



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TEORICO-COMPUTACIONAL DE LAS  
PROPIEDADES OPTICAS DE COMPUESTOS DERIVADOS  
DEL ACIDO TEREFTALICO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

**RUBEN EDUARDO ESTRADA SALAS**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA



MEXICO, D.F.

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Andoni Garritz Ruiz  
VOCAL: Dr. Roberto René Salcedo Pintos  
SECRETARIO: Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente  
1<sup>er</sup>. SUPLENTE: Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández  
2<sup>o</sup>. SUPLENTE: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Materia Condensada y Criogenia

Instituto de Investigaciones en Materiales

Universidad Nacional Autónoma de México.

**Asesor**



Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

**Sustentante**

Estrada Salas Rubén  
Rubén Eduardo Estrada Salas

# DEDICATORIA

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

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

## *AGRADECIMIENTOS*

- ✚ *Al Dr. Ariel Valladares por aceptarme como su alumno y colaborador en sus investigaciones, por su asesoría durante el desarrollo de este trabajo y por los conocimientos que obtuve de usted durante todo este tiempo.*
- ✚ *Al Dr. Roberto Salcedo y al Dr. Andoni Garritz por el tiempo empleado en la revisión del texto.*
- ✚ *Al programa de becas PROBETEL-UNAM por la beca recibida para el desarrollo de este trabajo.*
- ✚ *A la Facultad de Química, a sus profesores y a su personal por contribuir en mi formación académica y en mi desarrollo profesional.*
- ✚ *Al Instituto de Investigaciones en Materiales y sus miembros por todos los servicios que me brindaron para la realización del trabajo computacional y la revisión bibliográfica.*
- ✚ *A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi segundo hogar desde el Bachillerato y de la cual me siento muy orgulloso de pertenecer. Agradezco a todos los que forman parte de esta institución y que de alguna manera contribuyeron a mi formación integral como ser humano. ¡Una Goya para ti, mi querida Universidad!*

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

**MENCIO** (Discípulo de Confucio)

# INDICE

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo I: Compuestos derivados del ácido Tereftálico</b>	<b>7</b>
1.1 Estructura química.....	7
1.1.1 Ésteres.....	7
1.1.2 Amidas.....	9
1.1.3 Ésteres de tioles.....	11
<b>Capítulo II: Propiedades ópticas</b>	<b>12</b>
2.1 Absorción óptica, luminiscencia y otros procesos ópticos.....	12
2.2 Espectros de absorción óptica y de fluorescencia.....	17
<b>Capítulo III: Teoría de Funcionales de la Densidad</b>	<b>22</b>
3.1 Principio variacional.....	23
3.2 Primeros modelos.....	25
3.3 Desarrollo formal de la Teoría de Funcionales de la Densidad.....	28
3.3.1 Teoremas de Hohenberg – Kohn.....	29
3.3.1.1 Primer teorema.....	29
3.3.1.2 Segundo teorema.....	32
3.3.2 Formalismo Orbital–Densidad: Ecuaciones de Kohn– Sham.....	34
3.3.3 Aproximación Local de la Densidad (LDA).....	38
3.3.4 La aproximación de Harris.....	42

<b>Capítulo IV: Cálculos teórico – computacionales</b>	<b>45</b>
4.1 Cálculos de optimización de la geometría molecular.....	46
4.1.1 Descripción del programa FastStructure.....	47
4.1.1.1 Parámetros electrónicos de simulación usados en FastStructure.....	48
4.2 Cálculos para obtener los espectros de absorción óptica.....	51
4.2.1 Descripción del programa DMol <sup>3</sup> .....	51
4.2.1.1 Parámetros electrónicos de simulación usados en DMol <sup>3</sup> .....	52
<b>Capítulo V: Resultados y análisis</b>	<b>57</b>
5.1 Comparación entre las estructuras estudiadas del tereftalato de dimetilo (Estructura optimizada y su imagen espejo).....	57
5.1.1 El Operador Tijera.....	62
5.2 Comparación entre las estructuras estudiadas de Tereftalato de dimetilo, N,N'-dimetil Tereftalamida y Tereftalato de dimetano tiol.....	67
5.3 Comparación entre las estructuras estudiadas del Tereftalato de dimetilo, Tereftalato de dietilo y Tereftalato de dipropilo.....	72
<b>Capítulo VI: Conclusiones</b>	<b>75</b>
<b>Referencias</b>	<b>77</b>



---

# INTRODUCCIÓN

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

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

Actualmente, la investigación en materiales con aplicaciones en electrónica y optoelectrónica es de gran importancia debido al gran uso de estas disciplinas en distintos campos del quehacer humano. En esta área de investigación es de gran utilidad la Química Computacional ya que, aunque los modelos computacionales no son perfectos, pueden ayudarnos a predecir con buena precisión propiedades ópticas y electrónicas de diversos materiales, antes de que estos sean sintetizados. Esto resulta en un ahorro económico y de tiempo ya que así

---

podemos saber si dicho material será útil o no para los fines deseados antes de sintetizarlo.

El presente trabajo de tesis, hace uso de la Química Computacional para calcular teóricamente los espectros de absorción óptica de dos estructuras moleculares geoméricamente diferentes de Tereftalato de dimetilo así como de otros compuestos derivados del ácido Tereftálico los cuales son: Tereftalato de dietilo, Tereftalato de dipropilo, N,N'-dimetil Tereftalamida y Tereftalato de dimetano tiol.

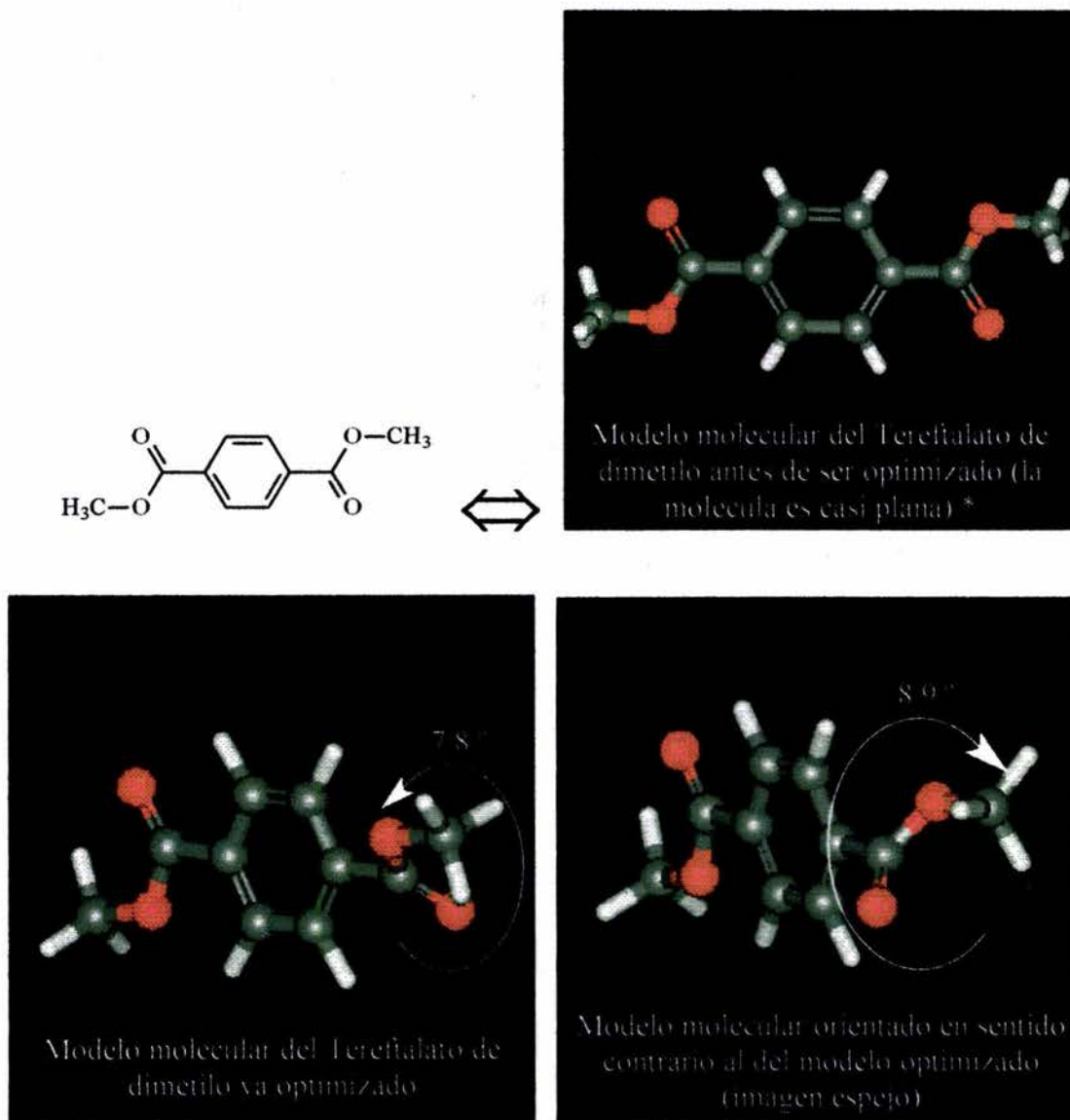
Para realizar dichos cálculos teóricos se utilizaron los programas DMol<sup>3</sup> y FastStructure, por medio de la interfase gráfica del programa Cerius<sup>2</sup> y con la ayuda de la supercomputadora Cray-Origin 2000 de la UNAM.

El primer paso a seguir fue la realización de los cálculos para encontrar la geometría óptima (de menor energía) de cada una de las moléculas de los compuestos antes mencionados con el programa FastStructure, el cual utiliza la aproximación de densidad local (LDA) de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) y, en este caso, se utilizó la funcional de intercambio VWN (Vosko, Wilk y Nusair).

Se tomó la molécula con geometría optimizada del Tereftalato de dimetilo y se le rotó el grupo funcional éster que quedaba fuera del plano de la molécula de tal forma que quedara como la imagen espejo de dicha molécula optimizada.

Posteriormente se realizaron los cálculos para encontrar los espectros teóricos de absorción óptica de cada compuesto utilizando el programa DMol<sup>3</sup>. Una vez calculados los espectros, se realizaron los siguientes estudios comparando dichos espectros teóricos:

1. Estudio del cambio en la absorción óptica de la molécula con respecto a la rotación del grupo funcional éster del Tereftalato de dimetilo orientado fuera del plano de la molécula.



\* Este modelo molecular nos fue proporcionado por el Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM.

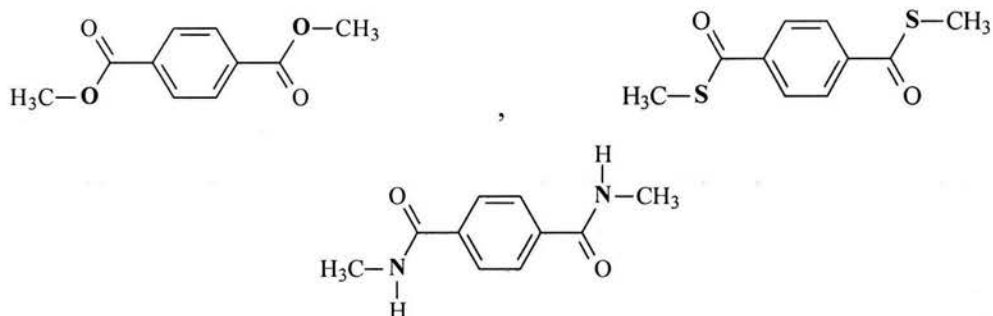
**Figura (1-1):** Estructuras moleculares estudiadas del Tereftalato de dimetilo.

---

El motivo para estudiar este compuesto, Tereftalato de dimetilo, es la mención realizada por el Dr. Víctor Castaño en el Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Física del 2002, de que las propiedades ópticas cambian dependiendo de la orientación del grupo funcional éster. <sup>2</sup>

Se observa que uno de los dos grupos éster del modelo optimizado forma un ángulo de  $7.8^\circ$  con el plano de la molécula; mientras que en el modelo orientado en sentido contrario (imagen espejo), el grupo éster forma un ángulo de  $8.9^\circ$  con el plano de la molécula, cuando debería ser también de  $7.8^\circ$  (pero en sentido contrario). Esto podría deberse a limitaciones gráficas del programa que no permitieron rotar el grupo a exactamente  $7.8^\circ$  en sentido contrario; sin embargo, se decidió dejar así el modelo de imagen espejo al no considerarse que  $1.1^\circ$  afectarían los resultados en forma considerable. El grupo éster que no fue rotado en sentido contrario, aparentemente se encuentra sobre el plano de la molécula, pero en realidad tiene una ligera inclinación de  $3.2^\circ$ , sin embargo, esto no fue tomado en cuenta ya que este grupo funcional permaneció sin cambios, orientado en la misma dirección para ambos modelos estudiados.

2. Estudio del cambio en la absorción óptica con respecto a la sustitución del grupo éster de metilo por los grupos metilamida y éster de metano tiol.



**Figura (1-2):** Estructuras moleculares estudiadas del Tereftalato de dimetilo, de la N,N'-dimetil Tereftalamida y del Tereftalato de dimetano tiol.

---

Como se verá en el análisis de resultados, al no encontrarse algún cambio notable en las propiedades ópticas del Tereftalato de dimetilo al cambiar la orientación del grupo funcional éster, se decidió realizar otros estudios que complementarían el trabajo de tesis. De esta forma, se estudió también como cambiaban las propiedades ópticas de este compuesto ante otro tipo de cambios en la estructura y composición de la molécula.

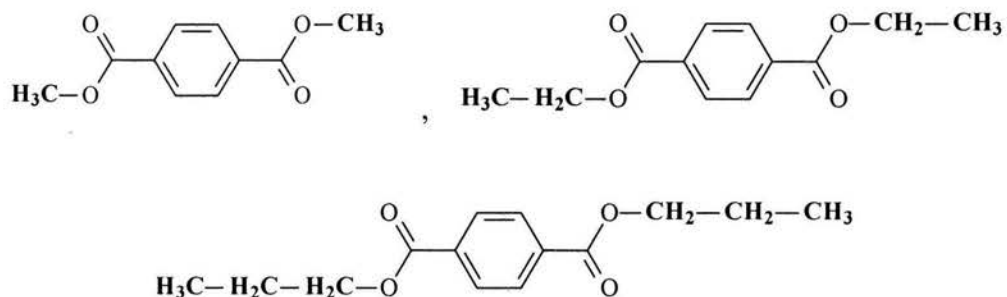
Por esta razón, en este segundo estudio se pretende observar el cambio en las propiedades ópticas del Tereftalato de dimetilo cuando se sustituye el oxígeno de la parte metoxi de los grupos éster, por elementos vecinos a éste en la tabla periódica. Se escogieron el elemento más cercano de la misma familia: el azufre; y uno de los elementos más cercanos del mismo período: el nitrógeno.

					18
					2
					He
					Helio
13	14	15	16	17	18
5	6	7	8	9	10
B	C	N	O	F	Ne
Boro	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno	Flúor	Neón
13	14	15	16	17	18
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Aluminio	Silicio	Fósforo	Azufre	Cloro	Argón

**Figura (1-3):** Fragmento de la tabla periódica que muestra la vecindad del nitrógeno, del oxígeno y del azufre.

No se escogió al flúor como elemento vecino del mismo período porque éste sólo puede formar un enlace, lo que no permite que haya un grupo metilo unido a éste como en el caso de los elementos escogidos.

- 
3. Estudio del cambio en la absorción óptica con respecto al cambio en el tamaño de la cadena alquímica de los grupos éster (éster de metilo, éster de etilo y éster de propilo).



**Figura (1-4):** Estructuras moleculares estudiadas del Tereftalato de dimetilo, del Tereftalato de dietilo y del Tereftalato de dipropilo.

Con este tercer estudio, se pretende observar el cambio en las propiedades ópticas del Tereftalato de dimetilo cuando se aumenta el tamaño de la cadena alquímica de los grupos éster, de un carbono (grupo metilo) a dos (grupo etilo) y a tres (grupo propilo).

---

# Capítulo I

## COMPUESTOS DERIVADOS DEL ÁCIDO TEREFTÁLICO

### 1.1 Estructura química

El ácido Tereftálico es un compuesto aromático que consta de un anillo de benceno con dos grupos ácido carboxílico colocados en posición “para” uno con respecto al otro. Su estructura es la de la figura (1-1).

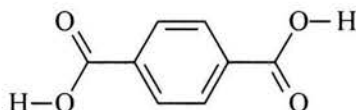
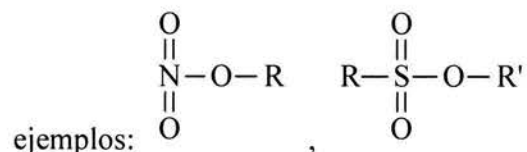
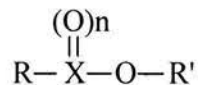


Figura (1-1): Ácido Tereftálico.

A partir de un ácido carboxílico se pueden obtener compuestos orgánicos con distintos grupos funcionales como ésteres, amidas, ésteres de tioles, halogenuros de acilo, anhídridos carboxílicos, etc. En el presente trabajo, los compuestos de interés son ésteres, amidas y ésteres de tioles derivados del ácido tereftálico.

