au o vidrio/ITO. En este caso es conveniente llevar a cabo la polimerización potencioestática a +1.6V vs. SCE (electrodo saturado de calomel). Al tratarse de una electropolimerización con participación de H₃O⁺, es de ayuda el agregar una pequeña cantidad de agua en el electrolito (0.01 M o menos). Los PTs

generalmente no dan problemas de fuerte adhesión a los electrodos de Pt, y películas libremente soportadas pueden ser preparadas en otros electrodos. Evidentemente, y especialmente para los PTs no substituidos, el acoplamiento 2,5 no puede ser asegurado en la polimerización electroquímica a pesar de que es el modo de polimerización predominante. Por el método de polimerización electroquímica se han sintetizado una gran variedad de tiofenos substituidos.¹³

Propiedades

El polvo de P(T) dopado no substituido tiene una conductividad en la región de 1-50 S/cm (esto es 10 S/cm con dopaje de triflato) mientras que el poli (3-metil-tiofeno) tiene una conductividad ligeramente mayor (esto es 50 S/cm con dopaje de triflato); sustituyentes alquílicos de cadena más larga producen una disminución de la conductividad.

Los 3-alkil tiofenos no dopados tienen un claro punto de fusión, el cual disminuye con el incremento de la longitud de la cadena alquílica (en °C): butil, 275; hexil, 190; octil, 150; decil, 125; dodecil, 80. Los PTs en sus formas no dopadas pueden ser procesados en estado fundido con termoplásticos, y aplicados por rotación en fibras. Debido a sus variaciones conformacionales posibles en dichos polímeros substituidos con cadenas largas, estos PTs pueden mostrar termocromismo y solvatocromismo. Los 3-alkil PTs no dopados son solubles en disolventes orgánicos comunes como CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, y tolueno, con una solubilidad creciente con la longitud de la cadena alquílica.¹³

Propiedades eléctricas y electrónicas.

Los polímeros conductores están caracterizados por un sistema cuasi unidimensional a lo largo del cual se extienden los electrones móviles. La mayor parte de estos poseen un esqueleto de electrones π con algunas excepciones. En el sistema ideal linealmente extendido comprendido por cadenas poliméricas con secuencias muy largas, la simetría traslacional es satisfecha a lo largo de estas cadenas y la estructura de bandas (ancho de banda, banda prohibida, etc.) está determinada en un espacio k (zona de Brillouin). Los sólidos covalentes tetrahedrales cuyo sistema electrónico consiste de electrones p y s , tienden a tener una energía prohibida cuando la separación atómica es pequeña. Este es probablemente el caso con cualquier polímero lineal conductor, caracterizado esencialmente como semiconductor.

En el caso del politiofeno, la simetría traslacional es satisfecha por la conformación totalmente estirada S-anti (figura 1 a). Las unidades repetitivas individuales comprenden un par de anillos de tiofeno en su conformación planar y están arreglados con un periodo aproximado de 7.8 Å a lo largo de la dirección de la cadena. En una red rígida de politiofeno, las cadenas planares de polímero teniendo la conformación S-anti están empacadas en una estructura bien conocida de espina de pescado donde la cadena polimérica se desvía algo del arreglo cara a cara.

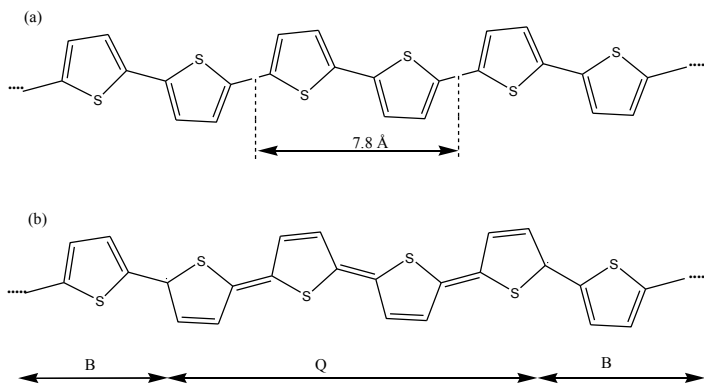


Figura 1. (a) Conformación totalmente estirada S-anti del politiofeno. (b) Fases B (bencenoide) y Q (quinoide) en el politiofeno.

A diferencia de los materiales semiconductores inorgánicos como el silicio y el germanio, las cadenas poliméricas se encuentran ligadas débilmente por las fuerzas de Van der Waals existentes entre ellas. Esta fuerza débil es, por lo tanto, fácilmente destruida por la rotación intracadenas alrededor del enlace σ que interconecta los anillos de tiofeno. Como resultado, se introducen defectos estructurales.

Procesos electrónicos de los politiofenos

Excitación de cargas en politiofenos¹⁰

Las excitaciones de cargas en los polímeros conductores son ligeramente diferentes de aquellas de los semiconductores inorgánicos usuales como silicio cristalino, aunque los polímeros conductores exhiben una estructura de bandas en el estado basal, similar a la de semiconductores. Las cargas generadas en los polímeros conductores están fuertemente acopladas con distorsiones de la cadena polimérica, lo cual resulta en la formación de solitones, polarones (catión radical, ver fig. 2 a), o bipolarones (un par de polarones pero de espín opuesto, ver figura 2 b). Estas excitaciones de carga peculiares surgen de la (cuasi) unidimensionalidad de los polímeros conductores. En el caso del politiofeno cabe mencionar que al tratarse de un polímero conductor con anillos aromáticos no se da la formación de solitones, únicamente de polarones y/o bipolarones.

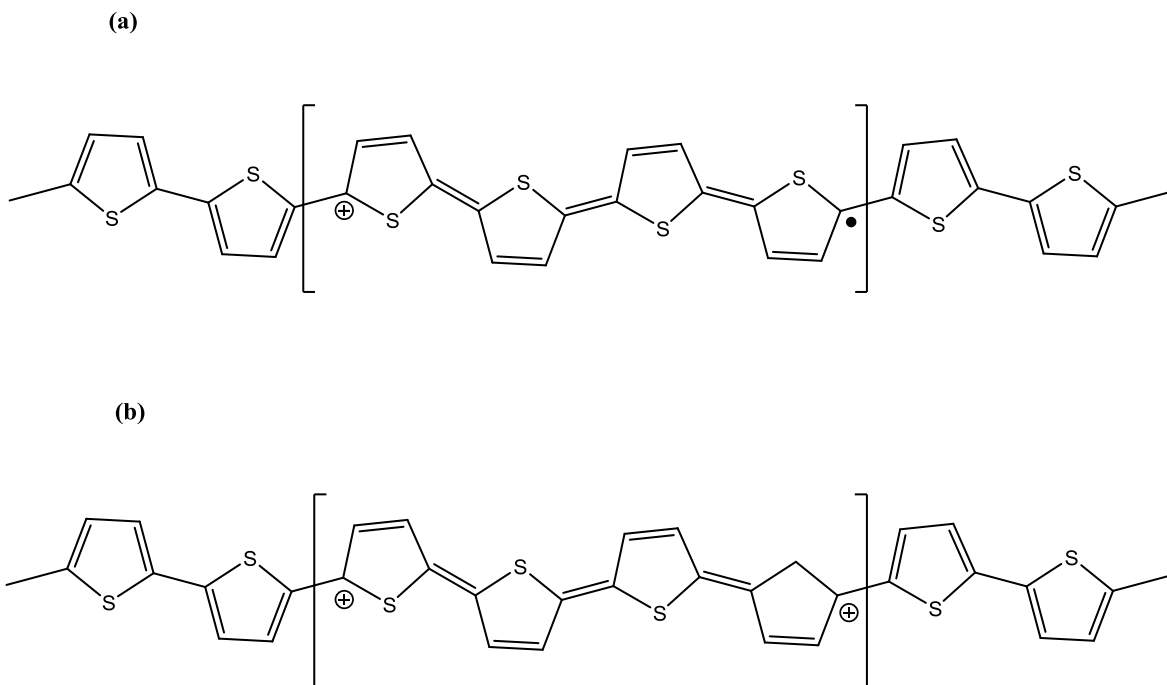


Figura 2. Estructura del (a) polaron y (b) bipolaron para el politiofeno.

Las excitaciones de carga pueden ser introducidas en los polímeros a través de varios métodos de dopaje y los polímeros obtenidos resultan altamente conductores. A un bajo nivel de dopaje, un polarón cargado es energéticamente estable en el politiofeno. Esto es, la carga permanece en una frontera de dominios entre la fase bencenoide y quinoide y un radical, es decir, un electrón desapareado en la otra frontera de dominios (ver figura 1 b,B,Q). Por lo tanto el polarón cargado acarrea la carga y el espín. En la estructura de bandas, el polarón proporciona dos niveles de energía en la banda prohibida, y en el caso de un polarón positivo el nivel de menor energía es ocupado sólo con el más alto que queda vacío.

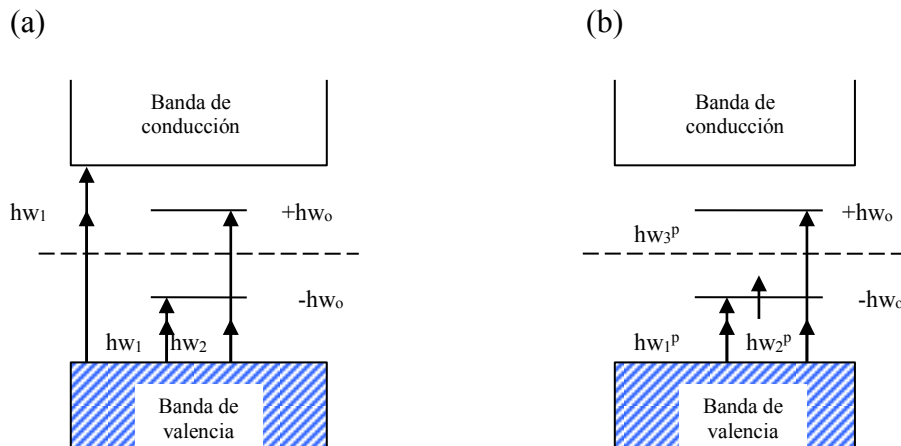


Figura 2. Diagrama de bandas mostrando los estados intermedios y las transiciones permitidas para (a) un bipolaron auto localizado y (b) un polarón auto localizado. Ambas especies tienen carga positiva.

A mayores niveles de dopaje, la cantidad total de la fase quinoide en una cadena polimérica incrementa con el número de polarones. Lo que sucede de esta situación es que dos polarones tienden a fusionarse juntos en un bipolarón para reducir la fase quinoide energéticamente desfavorable, superando la fuerza coulombica repulsiva entre dos cargas. Este es particularmente el caso cuando los iones dopantes apantallan la repulsión coulombica entre las cargas de la cadena polimérica. El polarón en el cual las dos cargas con el mismo signo están localizadas en cada frontera de dominios espera ser la excitación más estable para los polímeros conductores no degenerados. El bipolarón produce dos estados en la banda prohibida y, por ejemplo, un bipolarón positivo tiene dos niveles vacíos. De este modo, el bipolarón tiene espín cero y no exhibe paramagnetismo, mientras que la teoría predice que las bandas de bipolarón sean formadas dentro de la banda prohibida como una consecuencia del crecimiento de los niveles del bipolarón.

Cuando un par de cargas con diferente signo es introducido por ejemplo por fotoexcitación, estas cargas también se espera que se localicen en las fronteras de dominios (polarón-excitón). Todas estas excitaciones de carga pueden ser consideradas como pares de solitones confinados. La fuerza del confinamiento del par de solitones depende parcialmente de la fuerza de la interacción coulombica entre las cargas en la cadena polimérica. Esto estará influenciado por la presencia o ausencia de iones dopantes que apantallan dicha interacción coulombica.

Entretanto, las excitaciones de carga se acoplan con las vibraciones de la red y permiten a algunos modos simétricos vibracionales llegar a ser activos en el infrarrojo al romper la simetría local. El formalismo de amplitud de modo desarrollado por Horovitz ha sido exitoso en explicar la correspondencia uno a uno entre los modos vibracionales activos a IR fotoinducidos y los inducidos por dopaje y sus relaciones con los modos Raman en el polímero puro¹⁵.

Los modelos teóricos así desarrollados explican los resultados experimentales satisfactoriamente. El desarrollo de las teorías ha estimulado a los investigadores a examinar su validez experimentalmente, particularmente a través de varios métodos espectroscópicos. Ya que los niveles de energía inducidos dentro de la banda prohibida por la formación del polarón o del bipolarón puede ser probado y determinado a partir de espectros electrónicos de especies cargadas. Las transiciones ópticas están esquemáticamente descritas en la figura 2, donde los polarones positivos muestran las tres transiciones ópticas, $\hbar\omega_1$ y $\hbar\omega_2$ de la banda de valencia a los niveles medios de la banda prohibida y $\hbar\omega_3$ entre ellos. El bipolarón positivo, por otro lado, exhibe solo dos transiciones, $\hbar\omega_1$ y $\hbar\omega_2$. Estas transiciones satisfacen las siguientes reglas de suma, asumiendo una simetría electrón hueco:

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = E_g, \quad (1)$$

donde E_g ($=\hbar\omega_1$ en la figura 2) es la banda prohibida, y

$$\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 = \hbar\omega_3. \quad (2)$$

La ecuación (2) se aplica únicamente en el caso del polarón para examinar si realmente los resultados observados satisfacen estas relaciones sería un criterio intuitivo para garantizar la validez de la teoría.

Holstein describió como un exceso de carga único (polarón) se comporta en un cristal molecular unidimensional. Posteriormente, Emin extendió la teoría de Holstein a una serie continua deformable. Usando un modelo de un sistema electrón-serie continua soportando una carga, Emin mostró en una forma generalizada que la siguiente relación se mantiene (independientemente de la extensión espacial y de la dimensionalidad de la serie continua)¹⁶:

$$\Delta(r)=C|\psi(r)|^2/S \quad (3)$$

donde $\Delta(r)$ es la distorsión a una posición dada r , C es la constante de acoplamiento electrón-serie continua, $\psi(r)$ la función de onda del polarón, S una constante de tensión que refleja la rigidez de la serie continua.

Esta relación probablemente nos provee con una base confiable para pensar en los materiales de menor extensión espacial; en el caso de un sistema (quasi) unidimensional tales materiales pueden ser representados por oligómeros conductores como los oligotiofenos. La naturaleza inherentemente localizada de las excitaciones de carga en los polímeros conductores permitiría asumir excitaciones similares en oligómeros conductores también.

Los métodos de dopaje incluyen técnicas químicas y electroquímicas. Para los dos caso los polímeros exhiben un dramático cambio de color tomando en cuenta la ocurrencia de los picos de las sub bandas prohibidas y el corrimiento de la fuerza del oscilador de la banda $\pi-\pi^*$ a los modos sub banda prohibida. El dopaje

químico puede realizarse haciendo que los polímeros conductores estén en estrecho contacto con las especies químicas de los dopantes en fase líquida o vapor, y se puede variar el nivel de dopaje modificando el tiempo de contacto o cambiando la concentración del dopante en el medio líquido. Si los polímeros son solubles, el dopaje puede ser llevado a cabo en una fase líquida homogénea. Los métodos electroquímicos están basados en procesos electroquímicos estándar. Los materiales poliméricos (películas, pellets comprimidos) adheridos o en estrecho contacto con el electrodo de trabajo pueden ser dopados con varias especies iónicas de un electrolito de soporte a los niveles de dopaje deseados intercambiando los potenciales de dicho electrodo.

Usualmente el dopaje tipo p ocurre predominantemente en el caso de los politiofenos. Ocasionalmente, sin embargo, también tiene lugar en ellos el dopaje tipo n. Un par de cargas positivas (huecos) y negativas (electrón) pueden ser introducidas al mismo tiempo a través de la fotoexcitación.¹⁰

3.2. OLIGOTIOFENOS CICLICOS

La investigación de macrociclos de forma definida en la escala nanométrica se ha vuelto un tópico de interés creciente en los campos de la química orgánica, ciencia de materiales y de nanotecnología, todo esto debido al descubrimiento de un gran número de familias de macrociclos de origen natural, seminatural, o artificial: porfirinas, ftalocianinas, ciclodextrinas, calixarenos, coronandos, criptandos, esferandos, etc. Se ha puesto un énfasis especial en los estudios correspondientes a sus propiedades físicas y estructurales, entre las que se incluyen el enlace de moléculas huésped adecuadas, la formación de patrones en interfases, la organización de las moléculas en el estado sólido y líquido cristalino y, consecuentemente, su potencial aplicabilidad como canales iónicos, materiales líquido cristalinos, reactores microscópicos, sólidos porosos moleculares y enzimas artificiales.^{17, 18}

Los macrociclos de forma y tamaño persistente de oligoarilenos, heteroarilenos y sus derivados π expandidos son considerados como sistemas π -conjugados infinitos con una cavidad interna, con las ventajas de un oligómero estructuralmente bien definido pero sin ningún efecto terminal, debido a su forma de anillo, además de que con respecto a los compuestos lineales correspondientes se incrementa la simetría molecular. Es por ello que los macrociclos π -conjugados atraen la atención por parte de la electrónica molecular y por sus propiedades electrónicas poco usuales.^{6, 4, 7, 9}

Bäuerle y sus colaboradores han sintetizado una nueva familia de oligotiofenos, llamados, oligotiofenos cíclicos.⁴ Fueron sintetizados ciclo[n] tiofenos (C[n]T, donde n= número de unidades tiofeno en el anillo), así como oligotiofenodiacetilenos totalmente conjugados, conteniendo substituyentes dibutilo en unidades de tiofeno alternadas.

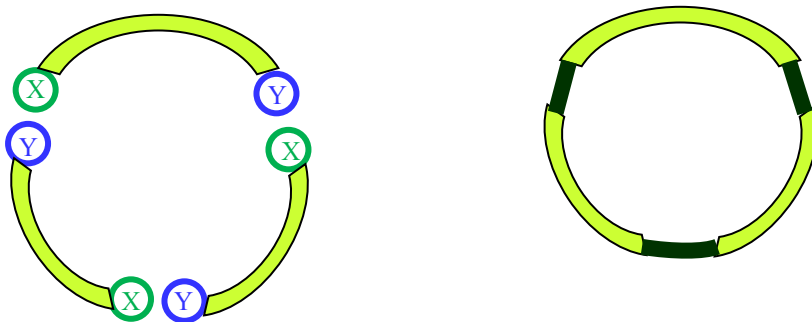
Los politiofenos y sus correspondientes modelos finitos los oligotiofenos, corresponden a los sistemas conjugados más frecuentemente investigados como consecuencia de sus estabilidad química en varios estados de reducción, sus propiedades electrónicas sobresalientes, sus extensas posibilidades de funcionalización, y consecuentemente su potencial aplicabilidad en dispositivos electrónicos (moleculares).⁷ Los oligotiofenos cíclicos pueden comportarse de modo similar al politiofeno desde un punto de vista electrónico, con la ventaja de que pueden proporcionar cavidades capaces de formar túneles de dimensiones conocidas en el rango nanométrico para reconocimiento molecular y química huésped anfitrión.¹⁹

Síntesis

Las estructuras macrocíclicas pueden provenir de dos fuentes principales: 1) el campo de la química supramolecular; y 2) fuentes naturales.¹⁸

Para la preparación de los macrociclos existen básicamente tres estrategias que pueden conducir al producto deseado y evitar la formación de oligómeros lineales o polímeros: 1) la ciclización-oligomerización aleatoria en un solo paso 2) reacción de cierre de anillo intramolecular y 3) el acoplamiento intermolecular entre dos o tres fragmentos de anillo seguidos por ciclización unimolecular en un solo paso (one-pot) (figura 3).¹⁷

1)



2)



3)

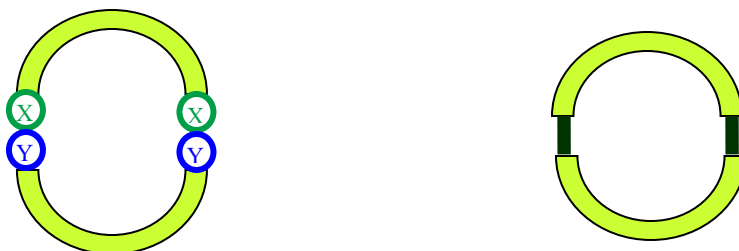


Figura 3. Representación esquemática de las estrategias de síntesis de macrociclos.

La ciclización-oligomerización en un solo paso tiene la ventaja de que el material de partida es de fácil acceso y la molécula cíclica deseada es generada en un simple paso, el cual usualmente toma lugar en los pasos finales, y para el cual es deseable obtener un alto rendimiento en este paso tan crucial.^{7,8} La desventaja de este método es el inevitablemente bajo rendimiento obtenido para la estructura cíclica deseada. La reacción de cierre del anillo es un proceso unimolecular que está intrínsecamente desfavorecido entrópicamente debido a la pérdida de libertad conformacional.⁸

La estrategia de cierre de anillo intramolecular revela la ventaja de proveer una gran versatilidad para un control absoluto del tamaño y la colocación de los grupos del macrociclo formado. La principal desventaja de este método es evidentemente la gran cantidad de tiempo necesaria para la síntesis del precursor antes de la ciclización, incluyendo un gran número de pasos de síntesis y purificación.

