



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“EVALUACIÓN DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD  
EN EL ESTUDIO DE ESTRUCTURAS  
SUPRAMOLECULARES”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICA**

PRESENTA

**Nancy Cihuapilli Barrueta Flores**

DIRECTOR DE TESIS

**Dr. Carlos Amador Bedolla**



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016



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**

**PRESIDENTE:** Dr. Jesús Valdés Martínez  
**VOCAL:** Dr. Carlos Amador Bedolla  
**SECRETARIO:** Dr. Luis Emilio Orgaz Baque  
**1er. SUPLENTE:** Dr. Tomás Rocha Rinza  
**2do. SUPLENTE:** Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

Esta tesis fue desarrollada en:

Departamento de Física y Química Teórica  
Entrepiso de la División de Estudios de Posgrado, Edificio B  
Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

---

Dr. Carlos Amador Bedolla  
Asesor de Tesis

---

Nancy Cihuapilli Barrueta Flores  
Sustentante

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

# *Resumen*

Facultad de Química

Departamento de Física y Química Teórica

Tesis de Licenciatura

## **Evaluación de Funcionales de la Densidad en el estudio de estructuras supramoleculares**

por Nancy Cihuapilli Barrueta Flores

Recientemente, los cálculos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) son reconocidos como una técnica analítica confiable en la predicción de la estructura de todo tipo de moléculas, sin embargo, los enlaces químicos se describen mejor que las interacciones no enlazantes intramoleculares y, a su vez, mejor que las intermoleculares. Como primer prueba de las capacidades de los cálculos computacionales actuales en el estudio del arreglo geométrico de sistemas moleculares amorfos —los cuales, son empleados en celdas fotovoltaicas orgánicas y de cuya estructura depende la transferencia de carga— que presentan un ordenamiento supramolecular, el presente trabajo reporta resultados de cálculos de la estructura que adoptan una y dos moléculas de tiosemicarbazonas que interactúan intermolecularmente. La elección de las moléculas de tiosemicarbazonas se debe a que existen estudios experimentales de la conformación cristalina que adoptan estos compuestos, lo que permite validar los resultados computacionales obtenidos con distintas aproximaciones al funcional de la densidad.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>Índice general</b>	<b>II</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>IV</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Justificación . . . . .	8
1.2. Objetivo . . . . .	9
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>10</b>
2.1. Transferencia de carga . . . . .	11
2.2. Química Supramolecular . . . . .	14
2.2.1. Interacciones no covalentes . . . . .	15
2.2.1.1. Enlace de hidrógeno . . . . .	16
2.3. Ecuación de Schrödinger . . . . .	22
2.4. Método de Hartree-Fock . . . . .	25
2.5. Teoría de Funcionales de la Densidad . . . . .	29
2.5.1. Densidad electrónica . . . . .	30
2.5.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	31
2.5.3. Aproximación de Kohn-Sham . . . . .	33
2.5.4. B3LYP . . . . .	37
2.5.5. $\omega$ B97X-D . . . . .	39
<b>3. Metodología</b>	<b>42</b>

<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>44</b>
4.1. Estructura molecular . . . . .	44
4.2. Estructura supramolecular . . . . .	49
<b>5. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>57</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>59</b>
<b>Apéndices</b>	<b>62</b>
<b>A. Distancias de enlace</b>	<b>63</b>
<b>B. Traslape estructural</b>	<b>68</b>

# Índice de figuras

1.1. Esquema general de una celda solar orgánica (OPV) bulto-heterounión, la cual, consta de tres películas delgadas. La película activa donde se encuentran el donador y el aceptor, la película colectora de los portadores de electrones y la última, colectora de los portadores de huecos. A su vez, tiene dos electrodos, donde se colecta la energía liberada y el flujo de corriente se da, del cátodo (+) al ánodo (-). . . . .	2
1.2. Estructura general de las tiosemicarbazonas. En general en el ámbito de la cristalografía, los átomos de nitrógeno se numeran de manera sucesiva: el nitrógeno imínico es N1, el nitrógeno intermedio es N2, y el nitrógeno terminal es N3. . . . .	5
1.3. Compuestos estudiados. Las cinco tiosemicarbazonas estudiadas en esta tesis, tienen un grupo tiocarbonilo (C=S) en posición <i>anti</i> respecto al azometino (N1=C). Esta posición se ve favorecida si el nitrógeno amídico (N3) tiene como sustituyente al menos un hidrógeno para beneficiar a que ocurra la interacción N3-H···N1. . . . .	6

2.1. Proceso del funcionamiento de celdas solares (adaptada de "Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture" [1]). La luz proveniente del sol, es absorbida, lo que ocasiona que las moléculas donadoras de electrones pasen de su estado basal, a un estado excitado; esto da pie a la formación del excitón, el cual se transporta a través del material hasta entrar en contacto con la molécula aceptora de electrones y por ende, disociar al excitón. Una vez que la carga se encuentra en la molécula aceptora, ésta debe transportarla hasta los electrodos, donde finalmente la carga es recolectada. . . . . 11

2.2. Estados relevantes de energía del donador y aceptor en la interfase (adaptada de "Efficient charge generation by relaxed charge-transfer states at organic interfaces" [2]). La absorción de un fotón con una energía más alta que la  $E_D^*$  genera que el donador pase de su estado basal (GS) a un estado excitado  $D^*$ . Una vez ahí, existen diferentes posibilidades para la generación de un estado de Cargas Separadas (CS). La vía con constante de velocidad  $k_{CS}^*$  pasa por alto el estado de transferencia de carga (CT), el cual tiene una energía vibracional más baja, y llega a un estado de cargas separadas. La vía de la relajación térmica ( $k_{relax}$ ), llega a un estado de transferencia de carga de menor energía ( $CT_1$ ), el cual, puede decaer radioactivamente ( $k_F$ ) al estado basal (GS) o disociarse ( $k_{CS}$ ), y llegar al estado de cargas separadas (CS). . . . . 12

2.3. Representación de un enlace de hidrógeno entre un grupo donador D-H y un aceptor A. El átomo de hidrógeno es atraído por el átomo de mayor electronegatividad (D) —que presenta una carga parcial negativa ( $\delta^-$ )—, y por ende, éste queda con una carga parcial positiva ( $\delta^+$ ). El aceptor (A) debe ser una especie o grupo con densidad electrónica disponible ( $\delta^-$ ) para que la pueda compartir con el hidrógeno y formar el enlace . . . . .	17
2.4. Tipos de geometrías de enlace de hidrógeno: (a) lineal, (b) angular, (c) donador bifurcado, (d) aceptor bifurcado, (e) trifurcado, (f) bifurcado tri-céntrico. . . . .	19
2.5. Escalera de Jacob. Representa la jerarquía de las distintas aproximaciones a la energía de intercambio y correlación. Entre más restricciones se incorporan al funcional de la densidad, cada vez está más cerca de la precisión química —lo que los químicos llamamos, "cielo"—. . . . .	36
2.6. Número de artículos con el tema DFT en la <i>Web of Knowledge</i> (gris), citas de B3LYP (azul) y citas de PBE (verde). Como es posible observar, B3LYP es el funcional más utilizado en la química computacional, en comparación con la mayoría de los funcionales existentes hoy en día. . . . .	38
4.1. Diferencia estructural en TSC 3: experimental (oscuro) y optimizado (claro). Este compuesto es el más representativo en este análisis, debido a que es el que presenta un RMS más grande frente a las otras tiosemicarbazonas; lo que indica que tiene el peor ajuste estructural. . . . .	47
(a). B3LYP . . . . .	47
(b). $\omega$ B97X-D . . . . .	47
4.2. Representación de la medición del ángulo formados entre planos de la TSC 1. Plano rojo, correspondiente a [C1 C2 C3 C4 C5 C6] y plano verde, correspondiente a [N1 N2 C8 N3]. . . . .	48

4.3. Arreglos supramoleculares (mediante dímeros), formados por enlaces de hidrógeno en la tiosemicarbazona 5. Se puede observar que las interacciones intermoleculares presentes en ambos compuestos, involucran los mismos átomos. La diferencia radica en la dirección en la que se acomodan dichos arreglos. . . . .	51
(a). TSC 5 A . . . . .	51
(b). TSC 5 B . . . . .	51
4.4. Diferencia estructural en TSC 1, usando el funcional B3LYP: experimental (oscuro) y optimizado (claro). (a) Cadena de TSC 1 y (b) vista del arreglo a lo largo del eje <i>c</i> , en donde se aprecia el doblamiento de la molécula, por lo que la estructura obtenida de la optimización con el funcional B3LYP es bastante mala. . . . .	54
(a). . . . .	54
(b). . . . .	54
4.5. Diferencia estructural en TSC 3, usando el funcional B3LYP: experimental (oscuro) y optimizado (claro). (a) Arreglos por enlaces de hidrógeno en TSC 3 y (b) vista del arreglo a lo largo del eje <i>c</i> . En (b) es posible observar que la estructura obtenida de la optimización con el funcional B3LYP no se ajusta a la estructura respotada de rayos X. . . . .	55
(a). . . . .	55
(b). . . . .	55

4.6. Diferencia estructural en TSC 5, usando el funcional $\omega$ B97X-D: experi- mental (oscuro) y optimizado (claro). (a) Enlaces de hidrógeno en TSC 5 A, en donde se aprecia el desplazamiento de las moléculas que fueron optimizadas con el funcional $\omega$ B97X-D, de tal manera que las distancias en sus interacciones intra e intermoleculares aumentan. Y (b) vista del arreglo a lo largo del eje <i>c</i> . . . . .	56
(a). . . . .	56
(b). . . . .	56

# Índice de tablas

2.1. Resumen de interacciones no covalentes (adaptada de "Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry" [3]). Se presenta la interacción, con su energía correspondiente. Así como algunos ejemplos en donde se presentan este tipo de interacciones. . . . .	16
2.2. Interacciones moleculares débiles. Se consideran interacciones electrostáticas cuando la distancia internuclear ( $r$ ) se encuentra entre valores de $r^{-1}$ y $r^{-5}$ y las interacciones de van der Waals tienen distancias internucleares de $r^{-6}$ y $r^{-12}$ . . . . .	17
2.3. Propiedades del enlace de hidrógeno (A, aceptor; D, donador) y ejemplos en donde se pueden encontrar dichas propiedades (adaptada de "Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry" [3]). . . . .	20
4.1. Error absoluto medio (MAE), en porcentaje, para distancias de enlaces covalentes en las tiosemicarbazonas (TSC) 1-5, consideradas en esta tesis. Se presentan los errores obtenidos de la comparación entre los experimentales y los obtenidos de los cálculos teóricos con los dos funcionales: B3LYP y $\omega$ B97X-D. . . . .	45
4.2. Error cuadrático medio (RMS), en Å, de la diferencia estructural entre las estructuras experimentales y las optimizadas con los funcionales B3LYP y $\omega$ B97X-D para las TSC 1-5, estudiadas es esta tesis. . . . .	46

4.3. Error absoluto (EA), en grados, del ángulo formado entre el anillo aromático y la cadena nitrogenada. Se muestran los ángulos obtenidos de la estructura de rayos X, comparados con los obtenidos de la estructura optimizada con los funcionales B3LYP y $\omega$ B97X-D. . . . .	48
4.4. Geometrías de los principales enlaces de hidrógeno en las TSC 1-5. Se muestran los arreglos supramoleculares (mediante dímeros), que adoptan las moléculas de tiosemicarbazonas y las principales interacciones intermoleculares, por las que se mantienen unidas. . . . .	50
4.5. Error absoluto medio (MAE), en porcentaje, de las principales interacciones (entre Donador, D, hidrógeno H y Aceptor, A) intramoleculares e intermoleculares y el ángulo principal, en las TSC 1-5. Se presenta el resultado de comparar 5 distancias de enlace (en cada tiosemicarbazona), por cada interacción mostrada en las columnas. Esta comparación se hizo entre las distancias reportadas experimentalmente y las obtenidas de los cálculos teóricos. . . . .	52
4.6. Error cuadrático medio (RMS), en Å, de la diferencia estructural entre los dímeros de las estructuras experimentales y las optimizadas con los funcionales B3LYP y $\omega$ B97X-D para las TSC 1-5, estudiadas es esta tesis. . . . .	53
A.1. Errores Relativos (ER) y Errores Absolutos Medios (MAE), en porcentaje, de las diferencias en distancias de enlace, entre la estructura experimental y la calculada con los funcionales B3LYP y $\omega$ B97X-D para las cinco tiosemicarbazonas consideradas en este trabajo. . . . .	64

A.2. Distancias, en Å, y ángulo, en grados, de las geometrías experimentales, con los principales enlaces de hidrógeno en las tiosemicarbazonas TSC 1-5 estudiadas en esta tesis. . . . .	65
A.3. Distancias de enlaces, en Å, ángulo, en grados, Errores Relativos (ER) y Errores Absolutos Medios (MAE), en porcentaje, de las principales interacciones intramoleculares e intermoleculares presentes en las cinco tiosemicarbazonas 1-5, consideradas en este trabajo, obtenidas de las optimizaciones de geometría con el funcional B3LYP. . . . .	66
A.4. Distancias de enlaces, en Å, ángulo, en grados, Errores Relativos (ER) y Errores Absolutos Medios (MAE), en porcentaje, de las principales interacciones intramoleculares e intermoleculares presentes en las cinco tiosemicarbazonas 1-5, consideradas en este trabajo, obtenidas de las optimizaciones de geometría con el funcional $\omega$ B97X-D. . . . .	67
B.1. Diferencias obtenidas del traslape estructural a nivel molecular: experimental (oscuro) y optimizado (claro), para las cinco tiosemicarbazonas estudiadas en esta tesis. . . . .	69
B.2. Diferencias obtenidas del traslape estructural a nivel supramolecular (dímeros de moléculas): experimental (oscuro) y optimizado (claro), de las 5 tiosemicarbazonas consideradas en este trabajo. . . . .	70

# 1

## Introducción

El calentamiento global es un aumento de la temperatura de la atmósfera terrestre, del cual se han observado más notoriamente sus consecuencias desde finales del siglo XIX, con el aumento de aproximadamente 0.8°C. Existe una certeza del 95 % de que la causa del calentamiento es el aumento de gases de efecto invernadero que resultan de las actividades humanas como la quema de combustibles fósiles (carbón, gasolina, gas natural y petróleo) y la deforestación.

Las energías renovables ofrecen la oportunidad de obtener energía útil para diversas aplicaciones. Su aprovechamiento tiene menores impactos ambientales que el de las fuentes convencionales y poseen el potencial para satisfacer todas nuestras necesidades de energía presentes y futuras. El sol proporciona alrededor de 120,000 teravatios a la superficie de la tierra, lo que equivale a 6000 veces la tasa actual de consumo de energía en el mundo, por lo que es obvio considerarlo un recurso alternativo de energía.

El costo actual de electricidad a partir de celdas solares comerciales basadas en silicio es, por desgracia, todavía diez veces mayor que la cantidad de energía eléctrica que generan. Además de que estos fotovoltaicos inorgánicos tienen algunas deficiencias debido a que su proceso de fabricación es complicado y esto conduce a altos costos de

producción. También pueden contener elementos peligrosos y los dispositivos tienden a ser pesados, voluminosos, rígidos y frágiles.

Las celdas solares a base de carbono se han convertido en una de las alternativas interesantes a esta tecnología. Las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV, por sus siglas en inglés) han atraído gran atención en los últimos años, debido a sus características, las cuales combinan propiedades eléctricas de semiconductores con las propiedades típicas de plásticos, es decir, bajo costo, versatilidad de síntesis química, facilidad de procesamiento, y flexibilidad. Además, las celdas fotovoltaicas orgánicas pueden ser semitransparentes, de varios colores, de bajo peso y ser moldeadas de cualquier forma. Un diseño general de una celda bulto-heterounión [4] —que son las de nuestro interés—, se muestra en la figura 1.1.