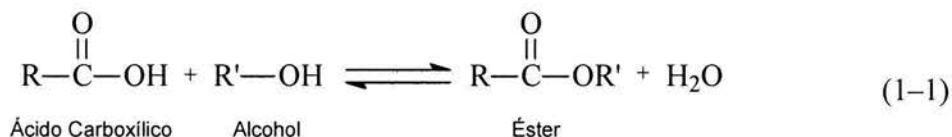
#### 1.1.1 Ésteres

Los ésteres son compuestos que se producen mediante la combinación de un alcohol con un oxiácido (ya sea orgánico ó inorgánico) y se caracterizan por tener la estructura general presentada en la figura (1-2).

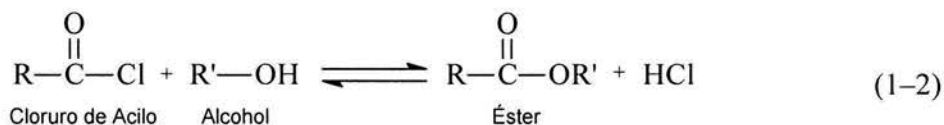


**Figura (1-2):** Estructura general de los ésteres y ejemplos. R y R' representan hidrógenos, ó cadenas de hidrocarburos.

Si X representa a un átomo de carbono, entonces se trata de un éster orgánico, como es el caso de los ésteres derivados de ácidos carboxílicos los cuales son los que trataremos en el presente trabajo; en este caso n=1. Los ésteres orgánicos pueden producirse de diversas formas. Una de ellas es la combinación de un alcohol con un ácido carboxílico, Ec. (1-1).

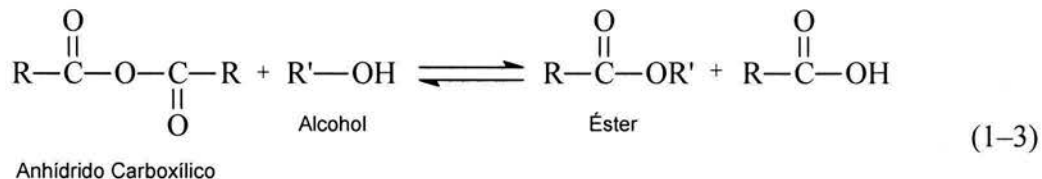


Otra forma de producir un éster es haciendo reaccionar un alcohol con un halogenuro de acilo (cloruro, fluoruro, yoduro, bromuro), Ec. (1-2).

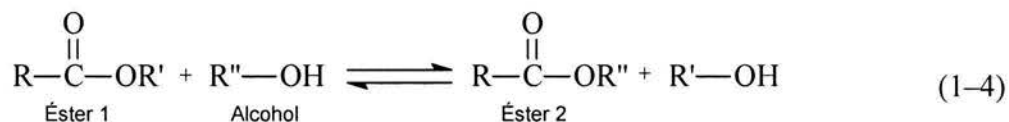


A partir de la reacción de un anhídrido carboxílico con un alcohol, también es posible obtener un éster, Ec. (1-3).





La transesterificación es una reacción por la cual se produce un éster a partir de otro, Ec. (1-4).<sup>3</sup>



Como se ha mencionado ya, tres de los compuestos estudiados en este trabajo son ésteres derivados del Ácido Tereftálico. Figura (1-3).

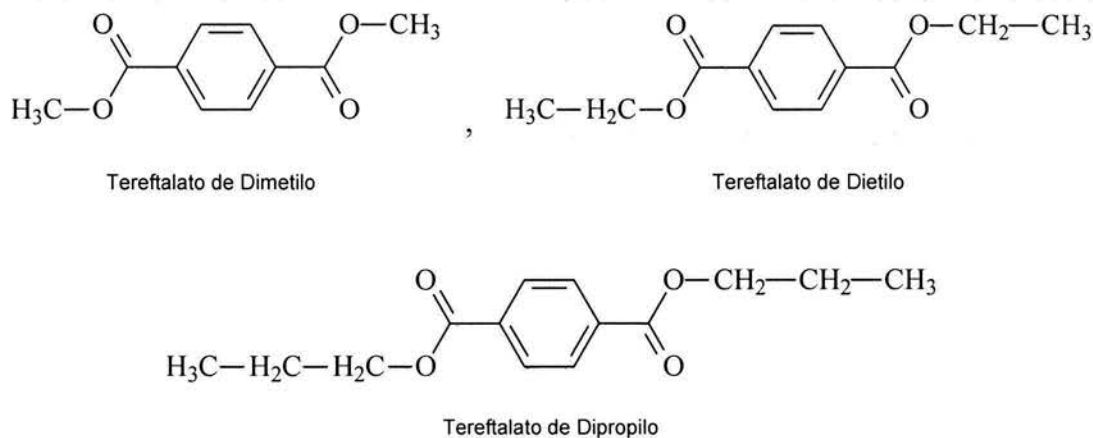


Figura (1-3): Ésteres derivados del ácido tereftálico a estudiar.

### 1.1.2 Amidas

Una amida es el producto de combinar una amina con un oxiácido (ya sea orgánico ó inorgánico). Como en el caso de los ésteres, sólo son de interés las amidas orgánicas para el presente trabajo. La estructura general de una amida orgánica es la encontrada en la figura (1-4).

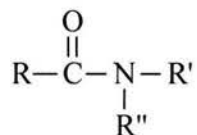
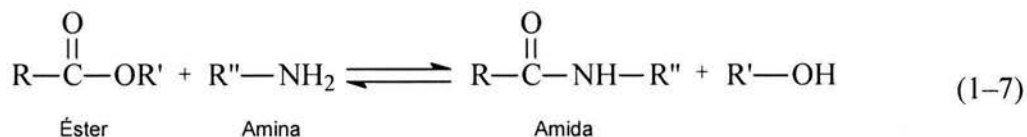
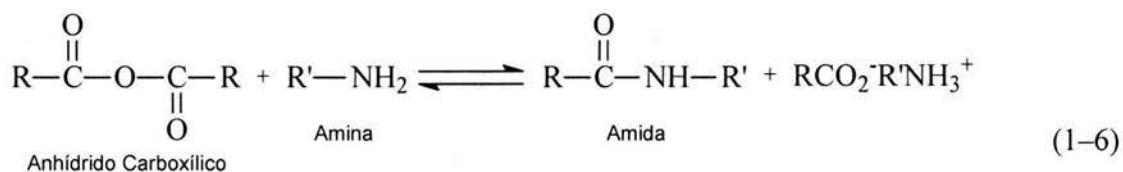
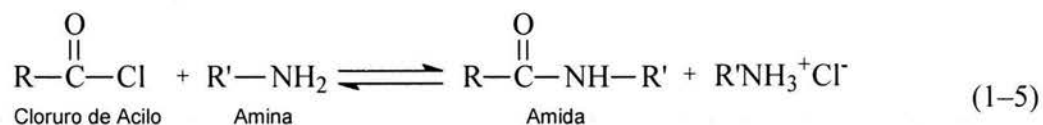
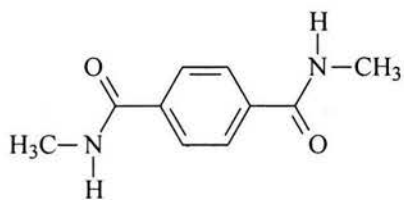


Figura (1-4): Estructura general de las amidas orgánicas.

Las amidas se producen combinando una amina (ya sea primaria (R-NH<sub>2</sub>) ó secundaria (R-NH-R')) con un halogenuro de acilo, un anhídrido carboxílico ó un éster, Ecs. (1-5) a (1-7).<sup>3</sup>



Como se mencionó antes, uno de los compuestos estudiados en este trabajo es una amida derivada del Ácido Tereftálico. Figura (1-5).



N,N'-Dimetil Tereftalamida

Figura (1-5): Amida derivada del ácido tereftálico a estudiar.

---

### 1.1.3 Ésteres de tioles

Como su nombre lo indica, los ésteres de tioles son como los ésteres comunes solo que se forman por la reacción entre un oxiácido y un tiol, este último es como un alcohol solo que contiene en su estructura un átomo de azufre en lugar del átomo de oxígeno (R-SH). La forma más común de producir ésteres de tioles orgánicos es haciendo reaccionar un halogenuro de acilo con un tiol, Ec. (1-8).<sup>3</sup>



Como se mencionó, uno de los compuestos estudiados en este trabajo es un éster de tiol derivado del Ácido Tereftálico. Figura (1-6).



**Figura (1-6):** Éster de tiol derivado del ácido tereftálico a estudiar.

---

## Capítulo II

### PROPIEDADES ÓPTICAS

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

Las propiedades ópticas de mayor interés son la absorción y emisión de radiación electromagnética, principalmente de luz visible y ultravioleta, dichos fenómenos son conocidos también como *absorción óptica* y *luminiscencia*, respectivamente.

#### 2.1 Absorción óptica, luminiscencia y otros procesos ópticos

En el proceso de absorción óptica, un fotón es captado por un electrón en un átomo o molécula (generalmente del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) en la capa de valencia), normalmente el electrón se encuentra en su estado basal ó estado base (de mínima energía); pero esto también puede ocurrir si el electrón se encuentra en un orbital que no corresponde a su energía más baja. La absorción del fotón ocasiona que dicho electrón suba a un nivel (orbital) de mayor energía (generalmente al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la llamada capa de conducción). Se dice entonces que el electrón pasa a un estado excitado.

---

Para que lo anterior pueda ocurrir se necesita que el fotón tenga suficiente energía lo cual se logra utilizando luz visible, ultravioleta o de mayor frecuencia, ya que si se usa radiación de menor frecuencia, como radiación infrarroja, solo se consiguen vibraciones o rotaciones de los enlaces moleculares. La frecuencia, la longitud de onda y la energía se relacionan por las siguientes fórmulas, Ec. (2-1).

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

Donde **E** = energía, **h** = constante de Planck,  **$\nu$**  = frecuencia,  **$\lambda$**  = longitud de onda y **c** = velocidad de la luz. Es claro que las ondas electromagnéticas de mayor frecuencia son de mayor energía y de menor longitud de onda.

La luminiscencia es el proceso inverso de la absorción óptica ya que en este proceso un fotón es emitido por el átomo o molécula cuando un electrón, que se encuentra en un estado excitado, regresa a su estado basal. Existen distintos procesos por los cuales puede ser emitido el fotón cuando el electrón regresa a su estado basal como son: fluorescencia, fosforescencia, emisión resonante y transiciones láser. <sup>4</sup>

Cuando un fotón excita a un electrón de un par electrónico con espines antiparalelos, éste solo sube a un nivel de energía mayor, pero no cambia de espín por lo que los espines del par electrónico en cuestión permanecen antiparalelos, a este estado se le llama "singulete". Por procesos internos del material, el espín del electrón excitado puede cambiar y entonces los espines del par electrónico quedan paralelos, a este estado se le llama "triplete". Lo anterior no viola el principio de exclusión de Pauli ya que los electrones de dicho par no se encuentran en el mismo orbital molecular (nivel de energía) por lo que su número cuántico principal no es igual y por lo tanto no es necesario que tengan espín distinto, como se observa en la figura (2-1).

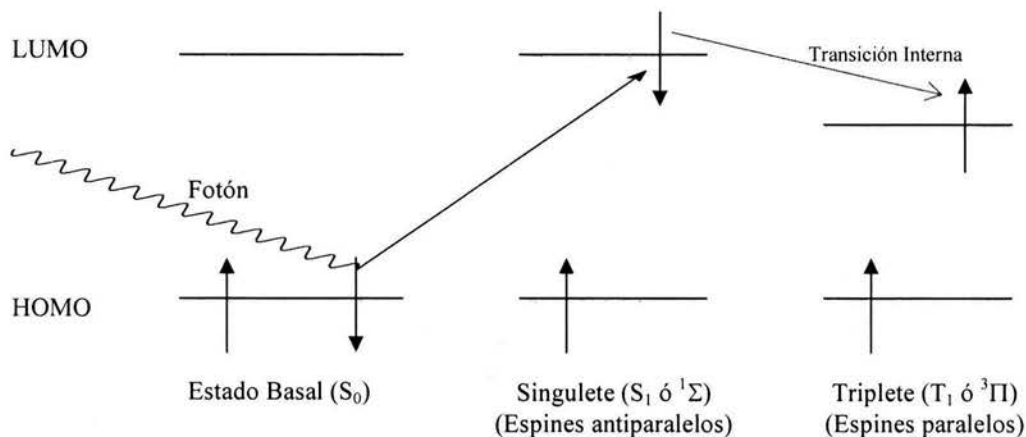


Figura (2-1): Transiciones electrónicas

El estado triplete es de menor energía que el estado singlete ya que en la transición del estado singlete al triplete se pierde parte de la energía que el fotón dio al electrón. En un sistema de muchos electrones, puede haber varios estados singletes y tripletes, y las transiciones internas siempre son del primer estado singlete al primer estado triplete ( $S_1 \rightarrow T_1$ ), del segundo estado singlete al segundo estado triplete ( $S_2 \rightarrow T_2$ ) y así sucesivamente. Figura (2-2).

El proceso de *fluorescencia* ocurre cuando un electrón excitado pasa de un estado singlete excitado al estado basal, dicho proceso se lleva a cabo en tiempos del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  segundos. En cambio, el proceso de *fosforescencia* ocurre cuando el electrón excitado pasa del estado triplete excitado al estado basal llevándose a cabo en tiempos del orden de  $10^{-3}$  a  $10^2$  segundos, los cuales son tiempos considerablemente más largos que los del proceso de fluorescencia, por lo que un compuesto que presenta fosforescencia continúa brillando aún después de que ha dejado de ser estimulado por una fuente de luz.

La fosforescencia es relativamente rara en compuestos orgánicos y en general es menos frecuente que la fluorescencia ya que, según las reglas de selección para transiciones electrónicas, las transiciones de singlete a triplete están estrictamente prohibidas; solo bajo ciertas circunstancias puede darse un tipo de

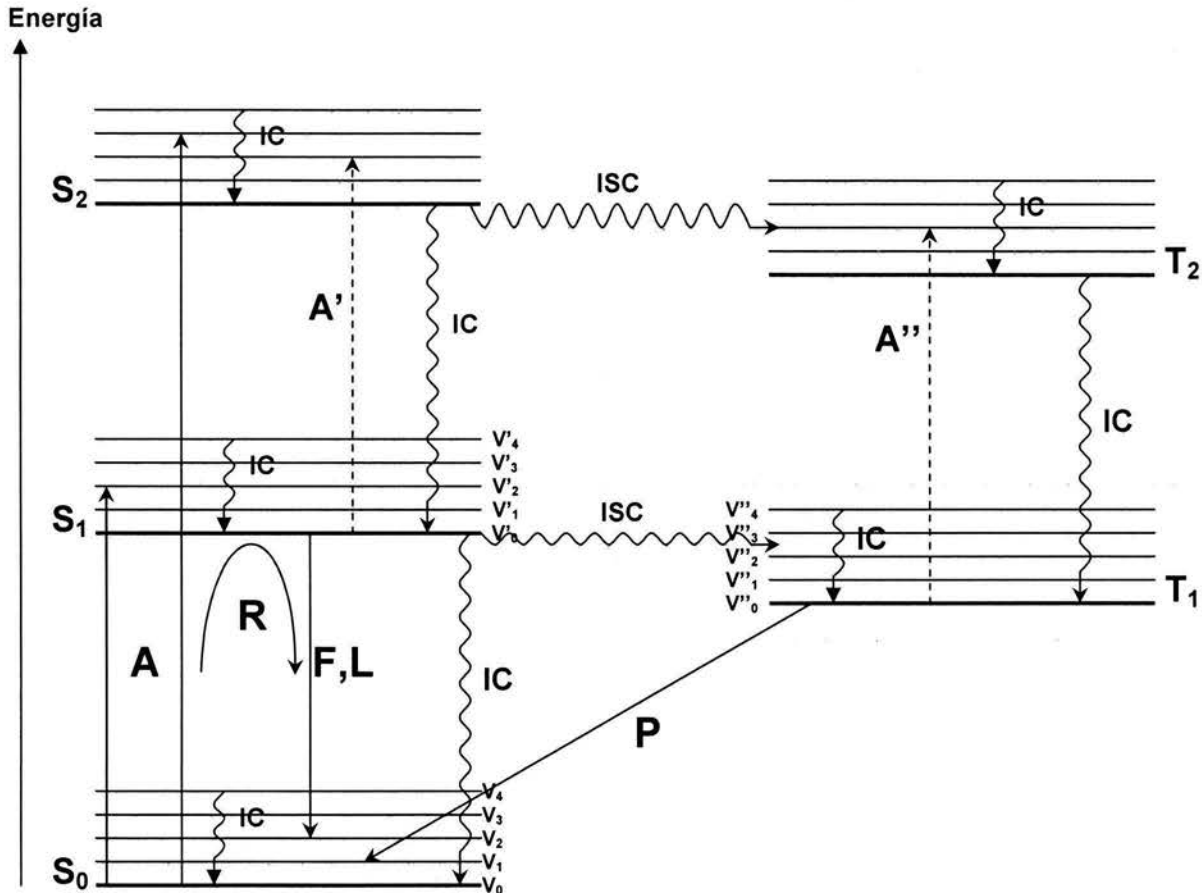
---

proceso llamado *cruzamiento intersistema* (intersystem crossing) que ocurre en tiempos de escala comparable a la del proceso de fluorescencia y provoca la transición del estado singulete al estado triplete. El cruzamiento intersistema se debe ya sea a colisiones que ocurren entre las moléculas del sistema o, en el caso de sistemas atómicos, también puede deberse a transiciones tipo d–d, en iones de metales de transición, o a transiciones tipo f–f, entre iones de tierras raras. Las transiciones electrónicas que obedecen las reglas de selección, transiciones permitidas, presentan una fuerte absorción y una fuerte emisión; mientras que las transiciones que no siguen dichas reglas de selección, transiciones prohibidas, generalmente no presentan absorción ni emisión ó, en su caso, las presentan muy débilmente.<sup>5</sup>

Existen otro tipo de procesos llamados *transiciones de conversión interna* (internal conversion transition) ó *transiciones no radiativas* (nonradiative transitions), en los que un electrón pasa de un estado excitado a otro de menor energía sin emitir un fotón. En estas conversiones internas, la energía que el fotón suministró al electrón es disipada en forma de calor debido a colisiones, rotaciones ó vibraciones moleculares o atómicas. Ya que una conversión interna es aún más rápida que una emisión fluorescente, generalmente ocurre en tiempos del orden de  $10^{-12}$  segundos, muchos compuestos orgánicos no presentan fluorescencia.

