

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE  
OLIGÓMEROS TIPO FENIL VINILIDENO (OPVS) EN FASE GASEOSA Y EN  
SOLUCIÓN**

**JOSÉ MIGUEL BERRÍO SÁNCHEZ**

**LAURA JULIANA MATEUS ARDILA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE  
OLIGÓMEROS TIPO FENIL VINILIDENO (OPVS) EN FASE GASEOSA Y EN  
SOLUCIÓN**

**JOSÉ MIGUEL BERRÍO SÁNCHEZ**

**LAURA JULIANA MATEUS ARDILA**

Proyecto de grado para optar al título de

Ingeniero Químico

Director

**CRISTIAN BLANCO TIRADO**

**Químico Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

## **DEDICATORIA**

*A la vida por guiarme hasta acá.  
A mis papás por enseñarme el valor del esfuerzo, el criterio y el  
carácter.  
A mis hermanos, por compartir conmigo sus profundos valores y  
porque sin ellos no sería la persona que soy hoy.*

***Laura Juliana Mateus Ardila***

*A Dios, por la compañía.  
A mi madre, por el esfuerzo y la confianza en mí; y darme la  
oportunidad de estudiar.  
A mi familia, por el apoyo y motivación.  
A mis amigos, por todo el tiempo que compartí y compartiré.*

***José Miguel Berrío Sánchez***

## **AGRADECIMIENTOS**

Al profesor Cristian Blanco por haber puesto su genio y sus ideas al servicio del desarrollo de este proyecto y por ser enseñarnos el mundo de la investigación.

Al profesor Cesar Sierra por sus aportes definitivos en el esclarecimiento y consecución de los objetivos de este trabajo y especialmente su decidida voluntad de apoyo y colaboración con el mismo.

A Andrés Felipe Sierra por ayudar a definir el rumbo del proyecto con sus indicaciones y por las pruebas experimentales y conocimiento respecto a ellas brindados.

A Jorge, César, Mario, Juliana, Yorguin, Laura, Deisy y todos nuestros compañeros del GIFTEX por su instrucción en el uso de las herramientas computacionales disponibles y asesoría constante.

A Marco Blanco por despertar en nosotros el interés hacia la química teórica y computacional.

A nuestros amigos de la universidad por sus consejos, apoyo y compañía a lo largo de la carrera.

## TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	16
2. MARCO TEÓRICO .....	18
2.1. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA.....	18
2.2. MÉTODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE HARTREE FOCK (HF)....	18
2.3. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT) .....	18
2.4. DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL SOLVENTE. ....	18
2.5. MODELO DE SOLVATACIÓN CONTINUO POLARIZADO (PCM) .....	19
2.6. TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR.....	19
2.7. TEORÍA DE BANDAS.....	20
2.8. POLÍMEROS CONJUGADOS .....	20
2.9. LUMINISCENCIA.....	20
3. METODOLOGÍA .....	21
3.1. OPTIMIZACIÓN INICIAL DE GEOMETRÍA EN FASE GASEOSA POR MEDIO DE HF.....	21
3.2. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍA EN FASE GASEOSA CON DFT Y ANÁLISIS DE VARIACIONES GEOMÉTRICAS, ENERGÉTICAS Y ELECTRÓNICAS DEBIDAS AL CONJUNTO BASE .....	22
3.3. ELECCIÓN DEL CONJUNTO BASE MÁS APTO PARA CONSIDERAR EL EFECTO DEL SOLVENTE.....	22
3.4. OPTIMIZACIÓN Y CÁLCULO DE LA BANDA PROHIBIDA PARA EL SISTEMA EN SOLUCIÓN .....	23
3.5. ANÁLISIS DE LAS VARIACIONES ENERGÉTICAS, GEOMÉTRICAS Y ELECTRÓNICAS DEBIDAS AL SOLVENTE .....	23
3.6. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGAS DE MULLIKEN.....	23
3.7. ESTIMACIÓN DE BANDAS PROHIBIDAS A TRAVÉS DE DATOS EXPERIMENTALES.....	23
3.8. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS TEÓRICOS .....	23

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	24
4.1. NIVELES DE TEORÍA HARTREE FOCK, HF Y TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD, DFT .....	24
4.2. HARTREE FOCK – HF .....	25
4.2.1. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍAS.....	25
4.2.2. ENERGÍA TOTAL Y MOMENTOS DIPOLARES.....	27
4.2.3. DISTRIBUCIÓN DE CARGAS DE MULLIKEN, POTENCIAL ELECTROSTÁTICO Y DENSIDAD ELECTRÓNICA.....	28
4.3. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD- DFT .....	29
4.3.1. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍA.....	29
4.3.2. ENERGÍA TOTAL Y MOMENTOS DIPOLARES.....	31
4.3.3. DISTRIBUCIÓN DE CARGAS DE MULLIKEN.....	33
4.3.4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA .....	34
4.4. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS TEÓRICOS .....	37
5. CONCLUSIONES .....	40
6. RECOMENDACIONES.....	41
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	42
8. BIBLIOGRAFÍA.....	45
9. ANEXOS.....	49

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> E, E-2,5-bis (etoxi)-1,4-bis (p-nitrofenil-1,2-dietenil) benceno. ....	17
<b>Figura 2.</b> Fotoluminiscencia [19]......	20
<b>Figura 3.</b> Etapas planteadas para el desarrollo de este trabajo.....	21
<b>Figura 4.</b> Nomenclatura de los sistemas a los que se hará referencia en este documento. Oligómero 1. E, E-2,5-bis (etoxi)-1,4-bis (p-nitrofenil-1,2-dietenil) benceno. Oligómero 2. E, E-2,5-bis (etoxi)-1,4-bis (p-aminofenil-1,2-dietenil) benceno. Oligómero 3. E, E-2,5-bis (etoxi)-1,4-bis (p-carboxifenil-1,2-dietenil) benceno. ....	24
<b>Figura 5.</b> Numeración de los átomos del Oligómero 1.....	25
<b>Figura 6.</b> Cargas de Mulliken para el Oligómero 1 y secciones de los oligómeros 2 y 3 en fase gaseosa. HF/6-31G(d)......	28
<b>Figura 7.</b> Potencial electrostático sobre la superficie de densidad electrónica total de los oligómeros 1, 2 y 3 en fase gaseosa al nivel HF/6-31G(d). ....	29
<b>Figura 8.</b> Tendencias observadas en la variación de las longitudes de enlace para el Oligómero1 ante el aumento del conjunto base de la simulación.....	30
<b>Figura 9.</b> Esquematación de la tendencia en el cambio de las longitudes de enlace del oligómero 1 ante la presencia los solventes: acetonitrilo, dietil éter y tolueno, calculadas usando B3LYP/6-31 G (d). El cambio de éstas respecto a la fase gaseosa se representa con un símbolo (+) en caso de aumento, ó (–) en caso de disminución.....	31
<b>Figura 10.</b> Energía total del Oligómero 1 en fase gaseosa calculada con DFT/rb3lyp y diferentes conjuntos base. ....	32
<b>Figura 11.</b> Cargas atómicas de Mulliken calculadas para el Oligómero 1 en fase gaseosa y en solución al nivel B3LYP/6-31 G (d)......	33
<b>Figura 12.</b> Potencial electrostático sobre una superficie de densidad electrónica total del Oligómero 1 en fase gaseosa y en solución al nivel B3LYP/6-31 G (d). ....	34
<b>Figura 13.</b> Potencial electrostático del Oligómero 1 disuelto en acetonitrilo al nivel B3LYP/6-31 G (d). ....	35
<b>Figura 14.</b> Energías correspondientes a la banda prohibida (a), HOMO (b) y LUMO(c) para el Oligómero 1, calculadas usando DFT/B3LYP.....	36
<b>Figura 15.</b> Orbitales HOMO y LUMO del Oligómero1 en acetonitrilo. DFT/B3LYP/6-31G(d)......	37
<b>Figura 16.</b> Espectro de absorción experimental del Oligómero 1 disuelto en tolueno, dietil éter y acetonitrilo. Grupo de Investigación en Macromoléculas, UNAL. Regresión lineal realizada sobre la sección correspondiente a la transición de menor energía registrada.....	38

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Longitudes de enlace correspondientes a la geometría optimizada para oligómeros 1,2 y 3 en fase gaseosa utilizando HF.....	26
<b>Tabla 2.</b> Energía total, HOMO, LUMO y momento dipolar calculados con HF. ....	27
<b>Tabla 3.</b> Energías y momentos dipolares del Oligómero 1 calculados mediante DFT/B3LYP. La energía total incluye el porcentaje de error teórico %ET.....	32
<b>Tabla 4.</b> Energías correspondientes al HOMO, LUMO y banda prohibida del Oligómero 1 en solución, calculadas por medio de DFT/B3LYP.....	36
<b>Tabla 5.</b> Diferencia porcentual de la Banda prohibida del Oligómero 1 en solución con acetonitrilo, éter etílico y tolueno calculada mediante simulaciones DFT respecto a la estimada a partir de espectros de absorción experimental.	39

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> QUÍMICA COMPUTACIONAL .....	49
<b>Anexo B.</b> RESULTADOS.....	53
<b>Anexo C.</b> ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN.....	57

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE OLIGÓMEROS TIPO FENIL VINILIDENO (OPVS) EN FASE GASEOSA Y EN SOLUCIÓN \*

**AUTORES:** José Miguel Berrío Sánchez, Laura Juliana Mateus Ardila \*\*

**PALABRAS CLAVE:** Polímeros conjugados, DFT, estudio computacional, solvatocromismo, banda prohibida, OPV, espectro de absorción

### DESCRIPCIÓN:

Los materiales poliméricos tipo fenil vinilideno presentan carácter semiconductor y exhiben fenómenos como electroluminescencia, fotoluminiscencia y solvatocromismo, útiles en el desarrollo de sensores, OLEDs y celdas solares, con ventajas de fabricación y costo respecto a los materiales cristalinos tradicionalmente usados en tecnología electrónica.

Para mejorar en dichas estructuras el grado de polimerización y controlar el orden macróscopico requerido para la formación de películas, Sierra y colaboradores (2010) propusieron la construcción de redes poliméricas mediante la formación de puentes de hidrógeno entre oligómeros. En este sentido sintetizaron el E,E-1,4-dimetoxi-2,5-bis[2-(4-nitrofenil)etenil] benceno, el cual mostró solvatocromismo.

Se realizó un estudio computacional del efecto de distintos solventes sobre la estructura electrónica de dicho oligómero, partiendo de una optimización preliminar en fase gaseosa utilizando HF, método que no representó el carácter semiconductor del sistema debido a que no considera la correlación electrónica. Posteriormente se realizaron cálculos con DFT/B3LYP y diferentes conjuntos base, que mostraron convergencia de los valores de energía total, longitudes de enlace, HOMO y LUMO hacia los correspondientes a 6-31G++(2d,p). Se eligió DFT/B3LYP/631G(d) y C-PCM para realizar los cálculos en solución, adicionando el porcentaje de error estimado en fase gas respecto a 6-31G++(2d,p). Se calcularon bandas prohibidas entre 2.42 y 2.54 [eV], valores que reflejan el carácter semiconductor del oligómero.

A pesar de los cambios en las longitudes de enlace, en todas las soluciones se conservó el carácter conjugado del oligómero y hubo migración de carga hacia la cadena carbonada de la estructura y disminución de la banda prohibida con el aumento de la constante dieléctrica del solvente. Las diferencias porcentuales de las bandas prohibidas calculadas respecto a las estimadas a partir de espectros de absorción experimentales correspondieron a 1.2%, 1.3% y 2.3% valores que muestran la cercanía del modelo al sistema real.