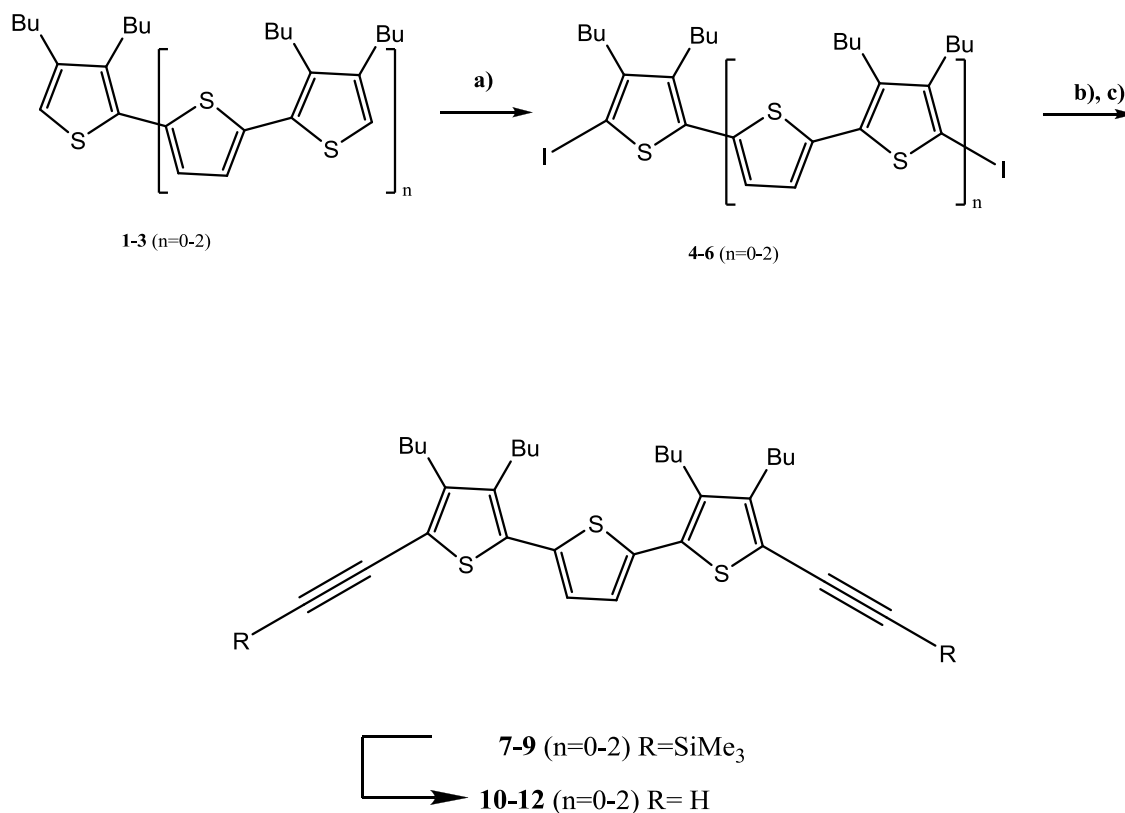
La tercera estrategia de síntesis de macrociclos combina las ventajas y disminuye los defectos de los dos métodos. Un par de oligómeros con una longitud de cadena apropiada y funcionalidades terminales adecuadas se someten a una reacción en un solo recipiente de un acoplamiento bimolecular bajo formación cíclica. Este método genera macrociclos con bajos rendimientos como la estrategia intramolecular. La ventaja es el menor número de pasos sintéticos para la preparación del precursor. Comparada con la ciclización en un solo paso, debido al precursor más extenso el número de posibles estructuras oligoméricas se reduce y se simplifica la separación y purificación del producto.⁸

Para la síntesis de los α -Ciclo[n]tiofenos (α -C[n]T) se utilizó el acoplamiento oxidativo intramolecular de tiofenodios α,α' -difuncionalizados. Posteriormente, para obtener los macrociclos deseados se hace reaccionar los productos con aniones sulfuro.

Los tiofenos butilados 1-3 se seleccionaron como materiales de partida para la síntesis de las unidades de construcción requeridas (esquema 4). La sustitución simétrica de las unidades de tiofeno con grupos butilo resultó ser ideal para mantener una solubilidad suficiente y evitar problemas de formación de regioisómeros. Los tiofenos 1-3 fueron yodados selectivamente en las posiciones α por medio de yodo elemental y acetato de mercurio (II) en cloroformo para obtener los diiodotiofenos 4-6 en un 94-85 y 87%, respectivamente. La introducción de grupos terminales acetilénicos se logró mediante acoplamiento de Sonogashira-Hagihara catalizado por paladio de los diiodotiofenos 4-6 y trimetilsililacetileno (TMSA). Los tiofenos protegidos por el TMS 7-9 fueron aislados en un 69-76 y 70%, respectivamente, y desprotegidos casi cuantitativamente bajo condiciones básicas suaves para producir los tiofenodios 10-12.

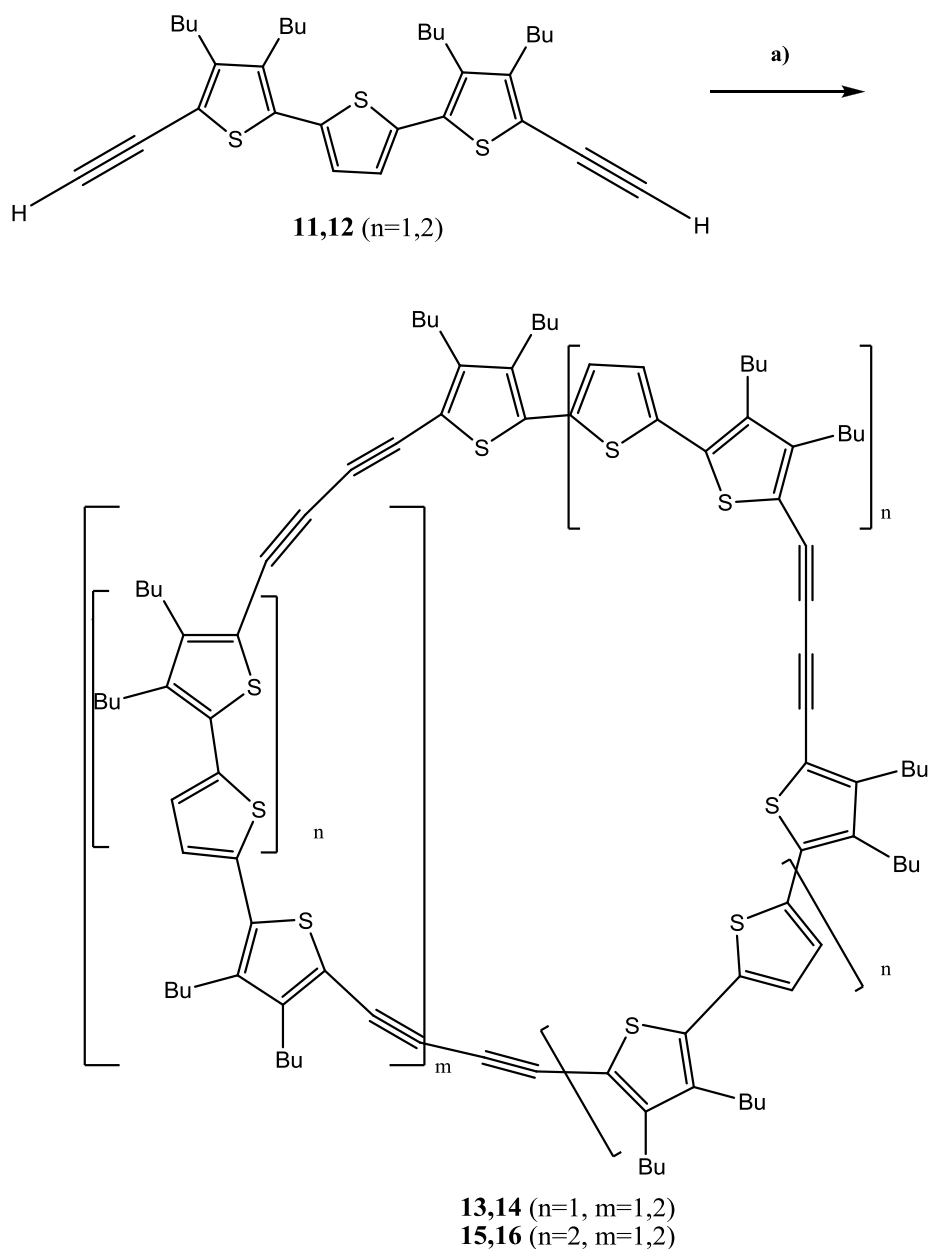
Los compuestos 10-12 fueron usados para reacciones de acoplamiento después de prepararse mediante cromatografía debido a su inestabilidad inherente y su tendencia a polimerizar.

El acoplamiento oxidativo de las unidades más pequeñas, 3-4-dibutil-2,5-dietinitiofeno (10) se llevó a cabo bajo diversas condiciones de alta dilución (Glaser: CuCl/CuCl₂/piridina; Eglinton: Cu(OAc)₂/piridina/MeOH; Hay: CuCl/O₂/TMEDA/CHCl₃ (TMEDA=NNN',N'-tetrametietilendiamina)).



- a) 2I₂, Hg(OAc)₂, CHCl₃, 0-20° C, 2 h
 b) TMSA, [Pd(PPh₃)₂Cl₂], CuI, NEt₃, piridina, 60°C, 12 h
 c) KOH, MeOH, THF, RT, 1 h

Esquema 4. Síntesis de tiofenodienos 10-12 como unidades de construcción para la reacciones de macrociclización.



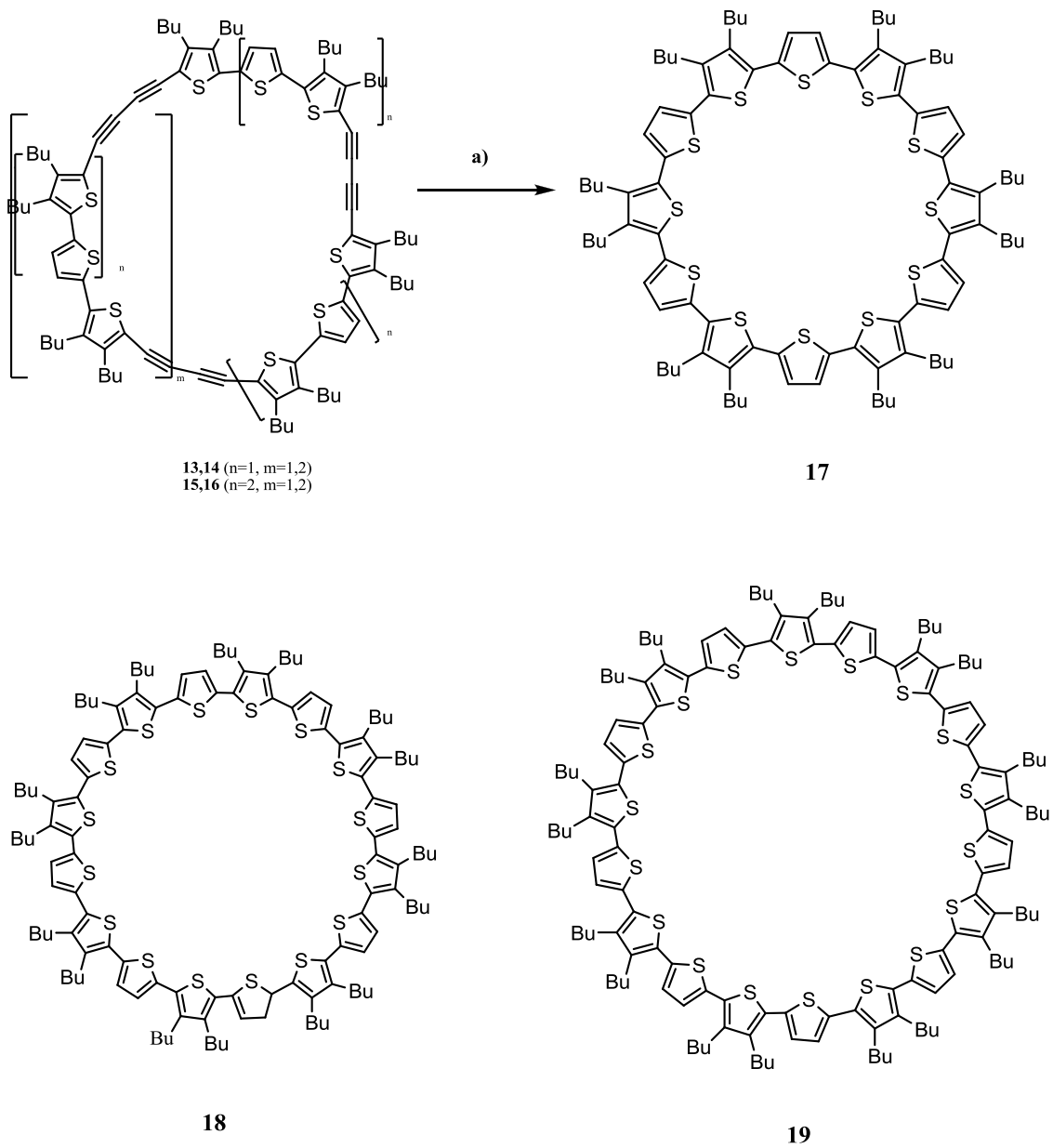
a) CuCl_2 , piridina, RT, 44+48 h

Esquema 5. Macrociclización de los tiofenodiinos 11 y 12 bajo condiciones modificadas de Eglinton-Glaser para los ciclooligotiofenodiacetilenos 13-16.

Se obtuvieron resultados mejores modificando el acoplamiento de Eglinton-Glaser de los homólogos mayores, tertiofenodiino 11 y quinetiofenodiino 12, bajo condiciones de pseudo alta dilución (esquema 5). Las soluciones de piridina de los oligotiofenos fueron agregadas por medio de una bomba de jeringa por 3 días a una suspensión acuosa de CuCl anhidro y CuCl_2 en piridina a temperatura ambiente. La caracterización de la mezcla cruda de los productos por espectroscopia NMR ^1H y espectrometría de masas MALDI-TOF indicaron que habían sido formados ya los productos cíclicos. La separación de las mezclas por

HPLC preparativa resultó en el aislamiento de oligotiofenodiacetilenos cíclicos 13-16 analíticamente puros en forma de sólidos microcristalinos estables, de color amarillo brillante a rojos con alta solubilidad en disolventes orgánicos comunes. Los ciclotrímeros 13 y 15 ($m=1$) y los ciclotetrámeros 14 y 16 ($m=2$) fueron aislados como los productos principales (rendimientos de 2-12%).

Los ditienilbutadiinos reaccionan con los nucleófilos de azufre en metanos para dar los correspondientes tertiofenos con excelentes rendimientos. Reacciones análogas de los macrociclos 13-15 con sulfuro de sodio dieron los ciclo[n]tiofenos completamente α -conjugados 17-19 (esquema 6). La transformación de las tres unidades de diinos en los compuestos 13 y 15 resultaron en el ciclo[12]tiofeno 17 y el ciclo [18]tiofeno 19 analíticamente puros con un rendimiento de 23% y 27% , respectivamente, después de purificación. El ciclo[16]tiofeno 18 fue aislado en un 7% de rendimiento después de la reacción de cuatro fragmentos de diinos en el macrociclo 15. Los macrociclos (C[12]T, C[16]T y C[18]T) 17-19 son sólidos microcristalinos estables, de color amarillo brillante a rojo y son altamente solubles en la mayoría de solventes orgánicos comunes.⁴



a) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 2-metoxietanol, p-xileno, reflujo 4h.

Esquema 6. Reacción de la mezcla de ciclooligotiofendiacetilenos 13-15 para obtener los ciclo[n]tiofenos α -conjugados 17-19.

Propiedades

Los macrociclos de forma persistente están constituidos por un esqueleto no colapsable el cual tiene una cavidad capaz de formar túneles en el régimen nanométrico bien separados del exterior.

Aunque los nuevos macrociclos pueden ser considerados como $(4n) \pi$ antiaromáticos, no se observaron corrimientos del anillo, lo cual indica que tienen carácter bencenoide más que anulenoide. Los ciclo[n]tiofenos 17-19 comprenden de 36, 48 y 54 miembros en la cadena, respectivamente, y de acuerdo a cálculos semiempíricos forman cavidades con diámetros internos de 1.28, 1.81 y 2.00 nm, respectivamente. Las energías de deformación de los ciclos son bastante bajas (0.0 - $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$).

La estructura detallada de los macrociclos y sus interacciones intermoleculares en el estado sólido son características importantes con respecto a su uso como unidades de construcción moleculares para ensamblar materiales nuevos de una forma controlada.

Ambas series de macrociclos conteniendo tiofeno exhiben puntos de fusión relativamente altos lo cual indica fuertes interacciones π - π entre las moléculas en el estado sólido.⁴

Los estudios de Microscopia de Efecto Túnel (STM) combinados con cálculos semiempíricos predicen una estructura cíclica tipo "araña" para el C[12]T dibutil sustituido (ciclododecatiofeno, 1) en la superficie del grafito pirolítico altamente ordenado, HOPG (figura 4).²⁰ El mínimo de la energía de α -C[12]T no corresponde a una molécula totalmente plana (diámetro 2.68 nm), pero si a una conformación de "araña" en la cual las cadenas laterales de butilos están flexionadas hacia abajo (diámetro 2.34 nm; diámetro del sistema π conjugado 1.83 nm) como consecuencia de la distorsión uniforme de cada anillo de tiofeno secundario.⁴

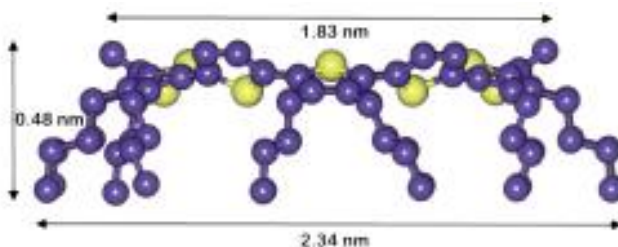


Figura 4. Conformación de mínima energía calculada para ciclo[12]tiofeno dibutil sustituido.

También ha sido reportado que la máxima absorción de los macrociclos ciclo[n]tiofeno se encuentra aproximadamente a energías a las cuales los compuestos lineales con la mitad de las unidades repetitivas absorbe. Esto es sorprendente si se considera una estructura de araña, cerca de la estructura planar del ciclómero. Los enlaces que conectan las unidades de tiofeno en los

oligotiofenos/politiofenos no son colineales, las unidades repetitivas de tiofeno en su conformación s-cisoidal crean la curvatura en la cadena de oligotiofeno.⁴

Las formas calculadas por Zade y Bendikov para el C8T-syn y C10T son similares a las reportadas experimentalmente, cerca de la estructura planar del ciclo[8]pirrol.

En el estado sólido, todos los oligotiofenos lineales son planares siendo la conformación anti de los anillos de tiofeno la más estable. En sistemas planares hay una conjugación máxima, la cual estabiliza el sistema. La desviación de los ángulos dihedrales inter-anillos de la planaridad afecta las propiedades electrónicas de los oligómeros cíclicos y debería incrementar el gap HOMO-LUMO. En los conformeros syn cortos desde el C[8]T-syn hasta el C[14] syn la diferencia entre HOMO-LUMO disminuye gradualmente conforme se incrementa la longitud de la cadena.

En los oligotiofenos cíclicos syn el arreglo del esqueleto de carbono es s-cis mientras que en los oligotiofenos cíclicos anti así como en el politiofeno el arreglo del esqueleto de carbono es una alternación de s-cis y trans.

Para los oligotiofenos cíclicos anti (s-transoidal) con n=8, la diferencia entre el HOMO-LUMO entre el oligómero lineal (2.42 eV) y el oligómero cíclico (3.56 eV) es significativa (1.14 eV) como resultado de la gran curvatura del C8T-anti. Al tener estos materiales anchos de banda de entre 1.14 a 3.56 eV, pueden poseer propiedades semiconductoras.

Las energías de los HOMOs de los oligómeros CnT-anti son significativamente menores que aquellas correspondientes a los oligómeros lineales. La diferencia entre las energías HOMO de los oligómeros CnT anti y los oligómeros lineales disminuyen conforme se incrementa la longitud de la cadena. Se observó lo mismo para las energías de LUMO. Esto puede explicarse en base a los cambios en la forma de los orbitales moleculares frontera al cambiar el ángulo dihedral. LUMO tiene interacciones de enlace localizadas en los enlaces inter-anillos, mientras que ángulos dihedrales mayores alteran las interacciones enlazantes inter-anillo y el LUMO es desestabilizado en gran medida. El HOMO tiene interacciones antienlace localizadas en enlaces inter-anillo.