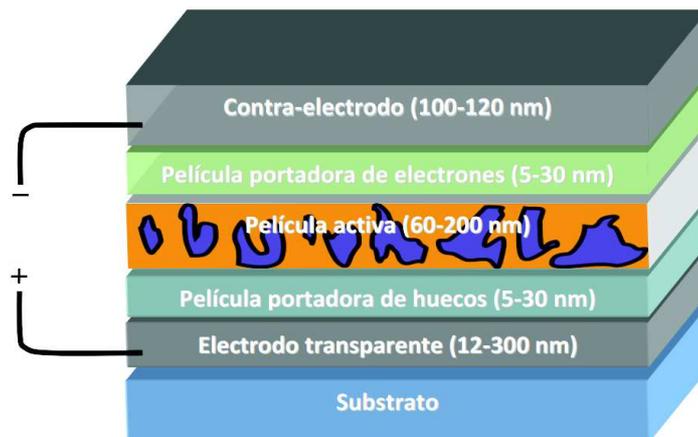


Figura 1.1: Esquema general de una celda solar orgánica (OPV) bulto-heterounión, la cual, consta de tres películas delgadas. La película activa donde se encuentran el donador y el aceptor, la película colectora de los portadores de electrones y la última, colectora de los portadores de huecos. A su vez, tiene dos electrodos, donde se colecta la energía liberada y el flujo de corriente se da, del cátodo (+) al ánodo (-).

Este tipo de celdas, cuentan con una película activa en donde se encuentra una mezcla de moléculas donadoras —capaces de donar electrones— y aceptoras —las cuales,

aceptan dichos electrones—, que crean un material que presenta una separación de fases a nanoescala. La principal ventaja de este enfoque es que el área interfacial (zona de generación de fotocorriente) entre donador y aceptor se incrementa enormemente, lo que resulta en una disociación más eficiente de excitones en portadores de carga libres. El rendimiento de las celdas solares bulto-heterounión, depende en gran parte de la movilidad del portador de carga. Las otras dos películas delgadas utilizan diversos materiales. La película encargada de coleccionar los huecos, utiliza materiales tales como: PEDOT-PSS, MoO<sub>3</sub>, entre otros; y la película coleccionadora de electrones, utiliza TiO<sub>2</sub>, ZnO, LiF, batocuproina, PFN, entre otros. Como en la mayoría de las celdas, son necesarios dos electrodos para coleccionar la energía liberada y dentro de los más utilizados en estas celdas, se encuentran los de Wood's y Field's metal, Al, Ag, Au, Mn, Ca y Co [4].

La eficiencia de la celda fotovoltaica orgánica, está influenciada por la morfología de los materiales, es decir, cómo se orientan en la película activa, la cual, influye directamente en la transferencia de carga. Por ejemplo, cuando se tienen moléculas donadoras y aceptoras en contacto directo, es decir, con cierta planaridad y orden —provocadas por interacciones intermoleculares—, el proceso de transferencia de carga es más eficiente.

Por otra parte, los semiconductores inorgánicos han sido fundamentales en el desarrollo de nuestra sociedad de la informática y comunicación. Recientemente las tecnologías electrónicas y fotónica han ampliado sus materiales a base de semiconductores orgánicos, en particular, oligómeros  $\pi$ -conjugados y polímeros.

Los materiales  $\pi$ -conjugados han sido de gran interés por las interacciones presentes en su estructura geométrica y se han diseñado preferentemente para transportar agujeros y/o electrones, y su rendimiento depende de la eficiencia con la que transportan la carga dentro de los materiales.

Para lograr diseñar estructuras que puedan llevar a cabo la transferencia de carga, nos apoyamos en la química supramolecular, que es la rama de la química que se encarga de estudiar las interacciones intermoleculares, la forma en la que actúan organizando a las moléculas y sus ensamblajes supramoleculares. En fases condensadas, este tipo de interacciones determinan el arreglo y el orden cristalino; los cuales, son de suma importancia en celdas fotovoltaicas, en donde se requiere conocer con gran precisión la estructura tanto del estado basal como del estado excitado —del donador y del aceptor— para predecir la formación del excitón, la separación del hueco-electrón y la transferencia de carga.

Por otro lado, gracias al gran desarrollo de los científicos computacionales de mediados de la década de los 60, cuando el objetivo era reducir las necesidades computacionales mediante el empleo de modelos numéricos más eficientes y al mismo tiempo incrementar la precisión de los cálculos incluyendo funciones de base cada vez más complejas [5]. Las computadoras comenzaron a usarse para resolver ecuaciones de mecánica cuántica aplicadas a problemas químicos, de donde surgió una nueva rama de la química, la química computacional.

En la actualidad, la química computacional no sólo está presente en todos los campos de la química —sean éstas la cinética, espectroscopía, la ciencia de los materiales o el diseño de fármacos—, sino que es también uno de los motores básicos de su desarrollo. En este sentido, no es de sorprender que la química teórica —como también es conocida— sea utilizada como una herramienta, en la solución al problema del calentamiento global. Específicamente en el estudio de la captura de fotones provenientes de los rayos del sol y la eficiencia con la que se transporta la carga dentro de una celda fotovoltaica orgánica.

Actualmente, los cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT,

por sus siglas en inglés) han mostrado gran precisión en la predicción estructural de las moléculas. Por lo que han sido reconocidos como una "técnica analítica" confiable en la predicción de estructuras de todo tipo de moléculas en una diversidad de ambientes; sin embargo, su precisión en el tratamiento de interacciones no covalentes es, en general, menor que las covalentes.

En esta tesis se presentan los resultados obtenidos del estudio estructural que se realizó sobre cinco tiosemicarbazonas que presentan un ordenamiento supramolecular y de las cuales se conoce la estructura cristalina por rayos X [6].

Las tiosemicarbazonas son compuestos orgánicos cuya estructura general se muestra en la figura 1.2 y la numeración aquí empleada es la que se usará en este trabajo, dado que el estudio se basa en datos de estructuras cristalinas.

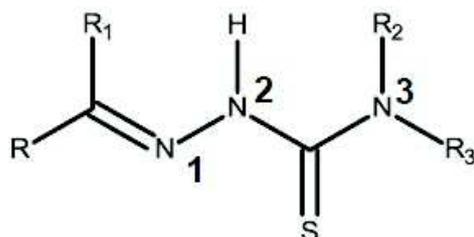


Figura 1.2: Estructura general de las tiosemicarbazonas. En general en el ámbito de la cristalografía, los átomos de nitrógeno se numeran de manera sucesiva: el nitrógeno imínico es N1, el nitrógeno intermedio es N2, y el nitrógeno terminal es N3.

Debido a sus características, la cadena N1-N2-C-N3 presenta cierto grado de deslocalización electrónica que impide la libre rotación en torno a esos enlaces, lo cual, provoca que sean sistemas esencialmente planos.

Específicamente se estudiaron cinco tiosemicarbazonas (TSC) (figura 1.3) que son producto de la condensación con salicilaldehídos y o-hidroxicetofenonas [6]. Estos compuestos varían en algunos grupos funcionales, sin embargo, la estructura general que

presentan (figura 1.2), es la misma.

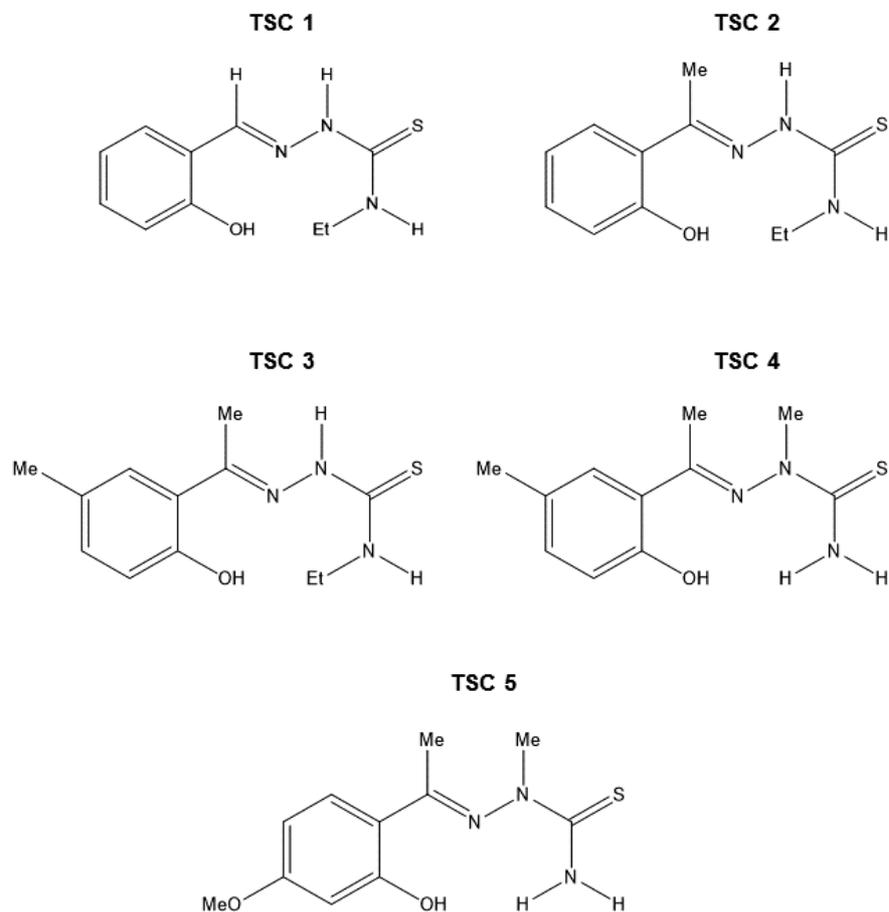


Figura 1.3: Compuestos estudiados. Las cinco tiosemicarbazonas estudiadas en esta tesis, tienen un grupo tiocarbonilo (C=S) en posición *anti* respecto al azometino (N1=C). Esta posición se ve favorecida si el nitrógeno amídico (N3) tiene como sustituyente al menos un hidrógeno para beneficiar a que ocurra la interacción N3-H...N1.

Muchas de las características destacables de las tiosemicarbazonas —en cuanto a su estructura y su función— se debe a que cuentan con funciones donadoras y aceptoras de enlaces de hidrógeno, intramoleculares, intermoleculares o ambos. Aunque las tiosemicarbazonas han sido ampliamente estudiadas desde el punto de vista molecular,

existen pocos estudios detallados sobre los arreglos supramoleculares que forman este tipo de compuestos a través de enlaces de hidrógeno u otras interacciones no covalentes.

Se realizaron cálculos teóricos de la estructura geométrica a nivel molecular y a nivel supramolecular —dímeros de moléculas— mediante el uso de dos aproximaciones al funcional de la densidad: B3LYP [7] y  $\omega$ B97X-D [8, 9]. Estos cálculos, con la finalidad de evaluar las dos aproximaciones al funcional de la densidad en lo correspondiente a la predicción estructural —que es de suma importancia en la transferencia de carga—, así como validar la inclusión de la dispersión y correcciones de largo alcance en uno de los funcionales utilizados.

## 1.1. Justificación

Las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV) —las cuales, utilizan moléculas orgánicas  $\pi$ -conjugadas— han atraído gran atención en los últimos años y como es bien conocido, el proceso que llevan a cabo es la transferencia de carga. En este proceso es necesario conocer con gran precisión la geometría de las moléculas debido a que ésta cambia en cada etapa. En la actualidad, las aproximaciones al funcional de la densidad tienen una gran precisión en la predicción de geometrías, considerando errores menores a 2 % en distancias de enlace.

Por lo que se decidió realizar un estudio estructural sobre cinco tiosemicarbonas —moléculas  $\pi$ -conjugadas y cuya estructura experimental se conoce [6]—, con dos aproximaciones al funcional de la densidad, el estándar B3LYP [7] —empleado en estudios de moléculas orgánicas simples— y  $\omega$ B97X-D [8, 9] —que incluye términos de dispersión y correcciones a largo alcance—. Esto con la finalidad de comparar los resultados que arrojan ambos funcionales, con los resultados que se tienen reportados. Y a su vez, conocer cuál es el funcional más preciso en estudios estructurales, para después ser empleado en cálculos de moléculas orgánicas similares, que tienen la posibilidad de ser utilizadas en celdas fotovoltaicas orgánicas.

## **1.2. Objetivo**

El objetivo general de este proyecto, es utilizar cálculos teóricos como una técnica analítica en el estudio del arreglo que adoptan las moléculas de tiosemicarbazonas, las cuales, cuentan con funcionalidades donadoras yceptoras de enlaces de hidrógeno, ya sean intramoleculares, intermoleculares o ambos. Así como validar la importancia de incluir términos de dispersión y correcciones de largo alcance entre los funcionales empleados. Esto con el objetivo de guiar nuestra metodología para el estudio de la transferencia de carga en moléculas orgánicas similares.

# 2

## Marco Teórico

La rama de la química que combina leyes fundamentales de la fisicoquímica con modelos matemáticos y que ha tenido un gran desarrollo, ha sido la química cuántica. Por su capacidad de predecir energías, geometrías, estados de transición, entre otras, con una precisión química de aproximadamente 1 kcal/mol y con un tiempo de cómputo óptimo, que permite realizar cálculos de moléculas con átomos diferentes a hidrógeno. Gracias a este desarrollo, no es de sorprender que la química cuántica sea utilizada para estudiar el proceso de transferencia de carga, el cual involucra moléculas orgánicas  $\pi$ -conjugadas y donde es esencial, conocer con gran precisión la estructura de las mismas. Además de que este proceso, es el que se lleva a cabo en celdas fotovoltaicas.

## 2.1. Transferencia de carga

La transferencia de carga implica la transferencia de electrones de un orbital ocupado de una molécula, a los orbitales no ocupados de la otra. El proceso que llevan a cabo las celdas fotovoltaicas, es la transferencia de carga [1] y los pasos principales son los siguientes (figura 2.1):

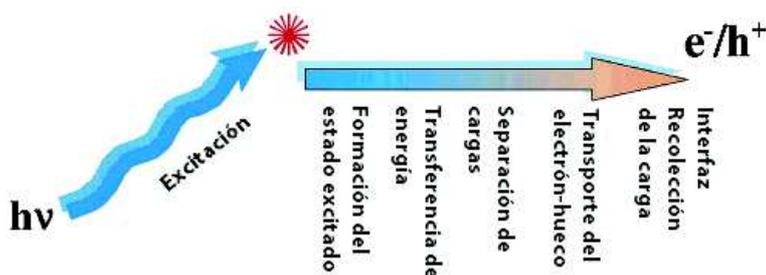


Figura 2.1: Proceso del funcionamiento de celdas solares (adaptada de "Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture" [1]). La luz proveniente del sol, es absorbida, lo que ocasiona que las moléculas donadoras de electrones pasen de su estado basal, a un estado excitado; esto da pie a la formación del excitón, el cual se transporta a través del material hasta entrar en contacto con la molécula aceptora de electrones y por ende, disociar al excitón. Una vez que la carga se encuentra en la molécula aceptora, ésta debe transportarla hasta los electrodos, donde finalmente la carga es recolectada.