---

\* Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

Director: Cristian Blanco Tirado

## ABSTRACT

**TITLE:** COMPUTATIONAL STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF PHENYLENE VINYLENE OLIGOMERS (OPVS) IN GAS PHASE AND IN SOLUTION\*

**AUTHORS:** José Miguel Berrío Sánchez, Laura Juliana Mateus Ardila \*\*

**KEYWORDS:** Polímeros conjugados, DFT, estudio computacional, solvatochromismo, banda prohibida, OPV, espectro de absorción

### DESCRIPTION:

Phenylene vinylene materials have semiconductor character and show electroluminescence, photoluminescence and solvatochromism. They are valuable for sensors, OLEDs and solar cells development, considering their cost and fabrication advantages over crystalline materials, which are traditionally used for electronic devices.

To enhance polymerization rate in those structures and control macroscopic order required for films synthesis, Sierra et al (2010) proposed the construction of polymer networks by means of hydrogen bonding formation between oligomers. This way E,E-2,5-bis(ethoxy)-1,4-bis(p-nitrophenyl-1,2diethenyl)benzene was synthesized and showed solvatochromism.

A computational study of the effect of different solvents on the electronic structure of the referred oligomer was made, starting with a preliminary optimization in gas phase using HF, method which did not describe the semiconductor character of the molecule since it does not consider the electron correlation. Subsequently, DFT/B3LYP calculations with several basis sets were performed, showing convergence of the values for total energy, bond length, HOMO and LUMO to those corresponding to 6-31G++(2d,p). DFT/B3LYP/631G(d) and C-PCM were chosen to complete calculations in solution, the percentage error estimated in gas phase respect to 6-31G++(2d,p) was added to them. Calculated band gaps were between 2.42 y 2.54 [eV], values that exhibit the semiconductor character of the oligomer.

It was found that despite of the variations in bond length, the conjugated character of the oligomer remained in all solutions; also, there was charge migration to the carbon chain of the structure and lower of the band gap with the increase of the dielectric constant of the solvent. Percentage differences of the calculated band gaps respect to the ones estimated from experimental absorption spectrums corresponding to 1.2%, 1.3% and 2.3% were obtained, values that show the resemblance between the model and the real system.

---

\* Research work

\*\*Physical Chemistry Engineering Faculty, Chemical Engineering School.  
Director: Cristian Blanco Tirado

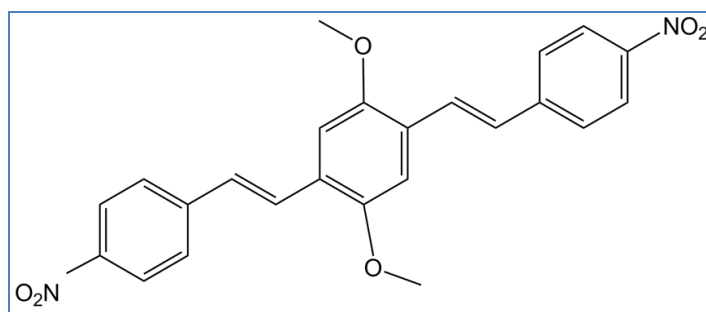
## 1. INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de la conducción en materiales orgánicos dio lugar a la tecnología electrónica basada en polímeros, los cuales prometen ventajas de fabricación y costo en relación a la utilización de los sistemas cristalinos inorgánicos tradicionales, además de la robustez estructural necesaria para fabricar películas que permitan elaborar dispositivos de mayor área superficial.

Los materiales tipo fenil vinilideno son semiconductores y exhiben fenómenos como electroluminescencia, fotoluminescencia [1] y solvatocromismo, los cuales, se asocian a la presencia de enlaces simples y múltiples alternados, que conllevan a la existencia de orbitales  $\pi$  deslocalizados a lo largo de su cadena estructural. Dentro de sus posibles aplicaciones se encuentran el desarrollo de sensores fluorescentes [2], dispositivos de detección de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [3, 4], diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) [5] y celdas solares [6].

Para el uso efectivo de estos sistemas es necesario mejorar el grado de polimerización y estereoselectividad alcanzados mediante las técnicas de síntesis existentes, así como controlar el orden macróscopico y empaquetamiento requeridos para la formación de películas. A este respecto, Sierra y colaboradores (2010), proponen la construcción de sistemas poliméricos a través de la química supramolecular, por medio de la formación de puentes de hidrógeno entre unidades oligoméricas tipo fenil vinilideno con grupos funcionales terminales nitro y amino [7].

En el Grupo de Investigación en Macromoléculas de la Universidad Nacional se sintetizó un oligómero con grupo terminal nitro, el E,E-1,4-dimetoxi-2,5-bis[2-(4-nitrofenil)etenil] benceno (Figura 1), mediante la reacción de acoplamiento cruzado de Heck [7]. Dicha estructura mostró solvatocromismo, es decir, sus espectros de emisión y absorción cambiaron al ser sometido a diferentes solventes (acetonitrilo, dietil éter y tolueno). El efecto solvatocrómico es el resultado de las interacciones soluto-solvente, las cuales alteran la diferencia energética entre el estado basal y el estado excitado del sistema [8, 9].



**Figura 1.** E, E-2,5-bis (etoxi)-1,4-bis (p-nitrofenil-1,2-dietenil) benceno.

Con el fin de estimar las variaciones electrónicas debidas a la presencia de los solventes y considerando la importancia del HOMO, LUMO y banda prohibida como parámetros de diseño de dispositivos electrónicos de interés [10], se realizó un estudio computacional a través de la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) para el E,E-1,4-dimetoxi-2,5-bis[2-(4-nitrofenil)etenil] benceno en solución.

Fue posible analizar el efecto de diferentes conjuntos base sobre la molécula, así como sus variaciones geométricas y electrónicas debidas a la interacción del sistema con acetonitrilo, dietil éter y tolueno. Se encontró que la polaridad del solvente y la banda prohibida presentan una relación inversa. La comparación entre los resultados de las simulaciones y datos experimentales fue satisfactoria, las diferencias porcentuales obtenidas estuvieron entre 1.2% y 2.3%.

Algunos autores han hallado que la configuración estructural y electrónica de sistemas conjugados en solución se conserva parcialmente en las películas fabricadas a partir de ellos [11-13]. De esta manera, la metodología empleada en este estudio puede ser usada en análisis preliminares para evaluar las propiedades electrónicas y el desempeño que dichas películas podrían tener en dispositivos optoelectrónicos sin necesidad de sintetizarlas, convirtiéndose en una herramienta de diseño que permite un significativo ahorro de costos.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA

En la investigación se utilizaron dos métodos computacionales para el estudio de las unidades oligoméricas. El primero es el *Método de Hartree Fock (HF)*, un método *ab initio*. El segundo es *DFT (Density Functional Theory)*.

### 2.2. MÉTODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE HARTREE FOCK (HF)

Método variacional que simplifica el estudio de un sistema de partículas, aproximándolas a una sola que se mueve en el espacio de un campo potencial estático. La ubicación aproximada de ésta, se calcula mediante el desarrollo de determinantes de Slater de orbitales-espín; que junto con la interacción de la configuración, representada por la suma de la contribución de todas las configuraciones de las partículas individuales, determinan la Función de onda del sistema. Si los electrones se encuentran apareados ocupando el mismo espacio orbital, la función de onda recibe el nombre de *Hartree-Fock Restringida* [14].

### 2.3. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT)

Método que estudia las propiedades de un sistema de electrones como un funcional de la densidad electrónica con base en el teorema de Hohenberg y Kohn, en lugar de una función de onda como se hace referencia en el método anterior. En este estudio se utilizó una combinación del funcional híbrido *B3LYP (Becke Three-parameters Lee-Yang-Parr)* extendido con un conjunto de bases de valencia dividida, polarizadas y difusas [14].

### 2.4. DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL SOLVENTE.

El estudio en solución, difiere del mismo en estado gaseoso debido al efecto que induce el solvente sobre la orientación polar del soluto, generando un *campo de reacción* alrededor de cada molécula. Las propiedades moleculares en solución incluso la función de onda electrónica, son diferentes a las evaluadas en fase gaseosa. A causa de los cambios dinámicos en el momento

dipolar del soluto por acción del solvente, es necesario el uso de un modelo de solvatación continua.

En este modelo, el solvente se aproxima a un medio dieléctrico continuo infinito en el cual interactúa la molécula de soluto; es decir, una molécula del material se mueve en un espacio extenso de solvente no conductor. Para el caso en estudio se emplea un método mecano-cuántico, denominado modelo continuo polarizable tipo conductor, C-PCM (por sus siglas en inglés, *Conductor-like Polarizable Continuum Model*).

## **2.5. MODELO DE SOLVATACIÓN CONTINUO POLARIZADO (PCM)**

Los modelos de solvatación continuos no consideran las moléculas explícitas del solvente, además describen su efecto en términos de sus propiedades macroscópicas como la permitividad o constante dieléctrica [15]. PCM usa un método numérico para calcular la interacción entre el soluto y el dieléctrico, mediante el cálculo del término de energía potencial de interacción, incluido en la expresión del Hamiltoniano para moléculas; en una región esférica de 1.2 veces el radio de Van der Waals para el átomo en cuestión. La polarización del solvente se representa por la densidad de carga superficial en la cavidad esférica, lo que ocasiona el campo eléctrico que influye en el soluto.

C-PCM es una mejora que aproxima el medio a un conductor eléctrico, ideal para realizar el análisis a estructuras moleculares grandes y solventes con alta permitividad, posee ventajas en cuanto a exactitud y tiempo de cálculo respecto a los métodos de dinámica molecular [14].

## **2.6. TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR**

Cuando interaccionan los átomos, sus núcleos se encuentran a una distancia de equilibrio donde los orbitales se solapan ocasionando una redistribución de sus densidades electrónicas; dando lugar a una cantidad igual de nuevos orbitales denominados *orbitales moleculares*, análogos a sus predecesores atómicos; los cuales siguen el principio de exclusión de Pauling en la disposición de los electrones. Los orbitales moleculares son regiones donde existe la mayor probabilidad de encontrar los electrones en la molécula [16, 17].

## 2.7. TEORÍA DE BANDAS

Los orbitales moleculares agrupados en conjuntos con niveles de energía similares conforman las bandas permitidas, dentro de ellas, la de mayor energía formada por orbitales ocupados, corresponde a la *banda de valencia* y la de menor energía formada por orbitales virtuales, a la *Banda de Conducción*. El límite superior de la banda de valencia es el orbital ocupado de mayor nivel de energía *HOMO* (por sus siglas en inglés, Highest Occuped Molecular Orbital), y el límite inferior de la banda de conducción es el orbital virtual de menor energía *LUMO* (por sus siglas en inglés, Lowest Unocuped Molecular Orbital) la diferencia energética entre ellos es la *banda prohibida*, la cual determina las características electrónicas del material [18].

## 2.8. POLÍMEROS CONJUGADOS

Son cadenas carbonadas que contienen enlaces simples, dobles o triples alternados los cuales básicamente, son el solapamiento de orbitales  $\pi$  de los átomos de carbono extendidos perpendicularmente al plano del polímero. De esta manera los electrones cuentan con libertad para moverse a lo largo de la cadena, saltando de orbital  $\pi$  a orbital  $\pi$ , dando a estos sistemas su carácter semiconductor.

## 2.9. LUMINISCENCIA

Los orbitales ocupados de alta energía, luego de recibir un estímulo (lumínico, eléctrico, químico, magnético, térmico) promueven electrones del HOMO al LUMO, y una vez excitados, comienza la relajación de la molécula mediante emisión de fotones, hasta regresar a su estado fundamental, como se muestra en la Figura 2, proceso denominado luminiscencia [19].

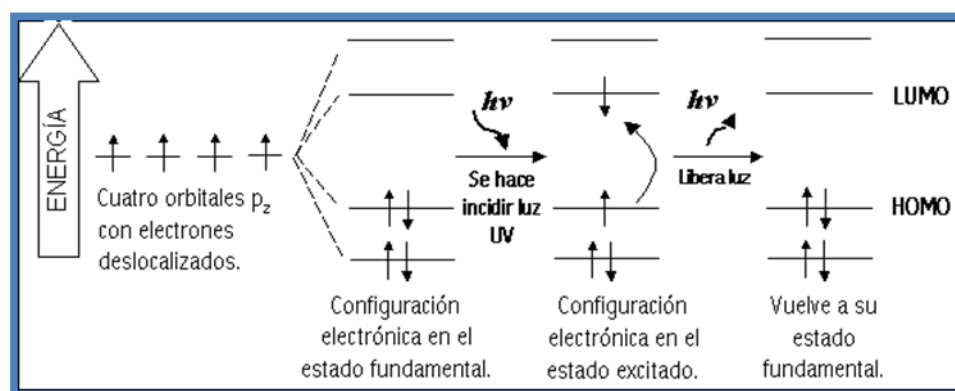


Figura 2. Fotoluminiscencia [19].