La alternación de la longitud de enlaces es un criterio importante para comparar las geometrías, aromaticidad y grado de conjugación en diferentes conformaciones de oligotiofeno. Todos los anillos de tiofeno CnT-syn y CnT anti, así como los oligotiofenos lineales, muestran una naturaleza aromática, mientras que los enlaces inter-anillo y los enlaces medios en los anillos tienen más que una naturaleza de enlace simple. Para los oligómeros cortos que comprenden 8 unidades de tiofeno, la longitud de enlace C-C inter-anillo es la más corta para el oligómero lineal, seguido por el isómero sin y el isómero anti. En los isómeros cíclicos, la longitud C-C inter-anillo esta significativamente elongada (1.457 Å para el isómero sin y 1.464 Å para el isómero anti vs. 1.441 Å para el politiofeno).²⁰

El politiofeno y sus derivados tienen una gran y muy rápida respuesta óptica no lineal.²¹ Los espectros de absorción de los oligómeros de tiofeno y los oligotiofenos cíclicos muestran un sistemático corrimiento hacia el rojo conforme se incrementa el número de unidades de tiofeno. La transición π - π^* de los oligotiofenos lineales y los oligotiofenos cíclicos exhiben una interesante relación entre su espectro de absorción óptica lineal. La energía de la banda de absorción de un ciclotiofeno de un determinado tamaño corresponde a la de una cadena de oligotiofeno de aproximadamente la mitad de su longitud. Los espectros de los ciclotiofenos presentan corrimiento hacia el azul con respecto al espectro de oligotiofenos con el mismo número de unidades repetitivas.

Bernardz, Reineker, Mena-Osteritz y Bäuerle estudiaron las propiedades ópticas de ciclo[n]tiofenos de 12 (C12T), 16 (C16T) y 18 (C18T) unidades de tiofeno en soluciones de diclorometano.

En analogía con los oligotiofenos lineales la banda de transición π - π^* esta corrida hacia el rojo y se vuelve más intensa progresivamente con el incremento del tamaño del anillo. En comparación con los compuestos lineales con el mismo número de unidades repetitivas de tiofeno, estas bandas exhiben aproximadamente la misma intensidad y probabilidad de transición, aunque esta fuertemente corridas hacia energías mayores.

La máxima absorción de los macrociclos se encuentra localizada aproximadamente a energías donde los compuestos lineales con la mitad de unidades repetitivas absorben, esto también es cierto para macrociclos más pequeños.¹⁹

Los oligotiofenos cíclicos reportados por Bäuerle y su colaboradores han sido caracterizados por rayos X y microscopía de efecto túnel para elucidar estructuras moleculares fantásticas de oligómeros de tiofeno y un intrigante arreglo de sus monocapas ordenadas bidimensionalmente (2D) en la interfase solución-grafito pirolítico de altamente ordenado (HOPG). La proyección lateral del análisis estructural de rayos X muestra que las moléculas solas están orientadas en forma paralela una con otra y claramente forman dímeros. Las moléculas están levemente desplazadas lateralmente en los dímeros y muestran una distancia de apilamiento de 4.27 Å entre planos, la distancia entre los dímeros es 7.64 Å. La proyección superior a lo largo del eje a revela algunos traslapamientos de los macrociclos, y de forma más interesante, canales con diámetros de cerca de 1 nm se forman, lo cual es comparable con aquellos de los nanotubos autoensamblados de péptidos. Las distancias intermoleculares más cercanas S...S de 3.5 Å (S1...S1') son ligeramente mayores que la suma de los radios de van der Waals (azufre 1.8Å), lo cual indica que ocurren interacciones intermoleculares).

Baüerle y sus colaboradores encontraron que los sistemas macrocíclicos 13-19 forman de manera espontánea monocapas cristalinas estables en 2D y bien ordenadas en la interfase solución/HOPG .

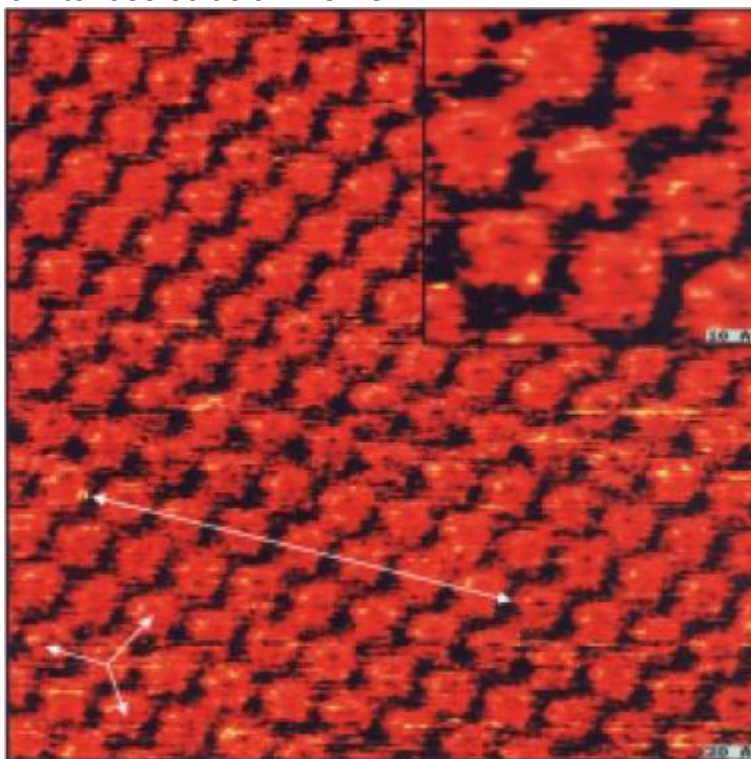


Figura 5. Imagen de STM ($280 \times 280 \text{ \AA}^2$) donde se observa el ordenamiento de largo alcance y el cristal 2D del ciclo[12]tiofeno 17 adsorbido en grafito. El recuadro muestra el ordenamiento de corto alcance ($67 \times 67 \text{ \AA}^2$).

Observaron también un patrón perfectamente hexagonal de “panal de abeja” de los ciclos 12-19 con una densidad óptima de empacamiento y consecuentemente sólo se observa un solo dominio persistente (figura 5). Las constantes de red para el C[12]T son de 2.39, 2.36, y 2.28 nm, ($a=2.36 \text{ nm}$, $b=2.39 \text{ nm}$, $\alpha=59^\circ$) mientras que las moléculas están orientadas en las direcciones de los tres ejes cristalográficos principales del substrato subyacente. Estos valores concuerdan con los valores obtenidos por medio de cálculos semiempíricos y simulaciones ($a=2.33 \text{ nm}$, $b=2.34 \text{ nm}$, $\alpha=62^\circ$) tomando en cuenta la conformación de araña, la cual es la más estable (figura 6).^{4,5}

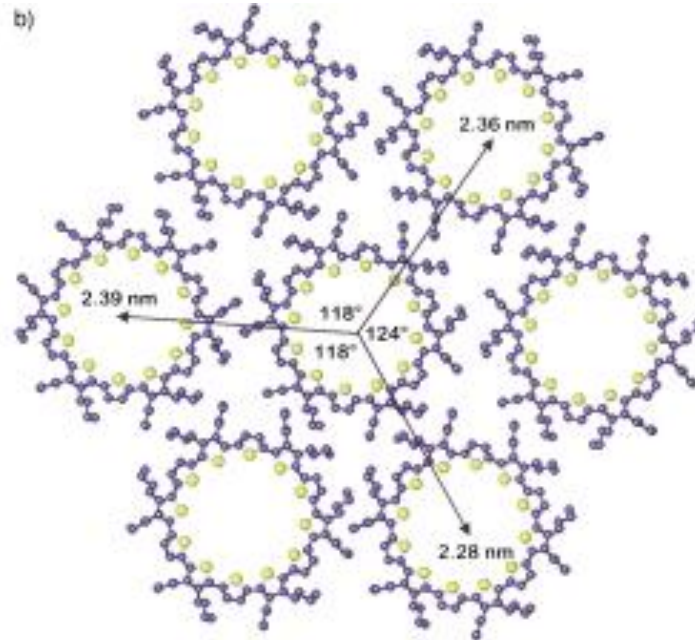


Figura 6. Modelo calculado del cristal hexagonal de ciclo[12]tiofeno mostrando el cristal 2D más compacto.

3.3. QUIMICA COMPUTACIONAL

El término química teórica puede ser definido como la descripción matemática de la química. El término química computacional es generalmente usado cuando un método matemático es suficientemente bien desarrollado de tal forma que puede ser automatizado para su implementación en una computadora.

La química computacional es usada en muchas formas distintas. Una particularmente importante es modelar un sistema molecular antes de sintetizar dicha molécula en el laboratorio. Esta es información muy útil debido a que sintetizar un solo compuesto puede requerir de meses de labor y de materias primas, y generar desechos tóxicos.

Un segundo uso para la química computacional es el entendimiento de un problema de modo más completo. Hay algunas propiedades de las moléculas que pueden ser obtenidas computacionalmente de un modo más sencillo que por métodos experimentales. Hay también elementos dentro de los enlaces moleculares, que pueden ser obtenidos de resultados de cálculos computacionales, que no pueden ser obtenidos por ningún método experimental. De este modo, muchos químicos experimentales están actualmente usando modelado computacional para obtener un mejor entendimiento de los compuestos examinados en el laboratorio.²²

Mécanica Cuántica

Los estudios teóricos de las propiedades de los materiales usualmente requieren de información que puede ser provista por una descripción detallada de sus propiedades electrónicas. A través del conocimiento de las propiedades electrónicas se puede obtener información de, por ejemplo, propiedades estructurales, mecánicas, eléctricas, vibracionales, térmicas y ópticas.

Una descripción teórica de las propiedades electrónicas de un sistema específico esta, sin embargo, lejos de ser trivial. Si estamos interesados en describir la distribución electrónica en detalle, no hay sustituto para la mecánica cuántica. En principio, las propiedades estáticas independientes del tiempo pueden ser determinadas a partir de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo^{23,24}

$$\underbrace{\left\{ \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\}}_{\hat{H}} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \cdot \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo describe la dualidad onda-partícula, el cuadrado la función de onda nos da la probabilidad de encontrar la partícula en una posición dada.

Para un sistema de N partículas el operador Hamiltoniano contiene la energía cinética (\hat{T}) y la energía potencial (\hat{V}) para todas las partículas.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \hat{V}_{ij}$$

donde el operador de energía potencial es el potencial Coulómbico. Ya que el núcleo es mucho más pesado que los electrones, sus velocidades son mucho más pequeñas. La ecuación de Schrödinger puede por lo tanto, en una buena aproximación, ser separada en una parte que describe la función de onda electrónica para una geometría nuclear fija, y otra parte que describe la función de onda nuclear, donde la energía de la función de onda electrónica juega el rol de una energía potencial. Esta separación es llamada la aproximación de Born-Oppenheimer. La función de onda electrónica depende paramétricamente de las coordenadas nucleares, esta depende únicamente de la posición del núcleo, no de su momento.²³

3.3.1. MÉTODOS AB INITIO

El término ab initio proviene del Latín “desde el principio”. Este nombre es dado a los cálculos computacionales que están derivados directamente de principios teóricos sin la inclusión de datos experimentales. Esto es un cálculo aproximado de mecánica cuántica. Las aproximaciones hechas son usualmente aproximaciones matemáticas, por ejemplo usando una forma funcional más simple para una función o encontrando una solución aproximada para una ecuación diferencial.

Aproximación de Hartree-Fock

El tipo más común de cálculos ab initio es llamado cálculo de Hartree-Fock (abreviado HF), en el cual la aproximación primaria es la aproximación de campo central. Esto significa que la repulsión Coulómbica electrón-electrón es tomada en cuenta integrando el termino de repulsión. Esto nos da el efecto promedio de repulsión, pero no la interacción explícita de repulsión. Esto es un cálculo variacional, lo que significa que las energías aproximadas calculadas son todas iguales o mayores que la energía exacta. Las energías son calculadas en unidades llamadas Hartrees (1 Hartree = 27.2116eV). Debido a la aproximación de campo central, las energías de los cálculos HF son siempre mayores que la

energía exacta y tienden a un valor limitante llamado el límite de Hartree-Fock conforme la función base es mejorada.

Una de las ventajas de este método es que rompe la ecuación multielectrónica de Schrödinger en muchas ecuaciones de un electrón más simples. Cada ecuación de un electrón es resuelta para dar una función de onda electrónica, llamada orbital y una energía, llamada energía de orbital. El orbital describe el comportamiento de un electrón en el campo neto de todos los demás electrones.²²

La función de onda de Hartree-Fock está escrita como un producto antisimétrico (como un determinante de Slater) de espín-orbitales ϕ_i que minimizan la energía del sistema según la ecuación:

$$\hat{f}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (1)$$

donde ε_i es la energía del orbital y F es el operador Fock, que se define como:

$$\hat{f}(1) = h(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2)$$

Este operador consiste en tres términos (para moléculas de capa cerrada), el primero es:

$$h = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (3)$$

la suma de la energía cinética para un electrón, más la energía potencial de la atracción entre el electrón 1 y los núcleos. Los términos restantes son el operador coulombico \hat{J}_j y el operador de intercambio \hat{K}_j .

Se puede definir el operador coulombico aplicado en una función f arbitraria como:

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\nu_2 \quad (4)$$

El operador coulombico $\hat{J}_j(1)$ expresa la energía potencial entre el electrón 1 y un electrón dentro de la densidad electrónica $|\phi_j|^2$. El factor de 2 que aparece en la ecuación 2 se debe a que existen dos electrones en cada orbital espacial.

El operador de intercambio \hat{K}_j se define como:

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} d\nu_2 \quad (5)$$

Este operador no tiene una interpretación simple pero se origina en el requerimiento de que la función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de electrones.

El operador de Fock \hat{f} depende de funciones propias que no son conocidas inicialmente, por lo que las ecuaciones de Hartree-Fock deben ser resueltas en procesos iterativos. Para obtener la expresión de la energía de los orbitales se multiplica la ecuación 1 por ϕ_i^* está normalizada, es decir $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$, se puede expresar la energía como:

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^*(1) \hat{f}(1) \phi_i(1) dv_1 \quad (6)$$

y sustituyendo al operador \hat{f} por su definición se tiene:

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i(1) | h(1) | \phi_i(1) \rangle + \sum \left[2 \langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle \right] \quad (7)$$

$$\varepsilon_i = h + \sum_{i=1}^{n/2} (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (8)$$

donde la suma sobre los n/2 orbitales ocupados produce la expresión siguiente:

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} h + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_{ij} - K_{ij}) \quad (9)$$

El cálculo de la energía del orbital ε_i se resolvió iterativamente empleando la ecuación de Schrödinger de un electrón, donde se calcula la energía potencial que incluye, en una manera promedio, las repulsiones entre el electrón 1 y 2, 1y 3, ..., 1 y n. cuando se resuelve las ecuaciones para ε_2 se toman en cuenta las interacciones 2 y 1, 2 y 3, ..., 2 y n. Si se considera la suma $\sum_i \varepsilon_i$ se cuenta cada repulsión interelectrónica dos veces, y para evitar este hecho se resta el término $\sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_{ij} - K_{ij})$ a la suma de energías, quedando la expresión para E_{HF} de la manera siguiente:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (10)$$

se toma $2 \sum_i \varepsilon_i$ debido a que hay dos electrones por orbital molecular.

Un desarrollo clave, que ayudó a hacer más factible el cálculo de funciones de onda SCF moleculares precisas, fue el propuesto por Roothaan en 1951 de expandir los orbitales espaciales, ϕ_i como combinaciones lineales de una serie de funciones de base de un electrón χ_s :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (11)$$

Para representar exactamente los OM ϕ_i , las funciones de base χ_s deberán formar una serie completa, lo que requiere un número infinito de funciones de base. En la práctica, tenemos que usar un número finito, b de funciones de base. Si b es suficientemente grande y las funciones χ se eligen bien, se puede representar los OM con un error despreciable.

Sustituyendo la expresión para ϕ_i en las ecuaciones de Hartree-Fock da

$$\sum_s c_{si} \hat{f} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s \quad (12)$$

La multiplicación por χ_r^* y la integración dan

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (\hat{f}_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad r=1,2,\dots,b \quad (13)$$

$$\hat{f}_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{f} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (14)$$

Estas ecuaciones forman una serie de b ecuaciones homogéneas lineales simultáneas en las b incógnitas c_{si} , $s=1,2,\dots,b$ que describen a los OM ϕ_i en la ecuación 11. Para una solución no trivial debemos tener:

$$\det(\hat{f}_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (15)$$

Esta es una ecuación secular cuyas raíces dan las energías orbitales, ε_i . Las ecuaciones de (Hartree-Fock) rotan se deben resolver por un proceso iterativo, ya que las integrales \hat{f}_{rs} dependen de los orbitales ϕ_i , que a su vez dependen de los coeficientes c_{si} , que son las incógnitas.

Esto da lugar a la segunda aproximación en los cálculos HF debida al hecho de que una función de onda debe ser descrita por algunas funciones matemáticas, la cual es conocida exactamente solo para algunos pocos sistemas de un electrón. Las funciones más usadas son combinaciones lineales de orbitales de tipo Gaussiano $\exp(-ar^2)$, abreviados GTO. La función de onda es formada de combinaciones lineales de orbitales atómicos o, dicho más correctamente, de

combinaciones lineales de funciones base. Debido a esta aproximación, la mayoría de los cálculos HF dan una energía calculada mayor que el límite de Hartree-Fock. El conjunto exacto de funciones base usado es usualmente especificado por una abreviación, como STO-3G o 6-311++G**.

Las funciones Gaussianas son multiplicadas por una función angular para dar la simetría orbital de s, p, d y así sucesivamente. Un término angular constante da la simetría s. Términos angulares de x, y, z dan simetría p. Términos angulares de xy, xz, yz, x^2-y^2 , $4z^2-2x^2-2y^2$ dan una simetría d. Este patrón puede ser continuado para los otros orbitales.

Estos orbitales son posteriormente combinados en un determinante. Esto es hecho para satisfacer dos requerimientos de mecánica cuántica. Uno es que los electrones deben ser indistinguibles. Al tener la combinación lineal de los orbitales en la cual cada electrón aparece en cada orbital solo es posible decir que un electrón fue puesto en un orbital particular pero no cual electrón es. El segundo requerimiento es que la función de onda para los fermiones (un electrón es un fermión) debe de ser antisimétrica con respecto a intercambiar dos partículas. Así, si el electrón 1 y el electrón 2 se cambian, el signo de la función de onda total debe cambiar y sólo el signo puede cambiar. Esto es satisfecho por un determinante debido a que el intercambiar dos electrones es equivalente a intercambiar dos columnas del determinante, lo cual cambia su signo.

Las funciones puestas en el determinante no necesitan ser funciones GTO individuales, llamadas Gaussianas primitivas. Pueden ser una suma ponderada de funciones base en el mismo átomo o en diferentes átomos. Las sumas de funciones en el mismo átomo usualmente son usadas para hacer que el cálculo se ejecute más rápidamente. Las sumas de funciones base en átomos diferentes son usadas para dar al orbital una simetría particular. Los orbitales resultantes que usan funciones de múltiples átomos son llamadas orbitales moleculares. Esto es hecho para hacer que el cálculo se ejecute más rápido. Cualquier integral de traslape sobre orbitales de diferente simetría no necesita ser calculada porque es cero por simetría.

Los pasos en un cálculo de Hartree-Fock comienzan con una estimación inicial de los coeficientes de los orbitales, usualmente usando un método semiempírico. Esta función es usada para calcular una energía y un nuevo conjunto de coeficientes de orbitales, los cuales pueden ser usados para obtener un nuevo conjunto, y así sucesivamente. Este procedimiento continúa iterativamente hasta que las energías y los coeficientes de los orbitales permanezcan constantes de una iteración a otra. Esto es llamado convergencia del cálculo. No hay garantía de que el cálculo convergerá. Este procedimiento iterativo es llamado procedimiento de campo autoconsistente (self-consistent field, SCF). Algunos investigadores se refieren a ellos como cálculos SCF para distinguirlos de los métodos anteriormente creados por Hartree, pero HF es usado más ampliamente.²²

Frecuentemente, tratamos con situaciones especiales pero comunes en las que el sistema tiene un número par de electrones que están apareados para dar un singulete total, llamado sistema de capa cerrada. La vasta mayoría de todos los compuestos ‘normales’, como el agua, metano y casi todas las especies en estado basal de la química orgánica o inorgánica, corresponden a esta clase. En estas instancias la solución de Hartree-Fock está usualmente caracterizada por tener orbitales espaciales doblemente ocupados, esto es, dos orbitales spin χ_p y χ_q comparten el mismo orbital espacial ϕ_p conectados con una función de spin α y β , respectivamente y teniendo la misma energía de orbital. Si imponemos esta doble ocupación desde el comienzo, llegamos a la aproximación restringida de Hartree-Fock (RHF). Las situaciones en las cuales la imagen de RHF es inadecuada son provistas por cualquier sistema conteniendo un número impar de electrones (el radical metilo o el átomo de hidrógeno con su único electrón caen dentro de esta categoría) o por sistemas con un número par de electrones, pero donde no todos esos electrones ocupan un orbital espacial en parejas – esto es, situaciones de capa abierta, como el estado basal triplete del metileno, $\text{CH}_2(X^3 B_1)$ o la molécula de oxígeno ($X^3 \Sigma_b^-$). Hay dos posibilidades sobre cómo podemos tratar dichas especies dentro de la aproximación de Hartree-Fock. O bien permanecemos tan cerca como sea posible de la imagen RHF y todos los orbitales espaciales doblemente ocupados siendo la única excepción los que están explícitamente ocupados de forma simple, o abandonamos la noción de orbitales espaciales doblemente ocupados y permitimos a cada orbital de spin tener su propia parte espacial. El primero es el esquema HF de capa abierta (ROHF) mientras que el último es la variante Hartree-Fock no restringido (UHF). En el esquema UHF los orbitales α y β no comparten el mismo potencial efectivo pero experimentan diferentes potenciales, V^{α}_{HF} y V^{β}_{HF} . Como consecuencia los orbitales α y β difieren en sus características espaciales y tienen diferentes energías de orbitales. El esquema UHF permite ecuaciones que son mucho más simples que sus contrapartes ROHF. Particularmente, la función de onda ROHF es usualmente compuesta no por un determinante de Slater simple, sino corresponde a una combinación lineal limitada de unos pocos determinantes donde los coeficientes de expansión son determinados por la simetría del estado. Por otro lado, en el esquema UHF estamos tratando siempre con funciones de onda con determinantes simples. Sin embargo, la mayor desventaja de la técnica UHF es que a diferencia de la realidad y también de la función de onda ROHF, un determinante de Slater UHF no es más una eigenfunción del operador total de spin, \hat{S}^2 . Entre más el valor esperado de $\langle \hat{S}^2 \rangle$ de un determinante de Slater se desvía del valor correcto – esto es, $S(S+1)$ donde S es el número cuántico de spin representando el spin total del sistema – más este determinante no restringido es contaminado por funciones correspondientes a estados de mayor multiplicidad de spin. Este error en el cálculo es llamado contaminación de espín. La contaminación de spin puede introducir un error insignificante o el error puede ser lo suficientemente grande para hacer que los resultados sean inusuales dependiendo del sistema químico involucrado. Los cálculos UHF son populares debido a que son fáciles de implementar y funciona de manera muy eficiente. La técnica ROHF es primeramente usada para los casos donde la contaminación de spin es grande usando UHF.²⁵

Para moléculas con spin singulete en la geometría de equilibrio, las funciones de onda RHF y UHF son casi idénticas. Las funciones de onda RHF son usadas para singuletes debido a que el cálculo requiere menos tiempo de CPU. En unos pocos casos raros, una molécula singulete tiene estructuras de resonancia biradicales y UHF puede dar una mejor descripción de la molécula (por ejemplo, el ozono).