- I *La absorción de luz*: la luz es absorbida en las capas orgánicas y genera excitones singulete; para las celdas solares, la absorción debe coincidir con el espectro solar en la mayor medida posible.
- II *La transferencia de energía y la disociación del excitón*: los excitones tienen que migrar hacia la región interfacial entre los componentes orgánicos para que puedan disociarse, esto da como resultado un proceso de transferencia de electrones (ET) entre el componente donante y el componente aceptor. La eficiencia del proceso de separación de carga depende en gran medida de la organización supramolecular en



La figura 2.2 muestra esquemáticamente las posibles vías para la generación de los portadores de cargas libres en la fotoexcitación [2]. En la interfase del Donador(D)/Aceptor(A), la transferencia de electrones a partir del Donador excitado ( $D^*$ ) a la del Aceptor, da como resultado la formación de un estado de Transferencia de Carga (CT, por sus siglas en inglés). Este estado puede decaer al estado basal (GS, por sus siglas en inglés) o producir el estado de cargas separadas (CS). En el estado de cargas separadas, los portadores de carga han superado el estado vibracional relajado y de baja energía, que compite con la relajación térmica, y pueden migrar libremente en la capa activa. Se ha propuesto que un exceso de energía de fotones ayuda en la generación de portadores de carga libres.

La eficiencia del transporte de carga requiere que las cargas sean capaces de moverse de molécula en molécula y no recombinarse. Por lo tanto, las movilidades de los portadores de carga son afectados por muchos factores, incluyendo el empaquetamiento molecular, la presencia de impurezas, la temperatura, el campo eléctrico, el tamaño molecular y la presión.

## 2.2. Química Supramolecular

La naturaleza está llena de sistemas supramoleculares, donde los enlaces no covalentes y covalentes son fundamentales para sostener los procesos de la vida. La síntesis de proteínas, por ejemplo, requiere un código molecular para ser traducido y transcrito a través de la formación y rotura de enlaces no covalentes (por ejemplo, enlaces de hidrógeno) y enlaces covalentes (por ejemplo, enlaces peptídicos). La forma con que la naturaleza combina enlaces no covalentes y covalentes sigue inspirando a los químicos para imitar este tipo de procesos en el diseño de nuevos catalizadores, nuevas formas de medicina, entre otras.

La química supramolecular definida en 1978 por uno de sus fundadores, Jean-Marie Lehn —ganador del premio Nobel de Química en 1987— como “la química del enlace intermolecular” [10], se basa en entender las estructuras y funciones de las entidades que resultan de la asociación de dos o más especies químicas que se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares. “La química más allá de la molécula” [10], como también es definida, ha tenido un gran desarrollo desde mediados de la década de los sesenta, cuando comenzó a realizarse investigación en ligandos macrocíclicos y macropolicíclicos y las primeras descripciones que se hicieron de éstos fueron las interacciones entre macromoléculas y la organización de sistemas enzimáticos y de membranas.

Dentro de esta rama de la química existen diversos campos especializados, como la Ingeniería de cristales que está enfocada en la construcción de materiales cristalinos funcionales, a partir de moléculas o iones, unidos por interacciones no covalentes. Además de dedicarse a la síntesis supramolecular de compuestos en estado sólido, los cuales, se utilizan en equipos electrónicos, ópticos, magnéticos, catalíticos, entre otros.

En el estudio de la química supramolecular, las interacciones moleculares que participan son las interacciones intermoleculares —las cuales incluyen interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno e interacciones de dispersión—. Además de estudiar la forma en que actúan organizando a las moléculas y sus ensamblajes supramoleculares. Los ensamblajes en la química supramolecular consisten en la agregación espontánea de dos o más especies, sean iones o moléculas, con la finalidad de lograr una estructura más grande y compleja.

Para lograr diseñar estructuras funcionales, la química supramolecular se basa en entender suficientemente las interacciones intermoleculares que participan, así como las condiciones bajo las cuales ocurren las interacciones deseadas.

### **2.2.1. Interacciones no covalentes**

Las interacciones no covalentes tienen energías comparablemente más bajas que las covalentes. Mientras que los enlaces covalentes sencillos tienen energías que van desde 150 kJ/mol, hasta alrededor de 450 kJ/mol. Las interacciones no covalentes presentan valores tan bajos de hasta 2 kJ/mol para interacciones de van der Waals y algunos casos de interacciones aromáticas, pero que también pueden llegar hasta alrededor de 300 kJ/mol en el caso de interacciones iónicas. El término “no-covalente” incluye una amplia gama de atracciones y repulsiones que se resumen en la tabla 2.1 [3].

Las interacciones intermoleculares —no covalentes— influyen en la estructura de las moléculas interactuantes y determinan las diferentes energías de los diferentes conformeros. En fases condensadas —amorfos o cristalinos— las interacciones intermoleculares determinan el arreglo y el orden cristalino.

Tabla 2.1: Resumen de interacciones no covalentes (adaptada de "Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry" [3]). Se presenta la interacción, con su energía correspondiente. Así como algunos ejemplos en donde se presentan este tipo de interacciones.

Interacciones	Energía (kJ/mol)	Ejemplos
Ión-ión	200-300	Cloruro de tetrabutilamonio
Ión-dipolo	50-200	Sodio [15]corona-5
Dipolo-dipolo	5-50	Acetona
Enlaces de hidrógeno	4-120	Ver cuadro 2.3
Catión- $\pi$	5-80	K <sup>+</sup> en benceno
$\pi$ - $\pi$	0-50	Benceno y grafito
van der Waals	<5 varía dependiendo del área de contacto	Argón; empaquetamiento en cristales moleculares
Hidrofóbicos	Relacionados con la energía de interacción disolvente-disolvente	Compuestos de inclusión de ciclodextrina

El hecho de que las interacciones no covalentes en general tienen menor energía que los enlaces covalentes pareciera ponerlas en desventaja, sin embargo, es una característica útil para la química supramolecular, debido a que las hace más flexibles y dinámicas. Además de que no hay que olvidar que la cooperatividad es un factor importante, así que la presencia de varias interacciones débiles puede conducir a la formación de supermoléculas estables.

### 2.2.1.1. Enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno es posiblemente la interacción no covalente más importante en el diseño de estructuras supramoleculares, debido a su alto grado de direccionalidad. Representa un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre un donador de protones (D) y un aceptor de protones (A) [3].

Un enlace de hidrógeno, D-H...A, es una interacción en la que un átomo de hidrógeno

es atraído por dos átomos, D y A, en lugar de uno solo, es por eso que actúa como un puente entre ellos [11] (figura 2.3). Es bien conocido que esta atracción siempre aumenta con el aumento de electronegatividad de D y A.

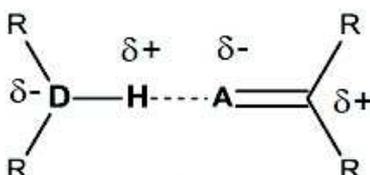


Figura 2.3: Representación de un enlace de hidrógeno entre un grupo donador D-H y un aceptor A. El átomo de hidrógeno es atraído por el átomo de mayor electronegatividad (D) —que presenta una carga parcial negativa ( $\delta^-$ )—, y por ende, éste queda con una carga parcial positiva ( $\delta^+$ ). El aceptor (A) debe ser una especie o grupo con densidad electrónica disponible ( $\delta^-$ ) para que la pueda compartir con el hidrógeno y formar el enlace .

La energía total de un enlace de hidrógeno se divide en contribuciones electrostáticas, de polarización, transferencia de carga y dispersión. Es importante tener en cuenta que el término “electrostático” es usado para describir la distribución de densidad electrónica cuando dos moléculas se aproximan entre sí. Estas fuerzas de Coulomb pueden escribirse como se muestra en la tabla 2.2:

Tabla 2.2: Interacciones moleculares débiles. Se consideran interacciones electrostáticas cuando la distancia internuclear ( $r$ ) se encuentra entre valores de  $r^{-1}$  y  $r^{-5}$  y las interacciones de van der Waals tienen distancias internucleares de  $r^{-6}$  y  $r^{-12}$ .

Interacción	Distancia
Ión-ión	$1/r$
Ión-dipolo	$1/r^2$
Dipolo-dipolo	$1/r^3$
Ión-dipolo inducido	$1/r^4$
Dipolo-dipolo inducido	$1/r^5$
Dispersión	$1/r^6$
Repulsión de van der Waals	$1/r^{12}$

Las interacciones electrostáticas, que pueden ser atractivas o repulsivas, según la na-

turalidad de los iones que intervienen, son fuerzas débiles que se dan entre grupos que disponen de carga y se rigen por la ley de Coulomb. En general, las interacciones electrostáticas hacen referencia a las interacciones que tienen distancias internucleares ( $r$ ) entre  $r^{-1}$  y  $r^{-5}$ . El término fuerzas de “van der Waals” se utiliza para describir las interacciones más débiles entre las fuerzas débiles, donde están incluidas las interacciones de dispersión y repulsión entre orbitales cuando hay acercamiento. Estas interacciones tienen distancias internucleares de  $r^{-6}$  y  $r^{-12}$ .

Los enlaces de hidrógeno son interacciones electrostáticas, pero la proporción de carácter electrostático puede variar; algunos enlaces de hidrógeno también tienen carácter en parte covalente.

La noción del enlace de hidrógeno como una interacción electrostática se remonta a Pauling, cuando asumió que sólo si los átomos D y A eran altamente electronegativos (como F, O, Cl, N, Br) podrían desproteger al átomo de hidrógeno y, a su vez la atracción electrostática entre H y A sería suficientemente alta como para llamarla “interacción de enlace” [12]. Y en efecto, el carácter electrostático es dominante en enlaces del tipo N-H...O, O-H...O y O-H...N. Una definición más abierta del enlace de hidrógeno propuesta por Pimental y McClellan [13] reconoció que si existen pruebas espectroscópicas donde donadores —tales como C-H— y aceptores —tales como un sistema  $\pi$ —, participan en esta interacción, estaban a favor de una interacción electrostática fuerte. Con argumentos tan parecidos, no es sorprendente que sólo las interacciones fuertemente electrostáticas pueden definirse como enlaces de hidrógeno.

Desde el punto de vista de la ingeniería de cristales y la química supramolecular, el concepto de enlace de hidrógeno, ha sido definido con base en criterios funcionales de interacciones de largo alcance, más específicamente orientado a la cristalización y el autoensamblaje [11]. Por lo que, se ha propuesto que cualquier interacción D-H...A

que depende de una distancia internuclear de  $r^{-5}$  o más corta, debería denominarse un enlace de hidrógeno. De acuerdo con esta definición, todas las interacciones O-H $\cdots\pi$  son consideradas enlaces de hidrógeno, por ejemplo la interacción C-H $\cdots\pi$  en el acetileno, sin embargo, la interacción C-H $\cdots\pi$  en benceno no lo es. Tal definición se centra en el límite entre un enlace de hidrógeno y una interacción de van der Waals. Sin embargo, el criterio de enlace de hidrógeno es simplista y subjetivo, y en algunos casos, incluso arbitraria.

Existen varios criterios para clasificar una interacción como un enlace de hidrógeno. Estos criterios son geométricos, energéticos, espectroscópicos, entre otros. Los tipos de geometrías que pueden adoptar un enlace de hidrógeno se resumen en la figura 2.4 [3].

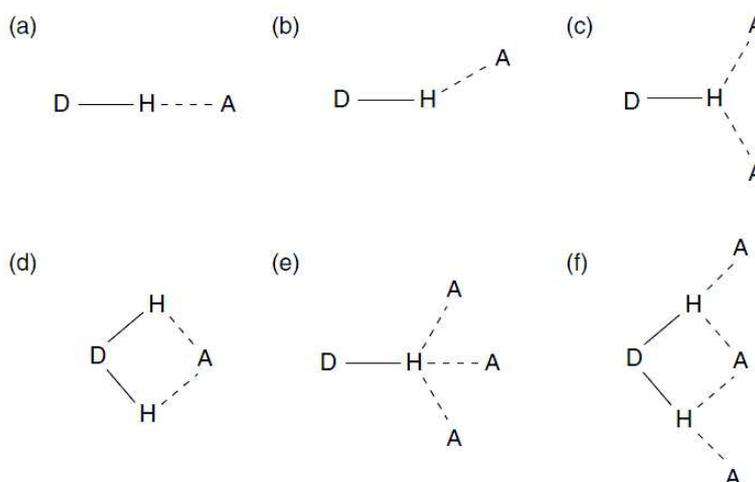


Figura 2.4: Tipos de geometrías de enlace de hidrógeno: (a) lineal, (b) angular, (c) donador bifurcado, (d) aceptor bifurcado, (e) trifurcado, (f) bifurcado tricéntrico.

Las geometrías mostradas en la figura 2.4 se denominan *interacciones primarias de enlace de hidrógeno*, esto significa que existe una interacción directa entre el grupo donador y el grupo aceptor. La naturaleza altamente direccional de las interacciones de

enlace de hidrógeno, junto con la alineación específica de moléculas donantes de enlaces de hidrógeno y aceptores, ha demostrado ser beneficioso para el diseño de sistemas supramoleculares.

La geometría de un enlace de hidrógeno y los tipos de grupos donadores y aceptores determinan la energía, la longitud y la naturaleza de la interacción. El enlace de hidrógeno puede dividirse en tres grandes categorías [3], las propiedades de éstas, se encuentran resumidas en la tabla 2.3.

Tabla 2.3: Propiedades del enlace de hidrógeno (A, aceptor; D, donador) y ejemplos en donde se pueden encontrar dichas propiedades (adaptada de "Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry" [3]).

Interacción/propiedad	Fuerte	Moderado	Débil
D-H...A	Principalmente covalente	Principalmente electrostático	Electrostático
Energía de enlace (kJ/mol)	60-120	16-60	<12
Longitud de enlace (Å)			
H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulo de enlace (°)	175-180	130-180	90-150
Ejemplos	complejos de HF H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ácidos Alcoholes DNA/RNA	C-H...A D-H...π

El enlace de hidrógeno no es una interacción simple y es considerado como un conglomerado de al menos cuatro tipos de interacciones: la electrostática, la polarización, van der Waals (dispersión/repulsión) y covalencia (transferencia de carga). Una interacción fuerte es algo similar, en carácter, a un enlace covalente. Algunos enlaces de hidrógeno muy fuertes (rango de energía entre 20-40 kcal/mol) tienen una naturaleza cuasi-covalente con una contribución de transferencia de carga de gran tamaño. Debido al carácter covalente, la distancia se acorta considerablemente en la interacción H...A

(2.2-2.5 Å para la distancia O...O en el enlace de hidrógeno O-H...O) y el ángulo en X-H...A está cerca de 180°.

## 2.3. Ecuación de Schrödinger

A principios del siglo XX, la evidencia experimental demostró que las partículas atómicas se comportan también en forma de onda en la naturaleza. Por lo tanto, se propuso que una ecuación de onda podría explicar el comportamiento de las partículas atómicas.

Schrödinger fue la primera persona en escribir una ecuación de este tipo. Después de mucho debate, el cuadrado de la función de onda es ahora aceptada como una distribución de probabilidad de encontrar a la partícula en una posición determinada. La ecuación de Schrödinger se utiliza para encontrar los niveles de energía permitidos de los sistemas de la mecánica cuántica.