### 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan los pasos empleados para el estudio realizado. El sistema fue simulado en fase gaseosa aumentando progresivamente el nivel de teoría y la complejidad del conjunto base utilizados, con el fin de definir la mejor opción para realizar las simulaciones en solución, considerando que son procedimientos que demandan tiempos de cálculo prolongados. Las simulaciones se llevaron a cabo en Gaussian 03. La metodología se muestra en la Figura 3.

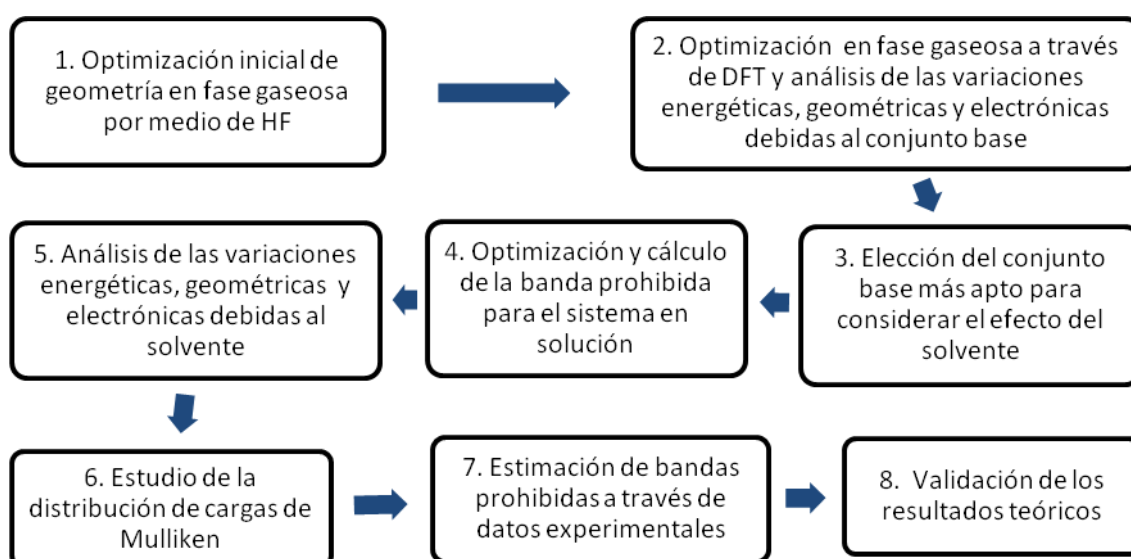


Figura 3. Etapas planteadas para el desarrollo de este trabajo.

#### 3.1. OPTIMIZACIÓN INICIAL DE GEOMETRÍA EN FASE GASEOSA POR MEDIO DE HF

Con el fin de reducir el tiempo de cálculo, se realizó una etapa inicial de optimización de la geometría del sistema en fase gaseosa a través de HF. Se emplearon tres diferentes conjuntos base, los cuales son en orden ascendente de complejidad: 6-31G (d), 6-31G (d,p) y 6-311G (d,p), usando la geometría de salida obtenida en cada uno como dato de entrada del siguiente cálculo. Se empleó el método Hartree-Fock Restringido (RHF) y espín singulete, ya que el sistema no cuenta con electrones desapareados, así como el comando *pop=reg* con el fin de que el programa proporcionara en los datos de salida la información correspondiente a los orbitales del sistema.

### **3.2. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍA EN FASE GASEOSA CON DFT Y ANÁLISIS DE VARIACIONES GEOMÉTRICAS, ENERGÉTICAS Y ELECTRÓNICAS DEBIDAS AL CONJUNTO BASE**

La última geometría lograda con HF (HF/6-311G (d,p)) se usó como información inicial para esta etapa. Nuevamente la estrategia de optimización consistió en el aumento progresivo de la complejidad del conjunto base, en este caso, hasta lograr que se estabilizaran los valores obtenidos para la energía total, el HOMO, el LUMO, la banda prohibida y la longitud de los enlaces más importantes de la estructura. La secuencia empleada fue 6-31G(d), 6-31G(d,p) y 6-311G(d,p), 6-311G(2d,p), 6-311+G(2d,p), 6-311++G(2d,p).

La energía total, el HOMO, el LUMO, la banda prohibida y la longitud de los enlaces más importantes de la estructura se tomaron como criterio para definir el conjunto base más apto para simular el sistema en solución. Se compararon los resultados obtenidos entre los cálculos realizados con el fin de establecer el nivel de influencia de los conjuntos base y encontrar el de mínima complejidad capaz de reproducir las características del sistema.

### **3.3. ELECCIÓN DEL CONJUNTO BASE MÁS APTO PARA CONSIDERAR EL EFECTO DEL SOLVENTE**

Cuando aumenta la complejidad del conjunto base se amplía la región del espacio en la que el método estima la probabilidad de encontrar los electrones, dando lugar a una descripción más cercana de la realidad. Asimismo, las simulaciones en solución exigen mayor uso de recursos respecto a las realizadas en fase gas, por lo cual se buscó emplear el conjunto base menos complejo capaz de representar el sistema en estudio para considerar el modelo de solvatación.

En consecuencia, se tomó como valor de referencia teórico el correspondiente al punto en el que no ocurrieron variaciones (6-311+G(2d,p)) en las propiedades seleccionadas como criterio al continuar incrementando la

complejidad del conjunto base. Posteriormente, se definió la base más apropiada para las simulaciones en solución y se estimó el porcentaje de error de cada propiedad respecto al valor de referencia teórico.

#### **3.4. OPTIMIZACIÓN Y CÁLCULO DE LA BANDA PROHIBIDA PARA EL SISTEMA EN SOLUCIÓN**

Se optimizó la geometría del oligómero de la Figura 1 en solución con acetonitrilo, dietil éter y tolueno a través del modelo de solvatación *C-PCM*. El comando *pop=reg* permitió que información sobre los orbitales atómicos y moleculares quedara registrada en el archivo de salida.

#### **3.5. ANÁLISIS DE LAS VARIACIONES ENERGÉTICAS, GEOMÉTRICAS Y ELECTRÓNICAS DEBIDAS AL SOLVENTE**

Se realizó un estudio de la influencia del solvente en la energía total, longitudes de enlace, HOMO, LUMO y potencial electrostático del sistema.

#### **3.6. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGAS DE MULLIKEN**

Análisis del efecto que la presencia de cada solvente ocasiona en la distribución de carga del oligómero objetivo.

#### **3.7. ESTIMACIÓN DE BANDAS PROHIBIDAS A TRAVÉS DE DATOS EXPERIMENTALES**

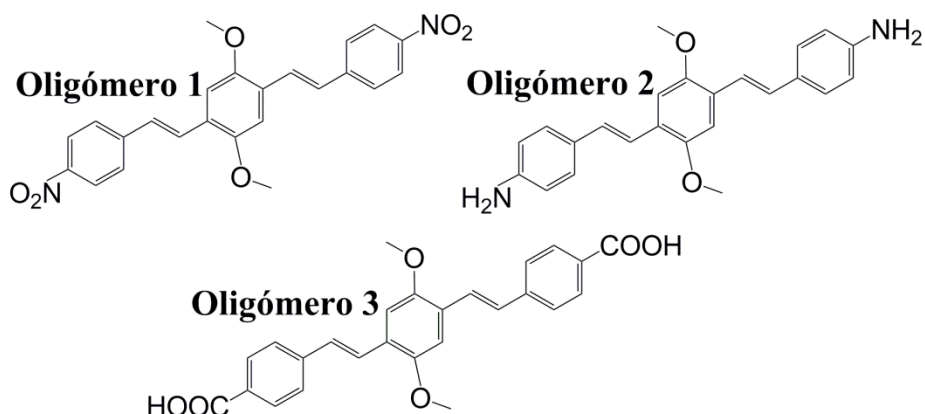
Haciendo uso de los espectros UV-vis obtenidos por el Grupo de Investigación en Macromoléculas de la Universidad Nacional se estimó la banda prohibida del oligómero de la Figura 1 en solución a través del método propuesto por Shafiee y colaboradores [10].

#### **3.8. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS TEÓRICOS**

Se realizó una comparación entre la banda prohibida producto de los cálculos DFT de cada solución y la estimada a partir de resultados experimentales.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Comprende la descripción y discusión de los resultados teóricos obtenidos mediante HF y DFT, el tratamiento de los datos extraídos de los análisis de espectroscopia UV-vis realizados por el Grupo de Investigación en Macromoléculas de la Universidad Nacional, así como una comparación entre los dos anteriores. Las unidades oligoméricas incluidas en este estudio se muestran a continuación:



**Figura 4.** Nomenclatura de los sistemas a los que se hará referencia en este documento. Oligómero 1. E, E-2,5-bis (etoxi)-1,4-bis (p-nitrofenil-1,2-dietenil) benceno. Oligómero 2. E, E-2,5-bis (etoxi)-1,4-bis (p-aminofenil-1,2-dietenil) benceno. Oligómero 3. E, E-2,5-bis (etoxi)-1,4-bis (p-carboxifenil-1,2-dietenil) benceno.

### 4.1. NIVELES DE TEORÍA HARTREE FOCK, HF Y TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD, DFT

Los métodos auto-consistentes como HF no tienen en cuenta la correlación electrónica, subestimando así la banda prohibida y el grado de alternancia de las longitudes de enlace. La corrección que estos realizan a través de la interacción de configuraciones (IC) disminuye el error en el cálculo, pero no es efectiva para polímeros conjugados extendidos [20]. Como parte de la estrategia de optimización y buscando reducir el tiempo de cálculo, HF fue utilizado para calcular las geometrías iniciales, las cuales sirvieron como punto de partida para las optimizaciones al nivel DFT.

Del mismo modo, DFT incluye la correlación electrónica, pero ya que determina propiedades como la energía del estado basal y la función de onda a partir de la densidad electrónica, el concepto de orbital molecular implícito resulta ambiguo, además, persiste el problema de subestimación de la alternancia de longitudes de enlaces. De esta forma, se hace necesario usar funcionales

híbridos que consideren el potencial de correlación e intercambio, como B3LYP, mediante el cual se han reportado resultados aceptables a nivel de optimización de geometrías y cálculo de banda prohibida en oligómeros conjugados [20].

Los resultados obtenidos para HF y DFT están en acuerdo con las consideraciones halladas en la literatura, donde se estipula que en el estudio de la banda prohibida a través de HF se obtienen valores de energía superiores a los valores experimentales debido a que el método no considera la correlación electrónica [20]. En este caso, se esperaría encontrar que todos los polímeros presenten un carácter semiconductor, y por ende, energías menores a 3 eV para la banda prohibida [21], pero los valores obtenidos con HF oscilan entre 4 y 7 eV aproximadamente. De otra parte, en las simulaciones hechas a través de DFT los valores se encuentran en el rango de estos materiales, aún teniendo en cuenta la subestimación del grado de alternancia de las longitudes de enlace.

## 4.2. HARTREE FOCK – HF

### 4.2.1. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍAS

Las geometrías optimizadas con HF en fase gaseosa, se encuentran en la Tabla 1. Para comparar el efecto del conjunto base se emplearon 6-31g(d), 6-31g(d,p) y 6-311g(d,p). La influencia de los grupos terminales nitro, amino y carboxilo, oligómeros 1, 2 y 3 respectivamente (Figura 4) se estudió con el conjunto base 6-31g(d). La Figura 5 muestra la numeración de los átomos del Oligómero 1 empleada para la descripción de las longitudes de enlace de las estructuras optimizadas, esta se conservó en la sección de la molécula en común con los oligómeros 2 y 3.