La emisión resonante y las transiciones láser son procesos similares a la emisión fluorescente. La *emisión resonante* es el proceso en el cual la longitud de onda de la luz emitida es igual a la longitud de onda de la luz absorbida, es decir, no hay pérdida de la energía suministrada por el fotón, como en la emisión fluorescente. Una *transición láser* es prácticamente igual a la emisión fluorescente solo que aquí las ondas de la luz emitida se encuentran en fase (luz coherente) produciendo la conocida luz láser. Los procesos de absorción óptica, fluorescencia, fosforescencia, emisión resonante, transiciones láser, cruzamiento intersistema y

conversiones internas se muestran esquemáticamente en un “diagrama de Jablonski” o “esquema de niveles moleculares de energía” como el siguiente: <sup>4, 5</sup>



**Figura (2-2):** Las abreviaciones en el diagrama representan a cada proceso (transición electrónica) y a cada estado electrónico del sistema molecular, los cuales ya han sido descritos anteriormente y son los siguientes: **A** = Absorción Óptica, **F** = Fluorescencia, **P** = Fosforescencia, **IC** = Conversión Interna (Internal Conversion), **ISC** = Cruzamiento Intersistema (Intersystem Crossing), **R** = Emisión Resonante, **L** = Transición Láser, **S** = Estado Singulete Excitado ó Estado Basal, **T** = Estado Triplete Excitado, y **V** = Estado Vibracional.

El proceso de fluorescencia ocurre más rápidamente que el proceso de fosforescencia, por esta razón, un compuesto que produce luz por medio del proceso de fosforescencia continúa brillando aún después de que se ha retirado la fuente de radiación que excita a los electrones del material luminiscente, mientras que la luz emitida por fluorescencia desaparece inmediatamente después de



---

haber retirado la fuente de radiación. Esto se debe a que no existe un estado basal triplete ( $T_0$ ) ya que se violaría el principio de exclusión de Pauli, por lo que los electrones excitados deben de pasar directamente del estado triplete al estado basal singulete  $S_0$  (como se indica en el diagrama de Jablonski, figura (2-2)) lo cual es un proceso más lento que el paso del estado singulete al basal porque involucra un cambio en el espín del electrón excitado, además de la emisión fotónica.

## 2.2 Espectros de absorción óptica y de fluorescencia

Un espectro de absorción es una gráfica en la cual se muestra en qué intervalo del espectro electromagnético absorbe radiación un determinado compuesto, así como la intensidad del haz de luz absorbido. Cada compuesto y elemento químico presentan un espectro de absorción (y de emisión) único, como una huella digital, por lo que dichos espectros resultan ser de suma importancia cuando se analiza un compuesto químico ya que ayudan a identificar a tal compuesto con gran precisión.<sup>6</sup>

Dentro de un espectro de absorción (y de emisión), el intervalo del espectro electromagnético aparece normalmente en el eje horizontal y puede darse en unidades de longitud de onda, frecuencia, energía o número de onda (inverso de la longitud de onda); mientras que la intensidad del haz de luz aparece en el eje vertical y puede verse también en forma de absorbancia ó transmitancia cuando se obtiene el espectro de manera experimental.

La relación que existe entre la absorbancia y la intensidad está dada por la ley de Lambert-Beer, Ec. (2-2).<sup>7</sup>

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

---

Donde **A** = absorbancia,  $\epsilon$  = Absortividad molar, **b** = espesor de la muestra a analizar, **c** = Concentración de la muestra,  $I_0$  = Intensidad del haz de luz que inicialmente incide sobre el material, **I** = Intensidad del haz de luz que sale del medio sin haber sido absorbido por este.

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

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

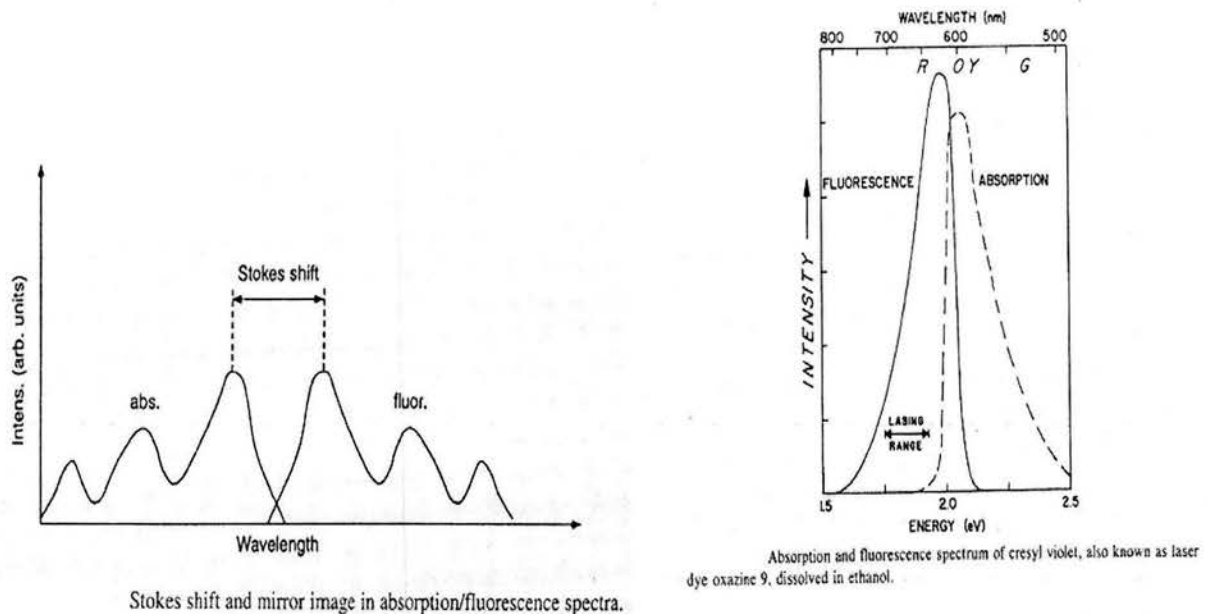
Por lo que la relación entre absorbancia y transmitancia es:

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

Debido a que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la muestra que se está analizando cuando esta se encuentra en solución (como lo indica la ley de Lambert–Beer), es de gran importancia en estudios de análisis químico, porque estos normalmente se realizan con muestras en solución.<sup>8</sup>

Un espectro de fluorescencia (emisión), idealmente debería estar sobrepuesto al espectro de absorción del mismo compuesto, sin embargo, el espectro de fluorescencia es en realidad más parecido a la imagen espejo del espectro de absorción óptica. Los picos de máxima intensidad de estos espectros se encuentran separados entre sí por una diferencia de energía (desplazamiento de longitud de onda) llamada *Desplazamiento de Stokes (Stokes shift)*, por lo que en el espectro de fluorescencia se observa que el compuesto emite a una longitud de onda mayor de la que absorbió lo que indica que la luz que emite es de menor energía que la absorbida. Esto se debe, como ya se mencionó, a que parte de la energía absorbida se pierde por colisiones y vibraciones moleculares.

En la figura (2-3) se muestran: una representación general que compara los espectros de absorción y fluorescencia; y un ejemplo en donde se compara el espectro de absorción con el espectro de fluorescencia de un compuesto orgánico llamado Oxazino 9: <sup>4</sup>



**Figura (2-3):** Comparación entre espectros de absorción y fluorescencia.

Como se puede ver en la figura (2-3), la emisión fluorescente ocurre a una longitud de onda ligeramente mayor que la absorción óptica, lo que indica que hay una pequeña pérdida en la energía absorbida. La intensidad de ambos espectros, absorción y fluorescencia, idealmente debería ser igual, sin embargo es distinta en la realidad, esto puede deberse a diversas causas: impurezas en el compuesto analizado, procesos internos de la molécula, etc.

Teóricamente, es posible predecir la longitud de onda del espectro electromagnético a la que va a absorber un determinado compuesto, calculando las brechas de energía que existen entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO).

---

Dichos cálculos teóricos se realizan con base en la teoría cuántica molecular. En el caso de moléculas relativamente grandes, resulta muy conveniente utilizar la teoría de funcionales de la densidad (DFT) para calcular las brechas de energía necesarias para predecir el espectro de absorción óptica. Las ventajas de utilizar la teoría de funcionales de la densidad en estos cálculos serán expuestas en el siguiente capítulo.

Predecir teóricamente un espectro de fluorescencia es más difícil que predecir uno de absorción óptica, ya que a pesar de ser idealmente la imagen espejo de éste, en la realidad no siempre es exactamente de la misma forma. Para el espectro de absorción óptica se parte del cálculo de la energía que necesita un electrón para pasar del estado basal (generalmente el HOMO), el cual es siempre el de mínima energía, a un estado singulete excitado, el cual normalmente es uno de los más bajos orbitales no ocupados por electrones (generalmente el LUMO). Con la diferencia entre las energías calculadas para el HOMO y el LUMO y la relación de la longitud de onda con la energía, se puede saber qué intervalo del espectro electromagnético es capaz de proporcionar al sistema tal cantidad de energía y por lo tanto ese será el rango en el que el compuesto estudiado absorberá luz con mayor intensidad.

Para predecir un espectro de fluorescencia hay que tomar en cuenta todos los procesos que pueden ocurrir cuando un electrón regresa de algún estado excitado al estado basal, dichos procesos ya han sido discutidos anteriormente y son: Fluorescencia, fosforescencia, emisión resonante, transiciones láser, conversiones internas y cruzamiento intersistema. No todos estos procesos ocurren simultáneamente ni tampoco ocurren en todo tipo de compuestos, por lo que se vuelve difícil poder predecir la longitud de onda (Energía) del fotón que emitirá un electrón al regresar a su estado basal (si es que lo emite), ya que para ello se necesita saber con precisión qué procesos están ocurriendo con relevancia en el sistema que se estudia y tomarlos en cuenta en un modelo matemático al realizar

---

---

los cálculos teóricos. Ésta no es una tarea fácil ya que la teoría de funcionales de la densidad calcula la energía y densidad electrónica del estado base del sistema con mayor precisión que la energía y densidad electrónica de los estados excitados.<sup>9, 10</sup>

---

## Capítulo III

### TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

La idea básica de la *Teoría de Funcionales de la Densidad* (DFT) establece que hay una relación directa que permite determinar la energía total de cualquier sistema atómico o molecular a partir de su densidad electrónica en el estado base, en lugar de utilizar la función de onda del sistema. Esta idea es casi tan antigua como la misma Mecánica Cuántica, sin embargo, el uso de la teoría de funcionales de la densidad en Química Computacional y Simulación Molecular se ha dado con mayor interés en los últimos años, gracias a sus buenos resultados.<sup>11</sup>

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

La Teoría de Funcionales de la Densidad tiene una ventaja muy importante (entre otras) sobre otros métodos *ab initio*, y es que al utilizar la densidad electrónica del sistema  $\rho(\vec{r}) = \rho(x,y,z)$  en lugar de utilizar a la función de onda del sistema  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi((x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), \dots, (x_N, y_N, z_N))$ , en la determinación de las propiedades del sistema en su estado base, hay una reducción en el número de variables de  $3N$  a sólo 3 variables: las coordenadas espaciales  $(x,y,z)$  del punto en donde se está tomando la densidad en lugar de tomar en cuenta las coordenadas de cada una de las  $N$  partículas del sistema.

---

Cuando se toma en cuenta el espín además de las coordenadas espaciales, la reducción en el número de variables es de  $4N$  a 4, donde  $N$  es el número de partículas interactuando en el sistema (electrones en el caso de sistemas moleculares). El tener solo tres variables (ó 4) resulta ser computacionalmente mucho menos demandante que utilizar  $3N$  variables (ó  $4N$ ).

El desarrollo matemático de la teoría de funcionales de la densidad está relacionado con el cálculo de variaciones (principio variacional) y requiere cierto entendimiento de la física estadística ya que se está tratando con un problema de muchas partículas interactuando entre sí. Este problema es imposible de resolver en forma exacta, mas sin embargo, sí es posible hacer buenas aproximaciones para resolver tal tipo de sistemas.<sup>12</sup>

### 3.1 Principio variacional

El principio variacional de la mecánica cuántica, conocido también como teorema de variaciones, establece que dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano  $H$  es independiente del tiempo, y cuyo valor propio más bajo de energía es  $E_0$ , si  $\phi$  es cualquier función de prueba, dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema, entonces:

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

El eigenvalor (valor propio)  $E_0$  corresponde a la energía del estado basal del sistema ya que es el valor mínimo para la energía del sistema,

$$E_0 = \int \phi_0^* H \phi_0 d\tau$$

---

Para demostrar esta ecuación hay que desarrollar la función  $\phi$  en términos del conjunto completo de funciones propias, ortonormales de  $H$  (funciones propias estacionarias):

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

$N$  es el número de funciones propias del Hamiltoniano, y por la condición de normalización se tiene que:

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

Como  $\Psi_k$  son funciones propias del Hamiltoniano, se cumple la ecuación (3-4):

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

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

$$\langle E \rangle = \int \phi^* H \phi d\tau = \langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi | E | \phi \rangle = E \langle \phi | \phi \rangle \quad (3-5)$$

$$\langle E \rangle = \left\langle \sum_{i=0}^N C_i \Psi_i \left| H \right| \sum_{j=0}^N C_j \Psi_j \right\rangle = \sum_{i,j=0}^N C_i C_j E_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{i=0}^N |C_i|^2 E_i.$$

Ya que las funciones propias del operador Hamiltoniano son ortonormales; es decir,

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


---



---

Finalmente llegamos a la ecuación (3-7):

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

lo que también se puede escribir de la forma expresada en la ecuación (3-8):

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

Esta ecuación es conocida como el principio variacional de Rayleigh–Ritz. Este principio nos permite calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema (estado base); es decir, para cualquier función de prueba  $\phi$  dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema, el valor esperado de la energía siempre resultará ser mayor, o igual, que la energía del estado fundamental y nunca se obtendrá un valor menor al de dicho estado base.<sup>13</sup>

### 3.2 Primeros modelos

Algunos modelos que se han ideado para describir a la energía como una funcional de la densidad electrónica, datan incluso desde los primeros días de la mecánica cuántica.

Uno de los primeros modelos que fue desarrollado es el modelo de Thomas–Fermi (TF)<sup>14, 15</sup>, en el cual se asume que en el sistema a estudiar los electrones están distribuidos uniformemente en el espacio y que su movimiento no está correlacionado. En este modelo la energía total del estado basal del sistema está dada por la ecuación (3-9):

---


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

(3-9)

$$E_{TF}[\rho(r)] = T_{TF}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)]$$

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

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

Paul Dirac mejoró el modelo de Thomas–Fermi introduciendo una fórmula para la energía de intercambio de un gas uniforme de electrones <sup>14</sup>. La energía de intercambio es una reducción en la energía coulombica del sistema provocada por la separación espacial entre electrones con el mismo espín; dicha separación es ocasionada por la antisimetría espacial de la función de onda para electrones con el mismo espín. La función de onda total es antisimétrica ante el intercambio de cualquier par de electrones debido a la naturaleza fermiónica de dichos electrones. La fórmula para la energía de intercambio de Dirac es la ecuación (3-10):

---


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

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

$$E_{TFD}[\rho(r)] = E_{TF}[\rho(r)] + K_D[\rho(r)]$$

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

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

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

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

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

Donde  $\mu_{TFD}$  es un multiplicador de Lagrange que asegura que el número  $N$  de partículas, en este caso electrones, sea constante dentro del sistema.