El esquema RHF fuerza los electrones a permanecer apareados. Esto significa que el cálculo fallara para reflejar los casos donde los electrones no deberían aparearse. Esta limitación es responsable de ciertos errores sistemáticos en resultados HF, como energías de activación muy altas, longitudes de enlace ligeramente muy cortas frecuencias vibracionales muy altas y momentos bipolares y cargas atómicas muy grandes. Las funciones de onda UHF usualmente se disocian correctamente.²²

Correlación

Los cálculos HF no incluyen la correlación electrónica, sino que toma en cuenta el efecto promedio de la repulsión electrónica, pero no la interacción explícita electrón-electrón. Dentro de la teoría HF la probabilidad de encontrar un electrón en cierta localización alrededor de un átomo es determinada por la distancia a partir del núcleo pero no de la distancia con respecto a los otros electrones, como se muestra en la fig. 4 Esto nos es físicamente correcto, pero es consecuencia de la aproximación de campo central, la cual define el método HF.

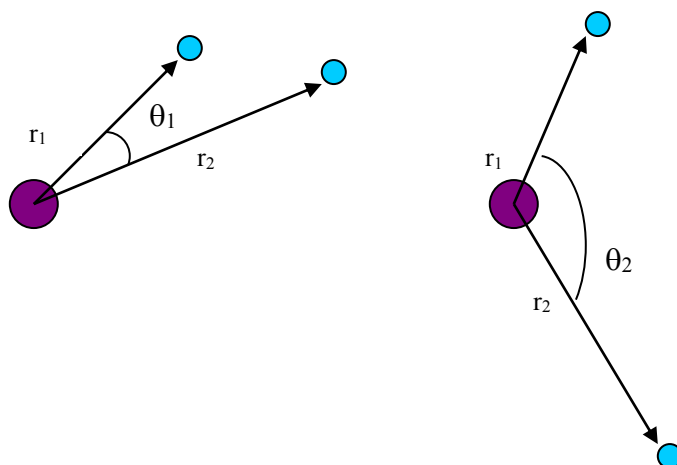


Figura 7. Dos arreglos de electrones alrededor de un núcleo atómico con la misma probabilidad dentro de la teoría HF, pero no en los cálculos de correlación

Varios tipos de cálculos comienzan con un cálculo HF y posteriormente corrigen por correlación. Algunos de esos métodos son la teoría de perturbaciones de Moller-Plesset (MPn, donde n es el orden de la corrección), el método generalizado enlace valencia, campo autoconsistente multi-configuracional (MCSCF), interacción de configuraciones (CI), y teoría de cluster acoplado (CC).²²

Teoría de Perturbaciones de Moller-Plesset

La correlación puede ser añadida como una perturbación de la función de onda de Hartree-Fock. Esto es conocido como la teoría de Perturbación de Moller-Plesset.

En 1934, Moller y Plesset propusieron un tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas en el que la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-Fock; esta forma de teoría de perturbaciones de muchos cuerpos se llama teoría de perturbaciones de Moller-Plesset (MP).

Para espín orbitales, las ecuaciones Hartree-Fock y para el electrón m en una molécula de n electrones tiene la forma

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m) \quad (16)$$

$$\hat{f}(m) \equiv -\frac{1}{2} \nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \quad (17)$$

Donde el operador de coulomb, $\hat{j}_j(m)$, y el operador de intercambio, $\hat{k}_j(m)$, se definen mediante las siguientes ecuaciones 4 y 5:

$$\hat{j}_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\nu_2 \quad (18)$$

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} d\nu_2 \quad (19)$$

donde f es una función arbitraria, y las integrales son integrales definidas para todo el espacio.

Con los orbitales espaciales reemplazados por espín orbitales y las integrales sobre las coordenadas espaciales de un electrón reemplazadas por la integración sobre las coordenadas espaciales y por la suma para las coordenadas de espín del electrón.

El Hamiltoniano sin perturbar MP se toma como la suma de los operadores de Fock de un electrón $\hat{f}(m)$ en (15.81):

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (20)$$

La función de onda Hartree-Fock del estado fundamental, Φ_0 es un determinante de Slater $|u_1 u_2 \dots u_m|$ de espines orbitales. Este determinante de Slater es un producto antisimetrizado de espines orbitales y, cuando se desarrolla, es la suma de $n!$ términos, donde cada término incluye una permutación diferente de los electrones en los espines orbitales. Cada término del desarrollo de Φ_0 es una función propia del \hat{H}^0 MP; por ejemplo, para un sistema de cuatro electrones, la aplicación de \hat{H}^0 a un término típico del desarrollo Φ_0 da

$$[\hat{f}(1) + \hat{f}(2) + \hat{f}(3) + \hat{f}(4)]u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1) = (\epsilon_4 + \epsilon_2 + \epsilon_1 + \epsilon_3) u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1) \quad (21)$$

donde se han usado $\hat{f}(m)u_i(m) = \epsilon_i u_i(m)$. De forma similar, cada uno de los demás términos del desarrollo de $|u_1 u_2 u_3 u_4|$ es una función propia de \hat{H}^0 con el mismo valor propio $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4$. Ya que Φ_0 es una combinación lineal de estos $n!$ términos, Φ_0 es una función propia de \hat{H}^0 , con este valor propio

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \epsilon_m \right) \Phi_0 \quad (22)$$

Las funciones propias del Hamiltoniano sin perturbar \hat{H}^0 son las funciones de onda de orden cero (sin perturbar), de forma que la función Hartree-Fock del estado fundamental Φ_0 es una de las funciones de onda de orden cero. El operador Hermético $\hat{f}(m)$ tiene una serie completa de funciones propias; estas funciones propias son todos los posibles espines orbitales de la molécula; los n espines orbitales de más baja energía están ocupados, y hay un número infinito de orbitales desocupados (virtuales). El operador $\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$ es la suma de los

operadores $\hat{f}(m)$, y de esta forma, las funciones propias de \hat{H}^0 son todos los posibles productos de cualesquiera n espines orbitales. Sin embargo, las funciones de onda deben ser antisimétricas, de forma que debemos antisimetrizar esas funciones de onda de orden cero formando determinantes de Slater. Así, las funciones de onda de orden cero son todos los posibles determinantes de Slater formados usando cualesquiera n del infinito número de posibles espines orbitales.

La perturbación \hat{H}' es la diferencia entre el Hamiltoniano electrónico molecular verdadero \hat{H} , y \hat{H}^0 ; $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$. Sustituyendo las ecuaciones de \hat{H}' y \hat{H}^0 obtenemos

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \quad (23)$$

La perturbación \hat{H}' es la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico de Hartree-Fock.

La corrección de primer orden MP $E_0^{(1)}$ a la energía del estado fundamental es $E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$, ya que $\psi_0^{(0)} = \Phi_0$. El subíndice 0 denota el estado fundamental. Tenemos

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \quad (24)$$

Pero $\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ es la integral variacional para la función de onda Hartree-Fock Φ_0 , y, por tanto, es igual a la energía Hartree-Fock E_{HF} . Por tanto

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{\text{HF}} \quad (25)$$

Para mejorar la energía Hartree-Fock, debemos obtener la corrección de segundo orden de la energía $E_0^{(2)}$.

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (26)$$

Las funciones sin perturbar $\psi_s^{(0)}$ son todos los posibles determinantes de Slater formados a partir de n diferentes orbitales. Denotemos por i, j, k, l, ... los espín orbitales ocupados en la función Hartree-Fock del estado fundamental Φ_0 , y denotemos mediante a, b, c, d, ... los espín orbitales desocupados (virtuales) cada función de onda sin perturbar se puede clasificar por el número de espín orbitales virtuales que contiene; este número se denomina nivel de excitación. Denotemos por Φ^a_i el determinante monoexcitado, que difiere de Φ_0 solamente en la sustitución de u_i por el espín orbital virtual u_a . Denotamos por Φ_{ij}^{ab} el determinante doblemente excitado formado a partir de Φ_0 substituyendo u_i y u_j por u_b ; y así sucesivamente.²⁶

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^n \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\left| \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle \right|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (27)$$

donde n es el número de electrones, y

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \equiv \iint u_a^*(1) u_b^*(2) r_{12}^{-1} u_i(1) u_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (28)$$

Los cálculos Moller-Plesset no son variacionales. Es muy común encontrar cálculos MP2 que arrojan energías por debajo de la energía total exacta. Para algunos sistemas, las energías se vuelven sucesivamente bajas y cercanas a la energía total al ir de MP2 a MP2, a MP4, y así sucesivamente. Para otros sistemas, MP2 tendrá una energía menor que la energía exacta, la de MP3 será más alta que la energía exacta, para MP4 será menor, y así sucesivamente, cada una teniendo un error que es menor en magnitud pero opuesto en signo. Una ventaja de la teoría de Moller-Plesset es que es consistente con el tamaño.

También existe un método local MP2 (LMP2). Los cálculos LMP2 requieren menor tiempo de CPU que los cálculos MP2, aunque también es poco susceptible al error de superposición de conjuntos base.²²

Interacción de configuraciones (CI).

Una función de onda de interacción de configuración es una función de onda con múltiples determinantes. Esta se construye comenzando con la función de onda HF y haciendo nuevos determinantes promoviendo electrones de orbitales ocupados a orbitales desocupados. Estos cálculos pueden ser muy exactos, pero el costo de tiempo de CPU es muy alto.

Los cálculos de interacción de configuraciones se pueden clasificar por el número de excitaciones usadas para construir cada determinante. Si sólo se ha movido un electrón por cada determinante, se le llama cálculo de interacciones de configuración de excitación simple (CIS). Estos cálculos nos dan una aproximación de los estados excitados de la molécula, pero no cambian el la energía del estado basal. Los cálculos de simple y doble excitación (CISD) nos dan la energía del estado basal que ha sido corregida por correlación. Los cálculos de triple excitación (CISTD) y cuádruple excitación (CISDTQ) sólo se realizan cuando se desean resultados de mucha exactitud.

El cálculo de interacción de configuraciones con todas las excitaciones posibles es llamado CI completo. Los cálculos CI completos usando un conjunto base infinitamente grande dará un resultado mecánico cuántico exacto, pero requieren de gran poder de computo, además de que los resultados pueden variar ligeramente de un programa de software usado a otro para moléculas de capa abierta debido al estado de referencia HF usado.

Campo autoconsistente multi-configuracional (MCSCF)

Los cálculos MCSCF usan también determinantes múltiples. Sin embargo, en un cálculo MCSCF los orbitales son optimizados para usarse con una función de onda de múltiples determinantes. Comparado con los cálculos CI, los cálculos

MCSCF da más de la energía de correlación con menos configuraciones. Sin embargo, los cálculos CI usualmente dan más energía de correlación en total debido a que más configuraciones son incluidas.

Es deseable usar MCSCF o MRCI si la función de onda HF da una descripción cualitativa pobre del sistema. Esto se puede determinar examinando el peso del determinante HF de referencia en un cálculo CI de referencia simple. Si el peso del determinante HF es menor de 0.9, es una descripción pobre del sistema, indicando la necesidad de un cálculo de referencia múltiple o excitaciones triples y cuádruples en un cálculo de referencia simple.

Un cálculo MCSCF en el cual todas las combinaciones de los orbitales espaciales activos están incluidas es llamado cálculo completo de espacio activo de campo auto consistente (CASSCF). Este tipo de cálculo da la máxima correlación en la región de valencia. Los cálculos MCSCF más pequeños son cálculos SCF de dos configuraciones (TCSCF).²²

Interacción de configuraciones de referencia múltiple.

Es posible construir una función de onda CI partiendo de un cálculo MCSCF en lugar de partir de una función de onda HF. En tal caso CISD involucra excitaciones de uno o dos electrones fuera de todos los determinantes que introducen MCSCF, definiendo el método de interacción de configuraciones de referencia múltiple (MRCI). Comparado con el CISD de referencia simple, el número de configuraciones se incrementa por un factor ligeramente igual al número de configuraciones incluido en el MCSCF. Las funciones de onda MRCI de gran escala pueden generar funciones de onda muy exactas, pero también pueden ser muy extensivos computacionalmente hablando.²³

Métodos de Cúmulos Acoplados.

Los cálculos de cúmulos acoplados (en inglés, coupled cluster CC) son similares a los cálculos de interacciones de configuración en que la función de onda es una combinación lineal de varios determinantes. El significado de escoger los determinantes en un cálculo de cluster acoplado es más complejo que la elección de los determinantes en un cálculo CI. Existen varios órdenes de expansión de CC, llamados CCSD, CCSDT, y así sucesivamente.

Los cálculos de clúster acoplado dan energías variacionales conforme las excitaciones son incluidas sucesivamente.

La ventaja de realizar cálculos de cluster acoplado es que es un método consistente con el tamaño. Usualmente, los resultados de cúmulos acoplados son un poco más exactos que los resultados de interacción de configuraciones.

En general, los cálculos ab initio dan muy buenos resultados cualitativos y pueden alcanzar resultados con una exactitud que se incrementa conforme las moléculas

en cuestión se vuelven más pequeñas. La ventaja de los métodos ab initio es que eventualmente convergen a una solución exacta una vez que todas las aproximaciones se han hecho lo suficientemente pequeñas en magnitud.

La desventaja de los métodos ab initio es que son costosos. Estos métodos casi siempre consumen enormes cantidades de tiempo de CPU, memoria, y espacio de disco. En la práctica, las soluciones con extremadamente exactas solamente son obtenibles cuando la molécula contiene una docena de electrones o menos. Sin embargo, los resultados con una exactitud comparable con la de algunas técnicas experimentales se pueden obtener para moléculas orgánicas de tamaño moderado. Los métodos de mínima correlación, como MP2 y GVB, son casi siempre usados cuando la correlación es importante para la descripción de moléculas grandes.²²

3.3.2. TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

La teoría de funcionales de la densidad como la conocemos hoy en día nació en 1964 cuando un artículo de Hohenberg y Kohn apareció en the Physical Review.²⁷ Los teoremas probados en este reporte representan los principales pilares teóricos sobre los cuales todas las teorías de funcionales de la densidad modernas están erigidas.

Primer Teorema de Hohenberg-Khon: Prueba de Existencia.

Citando directamente del artículo de Hohenberg-Khon, el primer teorema establece que 'el potencial externo $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ es (dentro de una constante) un funcional único de $\rho(\vec{r})$; dado que, por su parte $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ fija \hat{H} podemos ver que el estado basal completo de muchas partículas es un funcional único de $\rho(\vec{r})$ '. La prueba se efectúa como sigue. Comenzaremos considerando dos potenciales externos V_{ext} y V'_{ext} que difieren en más de una constante (ya que la función de onda y por lo tanto la densidad de carga es inalterable si una constante se agrega al potencial, requeriremos desde el inicio que los dos potenciales externos difieran no sólo por una constante) pero que ambos dan lugar a la misma densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ asociada con los correspondiente estados basales de N partículas. Estos dos potenciales externos son parte de dos Hamiltonianos los cuales sólo difieren en el potencial externo, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}}$ y $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}'_{\text{ee}} + \hat{V}'_{\text{ext}}$. Los dos Hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' corresponden a dos diferentes funciones de onda del estado basal, Ψ y Ψ' , y corresponden a las energías en el estado basal, E_0 y E'_0 , respectivamente, con $E_0 \neq E'_0$. sin embargo, asumiremos que las dos funciones de onda dan lugar a la misma densidad electrónica (esto es posible ya que la forma como se construye la densidad a partir de una función de onda no es única).

Por lo tanto Ψ y Ψ' , respectivamente, son diferentes, y podemos usar Ψ' como función de onda tentativa para \hat{H} . Después tenemos que en virtud del principio variacional

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (1)$$

o, debido a que los dos operadores de Hamilton difieren sólo en el potencial externo

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (2)$$

lo cual nos da

$$E_0 < E'_0 - \int \rho(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r} \quad (3)$$

Intercambiando las cantidades primas con las no primas y repitiendo los pasos anteriores para las ecuaciones 1 a 3 llegamos a la ecuación correspondiente

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r} \quad (4)$$

Después de sumar las ecuaciones 3 y 4, esto nos da una clara contradicción

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad \text{ó} \quad 0 < 0. \quad (5)$$

Esto concluye la prueba de que no pueden haber dos diferentes V_{ext} que den la misma densidad electrónica del estado basal, o en otras palabras, que la densidad del estado basal únicamente especifica el potencial externo V_{ext} . Podemos añadir ρ_0 como la propiedad que contiene la información acerca de $\{N, Z_A, R_A\}$ y podemos resumir eso de la siguiente forma

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (\text{y todas las demás propiedades})$$

Ya que el la energía total del estado basal es un funcional (función de una función) de la densidad electrónica del estado basal así que debe ser su componente individual y podemos escribir (donde cambiamos al subíndice 'Ne' para especificar el tipo de potencial externo presente en nuestro caso, que es totalmente definido por la atracción debida al núcleo)

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (6)$$

Es conveniente en este punto separar esta expresión de energía en aquellas partes que dependen del sistema actual, esto es, la energía potencial debido a la

atracción núcleo-electrón, $E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}$, y aquellos que son universales en el sentido de que su forma es independiente de N, R_A y Z_A

$$E_0[\rho_0] = \int \underbrace{\rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}}_{\text{dependiente del sistema}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{universalmente valido}} \quad (7)$$

Uniando las partes independientes del sistema dentro de una nueva cantidad, el funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho_0]$, llegamos a

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (8)$$

que define $F_{HK}[\rho_0]$. En otras palabras, si el funcional de Hohenberg-Kohn es alimentado con cualquier densidad arbitraria $\rho(\vec{r})$ produce el valor esperado $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$. Esto es la suma de la energía cinética y el operador de repulsión electrón-electrón con la función de onda del estado basal Ψ conectada con esta densidad absoluta (esto es, Ψ es, entre todas las diferentes funciones de onda que dan ρ , la que da la menor energía),

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (9)$$

Si el funcional $F_{HK}[\rho]$ es conocido exactamente, habremos resuelto la ecuación de Schrödinger, no aproximadamente, sino exactamente. Y, ya que es un funcional universal completamente independiente del sistema a mano, aplica igualmente bien para el átomo de hidrógeno como a moléculas gigantes. El funcional $F_{HK}[\rho]$ contiene el funcional para la energía cinética $T[\rho]$ y de la interacción electrón-electrón, $E_{ee}[\rho]$. La forma explícita de estos funcionales desafortunadamente yace completamente en la oscuridad. Sin embargo, a partir del último podemos extraer al menos la parte Coulómbica clásica $J[\rho]$, ya que este es ya bien conocido,

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (10)$$

$E_{ncl}[\rho]$ es la contribución no clásica a la interacción electrón-electrón conteniendo todos los efectos de la corrección de auto interacción, intercambio y correlación Coulómbica descritos previamente. El encontrar las expresiones explícitas para los aún desconocidos funcionales, es decir $T[\rho]$ y $E_{ncl}[\rho]$, representa el mayor reto en la teoría de funcionales de la densidad.

La densidad del estado basal únicamente determina el operador de Hamilton, el cual caracteriza todos los estados del sistema, basal y excitado. Así, todas las propiedades de todos los estados están formalmente determinadas por la densidad del estado basal.