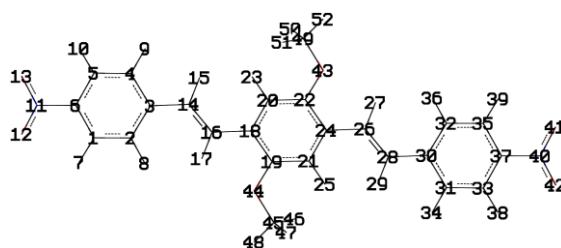


Figura 5. Numeración de los átomos del Oligómero 1.

Al agregar el parámetro p al conjunto base, aumentó la longitud de los enlaces simples C-C. Con el cambio de 6-31G(d,p) a 6-311G(d,p), las longitudes de los enlaces C-C que unen los anillos de los extremos a la molécula y los C-N calculadas fueron mayores.

CONJUNTO BASE	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-31G (d)		
LONGITUD DE ENLACE [Å]	Oligómero 1		Oligómero 2	Oligómero 3	
R(C6–N11)	1.461	1.455	1.465	1.466	1.484
R(C1–C2)	1.378	1.379	1.386	1.382	1.382
R(C2–C3)	1.396	1.397	1.413	1.392	1.394
R(C3–C4)	1.394	1.395	1.411	1.395	1.397
R(C4–C5)	1.381	1.381	1.388	1.379	1.378
R(C5–C6)	1.380	1.382	1.394	1.390	1.388
R(C6–C1)	1.383	1.384	1.397	1.390	1.388
R(C3–C14)	1.476	1.476	1.461	1.475	1.476
R(C14–C16)	1.327	1.328	1.353	1.329	1.329
R(C16–C18)	1.475	1.475	1.458	1.476	1.476
R(C18–C19)	1.396	1.397	1.420	1.397	1.397
R(C18–C20)	1.391	1.392	1.406	1.392	1.392
R(C19–C21)	1.382	1.383	1.391	1.383	1.383
R(C20–C22)	1.382	1.383	1.391	1.383	1.383
R(C21–C24)	1.391	1.392	1.406	1.392	1.392
R(C22–C24)	1.396	1.397	1.420	1.397	1.397
R(C19–O44)	1.351	1.353	1.367	1.356	1.354
R(O44–C45)	1.399	1.400	1.419	1.367	1.399
R(C22–O43)	1.351	1.353	1.367	1.356	1.354
R(O43–C49)	1.399	1.400	1.419	1.397	1.399
R(C24–C26)	1.475	1.475	1.458	1.476	1.476
R(C26–C28)	1.327	1.328	1.353	1.329	1.329
R(C28–C30)	1.476	1.476	1.461	1.475	1.476
R(C30–C31)	1.394	1.395	1.411	1.392	1.394
R(C30–C32)	1.396	1.397	1.413	1.395	1.397
R(C31–C33)	1.381	1.381	1.388	1.382	1.382
R(C32–C35)	1.378	1.379	1.386	1.379	1.378
R(C33–C37)	1.380	1.382	1.394	1.390	1.388
R(C35–C37)	1.383	1.384	1.397	1.394	1.392
R(C37–N40)	1.460	1.455	1.465	1.396	1.484

**Tabla 1.** Longitudes de enlace correspondientes a la geometría optimizada para oligómeros 1,2 y 3 en fase gaseosa utilizando HF.

En el caso de los sistemas 2 y 3 (Figura 4) la variación de los grupos terminales hizo que los dobles enlaces, los enlaces C-O de las cadenas unidas al anillo central y los pertenecientes a los anillos bencénicos se incrementaran en relación al sistema 1. En todos los casos hubo disminución respecto a la molécula 1 de los enlaces comunes a las tres estructuras no mencionados.

La presencia de un camino de enlaces dobles y simples alternados a lo largo de la cadena estructural de la molécula es el factor que le otorga a los sistemas conjugados sus cualidades electrónicas [22]. En este caso, se conserva el tipo de hibridación de todos los carbonos a pesar de las variaciones en las longitudes de enlace de los sistemas estudiados [23], lo cual garantiza que la conjugación de los oligómeros se mantenga.

El tiempo de cálculo promedio de las optimizaciones fue 9 horas y 29 minutos, haciendo uso de 4 procesadores Intel Xeon 3,06 MHz.

#### 4.2.2. ENERGÍA TOTAL Y MOMENTOS DIPOLARES

La energía total, HOMO, LUMO y momento dipolar calculadas con HF se muestran en la Tabla 2. No existe una tendencia inicial en los resultados con respecto al cambio de conjunto base y considerando los grupos terminales, ningún compuesto puede clasificarse como semiconductor (materiales poliméricos con banda prohibida < 3.0 eV) [21].

Sistema	1		2	3	
	6-311 G (d,p)	6-31 G (d,p)	6-31 G (d)		
Energía total x 10 <sup>9</sup> [J/mol]	-3.88	-3.88	-3.88	-3.10	-3.80
HOMO [eV]	-7.79	-7.69	-7.69	-6.50	-7.30
LUMO [eV]	0.67	0.85	0.84	2.35	1.41
Banda prohibida [eV]	7.12	6.84	6.85	4.16	5.90
$\mu$ [D]	0.0007	0.0004	0.0025	0.0004	0.0018

Tabla 2. Energía total, HOMO, LUMO y momento dipolar calculados con HF.

Considerando que el momento dipolar es una medida de la asimetría en la distribución de carga en la molécula, el Oligómero 1 presenta menor simetría a este respecto.

### 4.2.3. DISTRIBUCIÓN DE CARGAS DE MULLIKEN, POTENCIAL ELECTROSTÁTICO Y DENSIDAD ELECTRÓNICA

La distribución de carga afecta la estructura electrónica y el momento dipolar de un sistema químico, entre otras propiedades [24]; la Figura 6 muestra cómo esta se vio afectada por el cambio del grupo terminal del Oligómero 1.

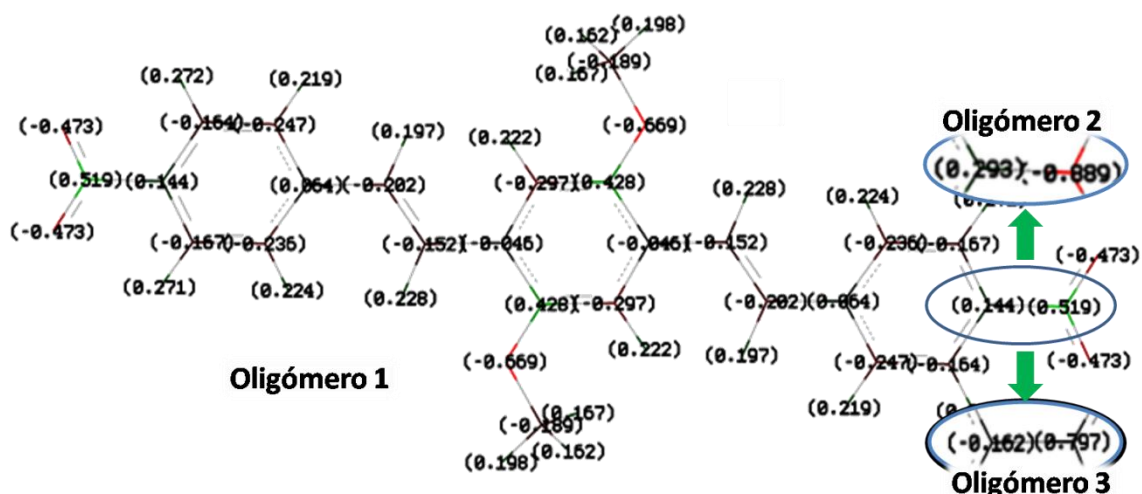


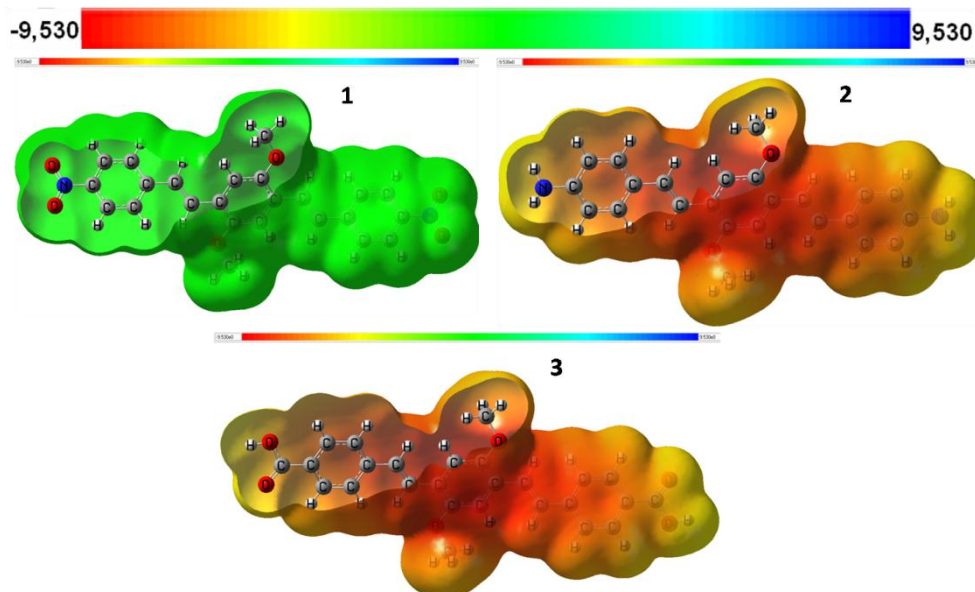
Figura 6. Cargas de Mulliken para el Oligómero 1 y secciones de los oligómeros 2 y 3 en fase gaseosa. HF/6-31G(d).

La carga parcial del átomo de carbono enlazado al grupo terminal se modificó considerablemente en el caso del Oligómero 3, así como la del átomo de nitrógeno de los oligómeros 2 y 3, la cual pasó de positiva en el primer caso a negativa en el segundo.

A partir de las geometrías optimizadas con HF/6-31G(d), se calcularon la densidad electrónica y el potencial electrostático. El potencial electrostático es el efecto neto electrostático producido por la distribución total de cargas en la molécula (electrones y núcleo) en un punto en el espacio alrededor de ella, provee un método visual para entender la polaridad relativa de la misma y es útil para explicar la formación de puentes de hidrógeno, reactividad y relación actividad-estructura [25-27].

La Figura 7 muestra el potencial electrostático de cada oligómero proyectado sobre su densidad electrónica total. La región roja atrae los protones cercanos por efecto de la densidad electrónica concentrada y mientras la tonalidad se

desplaza hacia el azul aumenta la repulsión sobre ellos debido a los núcleos atómicos.



**Figura 7.** Potencial electrostático sobre la superficie de densidad electrónica total de los oligómeros 1, 2 y 3 en fase gaseosa al nivel HF/6-31G(d).

En los sistemas 2 y 3 las regiones de potencial electrostático más negativo se encuentran sobre el esqueleto carbonado de la estructura, en especial sobre el anillo central de esta. El grupo nitro causa que el potencial electrostático de la unidad oligomérica 1 sea visiblemente menos polarizado que el de las demás.

### 4.3. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD- DFT

#### 4.3.1. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍA

En fase gaseosa, se optimizó el Oligómero1 a través del funcional híbrido B3LYP y seis conjuntos base; en solución, las simulaciones se realizaron por medio de B3LYP/6-31G(d). El tiempo de cálculo promedio fue de 9 horas y 43 minutos y 22 horas y 31 minutos respectivamente, haciendo uso de 4 procesadores Intel Xeon 3,06 MHz.

La clasificación del comportamiento de las longitudes de enlace con el aumento progresivo de la complejidad del conjunto base involucrado en el cálculo se presenta en la Figura 8.