La interpretación física de este multiplicador de Lagrange es el potencial químico y para encontrarlo se deriva la funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica:

---


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

Con (3-15)

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

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

A pesar de que el término de energía de intercambio que introdujo Paul Dirac mejora el cálculo de la energía en el modelo de Thomas–Fermi, no mejora el cálculo de la densidad electrónica; además, ni TF ni TFD predicen enlaces, por lo que en estos modelos las moléculas simplemente no existen. <sup>17</sup>

Para mejorar el cálculo de la densidad electrónica en TFD, von Weizsacker derivó una corrección que depende del gradiente de la densidad <sup>14</sup>:

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

Otra ventaja de utilizar esta corrección del gradiente de la densidad electrónica en TFD es que, con esta corrección, las moléculas se vuelven entidades estables con respecto a los átomos separados que las forman. <sup>14, 15, 17</sup>

### 3.3 Desarrollo formal de la Teoría de Funcionales de la Densidad

A pesar de que ya existían modelos que establecían a la energía como una funcional de la densidad electrónica, como los modelos de Thomas–Fermi (TF) y Thomas–Fermi–Dirac (TFD), no fue sino hasta 1964 que Pierre Hohenberg y Walter Kohn cambiaron la percepción que se tenía de la teoría de funcionales de

---

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

### 3.3.1 Teoremas de Hohenberg – Kohn

El desarrollo y demostración de los teoremas de Hohenberg–Kohn se presentan a continuación:

#### 3.3.1.1 Primer teorema

*“La densidad electrónica del estado base determina el potencial externo, excepto por una constante aditiva”.*<sup>14</sup>

El primer teorema de Hohenberg–Kohn establece que:

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

Lo que significa que la densidad electrónica del estado base ( $\rho_0(r)$ ) únicamente determina las propiedades del estado base del sistema, como la energía ( $E_0$ ).  $F[\rho_0(r)]$  es una funcional universal.

---

Este teorema se demuestra considerando dos sistemas de N electrones cada uno y con los siguientes Hamiltonianos:

$$H[\rho(r)] = (T[\rho(r)] + V_e[\rho(r)]) + V_{ext}(r) \quad (3-18)$$

$$H'[\rho(r)] = (T'[\rho(r)] + V'_e[\rho(r)]) + V'_{ext}(r).$$

Donde suponemos que  $H \neq H'$ .  $T$  es el operador de energía cinética,  $V_e$  el operador de la energía de interacción electrón–electrón (incluye las energías coulombiana, de intercambio y de correlación), y  $V_{ext}$  es el operador de la energía debida al potencial externo, el cual es resultado de la atracción nuclear que sienten los electrones. Se han agrupado los operadores  $T$  y  $V_e$  dentro del Hamiltoniano como  $(T+V_e)$  porque estos son los términos que corresponden a las interacciones que se dan únicamente dentro del sistema electrónico y no dependen de agentes externos a tal sistema, por lo que de este término surge la conocida como *funcional universal*  $F[\rho_0(r)] = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle$ . Asumiendo que el estado base de cada sistema es no degenerado, la energía del sistema se calcula con la ecuación (3–19):

$$E_0 = \int \Psi^* H \Psi dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3-19)$$

$$E'_0 = \int \Psi'^* H' \Psi' dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle.$$

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

$$E_0 = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (3-20)$$

$$E'_0 = \langle \Psi' | T' + V'_e | \Psi' \rangle + \int V'_{ext}(r) \rho(r) dr.$$

---

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

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

Tomando a  $\Psi$  como función de prueba del Hamiltoniano  $H'$  y aplicando el principio variacional encontramos la ecuación (3-22):

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

Como la funcional universal  $F[\rho_0(r)] = \langle \Psi | T + V_\theta | \Psi \rangle$  es la misma para cualquier sistema y tenemos la restricción de que los Hamiltonianos de cada uno de los dos sistemas son distintos,  $H' \neq H$ , podemos deducir que los potenciales externos son diferentes para cada sistema:

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

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

---


$$E'_0 < E_0 + \int (V'_{ext}(r) - V_{ext}(r))\rho(r)dr \quad (3-24)$$

$$E_0 < E'_0 + \int (V'_{ext}(r) - V_{ext}(r))\rho(r)dr.$$

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

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0 \quad (3-25)$$

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

### 3.3.1.2 Segundo teorema

*“Existe un principio variacional en términos de la densidad electrónica, el cual determina la energía y densidad electrónica del estado basal”.*<sup>14</sup>

El segundo teorema establece que:

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

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



---


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

Para demostrar este teorema hay que suponer que existe una densidad electrónica de prueba  $\bar{\rho}(r)$  tal que  $\bar{\rho}(r) \geq 0$  y  $\int \bar{\rho}(r) dr = N$ . Como se demostró en el primer teorema,  $\bar{\rho}(r)$  determina al potencial externo  $\bar{V}_{ext}(r)$  y al Hamiltoniano del sistema, por lo que también determina a la función de onda del sistema. Si tomamos una función de onda  $\Psi$  de prueba para un Hamiltoniano  $H$  con potencial externo  $V_{ext}(r)$  y le aplicamos el principio variacional obtendremos una ecuación como la representada en (3-28):

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

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

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

Sin embargo sabemos, por el teorema anterior, que el potencial externo está determinado por la densidad electrónica, por lo que en realidad *la energía es únicamente una funcional de la densidad*.

El problema de utilizar la teoría de funcionales de la densidad basada en los teoremas de Hohenberg y Kohn es que no nos da la forma explícita de la funcional universal  $F[\rho(r)]$  por lo que es necesario realizar aproximaciones para determinarla.<sup>14, 15</sup>

---

### 3.3.2 Formalismo Orbital – Densidad: Ecuaciones de Kohn – Sham

Una descripción práctica de la teoría de funcionales de la densidad fue dada por Kohn y Sham en 1965. Ellos desarrollaron un esquema que permite expresar la funcional universal como la suma de tres términos: uno es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes vista como una funcional del conjunto de orbitales de una partícula, que reproducen la densidad exacta del estado base  $\rho_0(r)$ , el segundo término es la energía de repulsión electrostática que existe entre los electrones, y el tercer término contiene a la energía de intercambio y correlación la cual, por definición, contiene a todos los términos que no se incluyen en las energías cinética  $T_s[\rho(r)]$ , de repulsión electrostática  $J[\rho(r)]$  y de atracción nuclear  $V_{ne}[\rho(r)]$ .

Este esquema convierte al problema de N electrones interactuantes en un problema de N ecuaciones de una partícula en donde cada partícula se mueve en forma independiente de las demás, pero cada una experimenta un potencial efectivo que reproduce las interacciones con las demás partículas. Al integrar todo esto dentro de un esquema autoconsistente, podemos determinar  $\rho_0(r)$ . Por lo tanto, la funcional universal se puede escribir como lo indica la ecuación (3–30):

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

En la ecuación (3–30),  $T_s[\rho(r)]$  es el término de la energía cinética de electrones no interactuantes y se define de la forma expresada en la ecuación (3–31):

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

---

por lo que la energía total del sistema se puede expresar como se muestra en la ecuación (3–32):

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

Si derivamos la ecuación (3–32) con respecto a la densidad electrónica, es decir, si aplicamos el principio variacional, obtendremos la ecuación (3–33):

$$\frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r' + V_{ext}(r) = \lambda \rho(r) , \quad (3-33)$$

donde  $\lambda$  es usado para expresar el multiplicador de Lagrange asociado con la restricción de que la densidad electrónica produzca el correcto número total de electrones  $N$ . Esta última ecuación contiene al “potencial efectivo” que en realidad siente cada electrón:

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

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

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

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

---

---


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

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

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

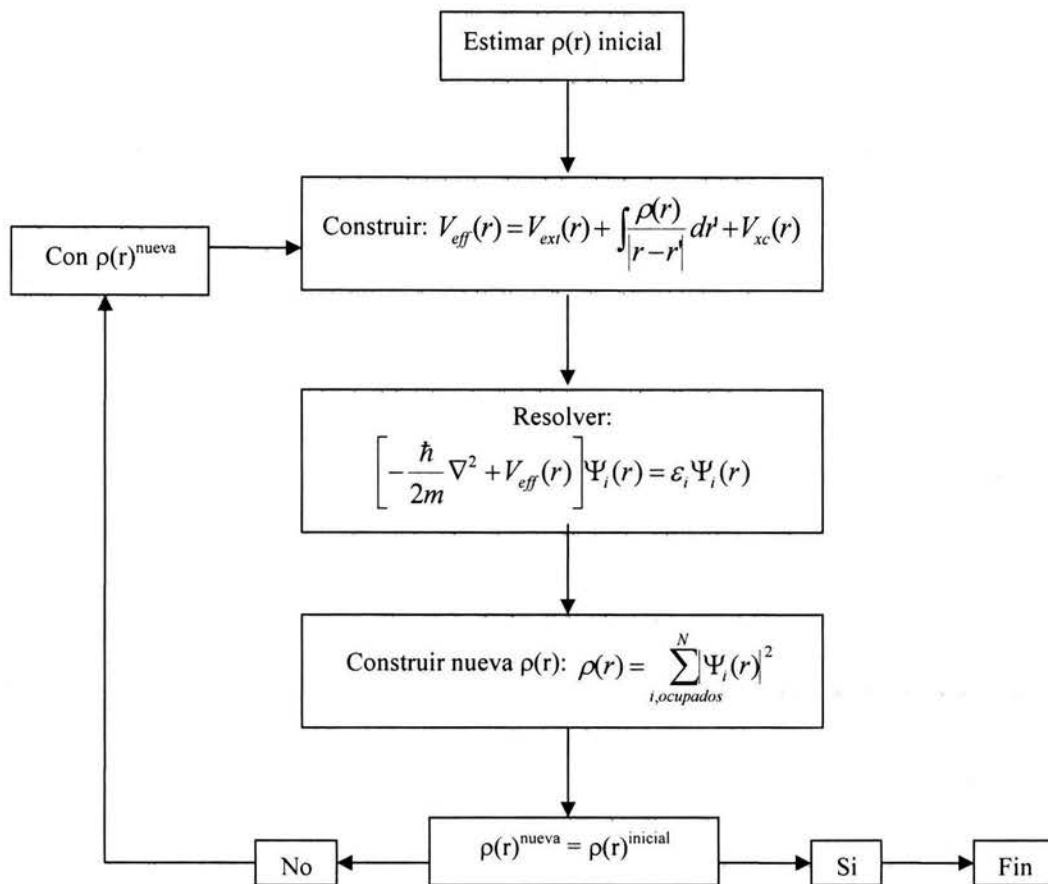
En esta ecuación, las funciones de onda  $\Psi_i(r)$  son conocidas como los orbitales de Kohn–Sham y con ellos se obtiene la densidad electrónica como la suma de las densidades de estos orbitales:

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

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

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

Estas ecuaciones fueron derivadas por Kohn y Sham y deben resolverse en forma autoconsistente como lo muestra el siguiente diagrama:



Aunque el formalismo de Kohn y Sham es en principio exacto, su aplicación se hace inexacta debido a que la funcional de la densidad que representa a la energía de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho(r)]$ , es desconocida. Por esta razón hay que utilizar aproximaciones que describan lo mejor posible a dicha funcional y, dependiendo del sistema, algunas aproximaciones darán mejores resultados que otras. Podemos dividir en dos grandes grupos a tales aproximaciones: Las de aproximación local de la densidad y las de aproximación no local de la densidad. A continuación describiremos las aproximaciones locales para la densidad. <sup>14, 15, 16</sup>

---

### 3.3.3 Aproximación Local de la Densidad (LDA)

En la aproximación local de la densidad (*LDA: Local Density Approximation*), ó métodos de densidad local, se asume que la densidad puede ser tratada localmente como la densidad de un gas uniforme de electrones (gas homogéneo), lo que quiere decir que la densidad es una función que varía muy lentamente con respecto a la posición. Usando este tipo de métodos de solución, se traslada el problema de aproximar la funcional universal  $F[\rho(r)]$  a sólo aproximar la energía de intercambio y correlación. La energía de intercambio y correlación está dada, en LDA, por la fórmula de la ecuación (3-40):

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

Donde  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas homogéneo de electrones con densidad  $\rho(r)$ .

Se acostumbra separar  $E_{xc}$  en dos partes, una parte de intercambio  $E_x$  y una de correlación  $E_c$ , aunque no es claro que esta suposición sea válida. Cada una de estas energías se puede escribir en términos de la energía por partícula (densidad de energía),  $\varepsilon_x$  y  $\varepsilon_c$ :

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

La correlación entre electrones de espines paralelos es diferente a la correlación entre electrones de espines opuestos y la energía de intercambio está dada, por definición, como la suma de las contribuciones de las densidades de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , ya que la energía de intercambio involucra sólo a electrones del mismo espín:

---


$$E_x[\rho(r)] = E_x^\alpha[\rho_\alpha(r)] + E_x^\beta[\rho_\beta(r)] \quad (3-42)$$

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

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

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) d^3r \quad (3-43)$$

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

El valor encontrado para la constante es  $C_x = -(3/4)(3/\pi)^{1/3}$ . En un caso más general, en el que se toman en cuenta también sistemas de capa abierta donde las densidades  $\alpha$  [spin-up] y  $\beta$  [spin-down] son distintas, se utiliza la Aproximación Local de Densidad de Spin (*LSDA: Local Spin Density Approximation*):

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

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(r)] = -2^{1/3} C_x [\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}]$$

Esta aproximación también puede escribirse en términos de la densidad total  $\rho$  (la cual es la suma de las contribuciones  $\alpha$  y  $\beta$ ) y de la polarización del espín ( $\zeta$ ):

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(r)] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}] \quad (3-45)$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad \rho = \rho_\alpha + \rho_\beta.$$

---

En los sistemas de capa cerrada LSDA es igual a LDA.

La energía de correlación de un gas uniforme de electrones se ha determinado por métodos Monte Carlo para un gran número de diferentes densidades. Para usar estos resultados en cálculos de DFT, lo más deseable sería tener una fórmula de interpolación analítica. Una fórmula como ésta, ha sido construida por Vosko, Wilk y Nusair (VWN) <sup>17</sup> y es, en general, considerada como una aproximación razonable, debido a los buenos resultados obtenidos en diversos trabajos. Dicha fórmula interpola entre límites de espín no polarizado ( $\zeta=0$ ) y espín polarizado ( $\zeta=1$ ) mediante la funcional de la ecuación (3-46):

$$\varepsilon_c^{VWN}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_a(r_s) \left[ \frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 - \zeta]^4 + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (3-46)$$

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

Las funcionales  $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$  y  $\varepsilon_a(r_s, \zeta)$  son parametrizadas en la ecuación(3-47):

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

$$x = \sqrt{r_s} \quad , \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad , \quad Q = \sqrt{4c - b^2} \quad (3-47)$$

Los parámetros  $A$ ,  $x_0$ ,  $b$ , y  $c$  son constantes diferentes para  $\varepsilon_c(r_s, 0)$ ,  $\varepsilon_c(r_s, 1)$  y  $\varepsilon_a(r_s)$ . Una forma modificada para  $\varepsilon_{c/a}(r_s)$  fue dada por Perdew y Wang, y es usada junto con la funcional *PW91*:



---

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

En esta fórmula  $a$ ,  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  son constantes.

En la aproximación de LSDA (LDA) generalmente se subestima la energía de intercambio en alrededor de un 10%, por lo que se crean errores que son más grandes que la energía electrónica. La correlación electrónica también se sobreestima, frecuentemente por un factor de 2 y, en consecuencia, las fuerzas de enlace se sobreestiman. A pesar de la simplicidad de las suposiciones fundamentales, los métodos basados en LSDA (LDA) presentan buenos resultados.

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

Una de estas mejoras consiste en tomar en cuenta gradientes de la densidad en la energía de intercambio y correlación (*GGA: Generalized Gradient Approximation* ó *NLDA: Non Local Density Approximation*). Los métodos de corrección por gradientes producen mejoras en los cálculos de propiedades físicas, sin embargo, no son considerados en este trabajo porque se decidió realizar un primer estudio con LDA y se espera que posteriormente se realice otro estudio con GGA. <sup>15, 16, 17, 18, 19</sup>

Una forma muy útil para calcular la energía y las fuerzas de un sistema poliatómico, principalmente cuando se utiliza LDA y sus respectivas funcionales de intercambio y correlación, es la aproximación de Harris.