El segundo Teorema de Hohenberg-Kohn: Principio Variacional

El segundo teorema establece que $F_{HK}[\rho]$, el funcional que da la energía del estado basal del sistema, da la menor energía si y sólo si la densidad ingresada es la densidad verdadera del estado basal, ρ_0 . Esto no es más que el principio variacional, el cual en el presente contexto puede ser expresado como

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (11)$$

En otras palabras esto significa que para cualquier densidad de prueba $\tilde{\rho}(\vec{r})$ —la cual satisface las condiciones frontera necesarias tal que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, y el cual es asociado con algún potencial externo \tilde{V}_{ext} — la energía obtenida del funcional dado en la ecuación 6 representa un salto hacia la energía real de estado basal E_0 . E_0 resulta si y solo si la densidad del estado basal exacta es insertada en la ecuación 8. La prueba de la inequidad (11) es simple ya que hace uso del principio variacional establecido para las funciones de onda. Cualquier densidad de prueba $\tilde{\rho}(\vec{r})$ define su propio Hamiltoniano \tilde{H} y por lo tanto su propia función de onda $\tilde{\Psi}$. Esta función de onda ahora puede ser tomada como la función de onda de prueba para el Hamiltoniano generado a partir del potencial externo real V_{ext} . Así, llegamos a

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (12)$$

lo que prueba que no cualquier densidad electrónica de prueba puede dar una energía del estado fundamental menor que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental. ^{25,26}

El método de Kohn-Sham

El teorema de Hohenberg-Kohn no nos dice cómo calcular E_0 a partir de ρ_0 , ni nos dice como obtener ρ_0 sin obtener primeramente la función de onda. En 1965, Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 . Su método es capaz de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Kohn-Sham (KS) contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación KS del DFT da lugar a resultados aproximados.

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado mediante el subíndice s y llamado a menudo sistema no interactuante) de N electrones no interactuantes que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial $V_s(\vec{r})$, donde $V_s(\vec{r})$, es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_s(\vec{r})$, del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta, $\rho_0(\vec{r})$, de la molécula en la que estamos interesados: $\rho_s(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. Ya que Hohenberg y Kohn probaron que la

función densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que $\rho_s(\vec{r})$, está definido por el sistema de referencia, el potencial externo $V_s(\vec{r})$ en el sistema de referencia está únicamente determinado, pese a que podríamos no saber cómo obtenerlo realmente. Los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, de forma que el Hamiltoniano del sistema de referencia es

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(\vec{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad \text{donde} \quad \hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(\vec{r}_i) \quad (13)$$

\hat{h}_i^{KS} es el Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham. Podemos relacionar el sistema de referencia ficticio de Kohn-Sham con la molécula real escribiendo el Hamiltoniano $\hat{H}_\lambda \equiv \hat{T} + \sum_i V_\lambda(\vec{r}_i) + \lambda \hat{V}_{ee}$, donde el parámetro λ está en el intervalo de 0 (sin repulsiones interelectrónicas, lo cual es el sistema de referencia) a 1 (la molécula real), y V_λ está definido como un potencial externo que hace que la densidad electrónica del estado fundamental del sistema con Hamiltoniano \hat{H}_λ sea igual al estado fundamental de la molécula real.

Ya que el sistema de referencia s consta de partículas no interactuantes, y el principio de Pauli muestran que la función de onda del estado fundamental, $\psi_{s,0}$, del sistema de referencia es un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de los espín-orbitales de Kohn-Sham de más baja energía, u_i^{KS} , del sistema de referencia, donde la parte espacial $\varphi_i^{KS}(\vec{r}_i)$ de cada espín-orbital es una función propia del operador unielectrónico \hat{h}_i^{KS} ; esto es,

$$\psi_{s,0} = |u_1 u_2 \cdots u_n\rangle, \quad u_i = \varphi_i^{KS}(\vec{r}_i) \sigma_i \quad (14)$$

$$\hat{h}_i^{KS} \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS} \quad (15)$$

donde σ_i es una función de espín (α ó β) y las energías ε_i^{KS} son las energías orbitales de Kohn-Sham.

Para un estado fundamental de capa cerrada, los electrones están apareados en los orbitales de Sham.

Kohn y Sham reescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn como sigue. Definimos ΔT como

$$\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] \quad (16)$$

donde, por conveniencia, el subíndice cero de ρ lo omitimos en esta y las siguientes ecuaciones. ΔT es la diferencia en la energía cinética electrónica media

del estado fundamental entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con densidad electrónica igual a la de la molécula. Sea

$$\Delta E_{ee}[\rho] \equiv E_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (17)$$

donde r_{12} es la distancia entre los puntos de coordenadas x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 . La cantidad $\frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)r_{12}^{-1} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ es la expresión clásica (en unidades atómicas= de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ . La carga dQ_1 en un pequeño elemento de volumen $d\vec{r}_1$ de tal distribución es $dQ_1 = -e\rho(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$, y la energía potencial de repulsión entre dQ_1 y la carga en el elemento de volumen $d\vec{r}_2$ localizada en \vec{r}_2 es $e^2 r_{12}^{-1} \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$. la integración sobre $d\vec{r}_2$ da la energía de repulsión entre dQ_1 y la distribución de carga; la integración sobre $d\vec{r}_1$ y la multiplicación por $\frac{1}{2}$ da la energía de repulsión total, donde es necesario el factor $\frac{1}{2}$ para evitar contar cada repulsión dos veces, una vez como la repulsión entre dQ_1 y dQ_2 y otra vez como la repulsión entre dQ_2 y dQ_1 .

Con estas definiciones, (8) se convierte en

$$E_0[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta T[\rho] + \Delta E_{ee}[\rho]$$

Los funcionales ΔT y ΔE_{ee} son desconocidos. Definimos el funcional de la energía de correlación de intercambio, $E_{xc}[\rho]$, como

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta E_{ee}[\rho] \quad (18)$$

Tenemos

$$E_0[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc} \quad (19)$$

La clave para efectuar un cálculo con precisión KS DFT de propiedades moleculares es tener una buena aproximación para E_{xc} .

El sistema ficticio de electrones no interactuantes se define por tener la misma densidad electrónica que en el estado fundamental de la molécula: $\rho_s = \rho_0$. La densidad de probabilidad electrónica de un sistema de n -partículas cuya función de onda es un determinante de Slater de los espín orbitales $u_i^{KS} = \varphi_i^{KS}\sigma_i$, está dado por $\sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}|$. Por tanto,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}|^2 \quad (20)$$

Tenemos que $\int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \rho(\vec{r}_1) r_{1\alpha}^{-1} d\vec{r}_1$, que se evalúa fácilmente si $\rho(\vec{r})$ es conocido. El término T_s es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con función de onda ψ_s , igual a un determinante de Slater de espín-orbitales ortonormales de Kohn-Sham. Tenemos $T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \psi_s \rangle$. Las

reglas de Slater-Condon dan $T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \varphi_i^{KS}(1) \rangle$. Así, (19) se convierte en

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\vec{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \varphi_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (21)$$

Podemos, por tanto, obtener E_0 a partir de ρ si podemos obtener los orbitales KS φ_i^{KS} y si conocemos cual es el funcional E_{XC} . La energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear se obtiene añadiendo la repulsión internuclear V_{NN} a (21).

Los orbitales de Kohn-Sham se obtienen como sigue. El teorema variacional de Hohenberg-Kohn nos dice que podemos obtener la energía del estado fundamental variando ρ de forma que minimice el funcional $E[\rho]$. De forma equivalente, en lugar de variar ρ , podemos variar los orbitales KS φ_i^{KS} , que determinan ρ mediante (20). Se puede demostrar que los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la expresión (21) para la energía molecular del estado fundamental satisfacen:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(1) \right] \varphi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS}(1) \quad (22)$$

Formas alternativas de escribir la ecuación anterior son

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_s(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS}(1) \quad (23)$$

$$\hat{h}^{KS} \varphi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS}(1) \quad (24)$$

El potencial de correlación e intercambio, V_{XC} , se obtiene como la derivada del funcional de la energía de correlación de intercambio, E_{XC}

$$V_{XC}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (25)$$

El problema a la hora de usar el método de Kohn-Sham para obtener ρ y E_0 es que sabemos cuál es el funcional $E_{xc}[\rho]$.

Se han usado varios funcionales aproximados $E_{xc}[\rho]$ en cálculos DF moleculares. Para estudiar la precisión de un funcional $E_{xc}[\rho]$ aproximado, se usa éste en los cálculos DF y se comparan las propiedades moleculares calculadas con las experimentales. La falta de un procedimiento sistemático para mejorar E_{xc} , y por tanto, para mejorar las propiedades moleculares calculadas, es el principal inconveniente del método.²⁶

3.3.3. FUNCIONES DE BASE

La mayor parte de los métodos mecanocuánticos moleculares comienzan el cálculo con la elección de las funciones de base χ_r , que se usan para expresar los OM ϕ_i como $\phi_i = \sum_i c_{ri} \chi_r$.^{26,28}

Existen dos tipos de funciones base (también llamadas Orbitales Atómicos, AO, aunque en general no son soluciones de una ecuación de Schrödinger) comúnmente usados en cálculos de estructura electrónica: Orbitales Tipo Slater (STO) y Orbitales Tipo Gaussiano. Los orbitales tipo Slater tienen funcional de forma

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (26)$$

N es una constante de normalización y $Y_{l,m}$ son usualmente funciones armónicas esféricas.

Los orbitales tipo Gaussiano pueden ser escritos en términos de coordenadas polares o cartesianas

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-l)} e^{-\xi r^2} \quad (27)$$

$$\chi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\xi r^2} \quad (28)$$

donde la suma de l_x, l_y y l_z determina el tipo de orbital (por ejemplo $l_x+l_y+l_z=1$ es un orbital p).²³

Para acelerar la evaluación de las integrales moleculares, Boys, en 1950, propuso usar para los orbitales atómicos en la función de combinación lineal de orbitales atómicos, las funciones de tipo gaussiana (GTF), en lugar de los STO.²⁶

Función Base Mínima STO-3G

La representación de un orbital atómico más simple posible es llamada función de base mínima. Esto comprende sólo aquellas funciones requeridas para acomodar todos los electrones del átomo, mientras que se mantiene una simetría esférica total. En la práctica esto involucra una función simple (1s) para el hidrógeno y el helio, y un conjunto de cinco funciones (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz) para los elementos del litio al neón. Cada función de base en la representación STO-3G es expandida en términos de tres Gaussianas, donde los valores de los exponentes Gaussianos y los coeficientes lineales han sido determinados por medio de mínimos cuadrados para su mejor ajuste a las funciones de tipo Slater (exponenciales).

La función de base mínima STO-3G posee algunos defectos. El primero de ellos es que todas las funciones de base son en sí mismas esféricas (funciones s) o vienen en conjuntos los cuales, al ser tomados juntos, describen una esfera (funciones p). Como consecuencia, las moléculas que incorporan sólo átomos con “ambientes esféricos” o “ambientes semiesféricos” serán mejor descritos que aquellas moléculas que incorporan átomos con “ambientes no esféricos”.

El segundo defecto parte del hecho de que las funciones de base están centradas en el átomo. Debido a que esto no es absolutamente necesario, no hay otras posiciones obvias (no ambiguas) para las funciones de base. La elección de posiciones centradas en el átomo para las funciones de base, sin embargo, restringen su flexibilidad para describir las distribuciones electrónicas entre núcleos (enlaces).

Funciones de Base de Valencia dividida 3-21G, 6-31G y 6-311G

El primer defecto de una función de base mínima puede ser resuelto agregando dos conjuntos de funciones de base de valencia (funciones “internas” y “externas”). Por ejemplo, combinaciones lineales apropiadas (α y β son los coeficientes de los orbitales moleculares a determinar en la solución de las ecuaciones de Rotan-Hall) toman en cuenta el hecho de que los orbitales p los cuales componen un enlace σ “fuerte” necesitan ser más contraídos que los orbitales p que componen un enlace π “débil”.

Una función de base dividida representa orbitales atómicos de capa interna por medio de un conjunto simple de funciones, y los orbitales atómicos de valencia por medio de dos conjuntos de funciones. Así, el hidrógeno es representado por dos funciones tipo s, y los elementos de grupos centrales son provistos de dos conjuntos completos de funciones s y p de valencia.

Entre las funciones de base más simples son la 3-21G y 6-31 G. Cada orbital atómico de capa interna en la función de base 3-21G es representada por una

función simple, es descrita por medio de tres Gaussianas, mientras que las funciones de base que representan los componentes internos y externos de los orbitales atómicos de valencia de son descritos en términos de expansiones de 2 y 1 Gaussianas, respectivamente. La función de base 6-31G está construida en forma similar, con orbitales de capa interna representados en término de seis Gaussianas y los orbitales de valencia divididos en componentes de tres y una Gaussianas.

La función de base 6-311G representa los orbitales atómicos de capa interna en términos de seis Gaussianas, pero divide las funciones de valencia en tres partes en lugar de dos, siendo estos descritos en términos de tres, una y una Gaussianas, respectivamente.

El segundo defecto de una base mínima (o de valencia dividida) puede ser resuelto agregando funciones tipo d en los átomos pesados de los grupos principales, y (opcionalmente) funciones tipo p en los hidrógenos. Esto permite el desplazamiento de la distribución electrónica fuera de las posiciones nucleares.

Esto puede imaginarse también en términos de “orbitales híbridos”, por ejemplo, orbitales pd y sp, que son mostrados arriba, o alternativamente en términos de series de expansión de Taylor de una función (las funciones d son las primeras derivadas de las funciones p, las funciones p son las primeras derivadas de las funciones s, etc.).

Una función de base polarizada representa los orbitales atómicos representados por medio de funciones simples y los orbitales atómicos de la capa de valencia por dos (o más) conjuntos de funciones, e incluyen funciones de polarización tipo d en los elementos de los grupos principales y (opcionalmente) un conjunto de funciones de polarización de tipo p en el hidrógeno.

Los exponentes de los orbitales para las funciones de polarización han sido seleccionados para dar las energías más bajas para las moléculas representativas. La polarización de los orbitales s en los átomos de hidrógeno es necesaria para una descripción más exacta de los enlaces en muchos sistemas (particularmente aquellos en los cuales el hidrógeno es un átomo enlazante).

Los cálculos que involucran aniones, compuestos con pares solitarios, y los dímeros con puentes de hidrógeno tienen densidad electrónica significativa a grandes distancias, usualmente poseen problemas especiales, y pueden requerir funciones de base que deben añadirseles funciones difusas (designados por “+”). Para mejorar la precisión para tales compuestos, se forman las funciones de base 3-21+G y 6-31+G* a partir de las series 3-21G y 6-31G* por la adición de cuatro funciones altamente difusas (s, p_x , p_y , p_z) sobre cada átomo de hidrógeno; una función altamente difusa es una función con un exponente orbital muy pequeño (normalmente de 0.01 a 0.1). Aquí, solo los átomos pesados son provistos de funciones difusas (tipo s y tipo p), sin embargo también es posible complementar los hidrógenos también.^{26,29}

4. ESTUDIO TEÓRICO

4.1. DETALLES COMPUTACIONALES

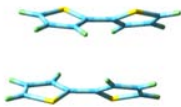
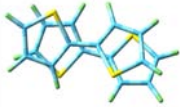
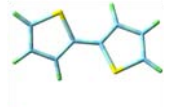

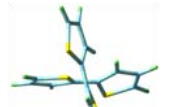
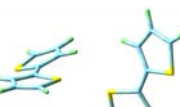
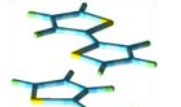
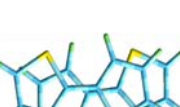
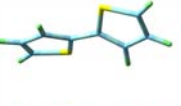
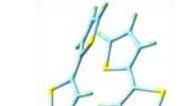
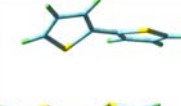
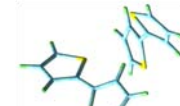
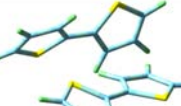
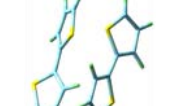
A continuación se describirán brevemente los detalles computacionales de los cálculos realizados. Todas las optimizaciones de energía y los cálculos MP2 y DFT se llevaron a cabo en los programas contenidos en los programas contenidos en Gaussian 03³⁰, los cálculos LMP2 se llevaron a cabo en el programa Jaguar 6.5.

Para el modelado de complejos unidos principalmente por interacciones de dispersión es un reto que requiere de métodos que tomen en cuenta la correlación dinámica. La teoría de Hartree-Fock (HF) no toma en cuenta las dispersiones de interacción, mientras que los funcionales más populares se desempeñan pobremente para reproducir correctamente los términos de dispersión.³¹ Por otro lado, incluso los métodos computacionales post HF menos demandantes, el nivel de teoría MP2 es prohibitivo para el agregado más pequeño, el dímero de ciclo[8]tiofeno lo cual convierte el modelado de los agregados de ciclo[8]tiofeno en todo un reto.

Para comprobar la confiabilidad del método se realizaron cálculos preliminares de optimización de geometrías de moléculas más pequeñas, en este caso el dímero de ditiofeno en su configuración paralela y el dímero del ciclo[4]tiofeno, los cuales se compararon con los resultados obtenidos al nivel de teoría MP2.

Primeramente se llevó a cabo la optimización del dímero de ditiofeno en su configuración paralela utilizando los funcionales híbridos BH&HLYP, PBE0, B97-1, B98, MPW1K y MPWB1K, utilizándose en todos los casos la función de base gaussiana 3-21G*. Asimismo, con los datos obtenidos de dichas optimizaciones también se calcularon las energías de interacción entre ambos dímeros a fin de compararlas también con las obtenidas en los cálculos realizados al nivel de teoría MP2/3-21G*. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 1. Comparativo de los diferentes niveles de teoría para la optimización de las geometrías del dímero de ditiofeno.

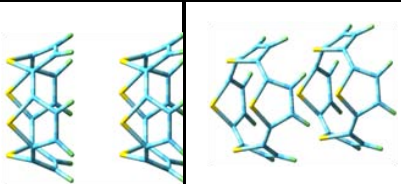
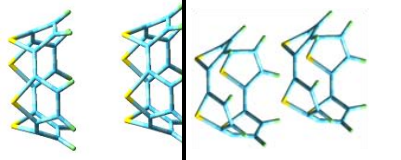
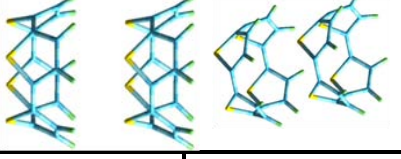
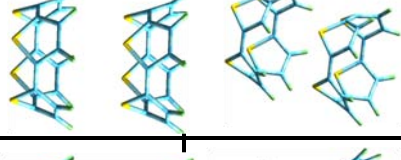
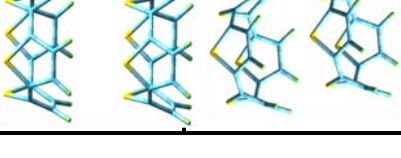
Dimero Ditifeno						
Nivel de teoría	Distancia interplanar [Å]	Energía [a.u.]	Energía [kcal/mol]	Energías de interacción [kcal/mol]	Geometrías	
MP2	3.363-3.497	-2193.99	-1376752.04	-6.39		
BH&Hlyp/3-21g*	_____	-2198.39	-1379508.46	-2.53		
B98/3-21g*	_____	-2198.37	-1379500.01	-3.01		
MPWB1K/3-21g*	3.128-3.364	-2198.70	-1379705.86	-8.26		
B97-1/3-21g*	4.037-4.281	-2198.45	-1379550.25	-3.34		
PBE0/3-21g*	_____	-2197.51	-1378960.77	-1.99		
MPW1K/3-21g*	_____	-2198.69	-1379701.92	-3.33		

De la tabla 1 se puede observar que el meta funcional híbrido MPWB1K reproduce la geometría obtenida mediante la optimización del dímero de ditiofeno al nivel de teoría MP2, incluso si se toma en cuenta la energía de interacción entre los dos ditiofenos, observamos que, de entre todos los funcionales que se utilizaron para los cálculos de las energías de interacción entre los dímeros de ditiofeno, el funcional MPWB1K tiene la menor diferencia de energía de interacción con respecto a la obtenida al nivel de teoría MP2; se puede observar también que las distancias interplanares entre los dímeros de ditiofeno con respecto a las obtenidas al nivel de teoría MP2 son de 0.133-0.235 Å mientras que en el caso del funcional B97-1, que nos da una geometría aproximada a la obtenida mediante la optimización al nivel de teoría MP2, nos da diferencias de 0.647-0.784 Å, mientras que los demás funcionales ni siquiera describen adecuadamente la geometría obtenida al nivel de teoría MP2.

Estos cálculos solo nos dieron una idea del comportamiento de los funcionales para describir las interacciones de dispersión entre dos moléculas a base de tiofeno, sin embargo, para tener una mejor aproximación de cómo se comportaría el modelo con diferentes funcionales, utilizamos una molécula de ciclo[4]tiofeno, la cual se asemeja un poco más al sistema que nos interesa, es decir, los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno.