El objetivo final de la química cuántica es aproximar la solución de la ecuación independiente del tiempo y no relativista de Schrödinger [14]:

$$\hat{H}\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.1)$$

donde  $\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$  representa la función de onda del  $i$ -ésimo estado del sistema, que depende de las  $3N$  coordenadas espaciales contenidas en  $\{\vec{r}_i\}$ , y de  $N$  coordenadas de spin  $\vec{s}_i$  de los electrones, las cuales, se encuentran dentro del término  $\vec{x}_i$  y las  $3M$  coordenadas espaciales de los núcleos,  $\vec{R}_I$ .  $E_i$  es el valor numérico de la energía del estado descrito por  $\psi_i$ .  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano de un sistema molecular que consiste de  $M$  núcleos y  $N$  electrones —los cuales, se encuentran en ausencia de un campo magnético o eléctrico— y representa la energía total del sistema. En unidades atómicas se representa de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.3)$$

Los primeros dos términos de la ecuación 2.3 describen la energía cinética de los electrones y los núcleos, respectivamente, y  $M_A$  es la masa del núcleo A. Los restantes tres términos, definen la parte de la energía potencial del Hamiltoniano y representan la interacción electrostática —Coulómbica— atractiva entre el núcleo y los electrones; y las repulsivas debidas a interacciones electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente.  $r_{pq}$  es la distancia entre las partículas p y q,  $r_{pq} = |r_p - r_q|$  y  $Z_A$  son las cargas nucleares.

La ecuación de Schrödinger puede simplificarse, si se toman en cuenta, las diferencias significativas entre las masas de los núcleos y los electrones. Debido a que los núcleos son más pesados que los electrones, se considera que tienen un movimiento más lento que el de los electrones. La consecuencia práctica es que podemos —al menos en una buena aproximación— tomar el punto de vista extremo y considerar que los electrones se mueven en un campo de núcleos fijos. Esta es la famosa aproximación de *Born-Oppenheimer* (por supuesto, la discusión mostrada sobre esta aproximación es cualitativa).

Tomando en cuenta que los núcleos están fijos en el espacio, su energía cinética es cero y la energía potencial debida a la repulsión núcleo-núcleo es simplemente una constante. Por lo tanto, los términos restantes de la ecuación 2.3 son llamados Hamiltoniano electrónico, porque sólo describen el movimiento de  $N$  electrones en un campo de  $M$  cargas puntuales.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger con  $\hat{H}_{elec}$  es la función de onda electrónica  $\psi_{elec}$  y la energía electrónica  $E_{elec}$ .  $\psi_{elec}$  depende de las coordenadas de electrones, mientras que las coordenadas nucleares entran únicamente de forma paramétrica. La energía total  $E_{tot}$  es entonces la suma de  $E_{elec}$  y el término constante repulsión nuclear.

$$\hat{H}_{elec}\psi_{elec} = E_{elec}\psi_{elec} \quad (2.6)$$

$$E_{total} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.7)$$

La función de onda, por sí misma, no es un observable. Sin embargo, el cuadrado de la misma representa la probabilidad de encontrar a los electrones en los volúmenes  $d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N$ . Para un sistema de  $N$  electrones, la función de densidad de probabilidad está definida como:

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.8)$$

Como es bien conocido, la ecuación de Schrödinger no puede resolverse de manera exacta para un sistema de más de tres cuerpos, por lo que el cálculo se realiza mediante aproximaciones. Existe un principio fundamental que tiene un lugar muy destacado en la mayoría de las aplicaciones en mecánica cuántica, *el principio variacional*, el cual establece que el valor esperado de la energía de cualquier función de onda aproximada o función de prueba  $\psi$ , se encuentra por encima de la energía exacta del sistema  $\psi_0$ .

$$E_\psi \geq E_{\psi_0} \quad (2.9)$$

## 2.4. Método de Hartree-Fock

La dificultad de resolver la ecuación independiente del tiempo de Schrödinger para sistemas más complejos, impulsó a científicos a desarrollar metodologías menos complejas para poder tener una solución razonablemente buena. Un método propuesto fue el de Hartree-Fock (HF), el cual es importante, porque es considerado como un punto de partida para aproximaciones más precisas, las cuales incluyen los efectos de correlación electrónica [15].

Es imposible resolver la ecuación de Schrödinger mediante la búsqueda de todas las funciones de onda aceptables para  $N$ -electrones. Por lo que es necesario definir un subconjunto adecuado, el cual, ofrezca una aproximación física razonable para la función de onda exacta sin ser inmanejable en la práctica. La esencia de Hartree-Fock es remplazar el complicado problema de muchos electrones por el problema de un sólo electrón, en el que la repulsión electrón-electrón es tratada como un promedio. En el esquema de Hartree-Fock se utiliza la aproximación más simple, que consiste en aproximar la función de onda para  $N$ -electrones como un producto antisimétrico, (cambia de signo al cambiar las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones, por lo que viola el hecho de que los electrones son indistinguibles), de  $N$  funciones de onda de electrones independientes  $\chi_i(\vec{x}_i)$ . Este producto se representa generalmente como un determinante de Slater  $\phi_{SD}$ .

$$\psi_0 \approx \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Las funciones de onda de cada electrón independiente  $\chi_i(\vec{x}_i)$  son llamadas *espín-orbitales* y están compuestas por un orbital espacial  $\phi_i(\vec{r})$  y por una de las dos funciones de espín  $\alpha(s)$  o  $\beta(s)$ .

Es importante reiterar, que remplazar la verdadera función de onda para  $N$ -electrones  $\psi_{exact}$ , por un único determinante de Slater  $\phi_{SD}$  representa una aproximación bastante drástica.

Ahora que se ha decidido la forma de la función de onda, el siguiente paso es utilizar el principio variacional, con el fin de encontrar el mejor determinante de Slater que produzca la menor energía. El valor esperado del operador Hamiltoniano con un determinante de Slater se puede derivar mediante la expansión del determinante y la construcción de los términos individuales con respecto a las diversas partes. El resultado final de la energía de HF está dada por:

$$E_{HF} = \langle \phi_{SD} | \hat{H} | \phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji) \quad (2.11)$$

Donde cada término corresponde a:

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_M^A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (2.12)$$

$$(ii | jj) = \int \int |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.13)$$

$$(ij | ji) = \int \int \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.14)$$

El término  $(i | \hat{h} | i)$  define la contribución de la energía cinética y la atracción nucleoelectrón y los otros dos términos  $(ii | jj)$  y  $(ij | ji)$ , son las llamadas integrales de Coulomb y de intercambio, respectivamente. La restricción de que las funciones  $\chi_i$  son ortonormales, implica que deben satisfacer la minimización bajo el método variacional, lo cual, introduce los multiplicadores de Lagrange  $\varepsilon_i$  en las ecuaciones resultantes. La ecuación 2.15 representa la ecuación de Hartree-Fock, que determinan las “mejores” funciones optimizadas de espín-orbital para que la  $E_{HF}$  alcance su valor más bajo,

$$\hat{f}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad (2.15)$$

donde  $i = 1, 2, \dots, N$ .

Estas  $N$  ecuaciones tienen el aspecto de las ecuaciones de pseudovalores propios, y los multiplicadores de Lagrange  $\varepsilon_i$  son los valores propios del operador  $\hat{f}$ . Los  $\varepsilon_i$  tienen la interpretación física de las energías de los orbitales y el operador de Fock  $\hat{f}$  es un operador eficaz de un sólo electrón, que se define como:

$$\hat{f}_i = \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(\vec{x}_i) \quad (2.16)$$

Los primeros dos términos son la energía cinética y la energía potencial debida a la atracción núcleo-electrón.  $V_{HF}(i)$  es el potencial de Hartree-Fock y equivale al promedio del potencial repulsivo experimentado por el  $i$ -ésimo electrón debido a los  $N-1$  electrones restantes. Explícitamente,  $V_{HF}$  para el electrón 1, tiene los siguientes componentes:

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N \left( \hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1) \right) \quad (2.17)$$

El operador de Coulomb  $\hat{J}$ , está definido como:

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (2.18)$$

y representa la repulsión que experimenta un electrón en la posición  $\vec{x}_1$ , debido al promedio de la distribución de carga de otro electrón que se encuentra descrito por una posición  $\vec{x}_j$ . Puesto que el resultado de aplicar  $\hat{J}_j(\vec{x}_1)$  sobre funciones de espín-orbital  $\chi_i(\vec{x}_1)$  depende únicamente del valor de  $\chi_i$  en la posición  $\vec{x}_1$ , este operador y el potencial correspondiente son llamados locales.

El segundo término de la ecuación 2.17 es la contribución del intercambio en el potencial de HF. El operador de intercambio  $\hat{K}$  no tiene interpretación clásica y sólo se puede definir a través de su efecto cuando se aplica sobre funciones de espín-orbital:

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_1) d\vec{x}_2 \quad (2.19)$$

El resultado de aplicar el operador  $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$  sobre  $\chi_i(\vec{x}_1)$  depende de los valores de  $\chi_i$  en todos los puntos del espacio, por lo que a este operador y su potencial correspondiente se les llama no locales.

La integración sobre la coordenada de espín en la definición 2.19 se puede separar y tener la integral sobre el producto de dos funciones de espín-orbital diferentes  $\chi_i$  y  $\chi_j$  los cuales, dependen de la misma coordenada  $\vec{x}_2$ . Dado que las funciones de espín son ortonormales, se deduce que existen contribuciones de intercambio *sólo para electrones con el mismo espín*, ya que en el caso de los espines antiparalelos, el integrando contendría un factor  $\langle \alpha(s_2) | \beta(s_2) \rangle$  (o  $\langle \beta(s_2) | \alpha(s_2) \rangle$ ) que es cero y por lo tanto hace que toda la integral también sea igual a cero.

## 2.5. Teoría de Funcionales de la Densidad

La teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) ha tenido un impacto sin precedentes en la aplicación de la mecánica cuántica a problemas interesantes y desafiantes en la química. Recientemente, el número de aplicaciones está creciendo rápidamente cada año y algunos de los estudios más importantes son: la comprensión y el diseño de los procesos catalíticos de las enzimas y zeolitas, el transporte de electrones, el diseño de fármacos en la medicina, así como muchos otros problemas en la ciencia y la tecnología.

Dado que los sistemas de interés químico son de tamaños relativamente "grandes", resolver problemas con un tratamiento por medio de métodos de función de onda podría considerarse casi inviable. Es por esto que (como su nombre lo indica), la DFT propone expresar todos los componentes de la energía de un sistema como funciones de la densidad electrónica. De modo que en vez de resolver la ecuación de Schrödinger para  $N$ -electrones, con  $N$  variables, bastaría con conocer la densidad electrónica del sistema.

La historia detrás del éxito de la DFT es la búsqueda del funcional de intercambio y correlación, que utiliza la densidad electrónica. Además de que en esta búsqueda, las aproximaciones propuestas a la fecha, suelen arrojar resultados muy precisos a bajo costo computacional. Y el grado de exactitud en los cálculos de DFT depende de la aproximación que se elija del funcional.

Los primeros desarrollos de DFT se centraron en la capacidad de tener funcionales que pudieran dar una descripción razonable de las geometrías y las energías de disociación de las moléculas. El siguiente reto importante surgió de la necesidad de

predecir con precisión energías de activación de reacciones químicas, con el fin de determinar la cinética de las mismas, así como para describir interacciones de van der Waals. Todos estos retos han sido bien tratados con el apoyo del desarrollo tecnológico, sin embargo, existen retos más significativos que DFT, en concreto el funcional de intercambio-correlación; debido a que son necesarios nuevos y más profundos conocimientos teóricos para ayudar al desarrollo de funcionales para el futuro de DFT [16].

### 2.5.1. Densidad electrónica

La interpretación de probabilidad de la función de onda (definición 2.8), conduce directamente a la cantidad de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , la cual, se define como una multiplicación de  $N$  por la integral sobre las coordenadas de espín de todos los electrones ( $s_i$ ) y sobre todas variables espaciales ( $\vec{x}_i$ ), excepto una [14].

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.20)$$

donde  $\rho(\vec{r})$  determina la probabilidad de encontrar a cualquier electrón  $N$  dentro del volumen  $d\vec{r}_1$  con un espín arbitrario, mientras que los otros  $N-1$  electrones tienen posiciones arbitrarias y de espín en el estado representado por  $\psi$ . En sentido estricto  $\rho(\vec{r})$  es una densidad de probabilidad, pero en la práctica es común llamarla densidad electrónica. Cabe señalar que esta integral múltiple, representa la probabilidad de que un electrón en particular está dentro de un volumen determinado  $d\vec{r}_1$ , sin embargo, debido a que los electrones son indistinguibles, la probabilidad de encontrar cualquier electrón en esta posición es  $N$  veces la de un electrón en particular. Claramente,  $\rho(\vec{r})$  es una

función no negativa de sólo tres variables espaciales que se vuelve cero en el infinito,

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \quad (2.21)$$

e integra al número total de electrones:

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N \quad (2.22)$$

A diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es un observable y puede ser medida experimentalmente, mediante difracción de rayos X.

## 2.5.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En los artículos de 1964-1965 de Hohenberg, Kohn y Sham, se funda la teoría rigurosa que finalmente documenta los desarrollos intuitivos de Thomas, Fermi, Dirac, y Slater. Por lo tanto, 1964 es ampliamente aceptado como el año de nacimiento de la Teoría de Funcionales de la Densidad moderna [17].

Citando directamente desde el artículo de Hohenberg y Kohn [18], el primer teorema establece que: “el potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  es (incluyendo una constante) un funcional único de  $\rho(\vec{r})$ ; y como a su vez  $V_{ext}(\vec{r})$  determina al  $\hat{H}$ , el estado basal del sistema de muchas partículas, es también un funcional único de  $\rho(\vec{r})$ ”. En otras palabras, la densidad electrónica del estado basal ( $\rho_0(\vec{r})$ ) determina completa y exactamente todas las propiedades de un sistema de  $N$ -electrones. Y la lógica es algo parecido a esto:

$$V_{ext} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi \rightarrow \rho(\vec{r}) \quad \circ \quad V_{ext} \rightarrow \rho(\vec{r})$$

La prueba se basa en la reducción al absurdo y con esto se comprueba que no se pueden tener dos  $V_{ext}(\vec{r})$  diferentes —cuya diferencia no sea una constante— que den

una misma densidad electrónica para el estado basal, o en otras palabras, la densidad electrónica del estado basal tiene un potencial externo específico y por lo tanto, la densidad contiene toda la información del sistema.

Puesto que la energía total del estado basal es un funcional de la densidad electrónica del mismo estado, debe cumplir lo mismo para todos sus componentes individuales, por lo que la expresión queda de la siguiente forma:

$$E_0[\rho] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.23)$$

donde  $E_{Ne}$  es la atracción núcleo-electrón,  $E_{ee}$  es la repulsión interelectrónica y  $\hat{T}$  es la energía cinética. Tomando en cuenta las definiciones de cada término, es posible separar las componentes energéticas que dependen del sistema, de las universales (en el sentido en que son independientes de  $N$ ,  $R_A$ , o  $Z_A$ ).

Es posible agrupar los términos universales, dentro de uno nuevo, el cual es conocido como el *funcional universal de Hohenberg-Kohn*  $F_{HK}$ , que arroja el valor esperado  $\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle$  al proporcionar cualquier densidad arbitraria:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (2.24)$$

Si fuera posible conocer la forma exacta del funcional de HK, podría resolverse la ecuación de Schrödinger de manera exacta y se aplicaría igualmente al átomo de hidrógeno como a moléculas gigantes, tales como, el ADN. Desafortunadamente, la forma explícita de los funcionales  $T[\rho]$  y  $E_{ee}[\rho]$  es completamente desconocida. Sin embargo, de  $E_{ee}[\rho]$  se puede extraer la parte Coulómbica  $J[\rho]$  —que ya se conoce— y la parte  $E_{ncl}[\rho]$  —que describe el intercambio y la correlación del sistema—.

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.25)$$

### 2.5.3. Aproximación de Kohn-Sham

De la teoría que desarrollaron Hohenberg y Kohn, se obtuvieron métodos de aproximación para el tratamiento de un sistema no homogéneo de electrones interactuantes. Estos métodos son exactos para sistemas de variación lenta o alta densidad [19].