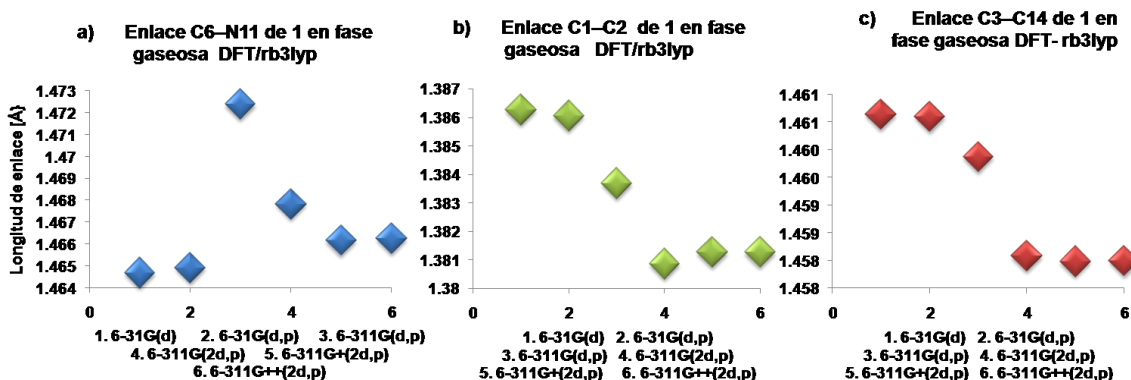


Figura 8. Tendencias observadas en la variación de las longitudes de enlace para el Oligómero1 ante el aumento del conjunto base de la simulación.

El comportamiento que se muestra en la Figura 8a corresponde a los enlaces C-N y N-O del Oligómero 1. Se observa el aumento de la longitud de los mismos hasta pasar del conjunto base 6-311G(d,p) al 6-311G(2d,p), variación que ocasionó que la tendencia se tornara decreciente.

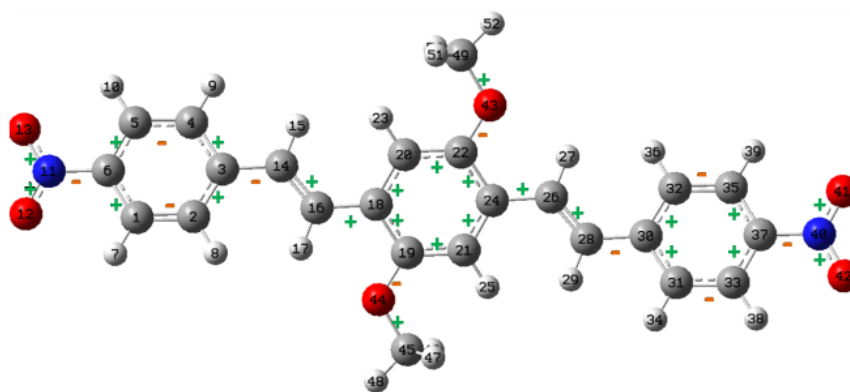
Por el contrario, en la Figura 8b la tendencia es decreciente hasta la inclusión de difusividad en el conjunto base (6-311+G(2d,p)), la cual ocasionó un leve aumento en la longitud de enlace. Dicha forma de comportamiento fue la registrada principalmente para los enlaces dobles C=C, los pertenecientes a los anillos bencénicos y los C-O de las cadenas laterales del anillo central de la molécula.

Finalmente, fue posible definir una tercera clasificación (Figura 8c) observada especialmente en los enlaces sencillos C-C del Oligómero 1. La longitud de los enlaces mencionados disminuyó a medida que la complejidad del conjunto base empleado fue mayor.

En todos los casos la doble difusividad del conjunto base ocasionó un cambio despreciable en la longitud de los enlaces respecto al conjunto base de difusividad simple. Por lo que la geometría optimizada por medio de la base 6-311+G(2d,p) fue tomada como punto de referencia teórico.

En estado gaseoso, la variación de la distancia entre átomos enlazados al aumentar la complejidad del conjunto base no fue significativa. Por lo anterior, las simulaciones en solución fueron realizadas con el conjunto base menos complejo, 6-31 G (d), a fin de reducir el tiempo de cálculo y los recursos computacionales necesarios. Por otro lado, se evidenció que la presencia del solvente afectó la geometría del Oligómero 1 y el efecto fue mayor al aumentar la polaridad del mismo.

En la Figura 9 se esquematiza la manera en que cambiaron las longitudes de enlace del oligómero disuelto en acetonitrilo, dietil éter y tolueno.



**Figura 9.** Esquematización de la tendencia en el cambio de las longitudes de enlace del oligómero 1 ante la presencia de los solventes: acetonitrilo, dietil éter y tolueno, calculadas usando B3LYP/6-31 G (d). El cambio de éstas respecto a la fase gaseosa se representa con un símbolo (+) en caso de aumento, ó (-) en caso de disminución.

Los cambios en las longitudes de los enlaces del Oligómero 1 no ocasionaron la pérdida del carácter conjugado del oligómero [23], y al igual que en el estudio realizado por Le y colaboradores (2008) [28], dichas variaciones no fueron en ningún caso superiores a 0.01 Å.

El cálculo de frecuencias de vibración confirmó que las estructuras optimizadas corresponden a estados estables ya que ninguna presentó valores imaginarios.

#### 4.3.2. ENERGÍA TOTAL Y MOMENTOS DIPOLARES

La Figura 10 ilustra el cambio en la energía total de la molécula 1 debido al uso de diferentes conjuntos base en fase gaseosa.

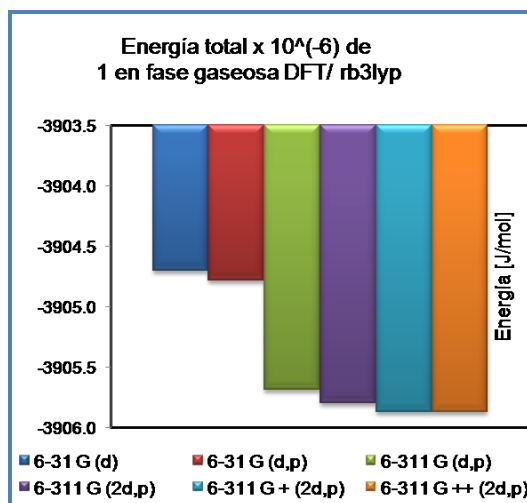


Figura 10. Energía total del Oligómero 1 en fase gaseosa calculada con DFT/rb3lyp y diferentes conjuntos base.

La diferencia en las longitudes de enlace y el valor de la energía total (685 J/mol ó 0.16 kcal/mol) entre los conjuntos base difusos 6-311+G(2d,p) y 6-311++G(2d,p) es despreciable, lo cual permite establecer las propiedades estimadas por medio de estas bases como un valor teórico de referencia. La energía de formación difiere 0.03% (%ET) de la estimada con la base 6-31G(d), porcentaje de error teórico que se aplicó como corrección a los resultados obtenidos para el Oligómero 1 en solución.

En la Tabla 3 se presentan la energía de formación y momento dipolar resultado de las simulaciones realizadas. Se evidenció una leve disminución en la energía total del Oligómero 1 con el aumento de la polaridad del solvente.

Conjunto base	6-311++ G(2d,p)	6-311+ G(2d,p)	6-311 G(2d,p)	6-311 G(d,p)	6-31 G(d,p)	6-31 G(d)	6-31G(d) + %ET		
	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Tolueno $\epsilon_r = 2.38$	Dietiléter $\epsilon_r = 4.3$	Acetonitrilo $\epsilon_r = 37.5$
Etotal x10 <sup>^(-6)</sup> [J/mol]	-3905.87	-3905.87	-3905.80	-3905.68	-3904.78	-3904.70	-3905.91	-3905.92	-3905.94
$\mu$ (D)	0.1583	0.1521	0.0009	0.0001	0.0006	0.0016	0.0318	0.0219	0.0288

Tabla 3. Energías y momentos dipolares del Oligómero 1 calculados mediante DFT/B3LYP. La energía total incluye el porcentaje de error teórico %ET.

En general, los resultados mostraron un comportamiento inverso entre la constante dieléctrica del solvente ( $\epsilon_r$ ) y la magnitud del momento dipolar ( $\mu$ ), lo

que da lugar a que en tolueno se presente la mayor asimetría en la distribución de carga registrada para el Oligómero 1 en solución.

### 4.3.3. DISTRIBUCIÓN DE CARGAS DE MULLIKEN

El análisis poblacional de Mulliken para el Oligómero 1 en fase gaseosa y en solución, calculado usando 6-31 G (d) (Figura 11), mostró que con el aumento de la polaridad del solvente la distribución de carga se tornó más localizada. Lo anterior corresponde al desplazamiento de carga hacia la cadena carbonada del oligómero y los oxígenos terminales.

Esta tendencia puede ejemplarizarse en el átomo de oxígeno señalado en azul, cuya carga parcial pasa de -0.400 en fase gaseosa a -0.421 en tolueno (el menos polar de los tres solventes estudiados), -0.429 en dietil éter y -0.439 para el Oligómero 1 disuelto en acetonitrilo. A pesar de que las diferencias entre los valores no son significativas como magnitudes absolutas, si muestran la tendencia del cambio en la densidad de carga y las migraciones de esta correspondientes al incremento de la polaridad del solvente involucrado.

Los resultados descritos concuerdan con lo expuesto por Clemens y colaboradores (2008) [29], quienes encontraron que en el BIDIPY-A, un cromóforo orgánico, la presencia de solventes dio lugar a una redistribución electrónica en donde la densidad de carga se concentró en la cadena estructural de la molécula.

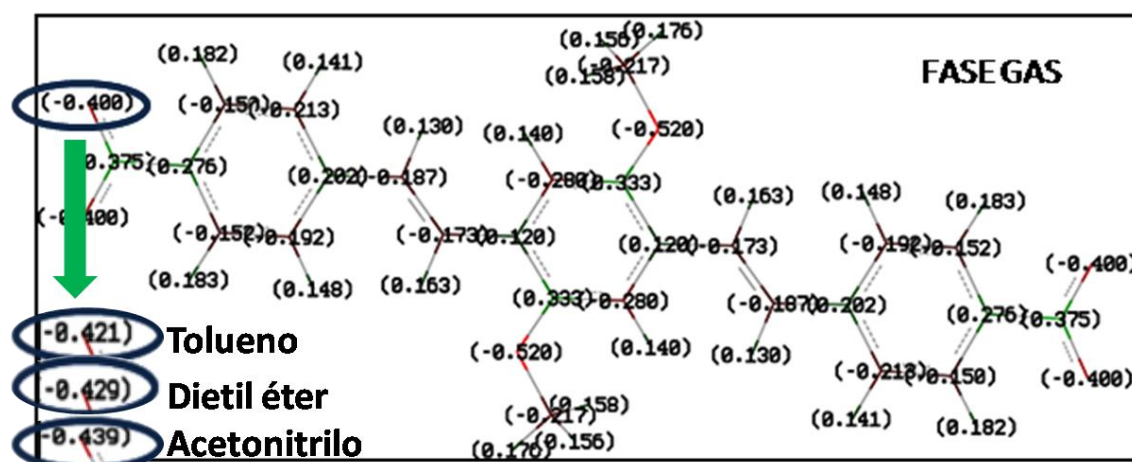


Figura 11. Cargas atómicas de Mulliken calculadas para el Oligómero 1 en fase gaseosa y en solución al nivel B3LYP/6-31 G (d).

#### 4.3.4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

La Figura 12 corresponde al potencial electrostático del Oligómero 1, mostrado sobre su superficie de densidad electrónica total. Esta última, señala los requerimientos estéricos de la molécula, mientras el potencial se relaciona con la fuerza necesaria para traer una carga positiva desde el infinito hasta un determinado punto del espacio. El potencial electrostático negativo corresponde a una atracción del protón por parte de la densidad electrónica en la molécula (región en rojo), mientras que el positivo concierne a la repulsión de este por efecto del núcleo (segmento azul).