---

---

### 3.3.4 La aproximación de Harris

La aproximación de Harris determina la energía del sistema vía la *funcional de Harris*, que fue desarrollada por John Harris en 1985 y posee la forma de la ecuación (3–62):

$$E_H[\rho(r)] = \sum_n a_n \varepsilon_n - \int \rho(r) \left[ \frac{1}{2} \Phi(r) - \varepsilon_{xc}^H(\rho(r)) + \mu_{xc}^H(\rho(r)) \right] dr + E_{xc}[\rho(r)] + E_N^R$$
$$\Phi(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (3-62)$$

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

Donde  $\varepsilon_n$  son los eigenvalores de la ecuación monoeléctronica de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{eff}(r) - \varepsilon_n \right\} \Psi_n(r) = 0 \quad (3-63)$$
$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \Phi(\rho(r)) + \mu_{xc}(\rho(r))$$

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

- A diferencia de la funcional de Kohn–Sham ( $E_{KS}[\rho(r)]$ ), la de Harris ( $E_H[\rho(r)]$ ) está definida en términos de funciones atómicas y puede ser evaluada para cualquier densidad de referencia, la cual, no necesariamente tiene que ser obtenida de la ecuación de Schrödinger. Además, la densidad puede estar en una forma tal que permita evaluar rápidamente todas las cantidades en cuestión.

- 
- La curvatura de  $E_H$  alrededor de un punto estacionario es más pequeña que la curvatura de  $E_{KS}$ . En la práctica, esto significa que una evaluación de  $E_H$  con una representación burda para la densidad, da suficiente exactitud para muchos propósitos.
  - $E_H$  produce un valor máximo en una propiedad para variaciones razonables de la densidad. El valor máximo en la propiedad se asegura para cualquier densidad cuya contribución a la energía electrostática exceda al cambio en la energía de intercambio y correlación. El máximo en la propiedad permite utilizar un procedimiento simple para optimizar una densidad dada.

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

$$\rho(r) = \sum_i \sum_\nu Z_i^\nu \rho_i^\nu \left( \left| \vec{r} - \vec{r}_i \right| \right) \quad (3-64)$$

donde  $\rho_i^\nu(|\vec{r} - \vec{r}_i|)$  es una densidad esféricamente simétrica centrada en el átomo y  $Z_i^\nu$  es un parámetro que puede estar fijo o puede variar. La suma sobre las  $i$ 's se refiere a la suma sobre los sitios de densidad y la suma sobre las  $\nu$ 's permite dos o más funciones base de densidad por sitio. Si los valores de  $Z_i^\nu$  están fijos, la energía y las fuerzas se determinan por una sola evaluación de la ecuación (3-65) y sus derivadas con respecto a las posiciones nucleares:

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

---

Así, el paso limitante en tiempo es entonces la solución de la ecuación monoeléctrica de Schödinger (3–63), pero sólo una solución es necesaria para un conjunto dado de posiciones nucleares.

Si hay (o se cree que hay) diferencias de carga substanciales en el sistema, como en el caso de sistemas iónicos o parcialmente iónicos, pueden usarse los multiplicadores  $Z_i^v$  no fijos para redistribuir la carga en la densidad de prueba y por lo tanto, optimizar  $E_H$ .

Lo anterior puede lograrse calculando las fuerzas con la ecuación (3–66) y usando un algoritmo de optimización para encontrar el máximo:

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

Este procedimiento, dentro del formalismo de la funcional de Harris, es análogo al procedimiento autoconsistente del formalismo de Kohn–Sham. El procedimiento realiza la maximización con el algoritmo de optimización *BFGS* (*Broyden–Fletcher–Golfarb–Shanno*). Cuando las  $Z_i^v$  iniciales tienen valores lejanos de su valor óptimo, este procedimiento puede volverse costoso en tiempo. Por ello, la variación de los parámetros de carga ( $Z_i^v$ ) debe utilizarse solo cuando sea absolutamente necesario.<sup>15, 20</sup>

---

## Capítulo IV

### CÁLCULOS TEÓRICO – COMPUTACIONALES

Se estudiaron cinco compuestos diferentes derivados del ácido tereftálico, los cuales se muestran en la figura (4-1).

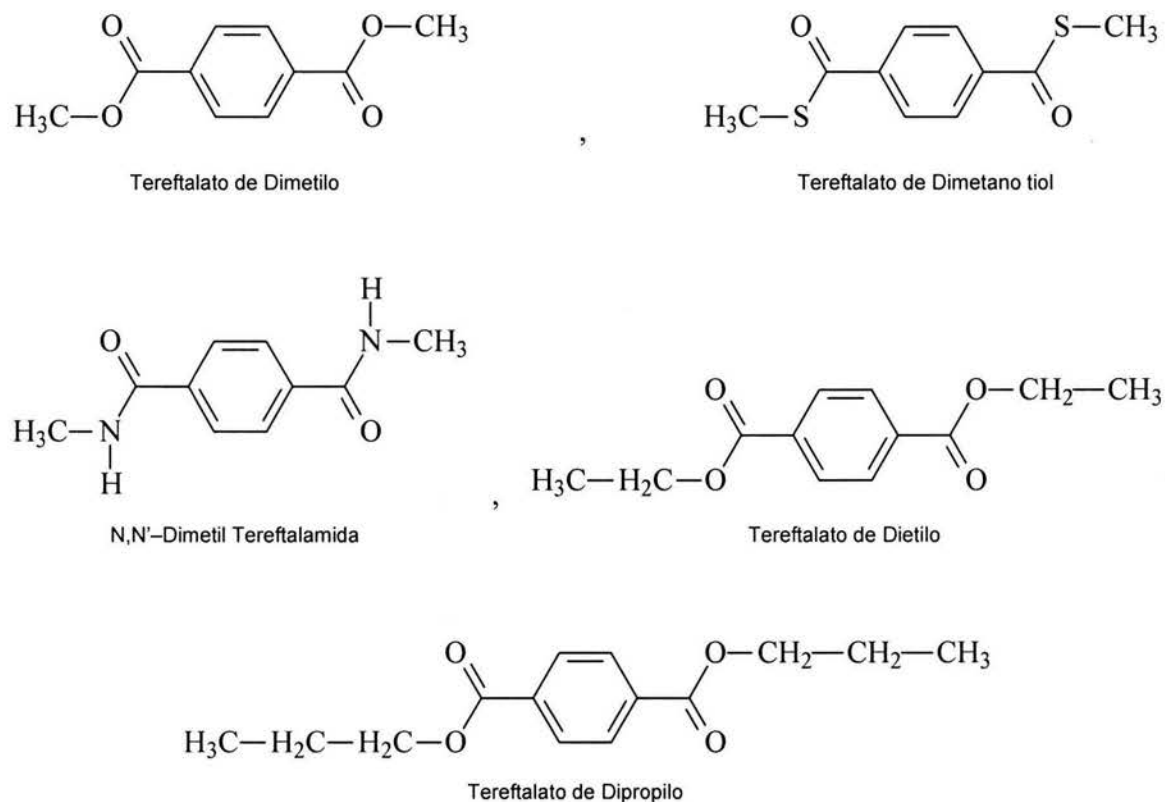


Figura (4-1): Compuestos derivados del ácido tereftálico estudiados.

Del tereftalato de dimetilo se estudiaron dos estructuras distintas, las cuales difieren entre sí únicamente en que una es la imagen espejo de la otra; esto se

---

logra rotando el grupo funcional éster que queda orientado fuera del plano de la molécula una vez que se ha optimizado la geometría de la molécula por medio de cálculos computacionales. Dicho estudio se realizó para determinar si existía un cambio en la absorción óptica del compuesto (lo que probablemente implicaría un cambio en el color del compuesto) debido a la rotación antes mencionada ya que, aparentemente, se tenía evidencia de ello.

Sin embargo, al no encontrar alguna diferencia notable entre los espectros de absorción óptica de las dos estructuras del tereftalato de dimetilo antes mencionadas, se decidió extender el estudio a otros compuestos similares al tereftalato de dimetilo para observar como cambiaba el espectro de absorción óptica ante cambios en los grupos funcionales sustituidos en la estructura del tereftalato de dimetilo.

El estudio de la amida y del éster de tiol se realizó para analizar el cambio en la absorción óptica de estos compuestos con respecto al tereftalato de dimetilo, ya que estos tres compuestos solo difieren entre sí por el tipo de elemento que está enlazado al grupo carbonilo y al metilo. De la misma forma, se estudió el cambio en la absorción óptica para el tereftalato de dietilo y el de dipropilo con respecto al de dimetilo; estos tres compuestos difieren entre sí en el tamaño de la cadena alquílica que está unida al grupo éster (Fig. 4-1).

#### **4.1 Cálculos de optimización de la geometría molecular**

El primer paso fue la realización de los cálculos de la geometría óptima (de mínima energía) de cada uno de los compuestos mencionados con ayuda del programa *FastStructure* a través de la interfase gráfica del programa *Cerius<sup>2</sup>*. El cálculo de la geometría óptima se realiza con el fin de trabajar con modelos moleculares que representen lo mejor posible a las moléculas reales y que, por lo

---

---

tanto, reproduzcan con mucha precisión las propiedades de dichas moléculas. Se utilizaron los parámetros de más alta precisión que tiene el programa en la realización de dichos cálculos.

#### 4.1.1 Descripción del programa *FastStructure*

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

Para determinar la energía del sistema poli-atómico, *FastStructure* se basa en la aproximación de densidad local (LDA) de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). La energía y las fuerzas actuantes sobre todos los átomos, las calcula para un conjunto de coordenadas nucleares dadas. La optimización de la geometría y otro tipo de información estructural puede ser obtenida por cualquier técnica de minimización directa (ó por la técnica de “recocido simulado” (*simulated annealing*) la cual involucra ciclos de calentamiento y enfriamiento del material estudiado).

*FastStructure* es rápido en comparación con otros métodos *ab initio* y produce resultados de exactitud comparable a tales métodos. La rapidez de *FastStructure* se debe a mejoras en su algoritmo ya que utiliza la aproximación de Harris y una novedosa técnica de optimización y no utiliza parametrización, por lo que su rapidez es superior a la de otros métodos como el método de Huckel extendido, el método de “enlace fuerte” (*tight binding*) y métodos de “campo-fuerza” (*force-field methods*), los cuales utilizan extensas parametrizaciones.

---

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

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

Al usar esta representación para los orbitales en la ecuación de Schrödinger se genera un problema de eigenvalores que involucra a las matrices hamiltoniana y de traslape:

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

*FastStructure* resuelve este problema de eigenvalores por métodos convencionales (lo más demandante computacionalmente es el cálculo de los elementos de matriz), pero hay una gran variedad de técnicas para mejorar el cálculo de los elementos de matriz y hacerlo mas eficiente, permitiendo que se puedan estudiar sistemas grandes (de muchos átomos). Las fuerzas son calculadas utilizando las derivadas formales de la funcional de Harris (3–62) dadas por Lin y Harris en 1992.<sup>20</sup>

#### 4.1.1.1 Parámetros electrónicos de simulación usados en *FastStructure*

*FastStructure* utiliza funciones base de orbitales atómicos (AO's) para describir a la densidad, ecuaciones (4–1) y (3–64). Los AO's tienen rango finito, y se vuelven cero, continuamente, para el llamado *radio de corte* (*cutoff radius*). El radio de corte utilizado en nuestros cálculos fue de 3.5 Å, ya que se consideró que era un espacio adecuado debido a que es ligeramente mayor que las distancias de



---

enlace típicas, que se encuentran en la literatura, para los elementos que componen los compuestos que estudiamos.

Existen diversas opciones en la elección del conjunto base (el cual describe a la densidad electrónica), ya que el programa maneja, para cada átomo, una o varias funciones base para representar la densidad de valencia y otra para la densidad de coraza (*core density*). Cuando se trata de elementos que no son de transición, se usa la densidad de valencia del átomo neutro. Para elementos de transición, tierras raras y actínidos, se usan funciones base de valencia separadas para las capas *s*, *p*, *d* y *f*. Estas densidades de capa contribuyen a la densidad de valencia neta del átomo neutro (en nuestro caso, no existen elementos de transición en las moléculas estudiadas).

Dentro de las opciones que tiene *FastStructure* para seleccionar el conjunto base, se encuentran la opción “minimal”, la “standard” y la “enhanced”; las cuales difieren entre sí únicamente en el número de funciones base que utilizan para describir a la densidad de valencia; por ejemplo, la opción “standard” utiliza una función base para los electrones *s* y *p* de valencia, otra para los electrones *d* de valencia y otra para los electrones *f* de valencia; en cambio, la opción “enhanced” utiliza una función base para cada uno de los electrones *s*, *p*, *d* y *f* de valencia.

*FastStructure* puede usar dos distintas funcionales de intercambio y correlación en el cálculo del valor esperado de la energía total del sistema. Tales funcionales son la funcional *VWN* (*Vosko–Wilk–Nusair*) y la funcional *BHL* (*von Barth–Hedin–Lundqvist*)<sup>20</sup>; en el presente trabajo se utilizó la funcional *VWN*, la cual viene como predeterminada y ha probado dar buenos resultados en comparación con otras funcionales.

Como algoritmo de optimización de la geometría (minimización de la energía) se utilizó el poderoso algoritmo *BFGS* (*Broyden–Fletcher–Golfarb–Shanno*) el cual

---

está como predeterminado en el programa, sin embargo, también puede trabajar con otros algoritmos. Dicho algoritmo (creado por MSI's Quantum Group) es extremadamente eficiente para moléculas, especialmente cuando la simetría de la molécula es conocida.

Otro parámetro importante es la malla de integración (*Integration Mesh*), la cual indica el número de particiones que el programa hace en el espacio del sistema (ya sea una molécula ó una estructura periódica) para calcular las integrales en forma numérica. Hay cuatro opciones a elegir, las cuales son: "coarse", "medium", "fine" y "user"; las que difieren entre sí en el número de particiones, por ejemplo, la opción "fine" realiza un número mayor de particiones que las opciones "coarse" y "medium". En la opción "user" el programa permite al usuario fijar el número de particiones.

A continuación se muestra, en forma de tabla, la selección de los parámetros electrónicos utilizados por nosotros en *FastStructure* para la optimización de las geometrías moleculares:<sup>20</sup>

Método	Optimización de la Geometría	
Opciones del Método	Funcional de intercambio	VWN
	Algoritmo de Optimización	BFGS
	Malla de integración	Fine
	Ocupación de los orbitales	Mínima energía
Bases	Coraza	Completa (full)
	Base Orbital	Enhanced
	Base Densidad	Enhanced
	Radio de corte	3.5 Å

**Tabla (4-1):** Parámetros electrónicos de simulación utilizados por nosotros en *FastStructure*.

---

## 4.2 Cálculos para obtener los espectros de absorción óptica

Una vez calculada la geometría de mínima energía para cada molécula, se procedió a calcular el espectro de absorción óptica de cada uno de los modelos moleculares optimizados con ayuda del programa *DMol<sup>3</sup>* y nuevamente a través de la interfase de *Cerius<sup>2</sup>*.

### 4.2.1 Descripción del programa *DMol<sup>3</sup>*

*DMol<sup>3</sup>* es un paquete de software de química cuántica de primeros principios (*ab initio*) que realiza cálculos teóricos precisos sobre un gran número de compuestos que incluyen cúmulos metálicos, compuestos biológicos, organometálicos, y orgánicos. *DMol<sup>3</sup>* calcula soluciones variacionales auto-consistentes para las ecuaciones de la teoría de funcionales de la densidad, expresadas en una base numérica de orbitales atómicos. Las soluciones a estas ecuaciones producen las funciones de onda y densidades electrónicas con las que se pueden evaluar las propiedades energéticas, electrónicas y magnéticas del sistema. Además, la evaluación de los gradientes de energía nos provee un método conveniente para determinar la geometría de equilibrio del sistema. Estos resultados producen un método predictivo para explorar teóricamente las propiedades de compuestos desconocidos así como para explicar, a escala macroscópica, las propiedades conocidas de compuestos existentes.

El código *DMol<sup>3</sup>* puede realizar diversas tareas como cálculo de la energía electrónica de una geometría molecular dada (*Single-point energy*), cálculo de frecuencias vibracionales, cálculo de gradientes de energía, optimización de la geometría, etc. Sin embargo, se decidió utilizar *FastStructure* para optimizar la geometría de las moléculas estudiadas en este trabajo ya que la optimización con *DMol<sup>3</sup>* presentaba un error de convergencia y no se podía obtener la estructura

---

molecular de mínima energía, en cambio, con *FastStructure* sí se alcanzaba la convergencia para la estructura molecular de mínima energía.

Se uso *DMol<sup>3</sup>* para calcular los espectros de absorción óptica, ya que *FastStructure* no cuenta con esta función.

El cálculo de las propiedades ópticas se puede realizar con cualquier rutina de cálculo de *DMol<sup>3</sup>*, sin embargo, se utilizó la rutina que calcula la energía electrónica de una geometría molecular dada sin optimizarla (*Single-point energy*), debido a que las moléculas ya estaban optimizadas con *FastStructure* y a que esta rutina, *Single-point energy*, se realiza en un tiempo relativamente rápido y no es muy costosa computacionalmente comparada con las otras rutinas que puede realizar *DMol<sup>3</sup>*.

#### 4.2.1.1 Parámetros electrónicos de simulación usados en *DMol<sup>3</sup>*

Para realizar estos cálculos, *DMol<sup>3</sup>* resuelve las ecuaciones de la teoría de funcionales de la densidad ya sea por medio de la aproximación de densidad local (LDA) ó de la aproximación corregida por gradientes (GGA), a diferencia de *FastStructure* el cuál sólo utiliza LDA. Además, *DMol<sup>3</sup>* puede utilizar una variedad de funcionales de intercambio y correlación mayor que la de *FastStructure*, las cuales son:

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

---

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

En los cálculos que realizamos con *DMol<sup>3</sup>* se utilizó *VWN*, al igual que en *FastStructure* porque, como se ha mencionado, es una funcional que ha probado dar buenos resultados en diversos trabajos.