El trabajo que realizaron Kohn y Sham en 1965, fue aproximar la energía cinética de un sistema —debido a que resultaba demasiado complicado expresarla por medio de un funcional explícito—, tomando como referencia, la expresión exacta de la energía cinética de un sistema no interactuante (considerando a los electrones como fermiones no cargados, que por tanto, no poseen interacción Coulómbica) [14].

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.26)$$

Recordando que las funciones de onda exactas de fermiones no interactuantes son determinantes de Slater, es posible establecer un sistema de referencia no interactuante, con un hamiltoniano en el que se introduce un potencial local efectivo  $V_S(\vec{r})$ :

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \quad (2.27)$$

La manera de conectar el sistema ficticio con el sistema real se establece mediante la elección del potencial efectivo  $V_S$  adecuado, de modo que la densidad resultante de

la suma de los cuadrados de los orbitales —llamados orbitales de Kohn-Sham—, sea exactamente igual a la densidad de estado fundamental del sistema real.

Como es de esperarse, la energía cinética del sistema no interactuante no es igual a la energía cinética del sistema real, a pesar de que ambos sistemas tengan la misma densidad. Para compensar esto, Kohn y Sham introdujeron la separación del funcional universal  $F[\rho]$ , de la siguiente forma:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[E_{XC}(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

donde  $T_S[\rho]$  es la energía cinética del sistema de referencia,  $J[\rho]$  es la interacción Coulómbica clásica y  $E_{XC}$  es la *energía de intercambio y correlación* definida como:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.29)$$

La energía de intercambio-correlación  $E_{XC}$  es el funcional que contiene todo lo que es desconocido y que no se sabe cómo manejar con exactitud. A pesar de su nombre,  $E_{XC}$  contiene no sólo las correcciones no clásicas de la autointeracción, los efectos de intercambio y correlación, sino también una parte pertenece a la energía cinética.

Aplicando el principio variacional, podemos obtener los orbitales de Kohn y Sham mediante la minimización de la energía.

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.30)$$

donde M es el número de núcleos y  $V_{XC}$  es el potencial de intercambio y correlación, el

cual, está definido de la siguiente forma:

$$V \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.31)$$

Es importante recalcar que a la fecha, se desconoce la forma exacta del potencial de intercambio y correlación y por tanto, también la del funcional de la energía del mismo. Sin embargo, existe un gran desarrollo en la búsqueda de nuevas formulaciones que puedan alcanzar la precisión química —1 kcal/mol— con respecto al valor experimental. El enfoque de Kohn-Sham es en principio exacto, la única aproximación entra cuando se tiene que decidir una forma explícita del funcional  $E_{XC}$  y la de su potencial correspondiente  $V_{XC}$ . Por lo tanto, el objetivo central de la teoría de funcionales de la densidad moderna es encontrar mejores aproximaciones al  $E_{XC}$  y al  $V_{XC}$ .

El diseño de funcionales de intercambio-correlación tiene ciertas desventajas, ya que, en principio, todos deben seguir ciertas reglas, sin embargo, existe algunos que no cumplen con estas restricciones y suelen funcionar bien. No existe un funcional universal, dependiendo del sistema químico que quiera estudiarse, es el funcional que se debe utilizar. El grado de precisión en los cálculos de DFT depende de la aproximación que se elija del funcional de intercambio y correlación (figura 2.5 [20]).

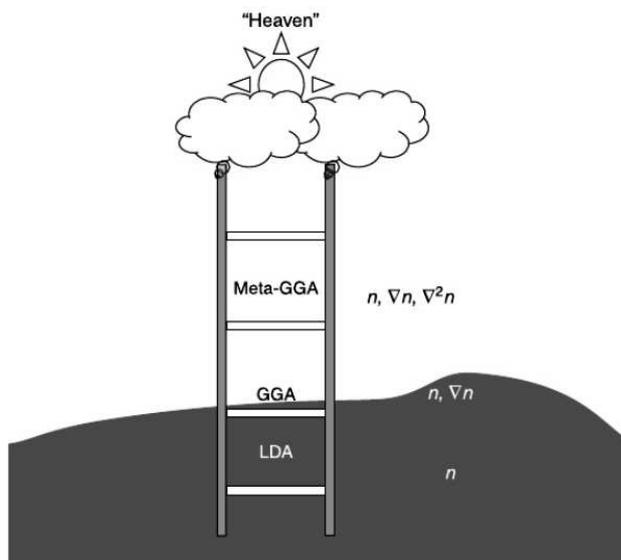


Figura 2.5: Escalera de Jacob. Representa la jerarquía de las distintas aproximaciones a la energía de intercambio y correlación. Entre más restricciones se incorporan al funcional de la densidad, cada vez está más cerca de la precisión química —lo que los químicos llamamos, "cielo"—.

Una manera de diseñar funcionales consiste en introducir parámetros de ajuste de manera empírica, mediante la minimización de errores en la predicción de propiedades termodinámicas y cinéticas de un grupo representativo de moléculas. La otra tendencia, consiste en incorporar el mayor número de restricciones conocidas en las ecuaciones del funcional universal, de manera no empírica. Esta última, ha dado lugar a lo que John Perdew llamó "la escalera de Jacob", en donde una primera aproximación al funcional de intercambio-correlación es la *aproximación local de la densidad* (LDA, por sus siglas en inglés), la cual, emplea únicamente densidades locales. Esta aproximación considera que el intercambio y la correlación de un sistema no homogéneo se puede calcular como la integral sobre la densidad de energía de intercambio y correlación, evaluada punto a punto —como si el sistema fuera homogéneo—. Sin embargo, falla al describir sistemas con densidades altamente no uniformes. En el siguiente escalón de la figura

2.5 se encuentra la *aproximación de gradiente generalizado* (GGA, por sus siglas en inglés), el cual, reduce los errores de LDA al incorporar el gradiente de la densidad local —considerando la variación de la densidad con respecto a una posición— e incluso es razonable al describir sistemas con enlaces débiles —enlaces de hidrógeno—. Sin embargo falla al describir sistemas con interacciones van der Waals. En el tercer peldaño se ubican los funcionales tipo meta-GGA, donde se añade la densidad de la energía cinética de los orbitales moleculares que es casi equivalente al laplaciano de la densidad local. A medida que se avanza en las aproximaciones, se vuelven más complicadas, más sofisticadas, más costosas en tiempo computacional y en general, más precisas.

#### 2.5.4. B3LYP

Probablemente el avance más claro en el desarrollo del funcional de intercambio y correlación fue en 1993, cuando Becke [21] propuso por primera vez los funcionales híbridos, los cuales, sugieren mezclar el intercambio exacto obtenido de Hartree-Fock (ecuación 2.14) con funcionales de intercambio.

Becke propuso un funcional híbrido de intercambio-correlación (B3PW91), sin embargo, Frisch et al. [7], reelaboraron B3PW91 usando la correlación de Lee-Yang-Parr (LYP) y correlación de Vosko-Wilk-Nussair (VWN), en lugar de PW91, dando lugar al funcional que se conoce como “B3LYP”:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (2.32)$$

donde  $a_0$ ,  $a_x$  y  $a_c$  son coeficientes semiempíricos, determinados por una base de datos apropiada;  $E_x^{LSDA}$  es el intercambio obtenido de LSDA,  $E_x^{HF}$  es la energía de inter-

cambio exacta, obtenida de HF,  $\Delta E_x^{B88}$  es la corrección al gradiente de Becke [22] al funcional de intercambio y  $\Delta E_c^{LYP}$  es la corrección al gradiente de Lee-Yang-Parr [23] al funcional de correlación. El término de correlación VWN puede variar, ya que existen diferentes formas de correlación VWN.

Becke sugirió que los coeficientes fueran  $a_0=0.2$ ,  $a_x=0.72$ , y  $a_c=0.81$ , determinados por un ajuste lineal de mínimos cuadrados de un conjunto de datos que contiene 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades de protones y 10 energías de atomización.

A pesar de que B3LYP surgió de manera fortuita, en los últimos años ha sido el funcional de intercambio-correlación más popular en la química computacional y domina el mercado de usuarios como se muestra en la figura 2.6 [24].

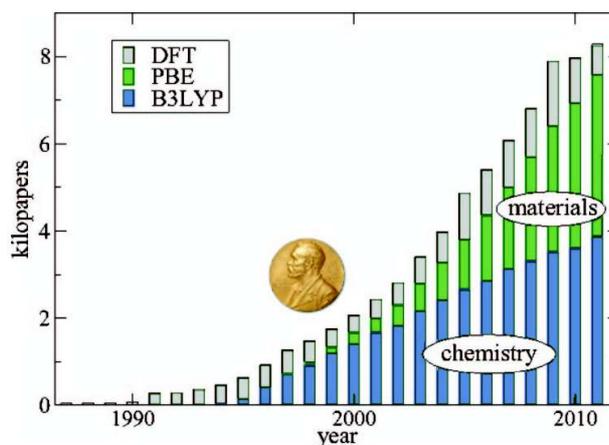


Figura 2.6: Número de artículos con el tema DFT en la *Web of Knowledge* (gris), citas de B3LYP (azul) y citas de PBE (verde). Como es posible observar, B3LYP es el funcional más utilizado en la química computacional, en comparación con la mayoría de los funcionales existentes hoy en día.

### 2.5.5. $\omega$ B97X-D

Muchas de las aproximaciones al funcional de la densidad (DFAs, por sus siglas en inglés), tienen errores en las regiones asintóticas, debido a que no se observa el decaimiento correcto del potencial de intercambio y correlación como  $-1/r$ . Esto da lugar a resultados incorrectos para el estudio de la transferencia de carga, estados excitados de moléculas, procesos de disociación, descripción de fuerzas de van der Waals o fuerzas de London. Por esta razón, los métodos híbridos que incorporan parte de la no localidad al combinar teoría de funcionales de la densidad de Kohn y Sham (KS-DFT) con teoría de función de onda (WFT, por sus siglas en inglés), incorporan una fracción del intercambio de Hartree-Fock (HF, por sus siglas en inglés). Sin embargo, en funcionales híbridos el decaimiento es de  $-c_x/r$  y por esta razón se puso especial interés en funcionales de la densidad híbridos con correcciones de largo alcance (LC, por sus siglas en inglés) [8].

El esquema híbrido de largo alcance, se define con dos operadores, uno de largo alcance (LR, por sus siglas en inglés) y otro de corto alcance (SR, por sus siglas en inglés), los cuales divide el operador de Coulomb.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (2.33)$$

donde  $r_{12} \equiv |r_{12}| = |r_1 - r_2|$ , el primer término corresponde a la parte LR y es tratado con WFT y el segundo término corresponde a la parte de SR que se trata mediante DFT. Si estas partes corresponden a HF y LSDA respectivamente, se tiene el siguiente esquema:

$$E_{xc}^{LC-DFA} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-DFA} + E_c^{DFA} \quad (2.34)$$

Sin embargo, para el corto alcance (SR) también se usa un esquema híbrido. Por lo que, la expresión para el funcional híbrido de largo alcance queda de la siguiente forma:

$$E_{xc}^{LC-DFA} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-LSDA} + E_c^{DFA} \quad (2.35)$$

De acuerdo al esquema anterior, si se utiliza el funcional B97 como funcional de intercambio de corto alcance y también la parte de la energía de correlación, se obtiene el funcional  $\omega$ B97X:

$$E_{xc}^{\omega B97X} = E_x^{LR-HF} + c_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} \quad (2.36)$$

Finalmente, Chai y Head-Gordon [9], optimizaron el funcional  $\omega$ B97X e incluyeron términos de dispersión —tratamiento para las interacciones de dispersión basado en el momento dipolar— bajo el esquema DFT-D.

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{dis} \quad (2.37)$$

donde  $E_{KS-DFT}$  se calcula utilizando el funcional  $\omega$ B97X y  $E_{dis}$  es una corrección de dispersión atómica de pares empírica.

Algunas pruebas muestran que  $\omega$ B97X-D tiene una precisión satisfactoria para cálculos termoquímicos, cinéticos y para interacciones no covalentes. Para interacciones no covalentes,  $\omega$ B97X-D muestra una ligera mejora con respecto a otros funcionales que

incluyen correcciones de dispersión empíricos, mientras que para sistemas covalentes y en la cinética, es notablemente mejor [9].

# 3

## Metodología

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la predicción estructural de cinco tiosemicarbazonas, por lo que, se requiere realizar la optimización de las geometrías, partiendo de los datos experimentales de rayos X.

Se emplearon los funcionales B3LYP [21] y  $\omega$ B97X-D [8, 9] con la base cc-pVTZ para predecir la estructura de las cinco tiosemicarbazonas, mostradas en la figura 1.3, y pares de las mismas. B3LYP es un funcional ajustado empíricamente que no incluye interacciones de largo alcance y  $\omega$ B97X-D las incluye junto con términos de dispersión.

La estructura molecular se ajustó a los datos experimentales, para posteriormente ser optimizada con el programa Q-chem. Para la estructura supramolecular (dímeros) se partió de la estructura de rayos X, para después optimizar la geometría, nuevamente con el programa Q-chem.

Las optimizaciones de las geometrías se realizaron con el programa de estructura electrónica Q-chem 4.1, el análisis de las distancias de enlace con el programa Avogadro 1.1.1 y el traslape de estructuras y ángulos entre planos, con el programa Mercury CSD 3.5.1.

Los porcentajes de los errores relativos (ER), se calcularon con los valores experimentales y los valores teóricos, de la siguiente forma:

$$ER = \frac{\text{experimental} - \text{teórico}}{\text{experimental}} \times 100 \quad (3.1)$$

A partir de estos errores relativos, se obtuvo el valor absoluto del promedio de los mismos (MAE, por sus siglas en inglés):

$$MAE = \left| \frac{\sum ER}{n} \right| \quad (3.2)$$

Los errores absolutos (EA), se determinaron con las diferencias entre el valor experimental y el valor de la estructura calculada:

$$EA = |\text{experimental} - \text{teórico}| \quad (3.3)$$

Y el error cuadrático medio (RMS, por sus siglas en inglés) mediante una minimización de distancias. Tomando el promedio de las diferencias entre las posiciones de los átomos de la estructura experimental y las posiciones de los átomos de la optimizada, con ayuda de siguiente ecuación:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_j)^2}{n}} \quad (3.4)$$

# 4

## Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos de los cálculos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad, con dos aproximaciones al funcional de intercambio y correlación —B3LYP y  $\omega$ B97X-D— pudieron ser fácilmente comparados con los valores experimentales. Gracias a que anteriormente se realizó la síntesis de las tiosemicarbazonas, así como su estudio morfológico [6].

### 4.1. Estructura molecular

Las aproximaciones al funcional de la densidad tienen una gran precisión en la predicción de las geometrías de las moléculas —considerando errores máximos al 2% en distancias de enlace covalentes—, debido a que fue uno de los temas principales que se abordaron desde inicios de la teoría.

La tabla 4.1 reporta valores promedio de errores obtenidos de la comparación realizada entre la estructura optimizada mediante cálculos teóricos y la reportada experimentalmente, de distancias de enlaces covalentes. Los detalles de todas las distancias

medidas, se encuentra el apéndice A.

Tabla 4.1: Error absoluto medio (MAE), en porcentaje, para distancias de enlaces covalentes en las tiosemicarbazonas (TSC) 1-5, consideradas en esta tesis. Se presentan los errores obtenidos de la comparación entre los experimentales y los obtenidos de los cálculos teóricos con los dos funcionales: B3LYP y  $\omega$ B97X-D.