Se llevó a cabo la optimización del dímero de ciclo[4]tiofeno en su configuración paralela utilizando los funcionales híbridos BH&HLYP, PBE0, B97-1 y MPWB1K, utilizándose en todos los casos la función de base gaussiana 3-21G*. Asimismo, con los datos obtenidos de dichas optimizaciones también se calcularon las energías de interacción entre ambos dímeros a fin de compararlas también con las obtenidas en los cálculos realizados al nivel de teoría MP2/3-21G*. En la tabla 2 se muestran los resultados

Tabla 2. Comparativo de los diferentes niveles de teoría para la optimización de las geometrías del dímero de ciclo[4]tiofeno.

Dimero Ciclo[4]Tiofeno					
Nivel de teoría	Distancia interplanar [Å]	Energía [a.u.]	Energía [kcal/mol]	Energías de interacción [kcal/mol]	Geometrías
LMP2/ccpvdz	6.074	-4405.99	-2764799.33	-2.72	
BH&HLYP/3-21g*	6.35	-4391.66	-2755805.90	-2.06	
MPWB1K/3-21g*	6.091	-4392.31	-2756213.74	-3.50	
B97-1/3-21g*	6.276	-4391.81	-2755903.04	-3.60	
PBE0/3-21g*	6.267	-4389.94	-2754729.89	-3.29	

En la tabla 2 se puede observar que el funcional MPWB1K es el que mejor reproduce la geometría del dímero de ciclo[4]tiofeno optimizado al nivel de teoría LMP2/ccpvdz//MPWB1K/3-21g*, ya que tiene únicamente una diferencia en las distancias interplanares de 0.017 Å, en comparación con los otros funcionales que tuvieron diferencias de entre 0.1-0.3 Å, lo que nos habla de un bajo desempeño en la descripción de las interacciones no covalentes tales como interacciones de Van der Waals e interacciones π-π, las cuales son de vital importancia para el autoensamble de los agregados tubulares a estudiar.

Por otra parte, si comparamos las energías de interacción del dímero de ciclo[4]tiofeno obtenidas, en la tabla 2 podemos observar que a pesar de que la menor diferencia de energía de interacción con respecto al ciclo[4]tiofeno optimizado al nivel de teoría LMP2/ccpvdz//MPWB1K/3-21g* es 0,58 kcal/mol, obtenida al comparar nuestro valor de referencia (en este caso el valor de la energía de interacción del ciclo[4]tiofeno optimizado al nivel de teoría LMP2/ccpvdz//MPWB1K/3-21g*) con el valor de la energía de interacción para el ciclo[4]tiofeno optimizado al nivel de teoría PBE0/3-21g*. La segunda diferencia más pequeña es de 0.65 kcal/mol, obtenida con el nivel de teoría BH&HLYP/3-21g*. La optimización del dímero al nivel de teoría MPWB1K/3-21g* muestra una diferencia de 0.78 kcal/mol con respecto al valor que estamos usando como referencia. Finalmente, la mayor diferencia de energía de interacción es la obtenida al comparar el valor de referencia con el obtenido al nivel de teoría B97-1/3-21g*, dicha diferencia es de 0.90 kcal/mol.

Comparando el desempeño de ambos funcionales con respecto a estos dos parámetros que estudiamos en la tabla 2, podemos concluir que el que mejor describe los resultados obtenidos con respecto a la optimización del ciclo[4]tiofeno al nivel de teoría LMP2/ccpvdz//MPWB1K/3-21g* es el funcional MPWB1K en conjunto con la base 3-21g*, ya que a pesar de que la diferencia de energía de interacción con respecto a nuestro valor de referencia no fue la menor, si fue el que describe con mayor exactitud las distancias interplanares, mientras que los demás funcionales arrojan datos de distancias interplanares mayores a la de referencia, lo que nos indica que subestiman las interacciones débiles responsables de mantener unido el dímero de ciclo[4]tiofeno.

El funcional MPWB1K está basado en el funcional modificado de intercambio MPW y el meta funcional de correlación B95. El operador híbrido de Fock-Kohn-Sham puede escribirse como sigue:

$$F = F^H + \left(\frac{X}{100}\right) F^{HFE} + \left[1 - \left(\frac{X}{100}\right)\right] (F^{SE} + F^{GCE}) + F^{Cor}$$

donde:

F^H = operador de Hartree;

F^{HFE} = operador de intercambio de Hartree-Fock;

F^{SE} = funcional para el intercambio de densidad local de Dirac-Slater

F^{GCE} = funcional de intercambio mPW de Adamo & Barone;

F^{Cor} = funcional de Becke95;

$X= 44$

El meta funcional híbrido MPWB1K da buenos resultados para termoquímica, puentes de hidrógeno e interacciones débiles, especialmente para cinética termoquímica e interacciones no covalentes.³²

Se construyeron agregados tubulares partiendo de las estructuras de oligotiofenos cíclicos de 8 unidades repetitivas de tiofeno (ciclo[8]tiofeno) y se realizó la optimización de su geometría utilizando el funcional de densidad elegido

previamente (MPWB1K) en combinación con la base gaussiana 3-21g*. Se estudiaron agregados tubulares que contienen hasta 5 unidades cíclicas debido a limitaciones computacionales, así como los oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas que cada agregado tubular, tanto en estado neutro, monoionizado y diionizado, utilizando en todos los casos el mismo nivel de teoría, a fin de poder compararlos posteriormente con los oligotiofenos cíclicos. Los distintos oligómeros se denotarán como nC8, para el caso de los oligotiofenos cíclicos y Ln, para los oligotiofenos lineales, la n corresponde al número de unidades de ciclo[8]tiofeno en los agregados tubulares, mientras que en los oligotiofenos lineales corresponde al número de unidades repetitivas de tiofeno. El cálculo de optimización de geometrías se realizó tanto para los agregados tubulares y oligotiofenos lineales en estado neutro; monoionizado (+) y diionizado, en estado triplete (+2-T) y singulete de capa abierta(+2-S).

Para el cálculo de sistemas neutros se utilizó el formalismo Hartree-Fock restringido (RHF) mientras que para los sistemas monoionizados y diionizados se aplicó el formalismo Hartree-Fock no restringido (UHF), respectivamente. El ciclo[8]tiofeno y los agregados tubulares de 2 a 5 unidades de ciclo[8]tiofeno fueron optimizados sin restricciones de simetría. Todos los cálculos fueron realizados en los programas contenidos en Gaussian 03.

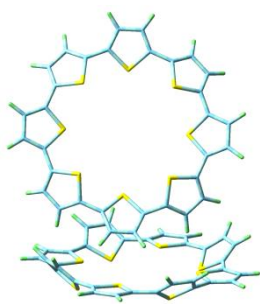


Figura 8. Dímero C[8]T en forma T.
Energía: -5512843.38 kcal/mol

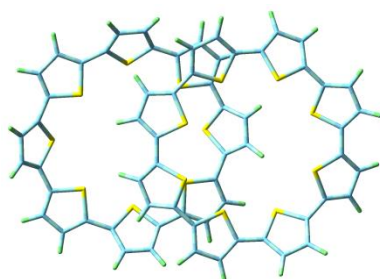


Figura 9. Dímero C[8]T configuración paralela con desplazamiento.
Energía: -5512859.30 kcal/mol

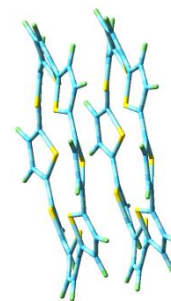


Figura 10. Dímero C[8]T estructura tubular.
Energía: -5512880.51 kcal/mol

En las figuras 8,9 y 10 se puede observar que la estructura tubular es más estable que la estructura en forma de T y que la de configuración paralela con desplazamiento, ya que tiene el menor valor de energía, mientras que el dímero en forma T tiene una energía 37.13 kcal/mol mayor y el dímero en configuración paralela con desplazamiento difiere con respecto al dímero con estructura tubular en 21.21 kcal/mol, lo cual nos demuestra que la estructura tubular es la más estable de las tres configuraciones por mucho.

Para los agregados tubulares neutros se realizó una estimación del ancho de banda usando DFT dependiente del tiempo (TD, por sus siglas en inglés) al nivel de teoría TD-B3LYP/6-31g**//MPWB1K/3-21g*. Para evaluar el desempeño de este nivel de teoría para reproducir los valores de ancho de banda de las moléculas a estudiar, se realizó adicionalmente el cálculo del ancho de banda del dímero, trímero y hexámero de tiofenos lineales, así como del politiofeno lineal (en este

caso se utilizó un oligómero de 40 unidades repetitivas de tiofeno como modelo del politiofeno), ya que de estas moléculas si se tienen datos experimentales contra los cuales se puede comprobar la efectividad de este nivel de teoría para reproducir los valores de band gaps de las moléculas de nuestro interés. Se obtuvieron los siguientes valores: 4.26, 3.36 y 2.48 eV para dímero, trímero y hexámero de tiofeno respectivamente, y 1.89 para politiofeno, los cuales son valores muy cercanos a los reportados experimentalmente los cuales son 4.12³³, 3.2³⁴, 3.0 ± 0.6 ³⁵ y 2.0 eV³⁶, respectivamente.

4.2. CÁLCULOS

Los cálculos de las energías de interacción entre los agregados se realizaron de la siguiente manera:

- Cálculo para dímeros (en su estado neutro, mono ionizado y diionizado):

$$E_{inter} = E_{dim} - (2 * E_{mon})$$

- Cálculo para trímeros (en su estado neutro, mono ionizado y diionizado):

$$E_{inter} = E_{trim} - (E_{dim} + E_{mon})$$

- Para los tetrámeros (en su estado neutro, mono ionizado y diionizado) se realizó el cálculo de dos formas;

- Cálculo de las energías de interacción entre los ciclos 1 y 2 (C1-C2) y los ciclos 3 y 4 (C3-C4):

$$E_{inter} = E_{tetr} - (E_{trim} + E_{mon})$$

- Cálculo de la energía de interacción entre los ciclos 2 y 3 (C2-C3) :

$$E_{inter} = E_{tetr} - (2 * E_{dim})$$

- Finalmente para los pentámeros su estado neutro, mono ionizado y diionizado) se calculó de dos formas;

- Cálculo de las energías de interacción entre los ciclos 1 y 2 (C1-C2) y los ciclos 4 y 5 (C4-C5):

$$E_{inter} = E_{pent} - (E_{tetr} + E_{mon})$$

- Cálculo de las energías de interacción entre los ciclos 2 y 3 (C2-C3) y los ciclos 3 y 4 (C3-C4):

$$E_{inter} = E_{pent} - (E_{trim} + E_{dim})$$

Se realizó el cálculo de los potenciales de ionización verticales de la siguiente manera:

- Cálculo de potencial de ionización vertical

$$IP_v = E_n^+ - E_n$$

donde :

IP_v = potencial de ionización vertical

E_n^+ = energía total de la molécula monoionizada con geometría optimizada de molécula neutra

E_n = energía total de la molécula neutra

- Cálculo de los potenciales de ionización adiabáticos:

$$IP_a = E_n^+ - E_n$$

donde :

IP_a = potencial de ionización adiabático

E_n^+ = energía total de la molécula monoionizada con geometría optimizada

E_n = energía total de la molécula neutra

El cálculo de las energías de relajación se realizó de la siguiente manera:

$$\lambda = IP_a - IP_v$$

donde:

λ = energía de relajación

IP_a = potencial de ionización adiabático

IP_v = potencial de ionización vertical

4.3. RESULTADOS Y DISCUSION

Agregados Neutros

En la figura 11 se muestran las geometrías optimizadas de los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno al nivel de teoría MPWB1K/3-21g*.

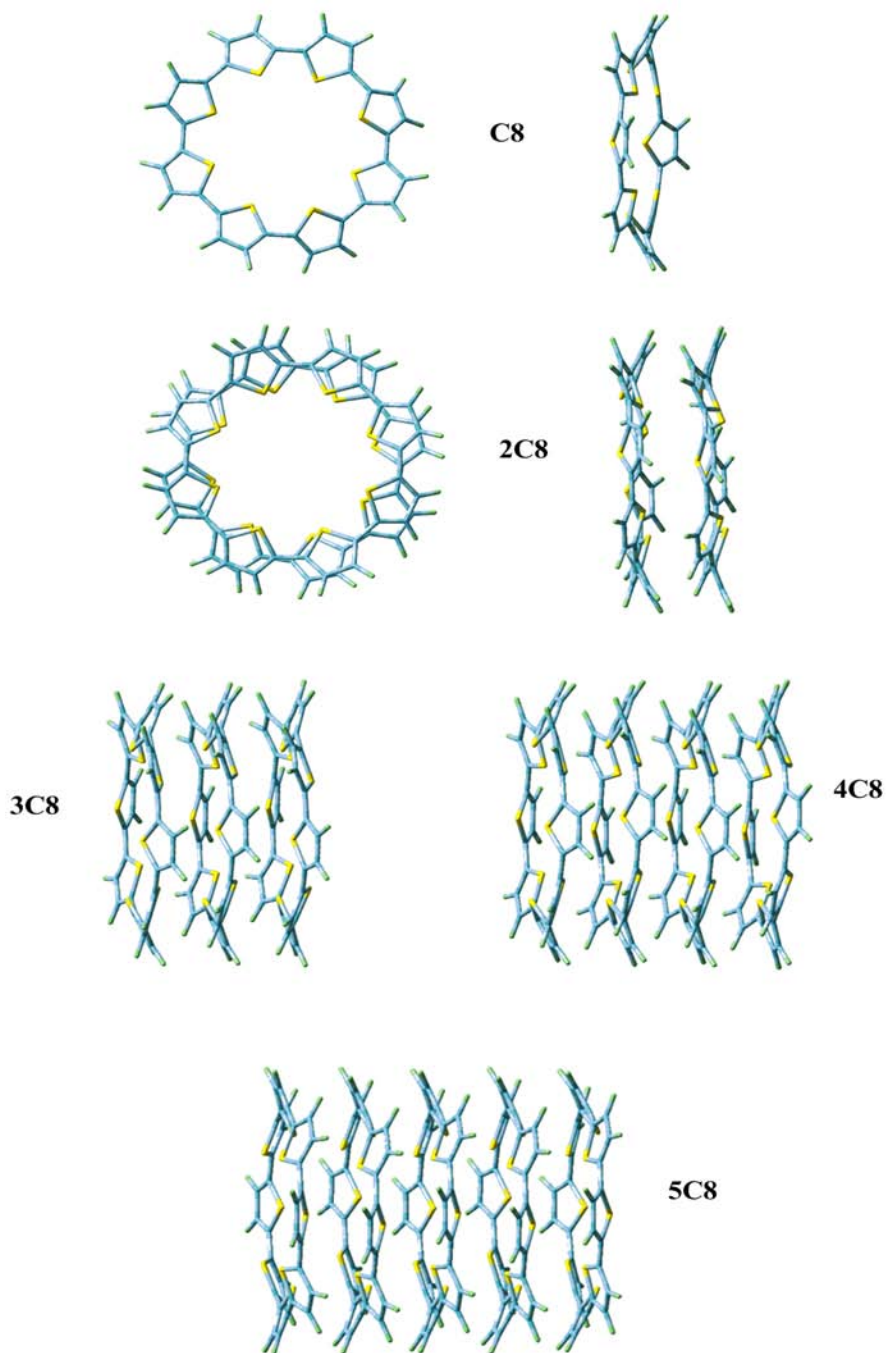


Figura 11. Geometrías optimizadas al nivel de teoría MPWB1K/3-21g* de los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno neutros.

En la tabla 3 se pueden observar las distancias interplanares de las geometrías optimizadas de los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno.

Tabla 3. Distancias interplanares entre los anillos de tiofeno los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno (Å).

Agregado	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5
2C8	3.069	-	-	-
3C8	3.059-3.116	3.066-3.127	-	-
4C8	3.054-3.127	3.108-3.114	3.053-3.128	-
5C8	3.049-3.155	3.085-3.110	3.079-3.112	3.065-3.164

De la tabla 3 podemos observar que realmente no existe un cambio significativo en las distancias interplanares, las cuales se mantienen alrededor de un valor promedio de 3.1Å. Podemos observar también que para el 4C8 y el 5C8 las distancias interplanares entre los anillos internos son más uniformes que aquellas entre los anillos externos, lo que nos habla de que existen diferentes energías de enlace entre los ciclo[8]tiofenos en diferentes posiciones.

Para observar esto, a partir de las geometrías optimizadas al nivel de teoría MPWB1K/3-21g* se calcularon las energías de interacción entre unidades cíclicas en agregados tubulares en estado neutro con el procedimiento explicado en la sección de cálculos, los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Energías de interacción entre los macrociclos de oligociclo[8]tiofeno en los arreglos tubulares neutros (kcal/mol).

Agregado	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5
2C8	-44.8	-	-	-
3C8	-42.9	-42.9	-	-
4C8	-41.3	-39.4	-41.3	-
5C8	-42.1	-38.7	-38.7	-42.1

De la tabla 4, podemos observar que las energías de interacción entre los agregados neutros se encuentran en un rango de entre 38.7 a 44.8 kcal/mol, siendo la más alta la energía de interacción para el 2C8 y la más pequeña corresponde a la energía de interacción entre los ciclos centrales del 5C8. Esto reafirma lo que ya habíamos observado de la tabla de distancias interplanares, que en los ciclos centrales al existir una menor energía de interacción se tienen distancias interplanares mayores que las existentes entre los ciclos externos, los cuales tienen distancias interplanares menores al tener energías de interacción mayores. Las energías de interacción en general pueden considerarse suficientemente fuertes como para formar agregados tubulares estables.

Se realizó la estimación de los anchos de banda para los agregados tubulares, así como para los oligotiofenos cíclicos con el mismo número de unidades repetitivas usando el nivel de teoría TD-B3LYP/6-31g**/MPWB1K/3-21g*, los resultados se pueden observar en la tabla 5.

Tabla 5. Anchos de banda (eV) de agregados tubulares neutros y oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas.

Molécula	Anchos de banda (Calc)
C8	2.60
2C8	2.53
3C8	2.54
4C8	2.52
5C8	2.49
T8	2.28
T16	1.98
T24	1.92
T32	1.89
T40	1.88

Los datos de la tabla 5 demuestran que existe una fuerte interacción entre los orbitales π de los macrociclos que forman los agregados. También podemos observar que el band gap tiende a disminuir conforme aumenta el número de macrociclos, de manera similar que la observada en los oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas, ya que se puede observar una disminución de 2.60 eV para C8 a 2.49 eV para 5C8, sin embargo aun así el valor del band gap para 5C8 es mayor que el correspondiente al politiofeno.

En la figura 12 se puede observar que los orbitales moleculares más importantes involucrados en la transición $S_0 \rightarrow S_1$. En todos los casos, excepto para 3C8 la contribución más importante es debida a la excitación HOMO-LUMO, mientras que para 3C8 la transición HOMO-LUMO+1 es la que domina la transición. Así mismo se puede observar que los orbitales moleculares se encuentran delocalizados a lo largo de todo el agregado tubular mostrando que la excitación $S_0 \rightarrow s_1$ es de carácter global, similar a la excitación en los polímeros conjugados.

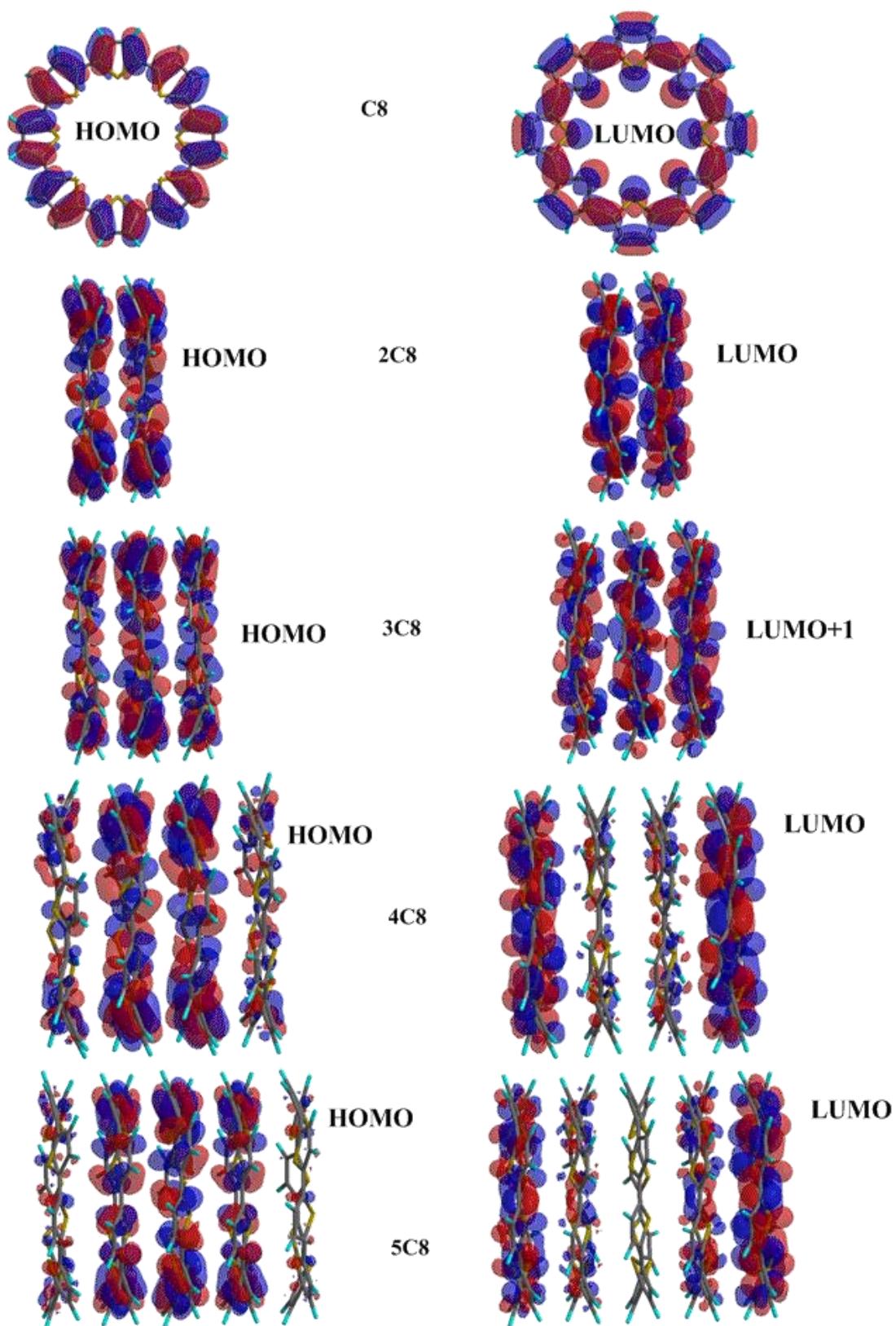


Figura 12. Orbitales moleculares involucrados en la transición $S_0 \rightarrow S_1$ calculados al nivel de teoría B3LYP/6-31g*/MPWB1K/3-21g*.