En cuanto al conjunto base, *DMol<sup>3</sup>* maneja varias opciones para elegirlo. La primera opción es “Min” (minimal), la cual utiliza un orbital atómico para cada orbital que está ocupado en el átomo libre. La segunda opción es “DN” (Double–Numeric quality basis set), la cual utiliza aproximadamente dos orbitales atómicos por cada orbital ocupado en el átomo libre. Otra opción es la “DNP” (Double–Numeric quality basis set with Polarization functions), esta opción utiliza la base DN con funciones de polarización, es decir, funciones con momento angular más alto que el del orbital más alto ocupado en el átomo libre; por ejemplo, la función de polarización para el hidrógeno es 2p y para el carbono es 3d. La opción “DND” es equivalente a DNP excepto que no utiliza funciones “p” para el átomo de hidrógeno. Además, *DMol<sup>3</sup>* permite al usuario escoger por separado el tipo de base para cada elemento, ya sea alguna de las antes mencionadas u otra formada con cualquiera de los orbitales que hayan sido calculados por el programa atómico que utiliza *DMol<sup>3</sup>* para determinar los orbitales atómicos.

En general, un conjunto base numérico (i.e. DN, DNP, DND) es mucho más exacto que un conjunto base de Gaussian (ej. 6–31G\*, 6–31G\*\*) del mismo tamaño. En los cálculos realizados en el presente trabajo se utilizó la base “DND”, la cual viene establecida por “default” en el programa, y es bastante exacta para los propósitos del trabajo.

---

En *DMol<sup>3</sup>*, como en cualquier programa que realice cálculos cuánticos, es necesario poner un límite al conjunto base ya que es imposible realizar cálculos con bases infinitas. Dicho límite es impuesto espacialmente con el ya mencionado radio de corte. Para los cálculos hechos en el presente trabajo se usó el radio de corte que tiene por “default” el programa, el cual es de 5.5 Å, ya que el utilizar un radio de corte menor, aunque mejora el desempeño computacional, puede disminuir la exactitud de los cálculos.

Para mejorar la convergencia de campo auto-consistente (*SCF: Self-Consistent Field*) *DMol<sup>3</sup>* utiliza una opción en la que hay que especificar el tipo de ocupaciones en los orbitales. De las opciones para especificar la ocupación de los orbitales, la utilizada para realizar nuestros cálculos fue la de “Fermi” la cual permite determinar la ocupación orbital óptima que genera la mínima energía; es decir, que los electrones ocupan los orbitales de más baja energía.

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

Dependiendo del tipo de sistema con el que se trabaje, ya sea de “capa cerrada” (*closed-shell*) o de “capa abierta” (*open-shell*), se deben elegir funciones de onda con polarización de espín restringida (*spin-restricted wavefunctions*) o no restringida (*spin-unrestricted wavefunctions*). Las funciones de onda con polarización de espín restringida utilizan los mismos orbitales para electrones alfa y beta, mientras que las funciones de onda con polarización de espín no restringida usan diferentes orbitales para electrones con espines diferentes (i.e. electrones alfa y beta). Las funciones de onda con polarización de espín restringida se utilizan en sistemas de capa cerrada y las no restringidas en sistemas de capa abierta.

---

Al igual que *FastStructure*, *DMol<sup>3</sup>* realiza integraciones numéricas para resolver las ecuaciones de las funcionales de la densidad, para ello, hace particiones sobre el espacio de la estructura molecular que se está estudiando, dichas particiones forman la llamada malla de integración. La malla de integración en *DMol<sup>3</sup>* (*Integration Grid*) cuenta con dos opciones más que la de *FastStructure*, dichas opciones extra sólo implican que el programa puede utilizar más o menos puntos (particiones) de integración.

Para crear el “Espectro de Absorción Óptica” teórico, *DMol<sup>3</sup>* calcula las transiciones electrónicas dentro del rango de energías determinado por los límites inferior y superior de energías, los cuales pueden ser especificados en las opciones del programa.

Los resultados de dichos cálculos son puestos en dos columnas para ser graficados y así crear el espectro de absorción óptica. La primera columna contiene las *energías* de las transiciones electrónicas y la segunda contiene las *intensidades* de dichas transiciones. La intensidad se calcula como el cuadrado del momento dipolar de transición asociado a cada energía de transición. Ambas columnas vienen reportadas en unidades atómicas (u.a.) las cuales son Hartrees, [Ha], para la energía y unidades atómicas de dipolo eléctrico al cuadrado, [ $ea_0$ ]<sup>2</sup>, para la intensidad:

$$1 \text{ Ha} = e^2/4\pi\epsilon_0a_0 = 27.2114 \text{ eV}$$

$$1 \text{ u.a. de dipolo eléctrico} = ea_0 = 8.47836 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

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

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

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

A continuación se muestra en forma de tabla la selección de los parámetros electrónicos utilizados por nosotros en DMol<sup>3</sup> para el cálculo de los espectros teóricos de absorción óptica: <sup>21</sup>

<b>Método</b>	<b>Single-Point Energy</b>	
Opciones del Método	Funcional de Intercambio	VWN
	Malla de Integración	Fine
	Expansión Multipolar de la Densidad	Octupolar
Estado Electrónico	Polarización de Spin	No Restringida
	Ocupaciones en Orbitales	Fermi
Geometría	Simetría	No usar
Bases	Conjunto Base	DND
	Radio de corte en espacio real	5.5 Å
Propiedades Moleculares	Absorción Óptica	Calcular Espectro

**Tabla (4-2):** Parámetros electrónicos de simulación utilizados por nosotros en DMol<sup>3</sup>.

Todos los cálculos se realizaron en la supercomputadora Cray-Origin 2000 de la Dirección General de Servicios de Computo Académico (DGSCA) de la UNAM.



---

# Capítulo V

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se reportan los espectros de absorción óptica encontrados con *DMol<sup>3</sup>*; además, se realiza una serie de comparaciones entre los espectros de absorción óptica de los compuestos estudiados.

Es de esperarse que los valores de absorción óptica calculados difieran de los valores reales, ya que los programas de cálculo utilizados realizan aproximaciones para resolver las ecuaciones de DFT, por lo que no se obtienen resultados exactos pero sí muy buenas aproximaciones; como es el caso del programa *DMol<sup>3</sup>*, el cual subestima las “brechas energéticas” (HOMO – LUMO) de los compuestos estudiados, por lo que sobreestima las longitudes de onda de absorción de estos (ya que  $\lambda$  es proporcional a  $1/E$ ). Esto se observa en un desplazamiento hacia energías menores (longitudes de onda mayores) de todo el espectro teórico respecto del espectro experimental.

### 5.1 Comparación entre las estructuras estudiadas del tereftalato de dimetilo (Estructura optimizada y su imagen espejo)

Los espectros de absorción óptica obtenidos para las dos estructuras estudiadas del tereftalato de dimetilo, la optimizada y su imagen espejo, se muestran en la figura (5-1):

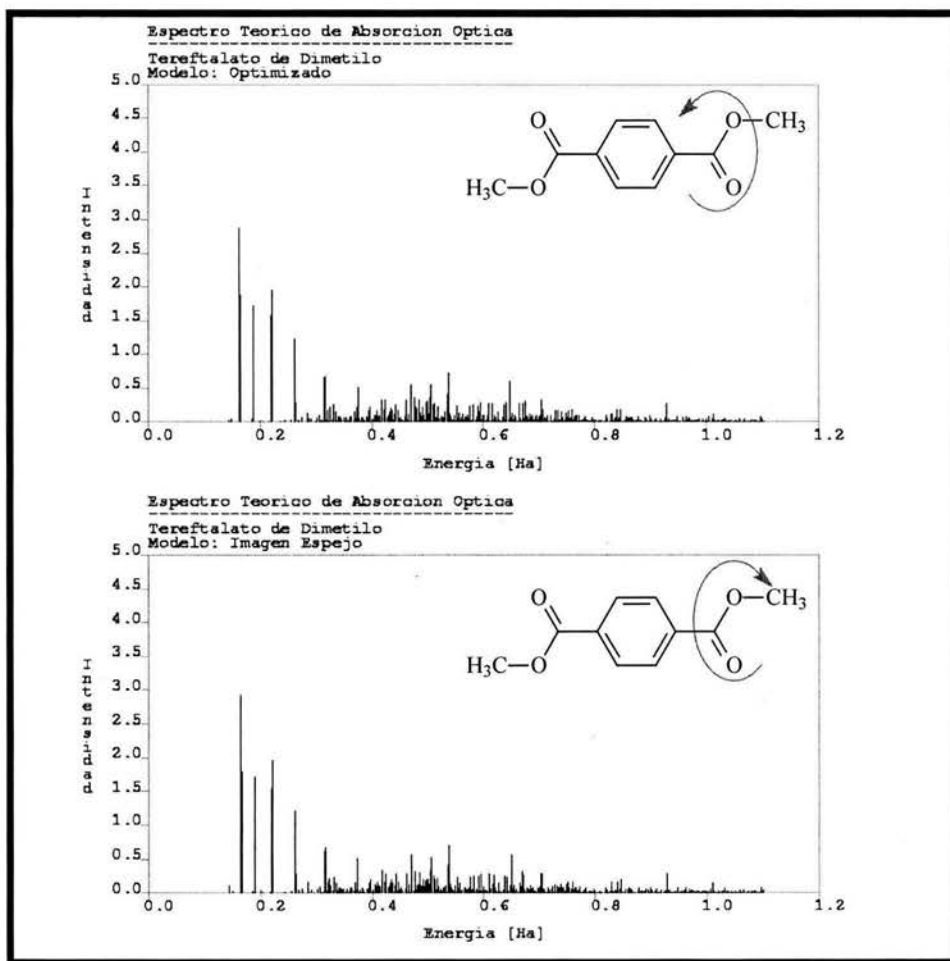


Figura (5-1): Espectros teóricos de absorción óptica de las dos estructuras estudiadas del tereftalato de dimetilo.

Para obtener la longitud de onda a partir de la energía, simplemente se utilizó la fórmula de Planck y algunas conversiones de unidades:

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

$$\left. \begin{array}{l} h = 6.626075 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \\ c = 299,792,458 \text{ m/s} \approx 300,000,000 \text{ m/s} \\ 1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m} \\ 1 \text{ Ha} = 4.359748 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27.2114 \text{ eV} \end{array} \right\} hc = 45.594 \text{ Ha}\cdot\text{nm} = 1,240.824 \text{ eV}\cdot\text{nm}$$

Donde  $E$  es el valor de la energía absorbida en Hartrees [Ha] obtenido de la gráfica de absorción óptica de cada compuesto y  $\lambda$  es la longitud de onda en nanómetros a la que absorbe el compuesto.

Abajo se listan los picos de absorción más notables de cada uno de los dos espectros:

Tereftalato de dimetilo (estructura optimizada)				Tereftalato de dimetilo (imagen espejo)			
Intensidad [ea <sub>0</sub> ] <sup>2</sup>	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ [nm]	Intensidad [ea <sub>0</sub> ] <sup>2</sup>	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ [nm]
<b>2.90</b>	<b>0.164</b>	<b>4.463</b>	<b>278.012</b>	<b>2.94</b>	<b>0.164</b>	<b>4.463</b>	<b>278.012</b>
1.90	0.166	4.517	274.663	1.78	0.166	4.517	274.663
1.73	0.189	5.143	241.238	1.73	0.190	5.170	239.968
1.59	0.220	5.987	207.245	1.56	0.220	5.987	207.245
1.97	0.223	6.068	204.457	1.98	0.222	6.041	205.378
1.24	0.262	7.129	174.023	1.22	0.262	7.129	174.023
0.67	0.315	8.572	144.743	0.62	0.315	8.572	144.743
0.69	0.318	8.653	143.377	0.67	0.317	8.626	143.830
0.51	0.375	10.204	121.584	0.52	0.375	10.204	121.584
0.55	0.470	12.789	97.009	0.57	0.470	12.789	97.009
0.55	0.506	13.769	90.107	0.54	0.506	13.769	90.107
0.73	0.539	14.667	84.590	0.71	0.540	14.694	84.433
0.60	0.649	17.660	70.253	0.58	0.650	17.687	70.145

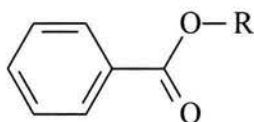
**Tabla (5-1):** Principales picos de absorción óptica del tereftalato de dimetilo, encontrados teóricamente.

---

Se tomaron en cuenta los picos de absorción que tenían una intensidad mayor a  $0.5 [ea_0]^2$  ya que estos son los que más sobresalen en las gráficas.

Sobreponiendo los espectros de las dos estructuras del tereftalato, a simple vista, se observa que ambos espectros son prácticamente iguales ya que presentan los mismos picos de absorción a casi las mismas energías y con la misma intensidad. Esta afirmación se corrobora con la tabla (5-1) en donde se comparan uno a uno los picos de absorción más sobresalientes. Por lo anterior, podemos decir que no hay algún cambio aparente en la absorción óptica del compuesto debido al cambio en la orientación del grupo funcional  $-\text{COOCH}_3$  con respecto al plano de la molécula.

Se observa en ambos espectros que la absorción máxima es de 0.164 Hartrees, lo que corresponde a una longitud de onda de 278.012 nm, la cual entra en el rango del ultravioleta. Dicho valor se encuentra un tanto sobreestimado con respecto al valor reportado en la literatura para bencil ésteres:



$\lambda_{\text{max}}$  de Absorción: 230nm

**Figura (5-2):** Longitud de onda de máxima absorción para un bencil éster. <sup>22</sup>

Lo anterior podría deberse a que, según la literatura, cuando hay grupos funcionales sustituidos en el anillo bencénico en las posiciones *orto*, *meta* ó *para* con respecto al grupo funcional analizado, en este caso un grupo éster, tales grupos provocan un desplazamiento del máximo en la absorción óptica hacia longitudes de onda mayores (energías menores). En el caso de sustituyentes en las posiciones *orto* y *meta*, el incremento que producen en el valor de la longitud de onda de máxima absorción no llega a ser muy grande aunque sí apreciable; en

cambio, los mismos sustituyentes en la posición *para*, producen un aumento considerable en el valor de la longitud de onda de máxima absorción. Este incremento llega a ser, en algunos casos, más del triple o del cuádruple que el incremento que producen estos sustituyentes en las posiciones *orto* y *meta*, como se aprecia en la tabla (5-2): <sup>22, 23, 24, 25</sup>

Grupo Funcional sustituido en el compuesto aromático	Incremento en $\lambda_{\max}$ de Absorción [nm]		
	Orto	Meta	Para
-R	3	3	10
-COR	3	3	10
-OH, -OR	7	7	25
-O <sup>(-)</sup>	11	20	78
-Cl	0	0	10
-Br	2	2	15
-NH <sub>2</sub>	13	13	58
-NHCOCH <sub>3</sub>	20	20	45
-NHCH <sub>3</sub>	---	---	73
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	20	85

**Tabla (5-2):** Incremento en la absorción óptica de bencil ésteres con distintos grupos funcionales.

Sin embargo, no se encontró en la literatura un valor de incremento para el máximo en la absorción óptica cuando hay un grupo funcional éster sustituido en la posición *para* de un compuesto aromático (tampoco en *meta* ni en *orto*); por lo que no es posible saber con sólo esta información, si el tereftalato de dimetilo presentará un desplazamiento hacia valores mayores en su longitud de onda de máxima absorción con respecto al valor de 230 nm que se encuentra reportado en la literatura para un bencil éster cualquiera, figura (5-2), en esta figura se observa que dicho valor de máxima absorción óptica es independiente del tamaño de la cadena alquílica unida al grupo éster.