Compuesto	MAE	
	B3LYP	$\omega$ B97X-D
TSC 1	0.69	0.81
TSC 2	1.16	1.24
TSC 3	0.28	0.19
TSC 4	0.78	0.71
TSC 5 A	0.66	0.90
TSC 5 B	0.89	0.85

Los resultados obtenidos de las distancias de enlace, para la estructura molecular en las tiosemicarbazonas, muestra errores promedio parecidos en ambos funcionales, los cuales, son consistentes con la afirmación de que no sobrepasan el 2% de error. A pesar de que se esperaría que el funcional  $\omega$ B97X-D arrojará errores más bajos, sucede lo contrario, el funcional B3LYP sigue siendo mejor en este tipo de análisis para moléculas orgánicas "pequeñas".

Al realizar el traslape estructural entre la experimental y la optimizada, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 4.2:

Tabla 4.2: Error cuadrático medio (RMS), en Å, de la diferencia estructural entre las estructuras experimentales y las optimizadas con los funcionales B3LYP y  $\omega$ B97X-D para las TSC 1-5, estudiadas en esta tesis.

Compuesto	RMS	
	B3LYP	$\omega$ B97X-D
TSC 1	0.197	0.144
TSC 2	0.274	0.306
TSC 3	0.646	0.577
TSC 4	0.152	0.099
TSC 5 A	0.069	0.053
TSC 5 B	0.195	0.176

A pesar de que el funcional B3LYP mostró mejores resultados en lo referente a distancias de enlaces covalentes en las tiosemicarbazonas estudiadas; la tabla 4.2 revela que el funcional  $\omega$ B97X-D es, en su mayoría, mejor que B3LYP, al realizar los traslapes estructurales. El funcional  $\omega$ B97X-D presenta unos RMS bastante bajos, lo que indica que la geometría optimizada con los cálculos teóricos se ajusta adecuadamente a la geometría que se reporta experimentalmente.

La figura 4.1 es una imagen del traslape estructural, entre la estructura obtenida de la optimización, ajustada a la estructura que se obtuvo experimentalmente, de la tiosemicarbazona 3. Esta tiosemicarbazona es la más representativa en este análisis, debido a que su RMS con B3LYP fue de 0.646 y con  $\omega$ B97X-D fue de 0.577, que son los valores más grandes en la tabla 4.2; esto señala que esta tiosemicarbazona tiene el peor ajuste estructural.

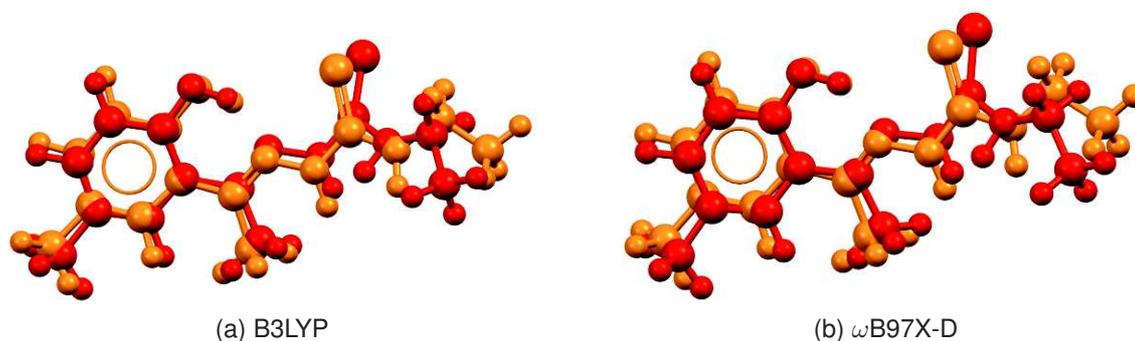


Figura 4.1: Diferencia estructural en TSC 3: experimental (oscuro) y optimizado (claro). Este compuesto es el más representativo en este análisis, debido a que es el que presenta un RMS más grande frente a las otras tiosemicarbazonas; lo que indica que tiene el peor ajuste estructural.

Es posible observar que el ajuste no es bueno en la parte de la cadena nitrogenada, debido a la gran deslocalización de electrones, las interacciones intramoleculares y el impedimento estérico por los grupos funcionales que presenta esa zona de la molécula. Es importante destacar que este comportamiento es constante en la mayoría de las estructuras de las tiosemicarbazonas y puede verificarse en el Apéndice B, donde se encuentran los traslapes estructurales de todos los compuestos.

También se realizó el análisis del ángulo formado entre el plano de los carbonos del benceno [C1 C2 C3 C4 C5 C6] y el plano de la cadena nitrogenada [N1 N2 C8 N3], como se muestra en la figura 4.2.

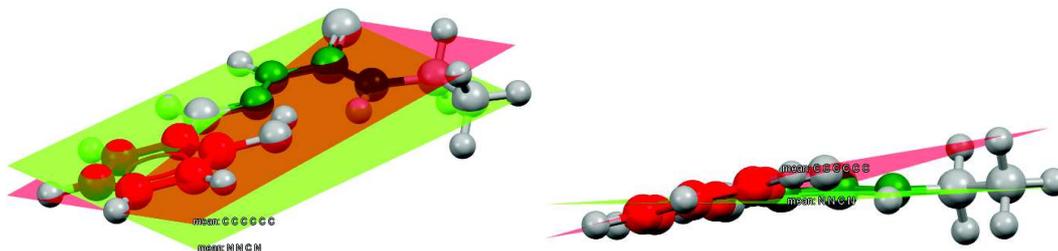


Figura 4.2: Representación de la medición del ángulo formados entre planos de la TSC 1. Plano rojo, correspondiente a [C1 C2 C3 C4 C5 C6] y plano verde, correspondiente a [N1 N2 C8 N3].

De la medición del ángulo entre planos, se obtuvieron los resultados presentados en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Error absoluto (EA), en grados, del ángulo formado entre el anillo aromático y la cadena nitrogenada. Se muestran los ángulos obtenidos de la estructura de rayos X, comparados con los obtenidos de la estructura optimizada con los funcionales B3LYP y  $\omega$ B97X-D.

Compuesto	Experimental	Teórico			
		B3LYP		$\omega$ B97X-D	
	Ángulo ( $^{\circ}$ )	Ángulo ( $^{\circ}$ )	EA	Ángulo ( $^{\circ}$ )	EA
TSC 1	18.13	13.40	4.73	12.930	5.20
TSC 2	36.13	25.07	11.06	31.06	5.07
TSC 3	4.700	3.6	1.10	2.79	1.91
TSC 4	73.77	67.38	6.39	67.84	5.93
TSC 5 A	72.36	67.68	4.68	62.81	9.55
TSC 5 B	86.8	70.79	16.01	71.07	15.73
		Promedio	7.33	Promedio	7.23

Se puede decir que la cadena nitrogenada de las TSC 1 y TSC 3 están prácticamente en el mismo plano que el anillo aromático, por lo que estos compuestos se podrían considerar sistemas planos. Sin embargo, en el compuesto TSC 2, es notoria la desviación de la planaridad, y aun más en los compuestos TSC 4 y TSC 5. Se considera que los sustituyentes en la cadena de estas tiosemicarbazonas tiene algún efecto estérico en el

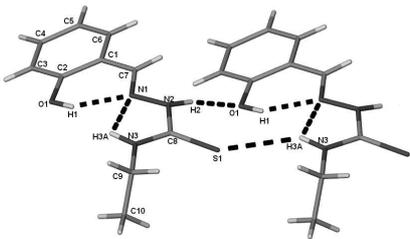
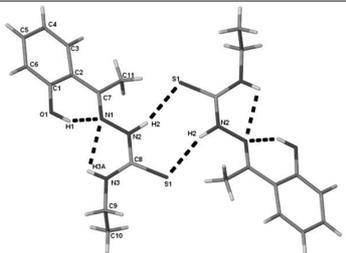
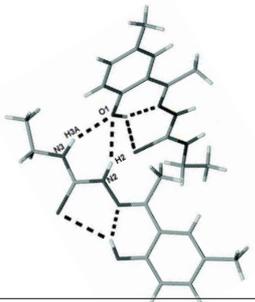
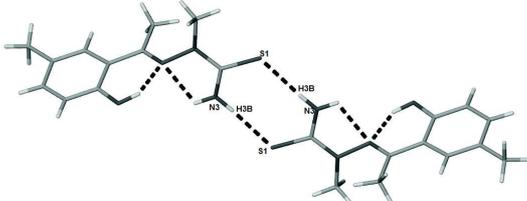
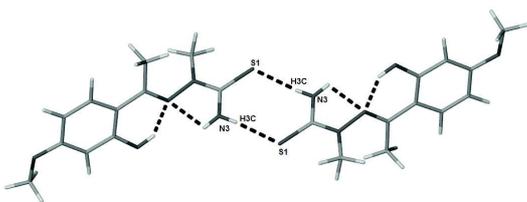
acomodo de la misma, impidiendo que queden el mismo plano que el anillo aromático. Para la tiosemicarbazona 5 (TSC 5) se encontraron dos conformeros diferentes, y la diferencia radica precisamente en el ángulo formado entre la cadena nitrogenada y el anillo aromático.

También es posible observar que los errores absolutos son grandes, dando promedios de aproximadamente  $7^\circ$ , lo cual, muestra resultados consistentes en ambos funcionales. Sin embargo, estos resultados no son muy confiables para tomar una decisión sobre cual funcional es mejor aproximación en lo referente a ángulos.

## 4.2. Estructura supramolecular

El análisis de la estructura supramolecular se llevó a cabo, mediante dímeros de las moléculas. La organización supramolecular de las tiosemicarbazonas 1-5 es principalmente a través de enlaces de hidrógeno y el detalle de la de la organización de estos dímeros, se puede ver en el cuadro 4.4.

Tabla 4.4: Geometrías de los principales enlaces de hidrógeno en las TSC 1-5. Se muestran los arreglos supramoleculares (mediante dímeros), que adoptan las moléculas de tiosemicarbazonas y las principales interacciones intermoleculares, por las que se mantienen unidas.

Compuesto	Estructura	Observaciones
TSC 1		Estas moléculas se extienden como cadenas, que por las estructuras de las moléculas, van paralelas. Interactúan entre sí por medio de enlaces de hidrógeno N3-H3...S1 y N2-H2...O1.
TSC 2		Las moléculas individuales se organizan en dímeros, por medio de la interacción N2-H2...S1.
TSC 3		Los monómeros se organizan a través de enlaces de hidrógeno bifurcados, los cuales, involucran a los átomos N2 y N3 con el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo, que funge como donador bifurcado N2-H2...O1...H3-N3.
TSC 4		La interacción N3-H3...S1 une a las moléculas en dímeros y este arreglo, da como resultados, una cadena en zig-zag.
TSC 5		Se observa presencia de dímeros formando interacciones N3-H3...S1, que como resultado, se extiende como una cadena en zig-zag.

En el estudio a nivel molecular del compuesto TSC 5, se mencionó que existen dos tipos de conformeros y que su diferencia radica en el ángulo formado entre el plano de la cadena nitrogenada y el plano del anillo aromático. Sin embargo, su arreglo supramolecular es el mismo, pero con diferente dirección (figura 4.3). Por lo que, solamente se trabajó con la estructura que se muestra en la tabla 4.4.

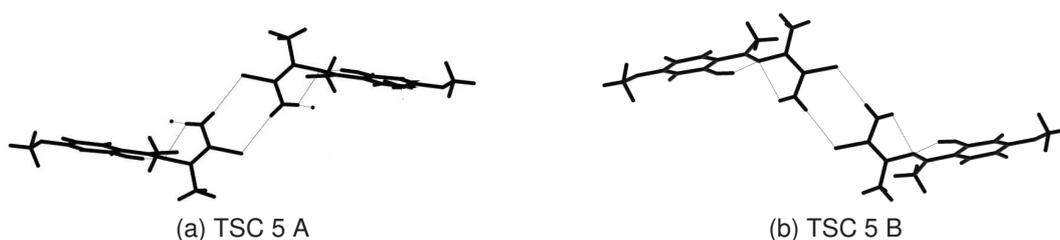


Figura 4.3: Arreglos supramoleculares (mediante dímeros), formados por enlaces de hidrógeno en la tiosemicarbazona 5. Se puede observar que las interacciones intermoleculares presentes en ambos compuestos, involucran los mismos átomos. La diferencia radica en la dirección en la que se acomodan dichos arreglos.

En la tabla 4.5 se muestran los errores absolutos medios (MAE) —obtenidos de la comparación entre la estructura experimental y la optimizada—, de las principales interacciones —intramoleculares e intermoleculares— y el ángulo principal, que se presenta en las tiosemicarbazonas 1-5.

Para conocer a detalle los enlaces que se midieron experimentalmente en comparación con los resultados obtenidos de los cálculos, se refiere al lector al apéndice A.

Tabla 4.5: Error absoluto medio (MAE), en porcentaje, de las principales interacciones (entre Donador, D, hidrógeno H y Aceptor, A) intramoleculares e intermoleculares y el ángulo principal, en las TSC 1-5. Se presenta el resultado de comparar 5 distancias de enlace (en cada tiosemicarbazona), por cada interacción mostrada en las columnas. Esta comparación se hizo entre las distancias reportadas experimentalmente y las obtenidas de los cálculos teóricos.

Compuesto	MAE							
	B3LYP				$\omega$ B97X-D			
	D-H	H...A	D...A	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
TSC 1	15.15	8.18	2.10	8.39	14.60	6.91	1.71	0.95
	14.81	6.45	2.09	6.34	14.80	6.09	1.78	1.99
TSC 2	13.53	6.51	0.76	5.30	13.19	11.30	2.30	4.05
	13.56	6.46	0.96	6.43	13.23	11.06	1.55	6.77
TSC 3	12.71	4.05	2.24	1.15	12.70	5.83	2.82	2.40
	13.11	5.55	3.23	2.41	12.50	4.65	2.87	1.41
TSC 4	12.54	4.39	0.68	1.83	11.99	4.49	0.76	2.10
					12.21	4.92	1.00	2.36
TSC 5	20.31	31.38	10.37	22.61	19.98	19.53	2.64	22.52
		31.35	10.38	22.59		20.57	3.26	22.51

Es importante recordar que las aproximaciones al funcional de la densidad son menos precisas en los referente a interacciones de "largo alcance", contemplando errores mayores a los esperados en enlaces covalentes. Sin embargo, se esperaría que su precisión fuera igual de buena, considerando errores no mayores al (2%). Como es posible notar en la tabla 4.5, los MAE tienen valores más grandes a los esperados (2%), sin embargo esta magnitud crece aun más cuando las interacciones involucran átomos de hidrógeno, porque en interacciones que contienen átomos más pesados (D...A) se siguen obteniendo "resultados congruentes" con lo planteado anteriormente.

A pesar de que las interacciones de largo alcance, siguen siendo un reto en la cons-

trucción de funcionales de la densidad, el funcional  $\omega$ B97X-D trata con gran precisión estas interacciones, porque como es posible observar, este funcional tiene errores de no más de 3.5 % en la interacción con átomos pesados. Sin embargo, el funcional B3LYP rebasa por mucho ese porcentaje, arrojando errores bastante grandes y particularmente en el último compuesto (TSC 5), donde el error es de más del 10 %.

Puesto que el análisis experimental de las estructuras se realizó mediante difracción de rayos X, esto puede aumentar los MAE por la baja precisión de medir al átomo de hidrógeno, debido a que su densidad es muy pequeña.