Además de usarse en la predicción de lugares y reactividades relativas para ataques electrofílicos, y en estudios de reconocimiento biológico, el potencial electrostático también se ha empleado para el análisis de formación de puentes de hidrógeno. Gracias al rango con el cual se realizó el diagrama de la Figura 12, es posible observar en detalle la variación del potencial a lo largo de la cadena del Oligómero 1, así como el efecto del solvente en el mismo.

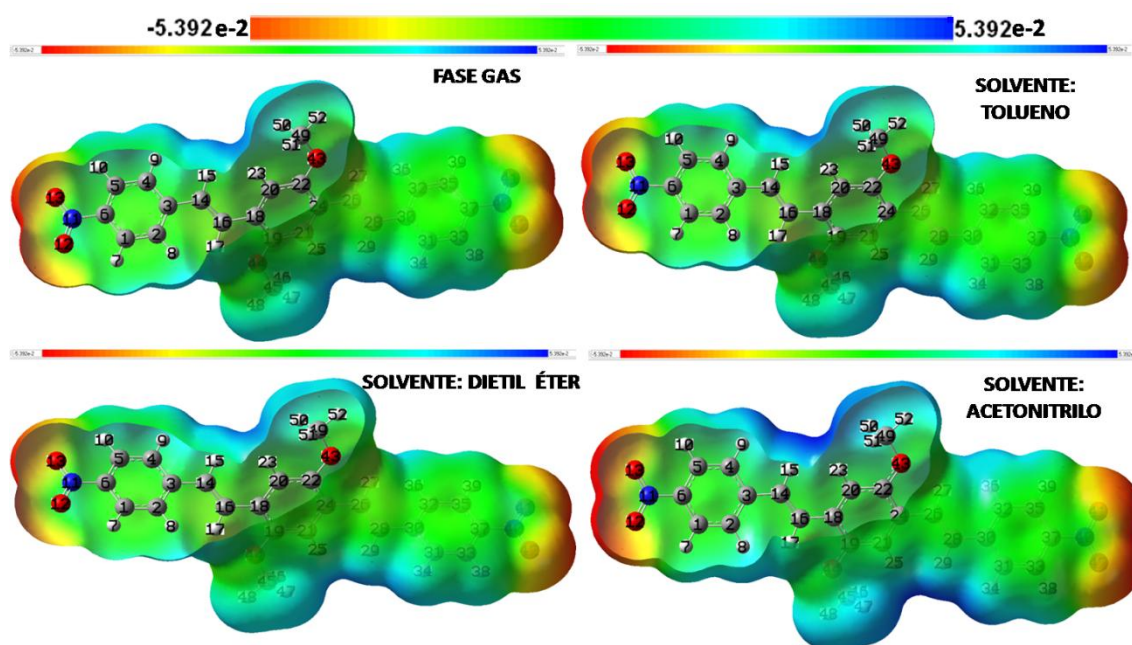


Figura 12. Potencial electrostático sobre una superficie de densidad electrónica total del Oligómero 1 en fase gaseosa y en solución al nivel B3LYP/6-31 G (d).

Las regiones de potencial negativo se concentran en los grupos nitro terminales de la molécula, mientras que la polaridad del solvente hace que su magnitud relativa aumente; como se refleja en el incremento de la intensidad de las tonalidades, especialmente en el esquema del Oligómero 1 en acetonitrilo, solvente con mayor constante dieléctrica entre los estudiados.

A diferencia del diagrama anterior, en la Figura 13 se observa únicamente el potencial electrostático del Oligómero 1 disuelto en acetonitrilo, sin contar con la superficie de densidad electrónica total.

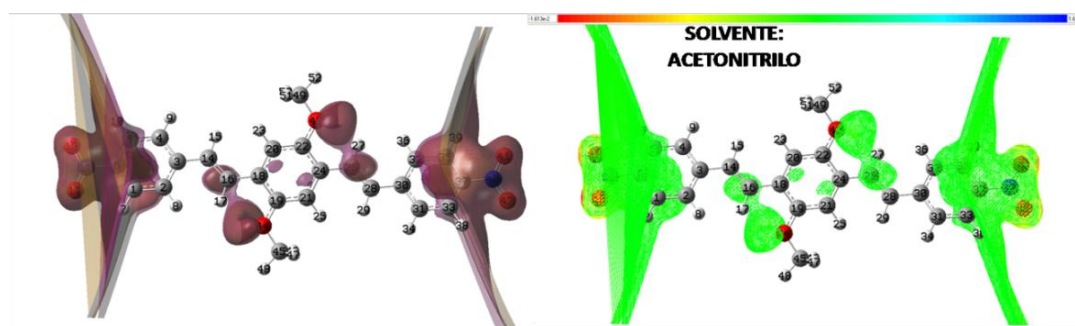
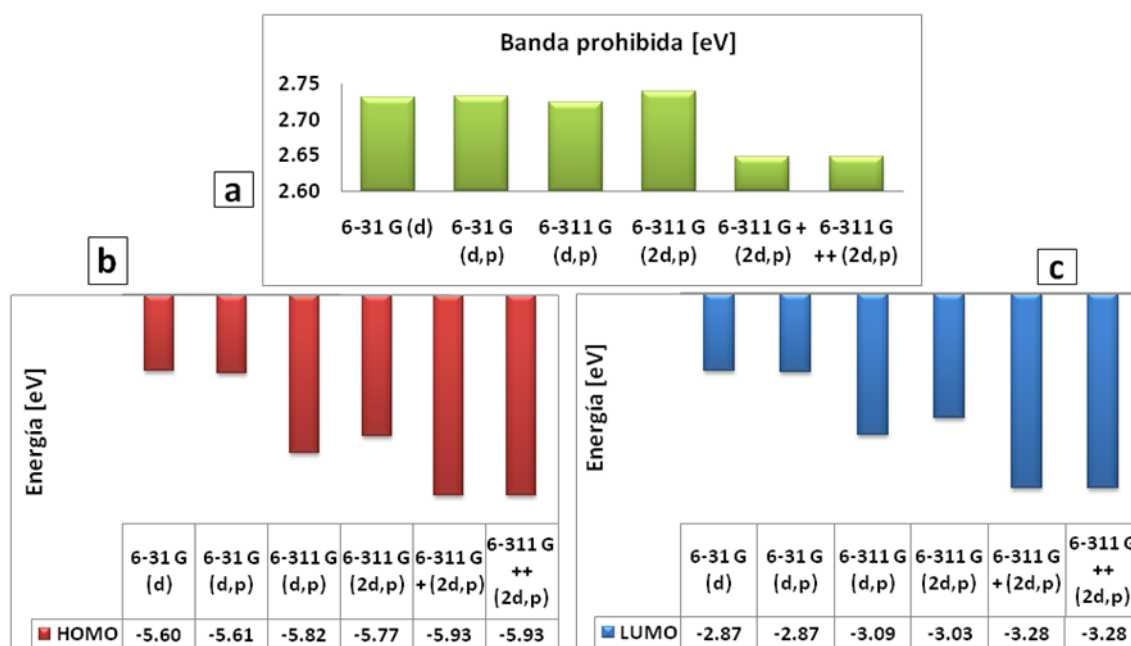


Figura 13. Potencial electrostático del Oligómero 1 disuelto en acetonitrilo al nivel B3LYP/6-31 G (d).

En esta nueva serie de puntos en el espacio, se conserva la tendencia encontrada para la superficie que describe la densidad electrónica total, confirmando la presencia de las regiones de mayor actividad electrofílica sobre los grupos nitro.

Respecto al HOMO, LUMO y banda prohibida, estos se conservaron invariantes al aumentar la difusividad del conjunto base en fase gaseosa, como se aprecia en la Figura 14. Por lo anterior, los valores estables mencionados, se tomaron como referencias teóricas para corregir los resultados en solución calculados por medio de de 6-31 G (d).



**Figura 14.** Energías correspondientes a la banda prohibida (a), HOMO (b) y LUMO(c) para el Oligómero 1, calculadas usando DFT/B3LYP.

Las energías calculadas para el HOMO, LUMO y banda prohibida del Oligómero1 en solución, se muestran en la Tabla 4.

Conjunto base	6-31G(d) + %ET		
	Tolueno $\epsilon_r = 2.38$	Diétiléter $\epsilon_r = 4.3$	Acetonitrilo $\epsilon_r = 37.5$
HOMO [eV]	-5.81	-5.77	-5.70
LUMO [eV]	-3.28	-3.29	-3.30
Banda prohibida [eV]	2.53	2.48	2.40

**Tabla 4.** Energías correspondientes al HOMO, LUMO y banda prohibida del Oligómero 1 en solución, calculadas por medio de DFT/B3LYP.

La energía correspondiente al HOMO se incrementó conforme al aumento de la constante dieléctrica del solvente, por el contrario el LUMO presentó una disminución en dicho valor, lo que resultó en el decrecimiento de la energía de la banda prohibida a medida que se usaron solventes más polares.

La Figura 15 muestra la ubicación del HOMO y el LUMO del Oligómero 1 en acetonitrilo, calculada usando DFT/B3LYP/6-31G(d). No se registraron cambios considerables en la ubicación de los orbitales con respecto al cambio de la polaridad del solvente.

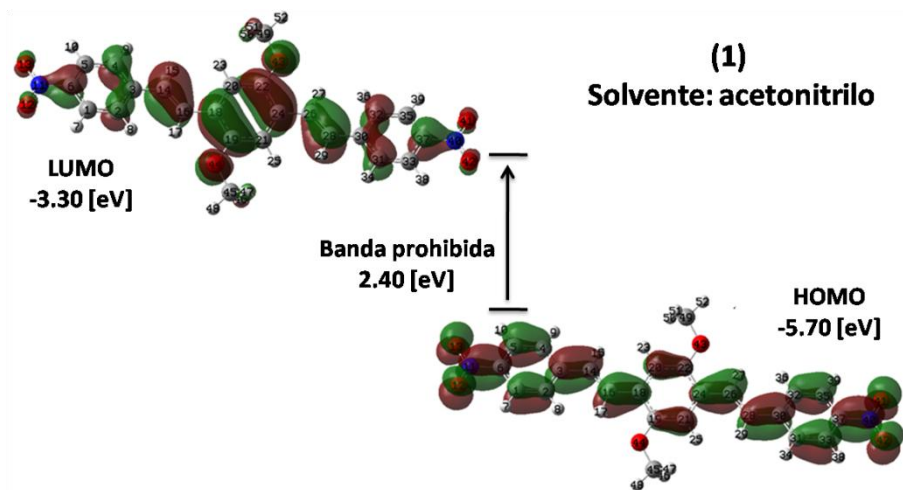


Figura 15. Orbitales HOMO y LUMO del Oligómero1 en acetonitrilo. DFT/B3LYP/6-31G(d).

En el mismo sentido, Le y colaboradores (2008), analizaron el efecto de diversos solventes en la molécula de fenofibrato a través de DFT/B3LYP y algunos de los conjuntos base escogidos para este trabajo, concluyendo que DFT y C-PCM son herramientas útiles y confiables en el estudio de propiedades ópticas de moléculas conjugadas en solución [28].