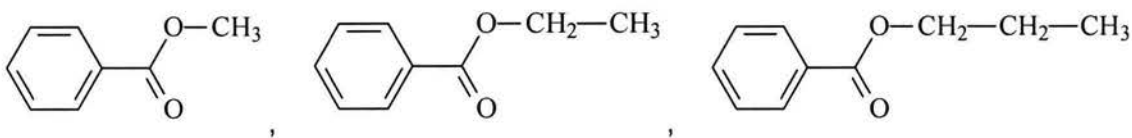
---

### 5.1.1 El Operador Tijera

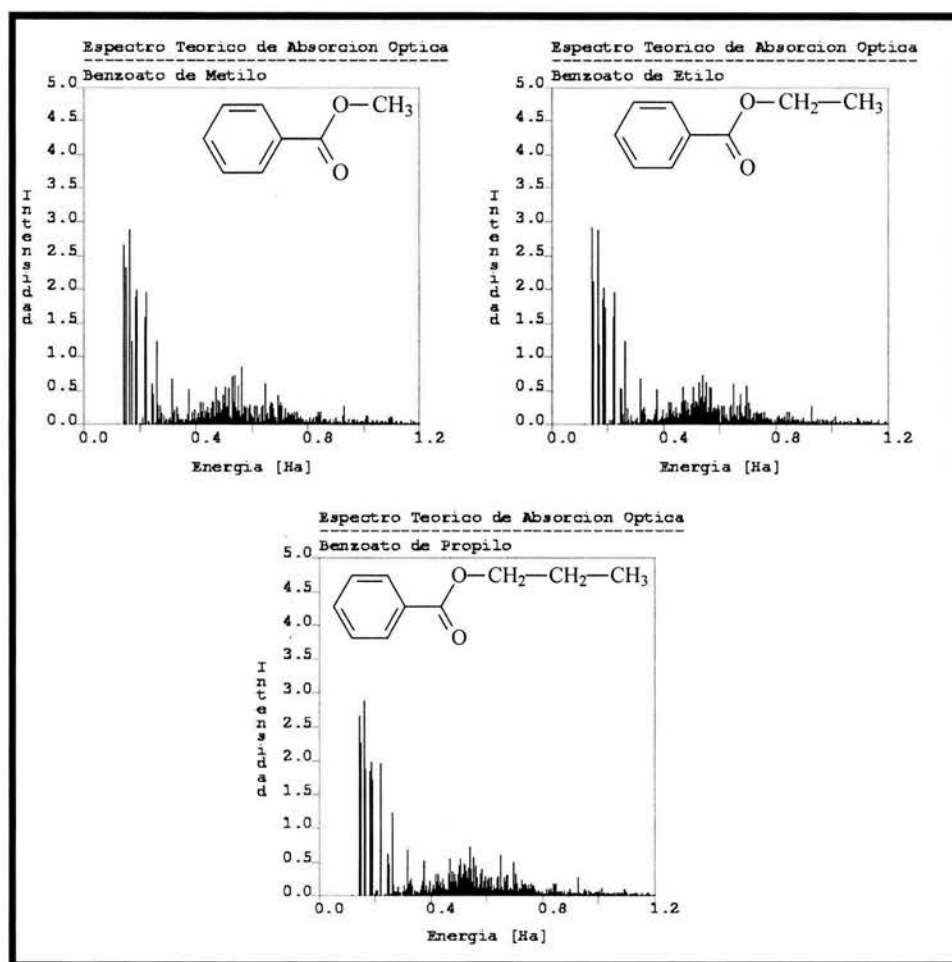
Para tener una idea más precisa del valor real que deben de presentar los máximos de absorción de todos los compuestos estudiados, se recurrió al “Operador Tijera”, el cual consiste en calcular teóricamente la absorción óptica de un compuesto cuya absorción óptica es conocida experimentalmente; después se determina la diferencia entre el valor teórico y el experimental. Se acostumbra tomar en cuenta el primer pico de absorción para calcular dicha diferencia, pero se puede hacer con cualquier pico, incluyendo el de máxima absorción, ya que todos los picos del espectro teórico se encuentran desplazados la misma distancia con respecto a los picos del espectro experimental; además, los valores de absorción óptica reportados en la literatura corresponden al valor de máxima absorción y no al del primer pico de absorción que presenta el compuesto.

Si se suma esta diferencia a los valores de absorción óptica calculados teóricamente para compuestos similares a dicho compuesto y cuyo valor experimental se desconoce, se obtiene una mejor aproximación al valor real (experimental) de la absorción óptica de tales compuestos.

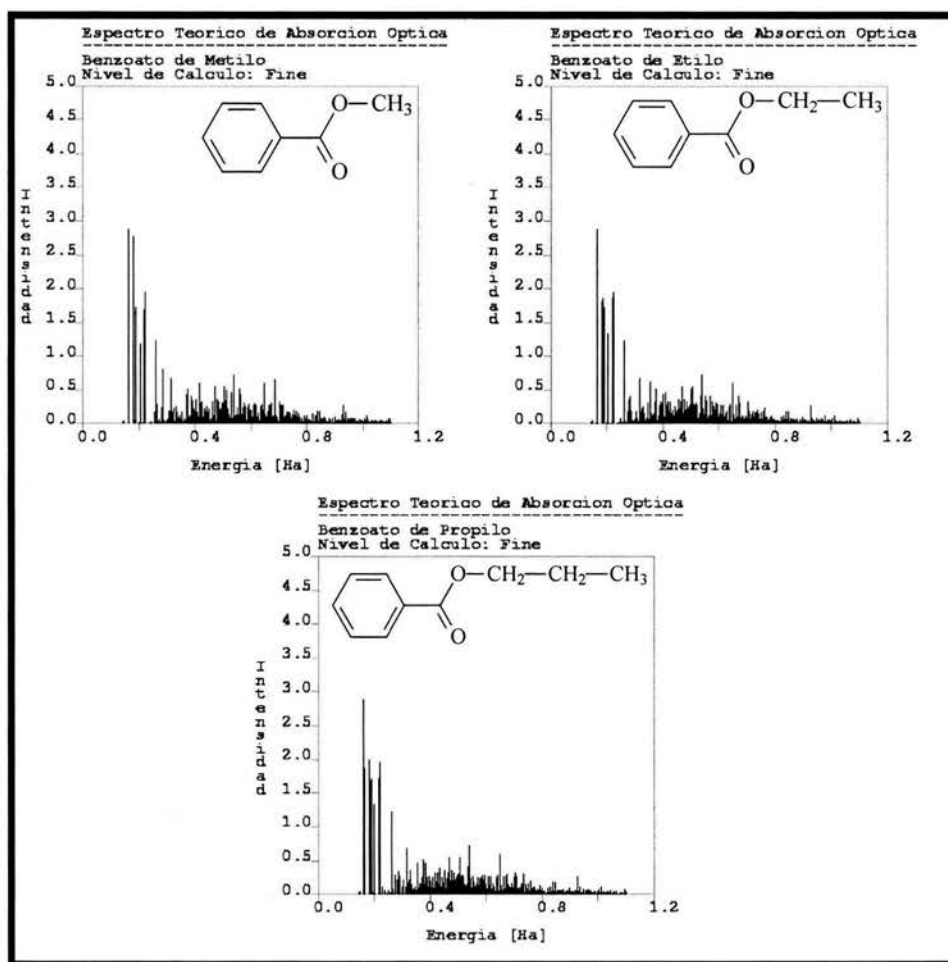
Para aplicar el Operador Tijera, a los compuestos estudiados, se calcularon los espectros teóricos de absorción óptica de los benzoatos de metilo, de etilo y de propilo, Figura (5-3). Las razones por las cuales se usaron estos compuestos son: porque son similares a los ésteres estudiados en este trabajo y porque en la literatura se encuentra el valor de máxima absorción óptica para ellos.<sup>22</sup>



**Figura (5-3):** Benzoato de metilo, benzoato de etilo y benzoato de propilo.



**Figura (5-4):** Espectros teóricos de absorción óptica del benzoato de metilo, del benzoato de etilo y del benzoato de propilo; antes de optimizar sus geometrías moleculares.



**Figura (5-5):** Espectros teóricos de absorción óptica del benzoato de metilo, del benzoato de etilo y del benzoato de propilo; después de optimizar sus geometrías moleculares.



Se calcularon dos espectros de cada uno de estos tres compuestos: uno sin optimizar la geometría molecular y otro después de haber optimizado la geometría de la molécula. Esto se hizo con el fin de verificar si era o no necesario realizar la optimización de la geometría molecular antes de calcular el espectro de absorción óptica para obtener buenos resultados.

En las figuras (5–4) y (5–5) se muestran los espectros de absorción óptica calculados para los benzoatos; mientras que en la tabla (5–3) aparece una comparación entre los picos de máxima absorción de cada uno de los benzoatos, antes y después de optimizar su geometría molecular.

Compuesto	Máxima Absorción [Ha]	Máxima Absorción [eV]	Máxima Absorción [nm]	Intensidad $[ea_0]^2$
<b>Benzoato de metilo</b> (antes de optimizar la geometría molecular)	0.1635	4.449	278.862	2.9
<b>Benzoato de metilo</b> (después de optimizar la geometría molecular)	0.1635	4.449	278.862	2.9
<b>Benzoato de etilo</b> (antes de optimizar la geometría molecular)	0.144	3.918	316.625	2.93
<b>Benzoato de etilo</b> (después de optimizar la geometría molecular)	0.1635	4.449	278.862	2.9
<b>Benzoato de propilo</b> (antes de optimizar la geometría molecular)	0.1635	4.449	278.862	2.9
<b>Benzoato de propilo</b> (después de optimizar la geometría molecular)	0.1635	4.449	278.862	2.9

**Tabla (5–3):** Picos de máxima absorción óptica del benzoato de metilo, del benzoato de etilo y del benzoato de propilo; calculados teóricamente.

Observamos que antes de optimizar la geometría molecular, el benzoato de etilo presenta un máximo de absorción distinto de los otros dos benzoatos, lo que no concuerda con la literatura; en cambio, después de optimizar la geometría, los tres benzoatos presentan exactamente el mismo máximo de absorción, de acuerdo

---

con la literatura. Cabe hacer notar que aunque los tres benzoatos presentan el mismo máximo de absorción, sus espectros de absorción óptica completos presentan ciertas diferencias entre sí.

Ahora calcularemos, en electrón-volts (eV), la diferencia entre el valor de máxima absorción óptica obtenido teóricamente y el experimental (reportado en la literatura) de los benzoatos:

$$\begin{array}{rcccl} 5.395 \text{ eV} & - & 4.449 \text{ eV} & = & \mathbf{0.946 \text{ eV}} \\ \text{Experimental (230 nm)} & & \text{Teórico (278.862 nm)} & & \end{array}$$

Después aplicamos esta diferencia de **0.946 eV** al valor de máxima absorción encontrado teóricamente para el tereftalato de dimetilo:

$$4.463 \text{ eV} + 0.946 \text{ eV} = 5.409 \text{ eV}$$

El nuevo valor obtenido de absorción óptica para el tereftalato de dimetilo, 5.409 eV, corresponde a una longitud de onda de 229.4 nm.

Notamos que los valores de máxima absorción óptica tanto teórico (278.862 nm) como experimental (230 nm) de los benzoatos, son casi iguales a los encontrados para las estructuras del tereftalato de dimetilo: teórico (278.012 nm) y aproximado al experimental por medio del Operador Tijera (229.4 nm). Lo anterior parece indicar que la existencia de un segundo grupo éster en la molécula, no afecta en forma considerable al máximo de absorción óptica.

## 5.2 Comparación entre las estructuras estudiadas de Tereftalato de dimetilo, N,N'-dimetil Tereftalamida y Tereftalato de dimetano tiol



Cerius<sup>2</sup>

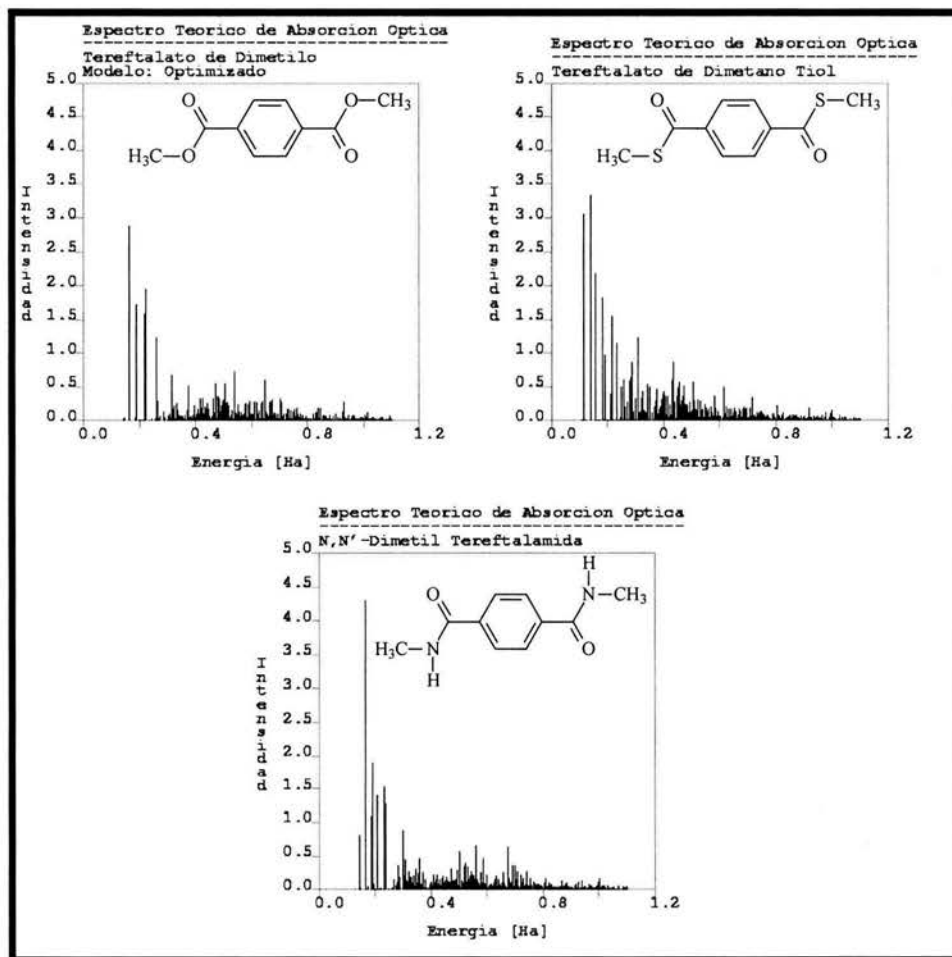


Figura (5-6): Espectros teóricos de absorción óptica del tereftalato de dimetilo, del tereftalato de dimetano tiol y de la dimetil tereftalamida.

En la tabla (5-4) se comparan los principales picos de absorción de los tres espectros de la figura (5-6), siguiendo el esquema de la tabla (5-1).

Tereftalato de dimetilo				Tereftalato de dimetano tiol				Dimetil tereftalamida			
Intensidad [ea <sub>0</sub> ] <sup>2</sup>	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ [nm]	Intensidad [ea <sub>0</sub> ] <sup>2</sup>	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ [nm]	Intensidad [ea <sub>0</sub> ] <sup>2</sup>	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ [nm]
<b>2.90</b>	<b>0.164</b>	<b>4.463</b>	<b>278.012</b>	3.00	0.116	3.157	393.052	0.83	0.143	3.981	318.839
1.90	0.166	4.517	274.663	<b>3.30</b>	<b>0.141</b>	<b>3.837</b>	<b>323.362</b>	<b>4.30</b>	<b>0.164</b>	<b>4.463</b>	<b>278.012</b>
1.73	0.189	5.143	241.238	2.20	0.159	4.327	286.755	1.11	0.188	5.116	242.521
1.59	0.220	5.987	207.245	1.85	0.183	4.980	249.148	1.92	0.191	5.197	238.712
1.97	0.223	6.068	204.457	0.98	0.192	5.225	237.469	1.43	0.209	5.687	218.153
1.24	0.262	7.129	174.023	0.89	0.214	5.823	213.056	1.55	0.235	6.395	194.017
0.67	0.315	8.572	144.743	1.57	0.216	5.878	211.083	1.30	0.236	6.422	193.195
0.69	0.318	8.653	143.377	1.15	0.235	6.395	194.017	0.90	0.301	8.191	151.475
0.51	0.375	10.204	121.584	0.50	0.252	6.857	180.929	0.57	0.500	13.606	91.188
0.55	0.470	12.789	97.009	0.61	0.260	7.075	175.362	0.66	0.560	15.238	81.418
0.55	0.506	13.769	90.107	0.60	0.280	7.619	162.836	0.65	0.676	18.395	67.447
0.73	0.539	14.667	84.590	0.64	0.284	7.728	160.542	-----	-----	-----	-----
0.60	0.649	17.660	70.253	0.87	0.286	7.782	159.420	-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----	1.24	0.310	8.435	147.077	-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----	0.60	0.432	11.755	105.542	-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----	0.87	0.434	11.810	105.055	-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----	0.57	0.456	12.408	99.987	-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----	0.51	0.472	12.844	96.597	-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----	0.58	0.507	13.796	89.929	-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----	0.50	0.618	16.817	73.777	-----	-----	-----	-----

**Tabla (5-4):** Principales picos de absorción óptica del tereftalato de dimetilo, de la dimetil tereftalamida y del tereftalato de dimetano tiol, encontrados teóricamente.

Al igual que en la sección anterior (5.1), aplicaremos la diferencia de **0.946 eV** encontrada para a los benzoatos al valor de máxima absorción encontrado teóricamente para el tereftalato de dimetano tiol y la dimetil tereftalamida:

$$\text{Tereftalato de dimetilo: } 4.463 \text{ eV} + 0.946 \text{ eV} = 5.409 \text{ eV}$$

$$\text{Tereftalato de dimetano tiol: } 3.837 \text{ eV} + 0.946 \text{ eV} = 4.783 \text{ eV}$$

$$\text{Dimetil tereftalamida: } 4.463 \text{ eV} + 0.946 \text{ eV} = 5.409 \text{ eV}$$

---

Los nuevos valores de absorción óptica obtenidos para el tereftalato de dimetano tiol (4.783 eV) y la dimetil tereftalamida (5.409 eV) corresponden a una longitud de onda de 259.424 nm y 229.4 nm respectivamente.