Al realizar el traslape estructural entre la estructura experimental, de rayos X y la optimizada, de cálculos, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4.6: Error cuadrático medio (RMS), en Å, de la diferencia estructural entre los dímeros de las estructuras experimentales y las optimizadas con los funcionales B3LYP y  $\omega$ B97X-D para las TSC 1-5, estudiadas en esta tesis.

Compuesto	RMS	
	B3LYP	$\omega$ B97X-D
TSC 1	1.680	0.209
TSC 2	0.665	0.550
TSC 3	1.030	0.272
TSC 4	0.205	0.226
TSC 5	0.427	1.060

Como era de esperarse, el tamaño de los errores obtenidos en las distancias de enlace, se ven fuertemente reflejados en los errores cuadráticos medios (RMS), al realizar el traslape estructural. La estructura más representativa para este análisis es la TSC 1, donde el funcional  $\omega$ B97X-D tiene un RMS comparablemente más bajo que el funcional B3LYP. Esto indica que la estructura obtenida de los cálculos con el funcional B3LYP es bastante mala, porque no se ajusta adecuadamente a la que se tiene de rayos X; y es

por esto, que se aprecia un doblamiento de la molécula (figura 4.4).

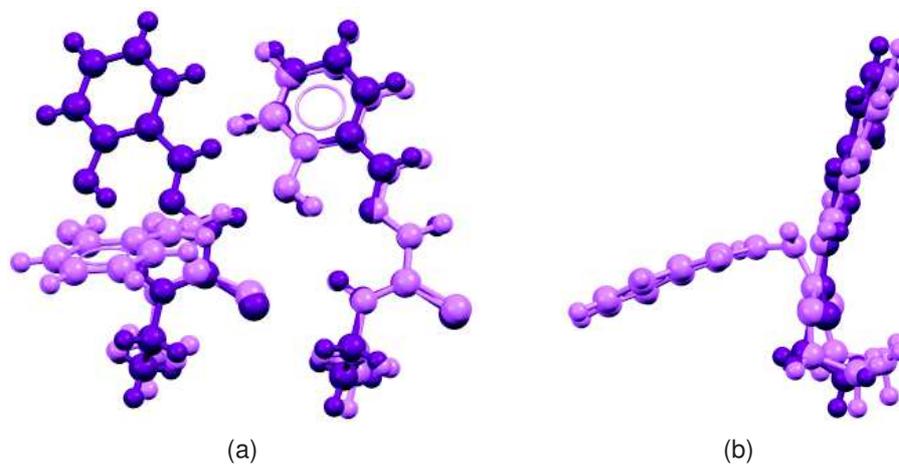


Figura 4.4: Diferencia estructural en TSC 1, usando el funcional B3LYP: experimental (oscuro) y optimizado (claro). (a) Cadena de TSC 1 y (b) vista del arreglo a lo largo del eje  $c$ , en donde se aprecia el doblamiento de la molécula, por lo que la estructura obtenida de la optimización con el funcional B3LYP es bastante mala.

De la misma forma, el compuesto TSC 3 obtenido del cálculo con el funcional B3LYP, tiene un RMS grande e igualmente, se observa un doblamiento en la molécula, no tan pronunciado como en la TSC 1, pero sí de importancia (figura 4.5).

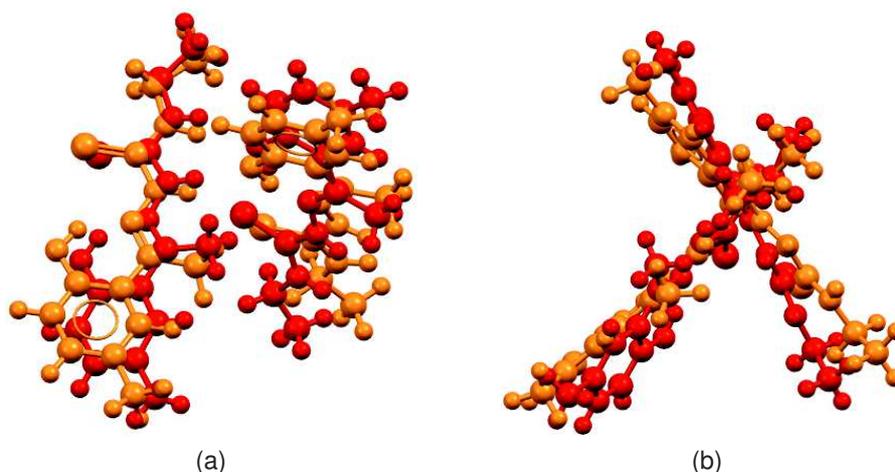


Figura 4.5: Diferencia estructural en TSC 3, usando el funcional B3LYP: experimental (oscuro) y optimizado (claro). (a) Arreglos por enlaces de hidrógeno en TSC 3 y (b) vista del arreglo a lo largo del eje *c*. En (b) es posible observar que la estructura obtenida de la optimización con el funcional B3LYP no se ajusta a la estructura respotada de rayos X.

Analizando estos dos resultados, es posible deducir que el funcional B3LYP no toma en cuenta las interacciones de largo alcance, lo cual, no es de sorprender porque desde la forma en la que está construido el funcional, no las considera. Es de suponer, que solo optimiza las moléculas a fin de tener el mejor ajuste en enlaces covalentes y probablemente, considere el impedimento estérico de los grupos funcionales que tiene cada molécula.

A pesar de que el funcional B3LYP es el más desfavorable en los resultados de los RMS en comparación con el funcional  $\omega$ B97X-D, éste último también reveló un resultado inadecuado en el último compuesto (TSC 5). Como puede observarse en la figura 4.6, éste funcional no dobla la molécula, sin embargo la desplaza, provocando que las interacciones intra e intermoleculares se encuentren a mayor distancia.

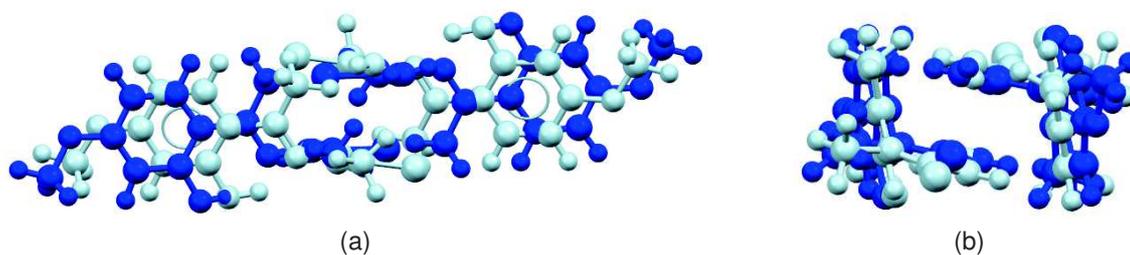


Figura 4.6: Diferencia estructural en TSC 5, usando el funcional  $\omega$ B97X-D: experimental (oscuro) y optimizado (claro). (a) Enlaces de hidrógeno en TSC 5 A, en donde se aprecia el desplazamiento de las moléculas que fueron optimizadas con el funcional  $\omega$ B97X-D, de tal manera que las distancias en sus interacciones intra e intermoleculares aumentan. Y (b) vista del arreglo a lo largo del eje  $c$ .

El detalle del traslape estructural para todos los compuestos estudiados, se encuentran en el apéndice B.

# 5

## Conclusiones y perspectivas

Los estudios realizados a nivel molecular y a nivel supramolecular (dímeros) mediante las dos aproximaciones empleadas, en fase gas, son claramente diferentes. En distancias de enlace no es tan clara dicha diferencia, sin embargo, al traslapar las estructuras, la diferencia entre ambos funcionales es determinante.

Los resultados obtenidos de las estructuras moleculares, muestra que las distancias de enlace se predicen dentro del 2% de error, al igual que las diferencias estructurales. Sin embargo, en este nivel de estudio, el funcional que mostró los errores más bajos —mejores resultados— fue B3LYP, por lo que se sigue considerando el mejor funcional para estudio de estructuras orgánicas moleculares.

Sin embargo, el análisis realizado a nivel supramolecular (dímeros) mostró resultados diferentes. En la mayoría de los estudios realizados, el funcional  $\omega$ B97X-D arrojó mejores resultados que B3LYP, lo cual era de esperarse, porque éste funcional es una mejor aproximación por la forma en la que está construido; a pesar del costo computacional que éste tiene, que en comparación con B3LYP es aproximadamente 3 veces más alto.

Dado que el trabajo experimental se basó principalmente en el análisis de estructu-

ras obtenidas por difracción de rayos X de cristal único, en la parte de interacciones de largo alcance donde se encuentran involucrados átomos de hidrógeno, ambos funcionales mostraron errores excesivamente grandes, excepto en la interacción que involucra átomos más pesados. Por lo que se concluye que la estimación morfológica en interacciones intra e intermoleculares, basada en rayos X, a la fecha sigue siendo inexacta cuando incluye átomos de hidrógeno.

La predicción del arreglo estructural que adoptan los dímeros de las moléculas estudiadas en esta tesis, muestra que el empleo de funcionales con interacciones de largo alcance y términos de dispersión se ajusta mejor al estudio estructural de estos sistemas.

Este trabajo guía el estudio en la predicción de estructuras de moléculas orgánicas que se usarán en celdas fotovoltaicas, en las cuales, la geometría tanto del estado basal como la del estado excitado, son fundamentales para que la transferencia de carga sea posible y a su vez conocer la eficiencia de la celda.

# Bibliografía

- [1] Brédas J.-L., Beljonne D, Coropceanu V, and Cornil J. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. *Chemical Reviews*, 104(11):4971, 2004.
- [2] Vandewal K., Albrecht S., Hoke E. T., Graham K. R., Widmer J., Douglas J. D., Schubert M., Mateker W. R., Bloking J. T., Burkhard G. F., Sellinger A., Fréchet J. M. J., Amassian A., Riede M. K., McGehee M. D., Neher D., and Salleo A. Efficient charge generation by relaxed charge-transfer states at organic interfaces. *Nature Materials*, 13(1):63–68, 2013.
- [3] Karl Wallace Jonathan W. Steed, David R. Turner. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. 2007.
- [4] Proyecto de Ciencia y Tecnología Aplicadas en Temas de Frontera. *Predicción, síntesis, elaboración y calibración de celdas fotovoltaicas y baterías de flujo*. Conacyt/SENER, 2015.
- [5] Moore G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Proceedings Of The Ieee*, 86(1):82–85, 1998.
- [6] García Reynaldos P. X. *Química supramolecular de Tiosemicarbazonas y sus compuestos de coordinación*. Instituto de Química, UNAM, 2013.
- [7] Devlin F. J., Finley J. W., Stephens P. J., and Frisch M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional

- Force Fields: A Comparison of Local, Nonlocal, and Hybrid Density Functionals. *Journal of Physical Chemistry*, 99(46):16883–16902, 1995.
- [8] Chai Jeng Da and Head-Gordon Martin. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *Journal of Chemical Physics*, 128(8):1–15, 2008.
- [9] Chai Jeng Da and Head-Gordon Martin. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(1):263–272, 2013.
- [10] J.-M. Lehn. *Supramolecular Chemistry. Scope and Perspectives. Molecules, Supramolecules, Molecular Devices*. Nobel Lecture, 1987.
- [11] Desiraju G. R. Hydrogen bridges in crystal engineering: Interactions without borders. *Accounts of Chemical Research*, 35(7):565–573, 2002.
- [12] Pauling L. *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, New York, 1939.
- [13] G. C. Pimentel and A. L. McClellan. *The hydrogen bond*. W. H. Freeman: San Francisco, 1960.
- [14] Koch Wolfram and Holthausen Max C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2 edition, 2001.
- [15] Szabo Attila and Ostlund Neil S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1967.
- [16] Cohen Aron J, Mori s Paula, and Yang Weitao. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, pages 289–320, 2012.

- [17] Becke Axel D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *Journal of Chemical Physics*, 140(18), 2014.
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 7(5):1912–1919, 1973.
- [19] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent Equations including Exchange and Correlation Effects . *Physical Review*, 140(4A), 1965.
- [20] Vargas Hernández R. A. *Estabilidad relativa de los estados excitados y el estado basal del dímero de hierro por Monte Carlo cuántico*. Facultad de Química, UNAM, 2012.
- [21] Becke A. D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648, 1993.
- [22] Becke Axel D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *Journal of Chemical Physics*, 96(3):2155, 1992.
- [23] Lee Chengteh, Yang Weitao, and Parr Robert G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785–789, 1988.
- [24] Burke Kieron. Perspective on density functional theory. *Journal of Chemical Physics*, 136(15), 2012.

# Apéndices



## Distancias de enlace

Tabla A.1: Errores Relativos (ER) y Errores Absolutos Medios (MAE), en porcentaje, de las diferencias en distancias de enlace, entre la estructura experimental y la calculada con los funcionales B3LYP y  $\omega$ B97X-D para las cinco tiosemicarbazonas consideradas en este trabajo.

### Estructura molecular

Compuesto	Experimental		Teórico			
	Enlace	Distancia	B3LYP		$\omega$ B97X-D	
			Distancia	ER	Distancia	ER
TSC 1	N1-C7	1.287	1.289	-0.16	1.280	0.54
	N1-N2	1.384	1.354	2.17	1.352	2.31
	N2-C8	1.365	1.357	0.59	1.369	-0.29
	S1-C8	1.683	1.674	0.53	1.668	0.89
			<b>MAE</b>	<b>0.69</b>	<b>MAE</b>	<b>0.81</b>
TSC 2	N1-C7	1.293	1.297	-0.31	1.286	0.54
	N1-N2	1.391	1.356	2.52	1.352	2.80
	N2-C8	1.353	1.377	-1.77	1.371	-1.33
	S1-C8	1.696	1.676	1.18	1.670	1.53
			<b>MAE</b>	<b>1.16</b>	<b>MAE</b>	<b>1.24</b>
TSC 3	N1-C7	1.287	1.292	-0.39	1.283	0.31
	N1-N2	1.352	1.350	0.15	1.349	0.22
	N2-C8	1.371	1.381	-0.73	1.375	-0.29
	S1-C8	1.660	1.662	-0.12	1.658	0.12
			<b>MAE</b>	<b>0.28</b>	<b>MAE</b>	<b>0.19</b>
TSC 4	N1-C7	1.291	1.298	-0.54	1.291	0.00
	N1-N2	1.429	1.418	0.77	1.407	1.54
	N2-C8	1.347	1.372	-1.86	1.361	-1.04
	S1-C8	1.691	1.679	0.71	1.675	0.95
			<b>MAE</b>	<b>0.78</b>	<b>MAE</b>	<b>0.71</b>
TSC 5 A	N1-C7	1.303	1.301	0.15	1.293	0.77
	N1-N2	1.426	1.417	0.63	1.406	1.40
	N2-C8	1.344	1.370	-1.93	1.364	-1.49
	S1-C8	1.690	1.680	0.59	1.676	0.83
			<b>MAE</b>	<b>0.66</b>	<b>MAE</b>	<b>0.90</b>
TSC 5 B	N1-C7	1.292	1.301	-0.70	1.293	-0.08
	N1-N2	1.431	1.418	0.91	1.407	1.68
	N2-C8	1.341	1.369	-2.09	1.361	-1.49
	S1-C8	1.693	1.68	0.77	1.676	1.00
			<b>MAE</b>	<b>0.89</b>	<b>MAE</b>	<b>0.85</b>

Tabla A.2: Distancias, en Å, y ángulo, en grados, de las geometrías experimentales, con los principales enlaces de hidrógeno en las tiosemicarbazonas TSC 1-5 estudiadas en esta tesis.