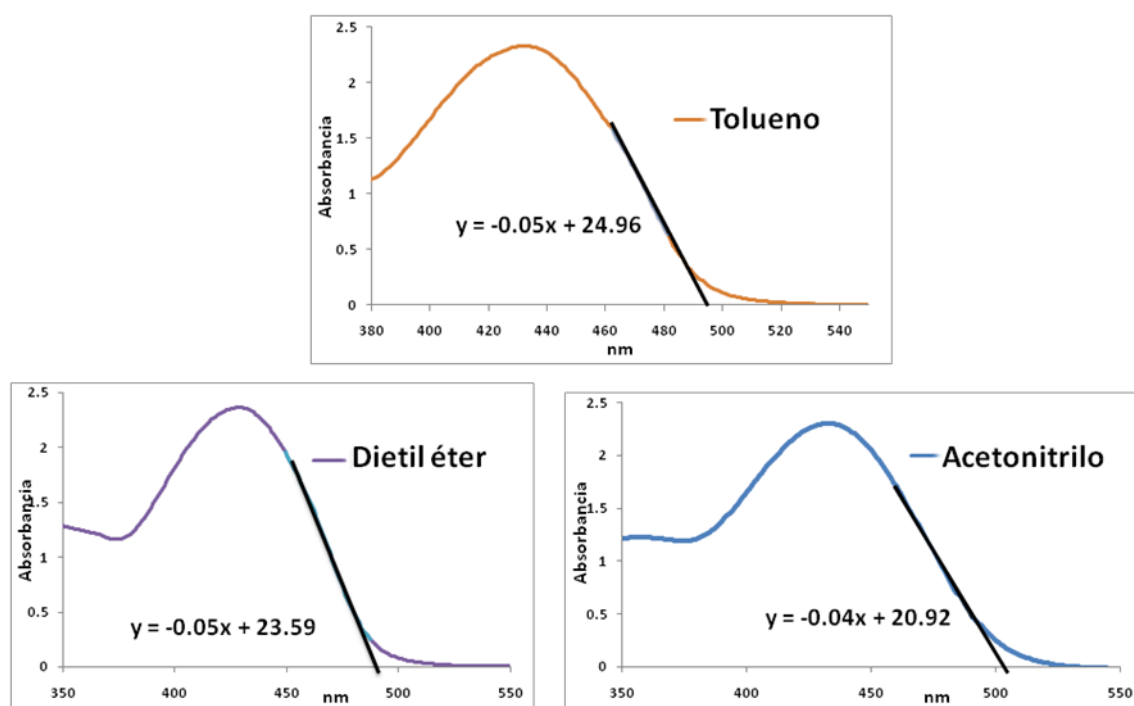
De igual modo, estudios anteriores concluyen que es posible controlar el orden estructural de las películas de materiales tipo fenil vinilideno mediante la elección del solvente involucrado en su fabricación, ya que estas conservan las propiedades morfológicas y electrónicas del sistema en solución [11-13]. De esta manera, los resultados aquí expuestos permiten vislumbrar las características de posibles configuraciones mesoscópicas diseñadas a partir de los oligómeros analizados, así como las características y desempeño que podrían tener los dispositivos fabricados con ellas.

#### 4.4. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS TEÓRICOS

Con el propósito de comparar los resultados de las simulaciones con datos experimentales se emplearon los espectros UV-vis del Oligómero 1, medidos por el Grupo de Investigación en Macromoléculas de la Universidad Nacional de Colombia. A partir de éstos, fue posible estimar el valor de la banda prohibida y compararlo con el correspondiente a los cálculos mecano-cuánticos realizados.

Existen varios procedimientos de análisis numérico para el tratamiento de datos experimentales de absorción óptica y obtención de la diferencia energética entre HOMO y LUMO del material correspondiente [10, 30-37]. Debido a su efectividad en materiales orgánicos se eligió el empleado por Shafiee y colaboradores [10], en el cual se determina la banda prohibida como el punto de corte entre la abscisa y la regresión lineal realizada sobre la región del espectro de absorción correspondiente a la transición de menor energía.

La Figura 16 muestra los espectros de absorción del Oligómero 1 en cada una de las tres soluciones tratadas y sus respectivas líneas de ajuste.



**Figura 16.** Espectro de absorción experimental del Oligómero 1 disuelto en tolueno, dietil éter y acetonitrilo. Grupo de Investigación en Macromoléculas, UNAL. Regresión lineal realizada sobre la sección correspondiente a la transición de menor energía registrada.

La máxima diferencia encontrada entre la banda prohibida proveniente de los archivos de salida de las simulaciones DFT del sistema en estudio y la estimada a partir de los espectros de absorción medidos en la Universidad Nacional fue de 2.4% para la unidad oligomérica 1 disuelta en acetonitrilo (Tabla 5).

Solvente	Constante dieléctrica $\epsilon_r$	Banda prohibida [eV]		Diferencia porcentual
		A partir del espectro experimental	DFT/B3LYP/6-31G(d)	
<b>Tolueno</b>	2.38	2.51	2.54	1.2%
<b>Dietil éter</b>	4.3	2.53	2.49	1.3%
<b>Acetonitrilo</b>	37.5	2.47	2.42	2.3%

**Tabla 5.** Diferencia porcentual de la Banda prohibida del Oligómero 1 en solución con acetonitrilo, éter etílico y tolueno calculada mediante simulaciones DFT respecto a la estimada a partir de espectros de absorción experimental.

La coherencia entre los cálculos realizados y los resultados experimentales proporcionados por el Grupo de Investigación en Macromoléculas confirma la calidad de los primeros y la cercanía de los modelos empleados con el sistema real.

## 5. CONCLUSIONES

Las energías de banda prohibida calculadas con DFT (2.4 - 2.65 eV) reflejaron el carácter semiconductor del Oligómero 1, lo cual no ocurrió con HF (4.16 - 7.12 eV), debido a que este no considera la correlación electrónica.

DFT mostró una tendencia decreciente de la banda prohibida en relación al aumento de la polaridad del solvente.

La comparación entre datos teóricos y experimentales dio lugar a diferencias entre 1.2% y 2.3%, mostrando así que DFT/B3LYP y C-PCM representan adecuadamente el sistema.

## 6. RECOMENDACIONES

Estudiar la formación de redes poliméricas a partir de los oligómeros aquí empleados.

Calcular estados excitados para establecer la contribución de las transiciones entre el HOMO, LUMO y orbitales cercanos a la energía correspondiente a la longitud de onda de máxima absorción.

Emplear técnicas de colorimetría para relacionar las propiedades electrónicas del sistema y la percepción visual del mismo.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sierra, C.A. and P.M. Lahti, *A Photoluminescent, Segmented Oligo-Polyphenylenevinylene Copolymer with Hydrogen-Bonding Pendant Chains*. Chemistry of Materials, 2003. **16**(1): p. 55-61.
2. Breban, L., et al., *Thermally induced order in PPV derivatives*. Thin Solid Films, 2006. **511–512**(0): p. 695-700.
3. Vaidya, S., et al., *Fluorescence solvato and vapochromism of a dimethylaminostyryl terpyridine derivative*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **187**(2–3): p. 258-262.
4. Hubert, C., et al., *A solvatochromic dye-doped polymer for detection of polar additives in hydrocarbon blends*. Polymer, 1995. **36**(13): p. 2663-2666.
5. Burroughes, J.H., et al., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature, 1990. **347**(6293): p. 539-541.
6. Al-Ibrahim, M., et al., *The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells*. Organic Electronics, 2005. **6**(2): p. 65-77.
7. Sierra, A.F., R. Rodríguez, and C.A. Sierra, *Síntesis estereoselectiva de un nitro derivado de fenil vinilideno mediante la reacción de Heck usando fosfitos*. Revista Colombiana de Química, 2010. **39**: p. 163-171.
8. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* 1988: VCH Weinheim.
9. Bulović, V., et al., *Tuning the color emission of thin film molecular organic light emitting devices by the solid state solvation effect*. Chemical Physics Letters, 1999. **308**(3–4): p. 317-322.
10. Shafiee, A., M.M. Salleh, and M. Yahaya, *Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester and Poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through Voltametry Characterization*. Sains Malaysiana, 2011. **40**(2): p. 173–176.
11. Yang, C.Y., et al., *Microstructure of thin films of photoluminescent semiconducting polymers*. Polymer, 1998. **39**(11): p. 2299-2304.
12. Quan, S., et al., *Solvent and concentration effects on fluorescence emission in MEH-PPV solution*. European Polymer Journal, 2006. **42**(1): p. 228-233.
13. Nguyen, T.-Q., R.Y. Yee, and B.J. Schwartz, *Solution processing of conjugated polymers: the effects of polymer solubility on the morphology and electronic properties of semiconducting polymer films*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. **144**(1): p. 21-30.
14. Levine, I.N., *Química Cuántica*. 5 ed 2001, New York: Prentice Hall 303, 472, 539, 554, 567, 577-579.

15. Rostov, I., *Continuum solvation models in Gaussian 03*, A.N. University, Editor: Canberra.
16. Atkins, P.W. and L. Jones, *Principios de química: los caminos del descubrimiento 3ed2006*, Buenos Aires: Panamericana. 107.
17. Atkins, P. and J.D. Paula, *Química Física2008*, Buenos Aires: Panamericana. 368.
18. Lévy, E., *Diccionario Akal de Física1992*, Madrid: Ediciones Akal. 106.
19. Cabriales, R., *Luminiscencia en polímeros semiconductores*. Ingenierías, 2004. **8**(23): p. 12-16.
20. Yang, S., P. Olishovski, and M. Kertesz, *Bandgap calculations for conjugated polymers*. Synthetic Metals, 2004. **141**(1–2): p. 171-177.
21. BARBERO, C., *Polímeros conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología*. Revista SAM. Asociación Argentina de Materiales, 2005(2): p. 1-15.
22. Jan-Willem and v.d. Horst, *The electronic and optical properties of conjugated polymers: predictions from first-principles solid-state methods2001*, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. 9.
23. Fox, M. and J. Whitesell, *Organic chemistry - Principles, mechanisms, bioorganic applications1995*, Heidelberg: Oxford University Press. 930.
24. Lakshmi, A., V. Balachandran, and A. Janaki, *Comparative vibrational spectroscopic studies, HOMO–LUMO and NBO analysis of 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline and 5,7-dichloro-8-hydroxyquinoline based on Density Functional Theory*. Journal of Molecular Structure, 2011. **1004**(1–3): p. 51-66.
25. Joshi, B.D., et al., *Molecular structure, vibrational spectra and HOMO, LUMO analysis of yohimbine hydrochloride by density functional theory and ab initio Hartree–Fock calculations*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011. **82**(1): p. 270-278.
26. Chidangil, S., M.K. Shukla, and P.C. Mishra, *A Molecular Electrostatic Potential Mapping Study of Some Fluoroquinolone Anti-Bacterial Agents*. Journal of Molecular Modeling, 1998. **4**(8): p. 250-258.
27. Srivastava, A., et al., *Antagonistic properties of a natural product – Bicuculline with the gamma-aminobutyric acid receptor: Studied through electrostatic potential mapping, electronic and vibrational spectra using ab initio and density functional theory*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011. **84**(1): p. 144-155.
28. Le, Y., J.-F. Chen, and M. Pu, *Electronic structure and UV spectrum of fenofibrate in solutions*. International Journal of Pharmaceutics, 2008. **358**(1–2): p. 214-218.
29. Clemens, O., et al., *Solvent effects on the absorption/emission spectra of an organic chromophore: A theoretical study*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2008. **866**(1–3): p. 15-20.
30. Demichelis, F., et al., *New approach to optical analysis of absorbing thin solid films*. Appl. Opt., 1987. **26**(9): p. 1737-1740.