También, podemos observar que en el caso de los oligotiofenos lineales los tiofenos se encuentran en una posición anti, lo cual da como resultado una estructura plana, sin embargo, en el caso de los oligotiofenos cíclicos la conformación más estable es la conformación sin, la que es responsable de que los anillos de C8 tengan una geometría no planar (Fig. 11), resultado de los impedimentos estéricos debidos a los átomos de azufre. Se sabe que una cadena no planar de polímero tiene como resultado un incremento en el ancho de banda en polímeros conjugados. Por lo tanto, el hecho de que los agregados tubulares tengan band gaps más grandes en comparación con los de los oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas se deben a la geometría no planar de las unidades de C8.

Agregados monooxidados (cationes radical)

El primer paso para el dopaje oxidativo de un polímero conjugado es la formación de un catión radical (polarón). Las especie catiónicas son las responsables del fenómeno de transporte de huecos por medio de un mecanismo de tipo hopping entre moléculas o cadenas adyacentes acompañado de una relajación geométrica.^{37,38}

En la tabla 5 se pueden observar las distancias interplanares de las geometrías optimizadas de los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno en su estado monooxidado.

Tabla 6. Distancias interplanares entre los anillos de tiofeno los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno en su estado monooxidado(Å).

Agregado	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5
2C8+	3.073-3.083	-	-	-
3C8+	3.079-3.111	3.065-3.113	-	-
4C8+	3.052-3.124	3.091-3.112	3.055-3.132	-
5C8+	3.061-3.123	3.092-3.109	3.093-3.105	3.063-3.124

De la tabla 6 podemos observar que las distancias interplanares entre los macrociclos de oligotiofeno son menores que las encontradas para los agregados neutros (Tabla 3).

Asimismo también se calcularon las energías de interacción entre los macrociclos en estado monoionizado para estudiar la influencia de la oxidación en la formación de los macrociclos. En la tabla 7 se muestran los resultados de dichos cálculos.

Tabla 7. Energías de interacción entre los macrociclos de oligociclo[8]tieno en los arreglos tubulares monoionizados (kcal/mol)

Agregado	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5
2C8+	-50.9	-	-	-
3C8+	-47.8	-47.8	-	-
4C8+	-44.9	-48.1	-44.9	-
5C8+	-44.8	-45.0	-45.0	-44.8

En el caso de los agregados tubulares monoionizados (tabla 6) podemos observar que las energías de interacción entre los cationes radicales son mayores en comparación con aquellas de los agregados tubulares neutros, de lo que se puede concluir que la monooxidación favorece el autoensamble de los macrociclos.

Debido a que el polarón representa un catión radical, se puede usar la distribución de densidad de electrón desapareado como una medida de la deslocalización del polarón.

De la figura 13 se puede observar que en los macrociclos C8+ y 2C8+ existe una distribución uniforme del polarón entre los macrociclos, mientras que para los agregados 3C8+, 4C8+ y 5C8+ el polarón se localiza mayormente en el macrociclo central. Estos resultados concuerdan con los obtenidos para los cálculos de nanotubos de ciclo-D,L-octapéptido, en los cuales se demostró que la interacción entre los anillos puede deslocalizar los electrones y huecos a lo largo del eje del tubo.³⁹

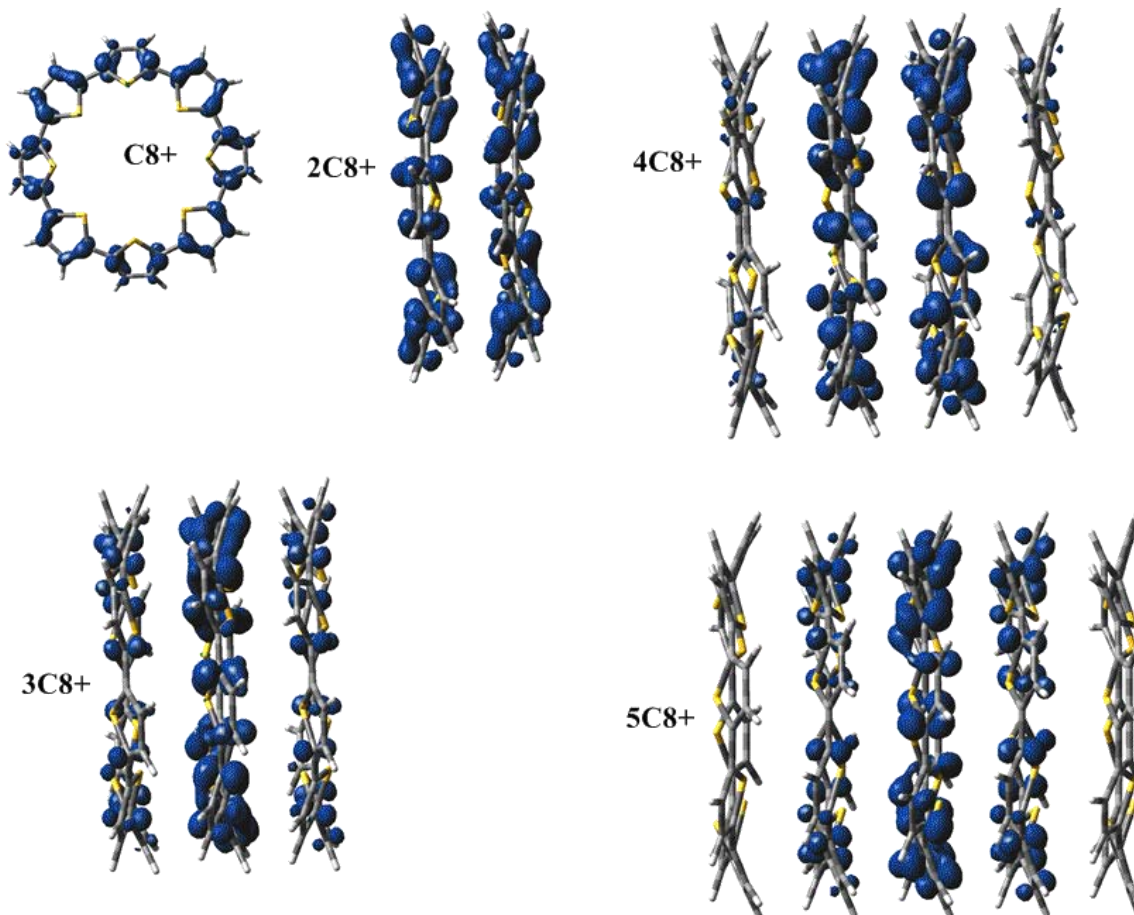


Figura 13. Geometrías optimizadas al nivel de teoría MPWB1K/3-21g* y distribución de densidad de spin desapareado para los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno en su estado monoionizado (catión radical).

Este fenómeno se debe a la estabilización adicional debida a la polarización de los macrociclos cargados por los anillos vecinos neutros. Este efecto se puede observar también en los cationes radicales de catenanos que contienen oligotiofenos cíclicos.^{40,41}

Para comparar la movilidad de los portadores de carga en los agregados tubulares construidos, en comparación con politiofenos lineales, se utilizó el concepto de energía de relajación.

Se calculó el primer y el segundo potencial de ionización adiabático (IP_a) y vertical (IP_v) para los agregados tubulares, ya que la diferencia entre el potencial de ionización vertical y el adiabático representan la energía de relajación (λ) la cual es una medida de la movilidad de un polarón en un sistema conjugado. Generalmente, la energía de relajación disminuye conforme aumentamos el número de unidades repetitivas en la cadena debido a que existe una mayor posibilidad de la deslocalización de la carga a lo largo de la cadena.⁴² En este caso el IP_v nos refleja la conjugación en una molécula neutra y la habilidad del sistema de electrones para estabilizar la carga positiva. A continuación se muestran los resultados de los cálculos para el primer potencial de ionización

(Tabla 8), así como una gráfica en la cual se comparan los potenciales de ionización de los agregados cíclicos con aquellos de los oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas de tiofeno (Figura 14) , a fin de observar la influencia del cambio de la arquitectura macromolecular en los potenciales de ionización.

Tabla 8. Primeros Potenciales de ionización verticales (IP_{v1}) y adiabáticos (IP_{a1}) y la energías de relajación correspondientes (λ_1) (eV)

Molécula	$IP_{v1}^{a)}$	$IP_{a1}^{b)}$	$\lambda_1^{c)}$
C8	6.58	6.33	0.25
2C8	6.21	6.06	0.15
3C8	5.97	5.84	0.13
4C8	5.82	5.68	0.14
5C8	5.74	5.57	0.17
L8	6.19	6.02	0.17
L16	5.93	5.85	0.08
L24	5.83	5.78	0.05
L32	5.76	5.71	0.05
L40	5.73	5.71	0.02

- a) Primer potencial de ionización vertical.
- b) Primer potencial de ionización adiabático.
- c) Energía de relajación.

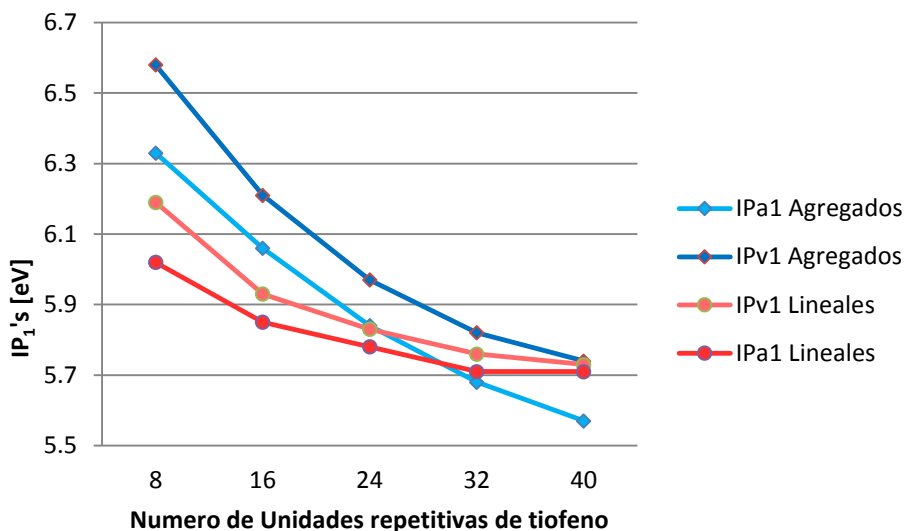


Figura 14. Primeros Potenciales de Ionización de los agregados tubulares de oligotiofenos cíclicos VS Primeros Potenciales de Ionización de los oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas de tiofeno

De la tabla 8 podemos observar que el primer potencial de ionización (tanto adiabático como vertical) disminuye con el número de macrociclos, de forma similar a lo que sucede en los sistemas conjugados lineales, reflejando la participación de todos los macrociclos en la estabilización de la carga positiva; sin embargo, en el caso de los agregados tubulares, los valores de los IPs decrecen más rápidamente que en los oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas, lo que nos habla de una mayor habilidad para estabilizar las cargas en las estructuras tubulares más grandes. Incluso podemos observar que para el caso del 5C8 el potencial de ionización vertical es prácticamente el mismo que para los oligotiofenos lineales y en el caso del potencial adiabático, éste es incluso menor que en los oligotiofenos lineales, lo que nos habla también de una facilidad de oxidación del 5C8 igual o mayor que para el oligotiofeno de L40, el cual se puede considerar como un modelo del Politiofeno. Esto se debe a que los agregados tubulares tienen una mayor deformabilidad que los oligotiofenos lineales, lo que nos lleva a un incremento de las energías de relajación, las cuales analizaremos a continuación.

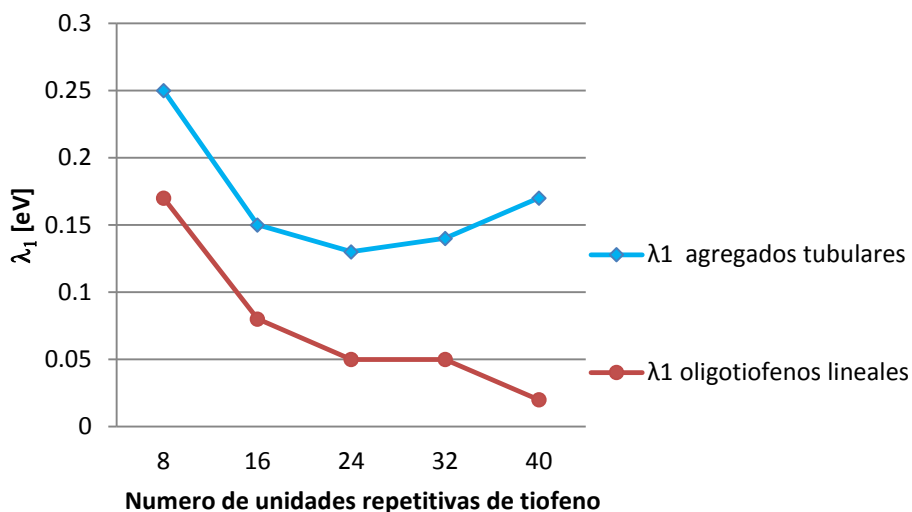


Figura 15. Energías de relajación (λ_1) de los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno VS Energías de relajación de oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas de tiofeno.

Con respecto a las energías de relajación (tabla 8), se observó que las energías de relajación de los agregados tubulares son mayores que aquellas de sus análogos lineales (Figura 15). Esto coincide con resultados de estudios anteriores donde se encontró que las energías de relajación de los oligotiofenos cíclicos son mayores que aquellas correspondientes a los oligotiofenos lineales debido a un mayor cambio de simetría en los cationes cíclicos en la ionización.^{40,41} También podemos observar que mientras que los oligotiofenos lineales mantienen una tendencia decreciente con respecto al número de unidades repetitivas de tiofeno, los agregados tubulares mantienen esa tendencia únicamente hasta el 3C8+, a partir del cual las energías de relajación comienzan a aumentar nuevamente. Esto se debe a que la energía de relajación no depende únicamente de la longitud de la molécula, sino también depende de la deformabilidad de dicha molécula. Como se mencionó anteriormente, las energías de relajación disminuyen conforme aumenta la deslocalización del polarón, además de que se sabe que las energías de relajación se encuentran relacionadas a la raíz cuadrada de la longitud de la cadena en los oligómeros lineales,⁴² sin embargo, también se ha encontrado que el aumento en la deformabilidad de un sistema conjugado incrementa la energía de relajación.

En este caso podemos estimar la deformabilidad de los agregados tubulares comparando los resultados obtenidos de los cálculos de optimización total y parcial de las energías de los agregados tubulares. Para ello, los átomos más remotos de las estructuras totalmente optimizadas de los agregados tubulares se fijaron y las distancias entre ellos se incrementaron en 1 Å con respecto a la geometría totalmente relajada, ya con estos cambios se procedió a optimizar la geometría utilizando esta nueva configuración de los agregados tubulares. La diferencia de energías entre las estructuras total y parcialmente optimizadas nos

proporciona una medida de la deformabilidad del sistema. En la tabla 8 se muestran los valores de dicha diferencia de energías para cada uno de los agregados tubulares.

Tabla 9. Deformabilidad de los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno en estado monoionizado.

Molécula	ΔE_d [Kcal/mol]
C8+	5.8
2C8+	6.3
3C8+	7.1
4C8+	4.4
5C8+	4.3

De acuerdo a los cálculos realizados, la ΔE_d muestra un aumento hasta el 3C8+, a partir del cual comienza a decaer nuevamente, lo cual coincide con la tendencia que siguen las energías de relajación calculadas para los agregados tubulares en su estado monoionizado, por lo que podemos decir que la energía de relajación se encuentra directamente relacionada con la deformabilidad de los agregados tubulares.

Agregados dioxidados (dicaciones radical)

Asimismo, se calcularon las energías de los dicaciones en diferentes estados de espín (triplete y singulete de capa abierta y capa cerrada), encontrándose que las energías de los estados singulete de capa abierta eran siempre menores que aquellas de singulete de capa cerrada, mientras que las energías de los estados singulete de capa abierta eran similares o menores que las de los estados tripletes; la diferencia entre estas energías disminuye con el número de unidades de tiofeno tanto en los oligotiofenos lineales como en los agregados tubulares.

Otro aspecto que se analizó fue el determinar para el caso de los agregados tubulares diionizados que estado dicaciónico era el más estable: el de un bipolarón o de un par de polarones. Zade y Bendikov²⁰ mostraron que la solución de singulete restringido es inestable con respecto a la solución no restringida para los oligotiofenos lineales y cíclicos en estado dicaciónico, así como para los nodos y catenanos de oligotiofenos. Para el caso de los dicaciones, podemos decir que la solución restringida (RHF) corresponde a un bipolarón, mientras que la solución no restringida (UHF) corresponde a un par de polarones. Cuando un oligómero lineal contiene menos de 6-8 unidades repetitivas, la solución no restringida converge a una solución restringida, reflejando la imposibilidad de una disociación del bipolarón. Esto coincide con los resultados encontrados para los agregados tubulares de oligotiofenos cíclicos en el presente trabajo.

La tabla 10 muestra las energías relativas de los agregados tubulares de oligotiofenos cíclicos en su estado diionizado para diferentes estados de spin.

Tabla 10. Diferencia de energías entre el estado los dicaciones en estado triplete y singulete de capa abierta (ΔE_1) y entre el estado singulete de capa cerrada y singulete de capa abierta (ΔE_2) y los valores esperados del operador S^2 para triplete $\langle S^2_t \rangle$ (Kcal/mol) y para singulete de capa abierta $\langle S^2_{oss} \rangle$ (Kcal/mol) para los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno así como para los oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas de tiofeno.

Molécula	ΔE_1	ΔE_2	$\langle S^2_t \rangle$	$\langle S^2_{oss} \rangle$
C8+2	-7.07	-0.55	0.52	2.08
2C8+2	-4.50	-0.61	0.50	2.03
3C8+2	-2.07	-0.31	0.43	2.03
4C8+2	-0.21	-1.57	0.94	2.02
5C8+2	0.00	-3.73	1.00	2.02
L8+2	-1.98	-6.24	1.05	2.08
L16+2	-0.09	-13.91	1.13	2.12
L24+2	0.00	-11.52	1.10	2.10
L32+2	0.00	-9.09	1.06	2.06
L40+2	0.00	-7.38	1.03	2.03

En la tabla 10 podemos observar que la solución no restringida (singulete de capa abierta) es más estable que la solución restringida (singulete de capa cerrada) tanto para los agregados tubulares como para los oligotiofenos lineales. Asimismo, se calcularon las energías de los dicaciones en diferentes estados de espín (triplete y singulete de capa abierta y capa cerrada), encontrándose que las energías de los estados singulete de capa abierta eran siempre menores que aquellas de singulete de capa cerrada, mientras que las energías de los estados singulete de capa abierta eran similares o menores que las de los estados tripletes. La diferencia entre el estado triplete y singulete de capa abierta es mayor para el ciclo[8]tiofeno diionizado (C8+2) en el cual podemos observar que la diferencia es de 7.07 kcal/mol, pero conforme se van agregando unidades repetitivas de tiofeno al sistema, va aumentando la estabilidad del mismo, tanto para los agregados tubulares como para los oligotiofenos lineales. En el caso de los oligotiofenos lineales los estados triplete y singulete de capa abierta se vuelven

degenerados cuando hay presentes 16 unidades repetitivas de tiofeno (L16+2), lo cual corresponde a un par de polarones totalmente disociado. En el caso de los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno, la completa disociación del par de polarones ocurre hasta el 5C8+2 cuando los estados triplete y singulete se vuelven degenerados en energía. Se ha demostrado que en el caso de un confinamiento excesivo, los defectos doblemente cargados generalmente se encuentran localizado en el estado triplete debido a las restricciones adicionales impuestas por la repulsión de Pauli lo que nos lleva a un incremento de la energía para esos estados.⁴¹

De igual forma se utilizó la distribución de la densidad de electrón desapareado como una medida de la delocalización del polarón en los dicationes.