<b>Estructura supramolecular</b>					
Experimental					
Compuesto	Enlace	D-H	H...A	D...A	D-H...A
TSC 1	O1-H1...N1	0.81	2.00	2.71	146
	N2-H2...O1	0.89	2.12	3.00	169
	N3-H3A...S1	0.90	2.85	3.51	132
	N3-H3A...N1	0.90	2.35	2.71	104
TSC 2	O1-H1...N1	0.88	1.79	2.60	150
	N2-H2...S1	0.89	2.60	3.41	151
	N3-H3A...N1	0.89	2.40	2.70	99
TSC 3	O1-H1...S1	1.00	2.77	3.54	135
	O1-H1...N1	1.00	1.64	2.52	144
	N2-H2...O1	0.76	2.39	3.1	157
	N3-H3A...O1	0.87	2.20	3.02	156
TSC 4	O1-H1...N1	0.90	1.75	2.55	147
	N3-H3A...N1	0.89	2.32	2.63	100
	N3-H3B...S1	0.89	2.55	3.41	164
TSC 5	O1-H1...N1	0.80	1.88	2.58	146
	N3-H3B...N1	0.82	2.26	2.63	108
	N3-H3C...S1	0.88	2.53	3.40	171

Compuesto	Teórico			B3LYP						
	Enlace	Interacción	D-H	ER	H...A	ER	D...A	ER	D-H...A	ER
TSC 1	O1-H1...N1	Intra	0.989	-22.10	1.723	13.85	2.611	3.65	147.3	-0.89
			0.978	-20.74	1.815	9.25	2.680	1.11	145.6	0.27
	N2-H2...O1	Inter	1.015	-14.04	2.324	-9.62	3.128	-4.30	135.3	19.94
	N3-H3A...S1	Inter	1.010	-12.22	2.700	5.26	3.499	0.43	136.1	-3.11
	N3-H3A...N1	Intra	1.010	-12.22	2.444	-4.00	2.709	0.04	94.0	9.61
			<b>MAE</b>	<b>15.15</b>	<b>MAE</b>	<b>8.18</b>	<b>MAE</b>	<b>2.10</b>	<b>MAE</b>	<b>8.39</b>
				<b>14.81</b>		<b>6.45</b>		<b>2.09</b>		<b>6.34</b>
TSC 2	O1-H1...N1	Intra	0.987	-12.16	1.707	4.64	2.589	0.42	146.7	2.20
			0.988	-12.27	1.705	4.75	2.588	0.46	146.6	2.27
	N2-H2...S1	Inter	1.025	-15.17	2.411	7.27	3.407	0.09	163.9	-8.54
	N3-H3A...N1	Intra	2.217	7.63	2.649	1.78	104.1	-5.15		
			2.212	7.83	2.650	1.74	104.5	-5.55		
			<b>MAE</b>	<b>13.53</b>	<b>MAE</b>	<b>6.51</b>	<b>MAE</b>	<b>0.76</b>	<b>MAE</b>	<b>5.30</b>
				<b>13.56</b>		<b>6.46</b>		<b>0.96</b>		<b>6.43</b>
TSC 3	O1-H1...S1	Intra	0.994	0.60	2.852	-2.96	3.653	-3.19	138.2	-2.37
			0.986	1.40	2.903	-4.80	3.736	-5.54	142.8	-5.77
	O1-H1...N1	Intra	0.994	0.60	1.692	-3.17	2.560	-1.59	143.4	0.42
	N2-H2...O1	Inter	0.986	1.40	1.760	-7.32	2.601	-3.21	141.0	2.08
			1.014	-33.42	2.179	8.83	3.127	-0.87	154.9	1.34
N3-H3A...O1	Inter	1.011	-16.21	2.173	1.23	3.120	-3.31	155.3	0.45	
			<b>MAE</b>	<b>12.71</b>	<b>MAE</b>	<b>4.05</b>	<b>MAE</b>	<b>2.24</b>	<b>MAE</b>	<b>1.15</b>
				<b>13.11</b>		<b>5.55</b>		<b>3.23</b>		<b>2.41</b>
TSC 4	O1-H1...N1	Intra	0.992	-10.22	1.695	3.14	2.578	-1.07	146.0	0.68
	N3-H3A...N1	Intra	1.006	-13.03	2.205	4.96	2.612	0.69	102.3	-2.30
	N3-H3B...S1	Inter	1.018	-14.38	2.421	5.06	3.423	-0.27	168.1	-2.50
				<b>MAE</b>	<b>12.54</b>	<b>MAE</b>	<b>4.39</b>	<b>MAE</b>	<b>0.68</b>	<b>MAE</b>
TSC 5	O1-H1...N1	Intra	0.996	-24.50	1.673	11.01	2.566	0.54	146.9	-0.62
	N3-H3B...N1	Intra	1.674	10.96	2.565	0.58	146.8	-0.55		
			1.005	-22.56	2.263	-0.13	2.609	0.88	98.5	8.80
	N3-H3C...S1	Inter	1.002	-13.86	4.630	-83.00	4.408	-29.69	71.1	58.42
				4.629	-82.96					
			<b>MAE</b>	<b>20.31</b>	<b>MAE</b>	<b>31.38</b>	<b>MAE</b>	<b>10.37</b>	<b>MAE</b>	<b>22.61</b>
					<b>31.35</b>		<b>10.38</b>		<b>22.59</b>	

Tabla A.3: Distancias de enlaces, en Å, ángulo, en grados, Errores Relativos (ER) y Errores Absolutos Medios (MAE), en porcentaje, de las principales interacciones intramoleculares e intermoleculares presentes en las cinco tiomicarbazonas 1-5, consideradas en este trabajo, obtenidas de las optimizaciones de geometría con el funcional B3LYP.

Compuesto	Teórico		$\omega$ B97X-D							
	Enlace	Interacción	D-H	ER	H...A	ER	D...A	ER	D-H...A	ER
TSC 1	O1-H1...N1	Intra	0.973	-20.12	1.822	8.90	2.682	1.03	145.6	0.27
			0.976	-20.50	1.830	8.50	2.684	0.95	144.4	1.10
	N2-H2...O1	Inter	1.017	-14.27	1.905	10.14	2.902	3.26	166.0	1.77
			1.010	-12.22	2.727	4.31	3.461	1.40	129.8	1.66
	N3-H3A...N1	Intra	1.006	-11.77	2.249	4.30	2.679	1.14	104.1	-0.10
		1.010	-12.22	2.383	1.40	2.751	-1.51	100.4	3.46	
			<b>MAE</b>	<b>14.6</b>	<b>MAE</b>	<b>6.91</b>	<b>MAE</b>	<b>1.71</b>	<b>MAE</b>	<b>0.95</b>
				<b>14.8</b>		<b>6.09</b>		<b>1.78</b>		<b>1.99</b>
TSC 2	O1-H1...N1	Intra	0.981	11.47	1.701	4.97	2.574	1.00	146.1	2.60
							2.577	0.88	146.6	2.26
	N2-H2...S1	Inter	1.024	-15.06	2.331	10.35	3.305	3.08	158.4	-4.90
					2.354	9.46	3.368	1.23	170.2	-12.71
	N3-H3A...N1	Intra	1.006	-13.03	2.198	18.59	2.624	2.81	103.6	-4.64
1.007			-13.15	2.194	18.74	2.631	2.55	104.3	-5.35	
			<b>MAE</b>	<b>13.19</b>	<b>MAE</b>	<b>11.30</b>	<b>MAE</b>	<b>2.30</b>	<b>MAE</b>	<b>4.05</b>
				<b>13.23</b>		<b>11.06</b>		<b>1.55</b>		<b>6.77</b>
TSC 3	O1-H1...S1	Intra	0.967	3.3	2.918	-5.34	3.732	-5.42	142.6	-5.63
			0.971	2.9	2.643	4.58	3.366	4.91	131.5	2.59
	O1-H1...N1	Intra	0.967	3.3	1.743	-6.28	2.573	-2.10	141.8	1.53
			0.971	2.9	1.602	2.32	2.449	2.82	143.1	0.63
	N2-H2...O1	Inter	0.991	-30.39	2.126	11.05	3.067	1.06	157.8	-0.51
N3-H3A...O1	Inter	0.99	-13.79	2.186	0.64	3.101	-2.68	153	1.92	
			<b>MAE</b>	<b>12.7</b>	<b>MAE</b>	<b>5.83</b>	<b>MAE</b>	<b>2.82</b>	<b>MAE</b>	<b>2.4</b>
				<b>12.5</b>		<b>4.65</b>		<b>2.87</b>		<b>1.41</b>
TSC 4	O1-H1...N1	Intra	0.980	-8.88	1.703	2.68	2.572	-0.86	145.1	1.29
			0.985	-9.44	1.688	3.54	2.563	-0.51	145.6	0.95
	N3-H3A...N1	Intra	1.004	-12.81	2.193	5.47	2.597	1.25	102.2	-2.20
			1.005	-12.92	2.235	3.66	2.616	0.53	100.8	-0.80
	N3-H3B...S1	Inter	1.017	-14.27	2.414	5.33	3.416	-0.18	168.6	-2.80
				2.357	7.57	3.343	1.96	163.0	0.61	
			<b>MAE</b>	<b>11.99</b>	<b>MAE</b>	<b>4.49</b>	<b>MAE</b>	<b>0.76</b>	<b>MAE</b>	<b>2.10</b>
				<b>12.21</b>		<b>4.92</b>		<b>1.00</b>		<b>2.36</b>
TSC 5	O1-H1...N1	Intra	0.987	-23.38	1.686	10.32	2.565	0.50	146.0	0
	N3-H3B...N1	Intra	1.007	-22.80	2.252	0.35	2.578	1.98	97.1	10.09
					2.249	0.49	2.580	1.90	97.4	9.81
	N3-H3C...S1	Inter	1.001	-13.75	3.742	-47.91	3.574	-5.43	72.7	57.48
				3.818	-50.91	3.640	-7.37	72.3	57.72	
			<b>MAE</b>	<b>19.98</b>	<b>MAE</b>	<b>19.53</b>	<b>MAE</b>	<b>2.64</b>	<b>MAE</b>	<b>22.52</b>
					<b>20.57</b>		<b>3.26</b>		<b>22.51</b>	

Tabla A.4: Distancias de enlaces, en Å, ángulo, en grados, Errores Relativos (ER) y Errores Absolutos Medios (MAE), en porcentaje, de las principales interacciones intramoleculares e intermoleculares presentes en las cinco tiomicarbazonas 1-5, consideradas en este trabajo, obtenidas de las optimizaciones de geometría con el funcional  $\omega$ B97X-D.

# B

Traslape estructural

Tabla B.1: Diferencias obtenidas del traslape estructural a nivel molecular: experimental (oscuro) y optimizado (claro), para las cinco tiosemicarbazonas estudiadas en esta tesis.

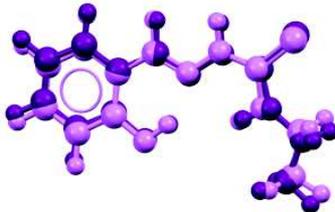
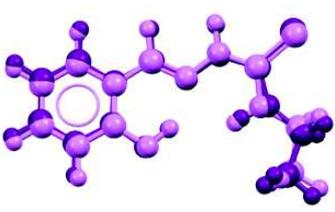
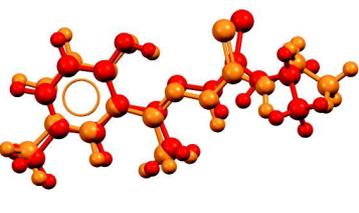
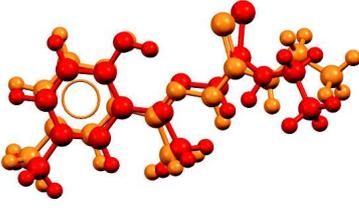
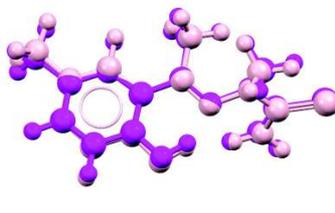
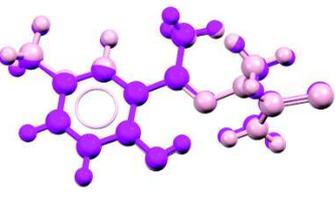
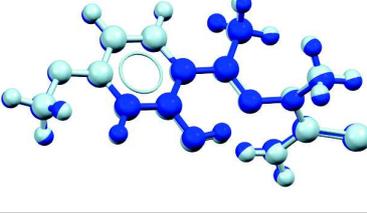
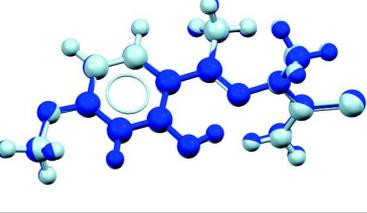
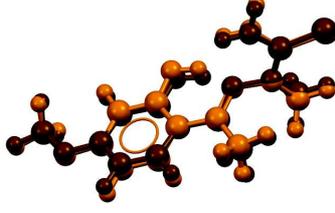
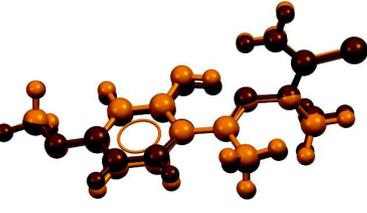
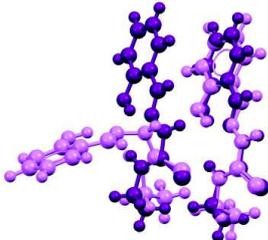
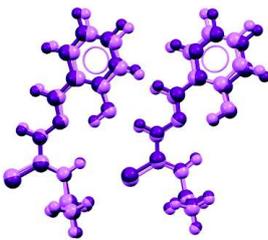
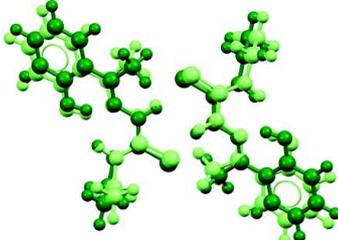
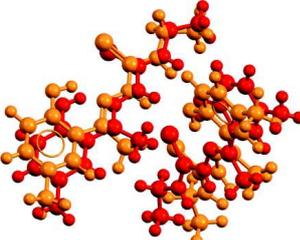
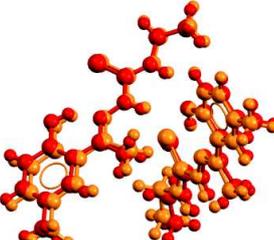
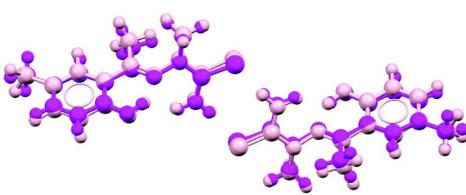
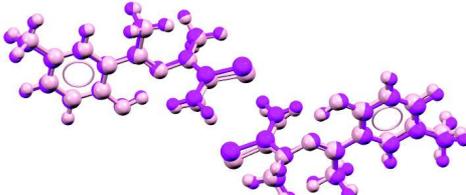
<b>Estructura molecular</b>		
Compuesto	B3LYP	$\omega$ B97X-D
TSC 1		
TSC 2		
TSC 3		
TSC 4		
TSC 5 A		
TSC 5 B		

Tabla B.2: Diferencias obtenidas del traslape estructural a nivel supramolecular (dímeros de moléculas): experimental (oscuro) y optimizado (claro), de las 5 tiosemicarbazonas consideradas en este trabajo.

**Estructura supramolecular**

Compuesto	B3LYP	$\omega$ B97X-D
TSC 1		
TSC 2		
TSC 3		
TSC 4		
TSC 5	