A pesar de que el máximo de absorción de la tereftalamida se presenta a la misma longitud de onda que el máximo del tereftalato de dimetilo, no tiene la misma intensidad, por lo que ambos picos son diferentes. También se puede observar que ambos espectros son distintos entre sí debido a que el espectro de la tereftalamida presenta algunos picos de absorción distintos a los observados en el espectro del tereftalato de dimetilo tanto en longitud de onda como en intensidad, tabla (5-4).

A diferencia de la tereftalamida, el tereftalato de dimetano tiol presenta su máximo de absorción óptica a una diferente longitud de onda que el máximo del tereftalato de dimetilo, el cual se encuentra desplazado a una longitud de onda mayor (259.424 nm).

Sin corregir el espectro teórico con el Operador Tijera, el tereftalato de dimetano tiol es el único de los tres compuestos estudiados que presenta un pico de absorción dentro del rango del espectro visible a una longitud de onda de 393.052 nm, la cual corresponde al violeta. Sin embargo, una vez que es aplicado el Operador Tijera, el valor del primer pico se desplaza a una longitud de onda de 302.419 nm, la cual corresponde al rango del ultravioleta; por lo que aparentemente ninguno de los compuestos estudiados absorbe en la región del visible.

Tanto la tereftalamida como el tereftalato de dimetano tiol comienzan a presentar picos de absorción a energías menores (longitudes de onda mayores) de las que el tereftalato de dimetilo empieza a presentar absorción ya que el primer pico de absorción del tereftalato de dimetilo se presenta a los 0.199 Ha (aplicando

Operador Tijera), mientras que los primeros picos de absorción de la tereftalamida y del tereftalato de dimetano tiol aparecen a los 0.181 Ha y 0.151 Ha respectivamente (aplicando Operador Tijera).

Lo que distingue a estos tres compuestos entre sí es el tipo de elemento unido a los grupos carbonilo y metilo: en el caso de la tereftalamida es nitrógeno, del tereftalato de dimetilo es oxígeno y del tereftalato de dimetano tiol es azufre. Como podemos observar, estos tres elementos son vecinos en la tabla periódica:

				18	
				2	
				He	
				Helio	
13	14	15	16	17	10
5	6	7	8	9	Ne
B	C	N	O	F	Neón
Boro	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno	Flúor	
13	14	15	16	17	18
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Aluminio	Silicio	Fósforo	Azufre	Cloro	Argón

**Figura (5-7):** Fragmento de la tabla periódica que muestra la vecindad del nitrógeno, del oxígeno y del azufre.

Electronegatividad	Oxígeno (O)	Nitrógeno (N)	Azufre (S)
Pauling	3.44 [Pauling units]	3.04 [Pauling units]	2.58 [Pauling units]
Sanderson	3.65 [Pauling units]	3.19 [Pauling units]	2.96 [Pauling units]
Allred Rochow	3.50 [Pauling units]	3.07 [Pauling units]	2.44 [Pauling units]
Mulliken-Jaffe	3.41 [Pauling units] (16.7% s orbital)	2.90 [Pauling units] (20% s orbital)	2.69 [Pauling units] (16.7% s orbital)
Allen	3.610 [Pauling units]	3.066 [Pauling units]	2.589 [Pauling units]

**Tabla (5-5):** Valores de electronegatividad en distintas escalas para oxígeno, nitrógeno y azufre. <sup>26</sup>

Analizando la electronegatividad de cada uno de estos tres elementos, tabla (5-5), se observa que de los tres compuestos estudiados en esta sección (5.2), el

---

tereftalato de dimetilo, el cual contiene al elemento más electronegativo de los tres (el oxígeno) unido a los grupos carbonilo y metilo, es el que presenta su primer pico de absorción óptica en el mayor valor de energía (menor longitud de onda: 229.4 nm; corregida con el Operador Tijera); mientras que el tereftalato de dimetano tiol, el cual contiene al elemento menos electronegativo de los tres (el azufre) unido a los grupos carbonilo y metilo, presenta su primer pico de absorción en el menor valor de energía (mayor longitud de onda: 302.419 nm; corregida con el Operador Tijera). Así mismo; la dimetil tereftalamida, la cual contiene nitrógeno (que es un elemento de electronegatividad intermedia entre el oxígeno y el azufre), presenta su primer pico de absorción a un valor intermedio de energía (longitud de onda: 251.842 nm; corregida con el Operador Tijera) ubicado entre los valores presentados por el tereftalato de dimetilo y el tereftalato de dimetano tiol.

Lo anterior podría indicar que el aumento en la electronegatividad del elemento unido a los grupos carbonilo y metilo de nuestros compuestos, provoca un ligero corrimiento de la absorción óptica a valores de energía menores (valores de longitud de onda mayores).

### 5.3 Comparación entre las estructuras estudiadas del Tereftalato de dimetilo, Tereftalato de dietilo y Tereftalato de dipropilo



Cerius<sup>2</sup>

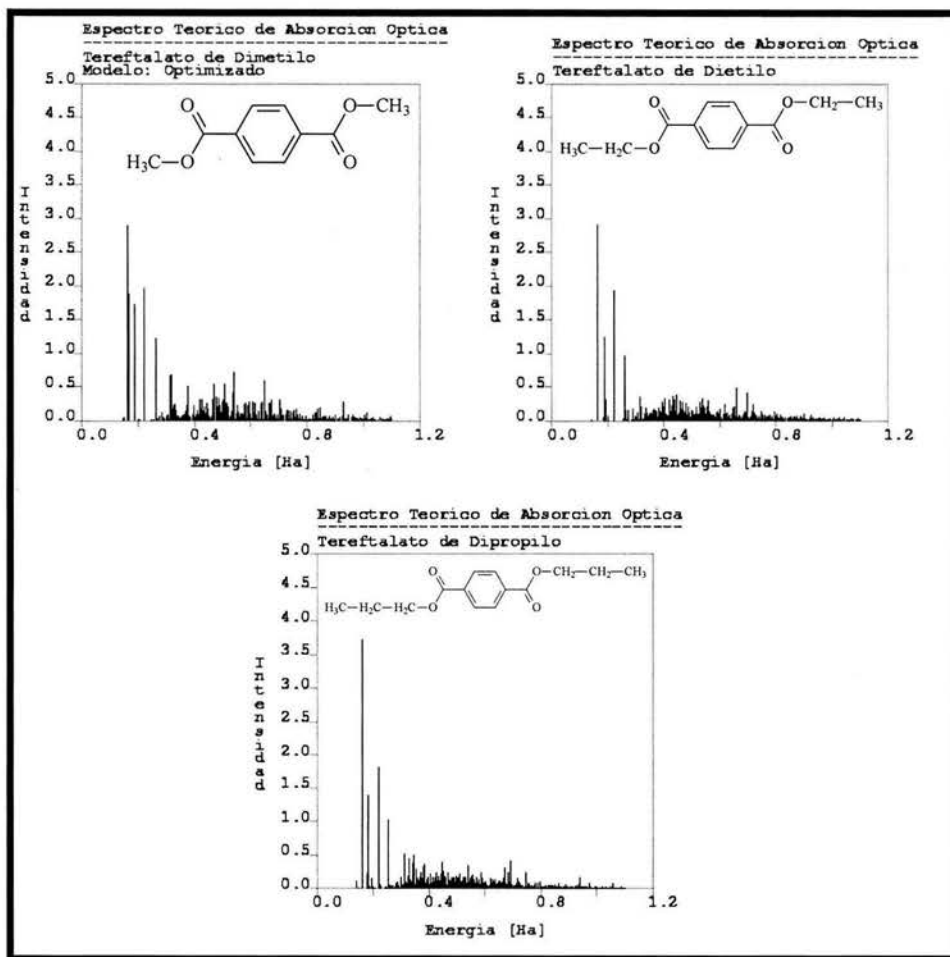


Figura (5-8): Espectros teóricos de absorción óptica del tereftalato de dimetilo, del tereftalato de dietilo y del tereftalato de dipropilo.



Siguiendo con el esquema usado en la presentación de los resultados, a continuación se comparan los principales picos de absorción de los tres ésteres estudiados.

Tereftalato de Dimetilo				Tereftalato de Dietilo				Tereftalato de Dipropilo			
Intensidad [ea <sub>0</sub> ] <sup>2</sup>	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ [nm]	Intensidad [ea <sub>0</sub> ] <sup>2</sup>	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ [nm]	Intensidad [ea <sub>0</sub> ] <sup>2</sup>	Energía [Ha]	Energía [eV]	λ [nm]
<b>2.90</b>	<b>0.164</b>	<b>4.463</b>	<b>278.012</b>	2.00	0.1615	4.395	282.316	<b>3.75</b>	<b>0.160</b>	<b>4.354</b>	<b>284.963</b>
1.90	0.166	4.517	274.663	<b>2.90</b>	<b>0.162</b>	<b>4.408</b>	<b>281.444</b>	0.90	0.162	4.408	281.444
1.73	0.189	5.143	241.238	1.25	0.188	5.116	242.521	1.40	0.184	5.007	247.793
1.59	0.220	5.987	207.245	1.60	0.2215	6.027	205.842	1.60	0.220	5.987	207.245
1.97	0.223	6.068	204.457	1.95	0.222	6.041	205.378	1.83	0.222	6.041	205.378
1.24	0.262	7.129	174.023	0.98	0.260	7.075	175.362	1.05	0.256	6.966	178.102
0.67	0.315	8.572	144.743	0.50	0.660	17.960	69.082	0.50	0.349	9.497	130.642
0.69	0.318	8.653	143.377	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
0.51	0.375	10.204	121.584	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
0.55	0.470	12.789	97.009	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
0.55	0.506	13.769	90.107	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
0.73	0.539	14.667	84.590	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
0.60	0.649	17.660	70.253	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

**Tabla (5-6):** Principales picos de absorción óptica del Tereftalato de Dimetilo, el Tereftalato de Dietilo y el Tereftalato de Dipropilo, encontrados teóricamente.

De la misma forma que en las secciones 5.1 y 5.2, aplicaremos la diferencia de **0.946 eV** al valor de máxima absorción encontrado teóricamente para el tereftalato de dietilo y el tereftalato de dipropilo:

$$\text{Tereftalato de dimetilo: } 4.463 \text{ eV} + 0.946 \text{ eV} = 5.409 \text{ eV}$$

$$\text{Tereftalato de dietilo: } 4.408 \text{ eV} + 0.946 \text{ eV} = 5.354 \text{ eV}$$

$$\text{Tereftalato de dipropilo: } 4.354 \text{ eV} + 0.946 \text{ eV} = 5.3 \text{ eV}$$

Los nuevos valores de absorción óptica obtenidos para el tereftalato de dietilo (5.354 eV) y el tereftalato de dipropilo (5.3 eV) corresponden a una longitud de onda de 231.756 nm y 234.118 nm respectivamente.

---

Observamos que los picos de máxima absorción de cada uno de estos tres ésteres no difieren mucho entre sí debido a que solo hay 0.002 Ha de separación entre ellos, lo que equivale a poco más de 2 nm. Sin embargo, esto parece concordar en cierta medida con la literatura ya que en ella se establece un único valor para la absorción máxima de un bencil éster (230 nm) sin tomar en cuenta el tamaño de la cadena alquílica unida al grupo éster.<sup>22</sup>

Se puede observar también, que conforme aumenta el tamaño de la cadena alquílica unida al grupo éster ( $-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), el pico de máxima absorción óptica se desplaza, aunque por muy poco (.002 Ha), hacia un valor de menor energía (0.199 Ha  $\rightarrow$  0.197 Ha  $\rightarrow$  0.195 Ha; corregidos con el Operador Tijera), es decir, de mayor longitud de onda (229.4 nm  $\rightarrow$  231.756 nm  $\rightarrow$  234.118 nm); sin embargo, como mencionamos en el párrafo anterior, la literatura solo establece un único valor para la absorción máxima de un bencil éster, el cual es de 230 nm. Como podemos notar, los valores obtenidos teóricamente y corregidos con el Operador Tijera son cercanos a dicho valor, por lo que podemos decir que estos pequeños incrementos son, tal vez, debidos a que utilizamos el mismo valor del operador tijera para todas las moléculas, el cual puede depender de la estructura y composición de cada molécula.

---

## Capítulo VI

### CONCLUSIONES

De los resultados encontrados en este trabajo para la absorción óptica de los compuestos derivados del ácido Tereftálico se concluye lo siguiente:

- i) No hay algún cambio aparente en la absorción óptica del Tereftalato de dimetilo debido al cambio en la orientación del grupo funcional  $-\text{COOCH}_3$  con respecto al plano de la molécula.
- ii) La existencia de dos grupos éster en la molécula del Tereftalato de dimetilo no parece producir un cambio considerable en el máximo de la absorción óptica obtenido respecto del máximo de la absorción óptica que presenta el compuesto análogo con un solo grupo éster: Benzoato de metilo.
- iii) Aparentemente, el aumento en la electronegatividad del elemento unido a los grupos carbonilo y metilo de nuestros compuestos, provoca un ligero corrimiento de la absorción óptica a valores de energía menores (valores de longitud de onda mayores).
- iv) No se observó algún cambio considerable en el máximo de la absorción óptica de los ésteres estudiados respecto al aumento en el tamaño de la cadena alquílica unida a los grupos funcionales éster de cada compuesto.
- v) Ninguno de los compuestos estudiados parece absorber en la región del espectro electromagnético correspondiente al rango de la luz visible.

- 
- vi) Es necesario realizar la optimización de la geometría molecular antes de realizar los cálculos de las propiedades de los compuestos estudiados con el fin de obtener resultados más congruentes con la realidad.

---

## REFERENCIAS

1. Young, David. "Computational Chemistry". Wiley – Interscience. New York, 2001.
2. Castaño, Víctor / Suplemento del Bol. Soc. Mex. Fís. **16–3** (2002) 4SA, 126.
3. Solomons, Graham. "Organic Chemistry". Fifth edition. John Wiley & sons. USA, 1992.
4. Nassau, Kurt. "The Physics and Chemistry of Color". John Wiley & sons. USA, 1983.
5. Menzel, Roland. "Laser Spectroscopy". Marcel Dekker. New York, 1995.
6. Cruz, D. Chamizo, J. Garriz, A. "Estructura Atómica. Un Enfoque Químico". Addison–Wesley Iberoamericana. Delaware, 1987.
7. Bermejo, Francisco. "Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental". Vol. 2. Paraninfo. Madrid, 1991.
8. Harris, Daniel. "Quantitative Chemical Analysis". 5<sup>th</sup> edition. Freeman and Company. New York, 1999.
9. Sutton, Adrian. "Electronic Structure of Materials". Oxford University Press. New York, 1993.
10. Calais, J. L. "Quantum Chemistry Workbook". John Wiley & Sons. USA, 1994.
11. Gil, Victor. "Orbitals In Chemistry. A Modern Guide for Students". Cambridge University Press. United Kingdom, 2000.
12. Smith, William. "Introduction to Theoretical Organic Chemistry and Molecular Modeling". Wiley–VCH. New York, 1996.
13. Levine, Ira. "Quantum Chemistry". Fifth edition. Prentice – Hall. New Jersey, 2000.

- 
14. L. J. Bartolotti and K. Flurchick. "An Introduction to Density Functional Theory". Reviews in computational chemistry, Vol. 7. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Editors VCH Publishers. New York, 1996.
  15. Álvarez, Fernando. "Propiedades Topológicas, Electrónicas y Ópticas de Silicio Amorfo Puro y Contaminado". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, UNAM. México, 2002.
  16. Thijssen, J.M. "Computational Physics". Cambridge University Press. United Kingdom, 1999.
  17. Jensen, Frank. "Introduction to Computational Chemistry". John Wiley & Sons. Great Britain, 1999.
  18. Cook, David. "Handbook of Computational Chemistry". Oxford University Press. New York, 1998.
  19. Koch, Wolfram. Holthausen, Max. "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". Wiley-VCH. Germany, 2000.
  20. "FastStruct\_SimAnn 4.0.0. Ab Initio Simulated Annealing & Molecular Dynamics. User guide". Molecular Simulations Inc. San Diego, 1996.
  21. "Cerius<sup>2</sup> 3.5. Quantum Mechanics-Chemistry. ADF, DMol<sup>3</sup>, Gaussian, MOPAC, Zindo". Molecular Simulations Inc. San Diego, 1997.
  22. Pretsch Clerc Seibl Simon. "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds". 2<sup>nd</sup> edition. Springer-Verlag. Berlin, 1989.
  23. Bruno, Thomas. Svoronos, Paris. "CRC Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis". CRC Press. Florida, 1989.
  24. Dean, John. "Lange's Handbook of Chemistry". 14<sup>th</sup> edition. McGraw-Hill. USA, 1992.
  25. Gordon, A. Ford, R. "The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References". John Wiley & Sons. USA, 1972.
  26. [www.webelements.com](http://www.webelements.com)