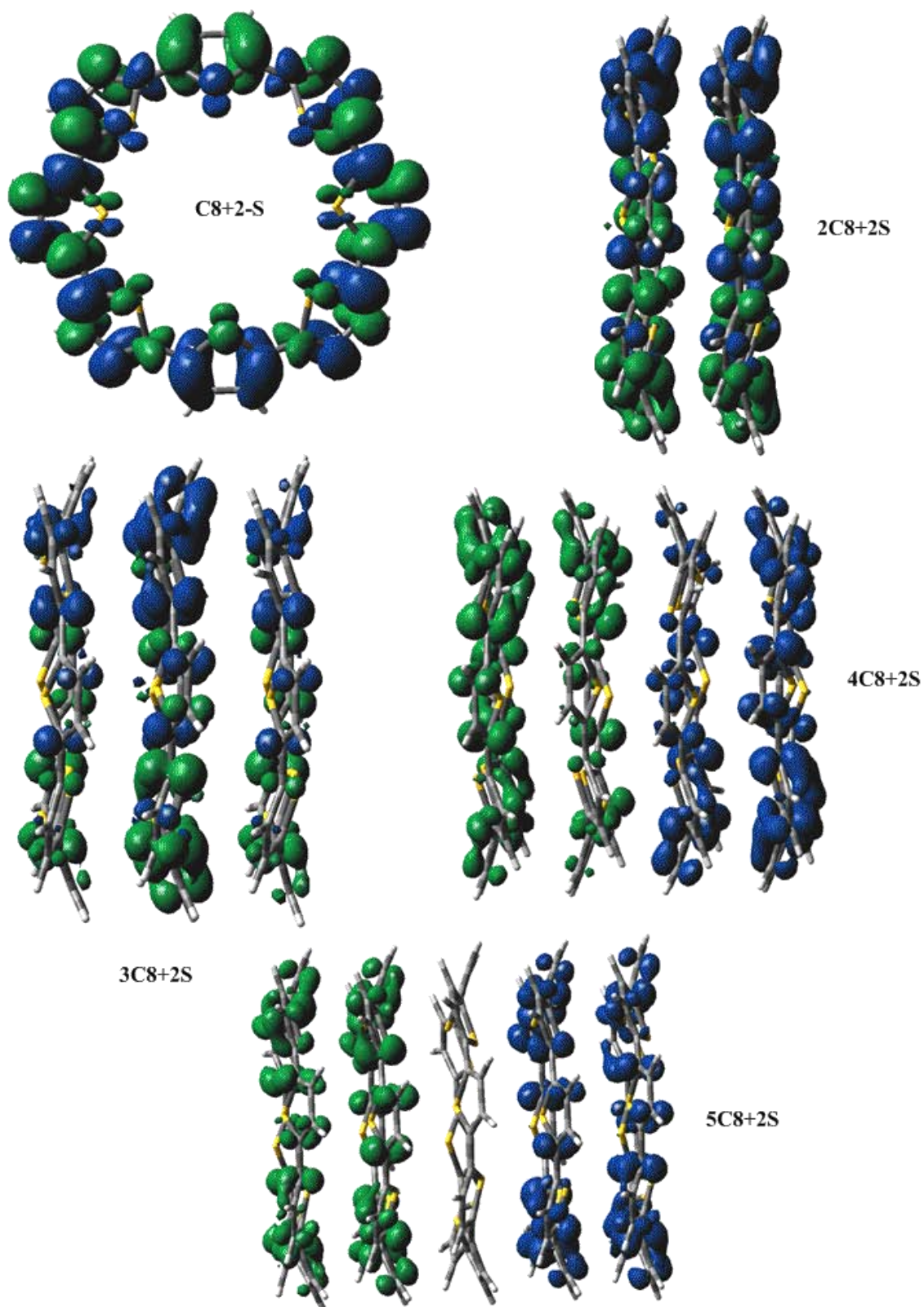


Figura 16. Geometrías optimizadas al nivel de teoría MPWB1K/3-21g* y distribución de densidad de spin desapareado para los agregados tubulares en estado diionizado (dicaciones radicales). Se muestran en diferentes colores los electrones α y β .

En la figura 16 podemos observar la densidad de distribución de spin en el estado singulete de capa abierta para los dicaciones de C8 y los agregados tubulares de oligotiofenos ciclo[8]tiofeno. Podemos observar que aún en la molécula más pequeña que es el C8²⁺-S ya se puede observar una separación entre los dos polarones lo cual se refleja en la diferencia de 0.55 kcal/mol entre las soluciones restringida y no restringida. Ya en los agregados 2C8+2-S y 3C8+2-S se puede observar una mayor disociación de los polarones, dentro de cada uno de los anillos. Sin embargo, el 4C8+2-S y 5C8+2-S podemos observar que los polarones se disocian en diferentes macrociclos y no dentro de cada macrociclo como en el caso de los agregados más pequeños. La separación de los polarones en los dicaciones puede también verse de la tabla 10 observando la diferencia de energías que existe entre el estado singulete de capa abierta y el estado triplete, ya que conforme aumentan el número de macrociclos en los agregados disminuye la diferencia de energías entre los dos estados, hasta llegar a ser 0 para el 5C8+2-S lo que coincide con lo que podemos observar en la figura 16, es decir que el bipolarón ya se encuentra totalmente disociado.

A partir de las energías totales de las moléculas con geometría optimizada en estado singulete de capa abierta se determinaron las energías de interacción en los macrociclos. Los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Energías de interacción entre los macrociclos de oligociclo[8]tiofeno en los arreglos tubulares diionizados (para singulete de capa abierta) (kcal/mol)

Agregado	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5
2C8+2-S	-9.65	-	-	-
3C8+2-S	-15.5	-15.5	-	-
4C8+2-S	-20.3	-17.2	-20.3	-
5C8+2-S	-26.1	-20.1	-20.1	-26.1

Podemos observar en la tabla 11 que, contrariamente a lo que sucede con la monoionización, una segunda ionización debilita las interacciones entre anillos, ya que se aprecia una caída considerable en los valores de las energías de interacción entre los macrociclos con respecto a aquellas entre los macrociclos en los agregados tubulares neutros y monoionizados. El valor más grande de energía de interacción es el correspondiente a el 5C8+2-S, aun así este valor es mucho menor que el correspondiente a su catión radical (5C8⁺); en el caso del 2C8+2-S el valor decae hasta un quinto de la energía de interacción del 2C8⁺. Esto se puede explicar debido a la gran repulsión que existe entre los polarones. En el caso del 2C8+2-S como se puede apreciar en la figura 16 y de los datos mostrados en la tabla 10, los polarones no se encuentran aún muy disociados lo cual hace que la repulsión entre estos sea mucho mayor, al grado de que puede llegarse a dar el caso de la disociación del agregado. Como ya se había

mencionado, al aumentar el número de macrociclos (y por lo tanto de unidades repetitivas de tiofeno), va aumentando la disociación de los polarones, hasta el grado de encontrarse totalmente disociados en el 5C8+2-S, dicha disociación disminuye la repulsión entre los macrociclos, estabilizándolos y favoreciendo la interacción entre ellos.

A continuación se muestran las distancias interplanares de las geometrías optimizadas de los dicaciones radicales de los agregados tubulares en estado singulete de capa abierta y triplete.

Tabla 12. Distancias interplanares entre los anillos de tiofeno los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno diionizados (para singulete de capa abierta y triplete) (Å).

Agregado	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5
2C8+2-S	3.092-3.110	-	-	-
3C8+2-S	3.078-3.126	3.073-3.126	-	-
4C8+2-S	3.081-3.129	3.106-3.128	3.083-3.120	-
5C8+2-S	3.068-3.126	3.100-3.130	3.095-3.119	3.074-3.120
2C8+2-S	3.062-3.092	-	-	-
3C8+2-S	3.071-3.140	3.082-3.141	-	-
4C8+2-S	3.080-3.127	3.114-3.128	3.076-3.119	-
5C8+2-S	3.075-3.118	3.094-3.123	3.093-3.122	3.068-3.123

De la tabla 12 podemos observar que existe un aumento de las distancias interplanares entre los anillos en comparación con aquellas que se presentan en el caso de los agregados tubulares neutros y en estado monoionizado, todo esto a consecuencia de la disminución de las energías de interacción entre los macrociclos de los agregados tubulares, siendo más evidente en los agregados más pequeños en los cuales aumenta de 3.069Å para el 2C8 y 3.073-3.083Å para 2C8+, hasta 3.092-3.111Å para el 2C8+2-S y 3.062-3.092Å para el 2C8+2-T, esto coincide con el hecho de que la energía de interacción entre estos agregados es muy débil. Para los agregados tubulares más grandes, podemos observar que en todos los casos las distancias interplanares entre los macrociclos son mayores que las de sus los correspondientes agregados tubulares en estado neutro y monoionizado, aunque no se nota un aumento tan evidente debido a que en estos hay una mayor estabilización de los agregados por la mayor deslocalización de los polarones.

Tabla 13. Segundos Potenciales de ionización verticales (IP_{v2}) y adiabáticos (IP_{a2}) y la energías de relajación correspondientes (λ_2) (eV)

Molécula	$IP_{v2}^a)$	$IP_{a2}^b)$	$\lambda_2^c)$
C8	8.82	8.60	0.22
2C8	8.26	8.12	0.14
3C8	7.84	7.73	0.11
4C8	7.55	7.40	0.15
5C8	7.41	7.14	0.27
L8	8.20	8.06	0.14
L16	6.91	6.75	0.16
L24	6.49	6.39	0.10
L32	6.30	6.24	0.06
L40	6.30	6.10	0.20

- a) Segundo potencial de ionización vertical
 b) Segundo potencial de ionización adiabático
 c) Energía de relajación

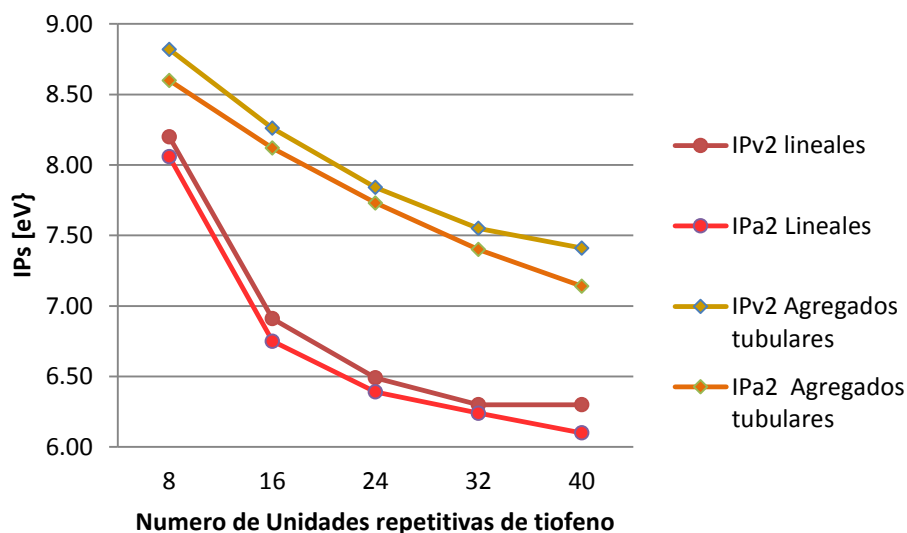


Figura 17. Segundos Potenciales de Ionización de los agregados tubulares de oligotiofenos cíclicos VS Segundos Potenciales de Ionización de los oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas de tiofeno.

Como podemos observar de la tabla 13 y la figura 17, los segundos potenciales de ionización mantienen la tendencia de disminuir conforme aumenta el número de unidades repetitivas de tiofeno, aun así, tanto el segundo potencial de ionización vertical como el adiabático se mantienen siempre por encima de los valores

correspondientes a la segunda oxidación de los oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas de tiofeno.

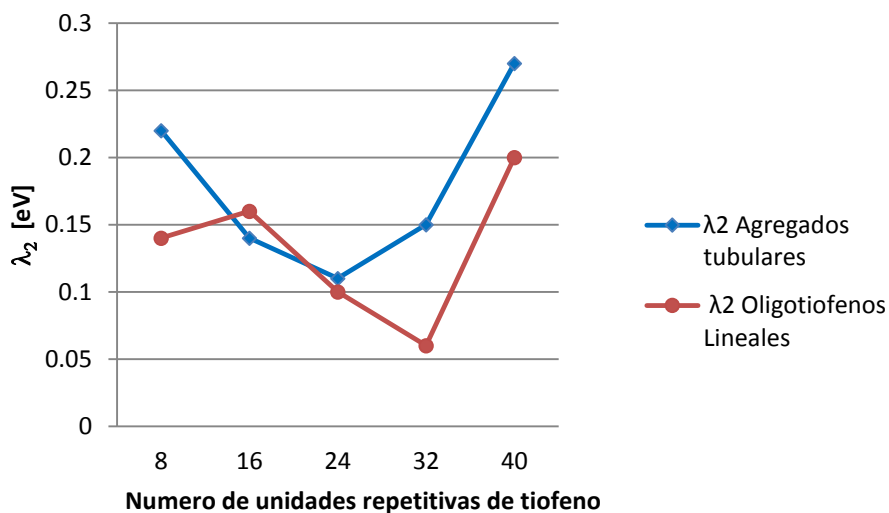


Figura 18. Energías de relajación (λ_2) de los agregados tubulares de ciclo[8]tiofeno VS Energías de relajación de oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas de tiofeno.

La segunda relajación de energía (λ_2) para los agregados tubulares es mayor que la de los oligotiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas de tiofeno (figura 18), al igual que para la primera energía de relajación (λ_1), nuevamente debido a la mayor deformabilidad de los agregados tubulares con respecto a los oligotiofenos lineales.

5. CONCLUSIONES

Por medio de los cálculos pudimos demostrar que existen energías de interacción lo suficientemente altas entre los macrociclos en los agregados tubulares en su forma neutra (38.7-44.8 kcal/mol), y tal hecho los vuelve candidatos prometedores para el autoensamble.

Asimismo, los agregados tubulares neutros pierden fácilmente un electrón para convertirse en cationes radicales.

Los potenciales de ionización adiabáticos para 4C8 y 5C8 son mayores incluso que los correspondientes a los politiofenos lineales.

Las energías de interacción entre los macrociclos son incluso mayores que las que se obtuvieron para los agregados tubulares en estado neutro, lo que nos habla de que el autoensamble se ve favorecido en el estado monooxidado.

La oxidación de los agregados neutros nos conduce a la formación de un polarón. Dicho polarón se encuentra deslocalizado hacia el eje tubular, aunque la mayor parte de él se encuentra localizada en los macrociclos centrales.

La energía de relajación en los agregados tubulares es mayor que la correspondiente a politiofenos lineales con el mismo número de unidades repetitivas, esto debido a su mayor deformabilidad.

El estado dicationico más estable para los agregados tubulares estudiados es un par de polarones y no un bipolaron. A su vez, un par de polarones en estado singlete es más estable que en estado triplete. Esta diferencia se vuelve cada vez menor conforme el tamaño del sistema aumenta, lo que corresponde a un bipolaron completamente disociado, volviéndose cero para el pentámero.

La energía de interacción entre los macrociclos decrece fuertemente en los dicaciones debido a la repulsión electrostática entre los polarones. En el caso de los agregados tubulares más pequeños, este efecto se vuelve particularmente importante ya que esto nos puede llevar a la disociación de dichos agregados en agregados monocationicos más pequeños.

6. REFERENCIAS.

-
- ¹ Srivastava, D.; Menon, M.; Cho, K.; Computing in Science & Engineering, July/August 2001, 42-55.
- ² Nelson, J.C.; Saven, J.G.; Moore, J. S.; Wolynes. P. G.; Science 227, 1793 (1997).
- ³ Bong, D. T.; Clark, Thomas D.; Granja, J. R.; Ghadiri, M. R.; Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 988 - 1011.
- ⁴ Krömer, J.; Rios-Carreras, I.; Fuhrmann, G.; Musch, C.; Wundelin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, No. 19, 3481-3486.
- ⁵ Shimizu, Toshimi ; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.; Vol. 46 (2008); 2601-2611
- ⁶ Nakao, K.; Nishimura, M.; Tamachi, T.; Kuwatani, Y.; Miyasaka, H.; Nishinaga, T.; Iyoda. M., J. Am. Chem Soc., 2006.
- ⁷ Fuhrmann, G.; Debaerdemaeker, T.; Bäuerle, P. Chem. Commun. 2003, 948.
- ⁸ Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P., Adv. Mater. 2006, 18, 447.
- ⁹ Mena-Osteritz, E., Adv. Mater. 2002, 14, No. 8, April 18, 609-616.
- ¹⁰ Handbook of Oligo & Polythiophenes.; Fichou, D., Ed. Wiley-VCH; Weinheim, Germany, 1999.
- ¹¹ (a) Handbook of Conducting Polymers 2nd Edition (Eds.: T. Skotheim, J. Reynolds, r. Elsenbamer), Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA, 1998. (b) Handbook of Conducting Polymers (Ed.: T. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA, 1986.
- ¹² Electrical Properties of Polymers.; Blythe, T., Bloor, D., Cambridge University Press, 2a Edic., United Kingdom, 2005.
- ¹³ Conducting Polymers: Fundamentals and Applications. A Practical Approach.; Chandrasekhar, P., Klower Academic, Boston, 1999.
- ¹⁴(a) Tourillon, G. Garner, F., J. Electroanal. Chem., 135, 173, 1982. (b) Hotta s., Hosaka, T., Shimotsuna, W.; Synth. Met., 6, 317, 1983. (c) Druy, M. S., Seymour, R. J., J. Phys Paris Colloq. C3 44, 595, 1983.

-
- ¹⁵ Horovitz, B., *Solid State Commun.*, 1982, 41, 729.
- ¹⁶ Holstein, T., *Ann. Phys (N.Y.)* 1959, 8, 325.
- ¹⁷ Fuhrmann, G.L., *Síntesis and Characterization of Oligothiophene - based Fully π conjugated Macrocycles*, University of Ulm, Germany, 2006, Disertation.
- ¹⁸ *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*; Atwood, J. L.; Steed, J. W.; CRC Press, United States of America, 2004.
- ¹⁹ Bednarz, M.; Reineker, P.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *J. Luminescence*, 2004, 110, 225-231.
- ²⁰ Zade, S.S.; Bendikov, M. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 2972-2981.
- ²¹ Tsuzuki, S.; Honda, K.; Azumi, R.; *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 12200-12209.
- ²² *Computational chemistry. A practical Guide for Applying Thechniques to Real World Problems*; Young. D.; Wiley-Interscience, United States of America, 2001.
- ²³ *Introduction to Computational Chemistry*; Jensen. F., Wiley-VCH, 1998.
- ²⁴ *Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science.*; Springborg, M., John Willey & Sons, New York, 1998.
- ²⁵ *A Chemist's Guide for Density Functional Theory*; Koch, W., Holthausen, M.; 2^a Edición, Wiley-VCH, Verlag, GmbH, 2001.
- ²⁶ *Química Cuántica.*; Levine, I. N., Ed. Prentice Hall, 5^a Edic., 2001.
- ²⁷ Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.* 136, B864-871, 1964.
- ²⁸ *Introducción a la Química Computacional*; Cuevas, G.; Cortés, F.; Fondo de Cultura Económica, 2003.
- ²⁹ TITAN Tutorial and User's Guide
- ³⁰ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth,

G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, revision B.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.

³¹ Chaasinski, G.; Szczniak, M. M.; Chem. Rev. 2000, 100, 4227.

³² Truhlar, D. G.; Zhao, Y.; J. Phys. Chem. A 2004, 108, 6908-6918.

³³ Brédas, J. L., Silbey, R.; Bourdeaux, S. s.; Chance, R. R.; J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6555.

³⁴ Choi, Y.; Tepavcevic, S.; Xu, Z.; Hanley, L.; Chem. Mater. 2004, 16, 1924.

³⁵ Tepavcevic, S.; Wroble, A. T.; Bissen, M.; Wallace, D. J.; Choi, Y.; Hanley, L.; J. Phys. Chem. B 2005, 109, 7134.

³⁶ Kobayashi, M.; Chen, J.; Chung, T. C.; Moraes, F.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; Synth. Met. 1984, 9, 77.

³⁷ Brédas, J. L.; Calbert, J.P.; da Silva, D. A.; Cornil, J.; Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2002, 99, 5804.

³⁸ Cornil, J.; Beljonne, D.; Calbert, J.P.; Brédas, J. L.; Adv. Mater. 2001, 13, 1053.

³⁹ Fukasaku, K.; Takeda, K.; Shiraishi, K.; J. Phys. Soc. Jpn., 1997, 66,3387.

⁴⁰ Fomine, S.; Guadarrama, P, J. Phys Chem. A, 2006, 110, 10098.

⁴¹ Fomine, S.; Guadarrama, P.; Flores, P.; J. Phys. Chem., A 2007, 111, 3124.

⁴² Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2339.