31. Ray, A.K. and C.A. Hogarth, *On the analysis of experimental data for optical absorption in non-crystalline materials*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1990. **23**(4): p. 458.
32. Jaramillo, B. and F. Jaramillo, *Obtención de películas compuestas de polietileno cargadas con polianilina y magnetita*. Scientia et Technica, 2007. **36**: p. 59-63.
33. Escobar-Alarcón, L., et al., *An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films*. Applied Surface Science, 2007. **254**(1): p. 412-415.
34. Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *On the analysis of experimental data for optical absorption in non-crystalline materials*. Phys. Status Solidi, 1966. **15**: p. 458-459.
35. Schlaf, R., et al., *Determination of interface dipole and band bending at the Ag/tris (8-hydroxyquinolinato) gallium organic Schottky contact by ultraviolet photoemission spectroscopy*. Surface Science, 2000. **450**(1–2): p. 142-152.
36. Tauc, J., *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si*. Materials Research Bulletin, 1968. **3**(1): p. 37-46.
37. O'Leary, S.K. and P.K. Lim, *On determining the optical gap associated with an amorphous semiconductor: A generalization of the Tauc model*. Solid State Communications, 1997. **104**(1): p. 17-21.
38. Szabo, A. and N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to advanced Electronic Structure Theory* 1996, New York: Dover Publications 461.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Al-Ibrahim, M., et al., *The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells*. Organic Electronics, 2005. **6**(2): p. 65-77.
- Atkins, P. and J.D. Paula, *Química Física* 2008, Buenos Aires: Panamericana. 368.
- Atkins, P.W. and L. Jones, *Principios de química: los caminos del descubrimiento* 3ed 2006, Buenos Aires: Panamericana. 107.
- BARBERO, C., *Polímeros conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología*. Revista SAM. Asociación Argentina de Materiales, 2005(2): p. 1-15.
- Breban, L., et al., *Thermally induced order in PPV derivatives*. Thin Solid Films, 2006. **511–512**(0): p. 695-700.
- Bulović, V., et al., *Tuning the color emission of thin film molecular organic light emitting devices by the solid state solvation effect*. Chemical Physics Letters, 1999. **308**(3–4): p. 317-322.
- Burroughes, J.H., et al., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature, 1990. **347**(6293): p. 539-541.
- Cabriales, R., *Luminiscencia en polímeros semiconductores*. Ingenierías, 2004. **8**(23): p. 12-16.
- Chidangil, S., M.K. Shukla, and P.C. Mishra, *A Molecular Electrostatic Potential Mapping Study of Some Fluoroquinolone Anti-Bacterial Agents*. Journal of Molecular Modeling, 1998. **4**(8): p. 250-258.
- Clemens, O., et al., *Solvent effects on the absorption/emission spectra of an organic chromophore: A theoretical study*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2008. **866**(1–3): p. 15-20.
- Demichelis, F., et al., *New approach to optical analysis of absorbing thin solid films*. Appl. Opt., 1987. **26**(9): p. 1737-1740.
- Escobar-Alarcón, L., et al., *An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films*. Applied Surface Science, 2007. **254**(1): p. 412-415.

Fox, M. and J. Whitesell, *Organic chemistry - Principles, mechanisms, bioorganic applications* 1995, Heidelberg: Oxford University Press. 930.

Hubert, C., et al., *A solvatochromic dye-doped polymer for detection of polar additives in hydrocarbon blends*. *Polymer*, 1995. **36**(13): p. 2663-2666.

Jan-Willem and v.d. Horst, *The electronic and optical properties of conjugated polymers: predictions from first-principles solid-state methods* 2001, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. 9.

Jaramillo, B. and F. Jaramillo, *Obtención de películas compuestas de polietileno cargadas con polianilina y magnetita*. *Scientia et Technica*, 2007. **36**: p. 59-63.

Joshi, B.D., et al., *Molecular structure, vibrational spectra and HOMO, LUMO analysis of yohimbine hydrochloride by density functional theory and ab initio Hartree–Fock calculations*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011. **82**(1): p. 270-278.

Lakshmi, A., V. Balachandran, and A. Janaki, *Comparative vibrational spectroscopic studies, HOMO–LUMO and NBO analysis of 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline and 5,7-dichloro-8-hydroxyquinoline based on Density Functional Theory*. *Journal of Molecular Structure*, 2011. **1004**(1–3): p. 51-66.

Le, Y., J.-F. Chen, and M. Pu, *Electronic structure and UV spectrum of fenofibrate in solutions*. *International Journal of Pharmaceutics*, 2008. **358**(1–2): p. 214-218.

Levine, I.N., *Química Cuántica*. 5 ed 2001, New York: Prentice Hall 303, 472, 539, 554, 567, 577-579.

Lévy, E., *Diccionario Akal de Física* 1992, Madrid: Ediciones Akal. 106.

Nguyen, T.-Q., R.Y. Yee, and B.J. Schwartz, *Solution processing of conjugated polymers: the effects of polymer solubility on the morphology and electronic properties of semiconducting polymer films*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001. **144**(1): p. 21-30.

O'Leary, S.K. and P.K. Lim, *On determining the optical gap associated with an amorphous semiconductor: A generalization of the Tauc model*. *Solid State Communications*, 1997. **104**(1): p. 17-21.

Quan, S., et al., *Solvent and concentration effects on fluorescence emission in MEH-PPV solution*. *European Polymer Journal*, 2006. **42**(1): p. 228-233.

Ray, A.K. and C.A. Hogarth, *On the analysis of experimental data for optical absorption in non-crystalline materials*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1990. **23**(4): p. 458.

Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*1988: VCH Weinheim.

Rostov, I., *Continuum solvation models in Gaussian 03*, A.N. University, Editor: Canberra.

Schlaf, R., et al., *Determination of interface dipole and band bending at the Ag/tris (8-hydroxyquinolino) gallium organic Schottky contact by ultraviolet photoemission spectroscopy*. Surface Science, 2000. **450**(1–2): p. 142-152.

Shafiee, A., M.M. Salleh, and M. Yahaya, *Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester and Poly (3-octylthiophene-2, 5-diyl) through Voltametry Characterization*. Sains Malaysiana, 2011. **40**(2): p. 173–176.

Sierra, A.F., R. Rodríguez, and C.A. Sierra, *Síntesis estereoselectiva de un nitro derivado de fenil vinilideno mediante la reacción de Heck usando fosfitos*. Revista Colombiana de Química, 2010. **39**: p. 163-171.

Sierra, C.A. and P.M. Lahti, *A Photoluminescent, Segmented Oligo-Polyphenylenevinylene Copolymer with Hydrogen-Bonding Pendant Chains*. Chemistry of Materials, 2003. **16**(1): p. 55-61.

Srivastava, A., et al., *Antagonistic properties of a natural product – Bicuculline with the gamma-aminobutyric acid receptor: Studied through electrostatic potential mapping, electronic and vibrational spectra using ab initio and density functional theory*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011. **84**(1): p. 144-155.

Szabo, A. and N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to advanced Electronic Structure Theory*1996, New York: Dover Publications 461.

Tauc, J., *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si*. Materials Research Bulletin, 1968. **3**(1): p. 37-46.

Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *On the analysis of experimental data for optical absorption in non-crystalline materials*. Phys. Status Solidi, 1966. **15**: p. 458-459.

Vaidya, S., et al., *Fluorescence solvato and vapochromism of a dimethylaminostyryl terpyridine derivative*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **187**(2–3): p. 258-262.

Yang, C.Y., et al., *Microstructure of thin films of photoluminescent semiconducting polymers*. Polymer, 1998. **39**(11): p. 2299-2304.

Yang, S., P. Orlishevski, and M. Kertesz, *Bandgap calculations for conjugated polymers*. Synthetic Metals, 2004. **141**(1–2): p. 171-177.

## 9. ANEXOS

### Anexo A. QUÍMICA COMPUTACIONAL

Es una rama de la química que relaciona la química teórica y la cuántica con el fin de estudiar estructuras y propiedades moleculares, mediante modelos realizados por procedimientos informáticos. Incluye varios aspectos; los más importantes son:

**Modelado Molecular:** Genera modelos de estructuras moleculares en 2D y 3D, junto con sus propiedades.

**Métodos Computacionales:** Aplica métodos matemáticos de *Mecánica Molecular*, basada en leyes de la física clásica; y *Mecánica Cuántica*, basada en la ecuación de Schrödinger, para el estudio de la estructura electrónica de la molécula. Los cálculos básicos realizados son: cálculo de superficies de energía potencial para un conjunto de coordenadas atómicas; optimización de geometrías modificando las coordenadas atómicas de un modelo para obtener una estructura donde las fuerzas netas son iguales a cero; y cálculo de propiedades, calor de formación y momento dipolar, entre otros. Entre los métodos más característicos se encuentran: Mecánica Molecular, semiempíricos, ab initio y funcional de densidad [14].

#### **Mecánica Molecular.**

Estudia la molécula respecto a un conjunto de funciones de energía potencial. Considera a los átomos como esferas, los enlaces son estudiados utilizando la ley de Hooke para explicar su comportamiento elástico y las interacciones no

enlazantes mediante atracciones de Van der Waals y repulsiones electrostáticas. El método consiste en hallar una estructura molecular donde se presente un mínimo de energía potencial, empleando una función de energía potencial:

$$V = \sum V_T + \sum V_A + \sum V_{T_0} + \sum V_{VW}$$

Donde V es la energía potencial total,  $V_T$  Es la energía potencial de tensión,  $V_A$  es la energía por deformación del ángulo,  $V_{T_0}$  es la energía potencial de torsión y  $V_{VW}$  es la energía de las interacciones de Van der Waals [14].

### **Ab initio.**

Están basados en la aproximación de Hartree-Fock para la solución de la Ecuación de Schrödinger, donde se considera la repulsión como una interacción entre cada electrón y una nube conformada por los demás electrones. Parte de conseguir un operador mono-electrónico (producto de combinaciones lineales de funciones tipo Slater o Gaussianas) junto con el término de distribución de carga (definido por la nube electrónica), estiman que el electrón tiene un comportamiento respecto a una carga distribuida en el espacio relacionada con la probabilidad de encontrar dicha partícula, creando un nuevo Hamiltoniano para la ecuación de Schrödinger y obteniendo la solución mediante el método de campo auto-consistente. Conlleva un gasto alto en tiempo de cálculo y recursos computacionales [14].

$$\hat{H} = -\frac{\eta^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m\alpha} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\eta^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{z_i^2}{r_{ij}}$$

$E_c$  núcleos
*Repulsión núcleos*
*Repulsión electrones*

$E_c$  electrones
*Atracción elec – núc*

## Semiempíricos.

Este método de cálculo se basa en las leyes de la mecánica cuántica, utilizando parámetros experimentales para realizar la aproximación a la solución de la ecuación Schrödinger.

$$\hat{H} = -\frac{\eta^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m\alpha} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\eta^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

*E<sub>c</sub> núcleos   E<sub>c</sub> electrones   Repulsión núcleos*

Tienen un bajo gasto de recursos computacionales, son rápidos, dan lugar a descripciones cualitativas aceptables, pero en valores cuantitativos y estructuras moleculares depende del sistema, conjunto de parámetros y tipos de átomos que se estudian [14].

## Métodos DFT.

En lugar de estudiar la función de onda, se utiliza la distribución de la densidad electrónica, partiendo de la teoría de Hartree-Fock e incluyendo la correlación electrónica; fundamentada en el teorema de Hohenberg-Kohn.

$$\rho(r) = N * \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d\tau_2 \dots d\tau_N$$

$$\rho(r) = \sum_j n_j * |\phi_j(r)|^2$$

La ventaja significativa que posee es que la densidad depende únicamente de las coordenadas espaciales y no del número de partículas que componen el sistema, obteniendo una exactitud plausible con un costo no tan alto de recurso computacional [14].

### **Conjuntos Base.**

Son representaciones matemáticas de un orbital molecular en una molécula que describen donde se encuentran los electrones en un orbital atómico. Dependiendo del nivel de Teoría que se requiera evaluar, existen distintos tipos de conjuntos base [38].

**Conjunto de Funciones mínimo:** Utilizado para tener resultados iniciales para propósitos cualitativos. Todos los electrones tienen igual importancia. Se representan con STO-nG, donde n es el número de funciones Gaussianas. Ejemplo: STO-3G [38].

**Conjunto Base de Valencia Dividida:** Diferencia los electrones de Valencia de los que se encuentran en el núcleo. Tienen la forma m-npG, donde m es el número de funciones mínimas o primitivas usadas para evaluar los electrones de la capa interna, n y p cada uno tiene como objetivo explicar el comportamiento de los electrones en la capa externa, primero aplicando el cálculo con n funciones primitivas y luego re-evaluando con p funciones primitivas. Ejemplo: 3-21G [38].

**Conjunto Base Polarizado:** Da una descripción más aproximada de la ubicación del electrón y hacia dónde podría ir. Se representa acompañando la función base de valencia dividida como (\*). Ejemplo: 6-31G\* o 6-31G(d) [38].

**Conjunto Base Difuso:** Estudia la posibilidad de encontrar electrones en un mayor radio de cálculo, puesto que se plantea que la mayor probabilidad de hallarlos es cerca al núcleo. Principalmente utilizados en aniones y átomos en estados excitados. Se representa con el signo (+). Ejemplo: 6-31+G [38].

## Anexo B. RESULTADOS

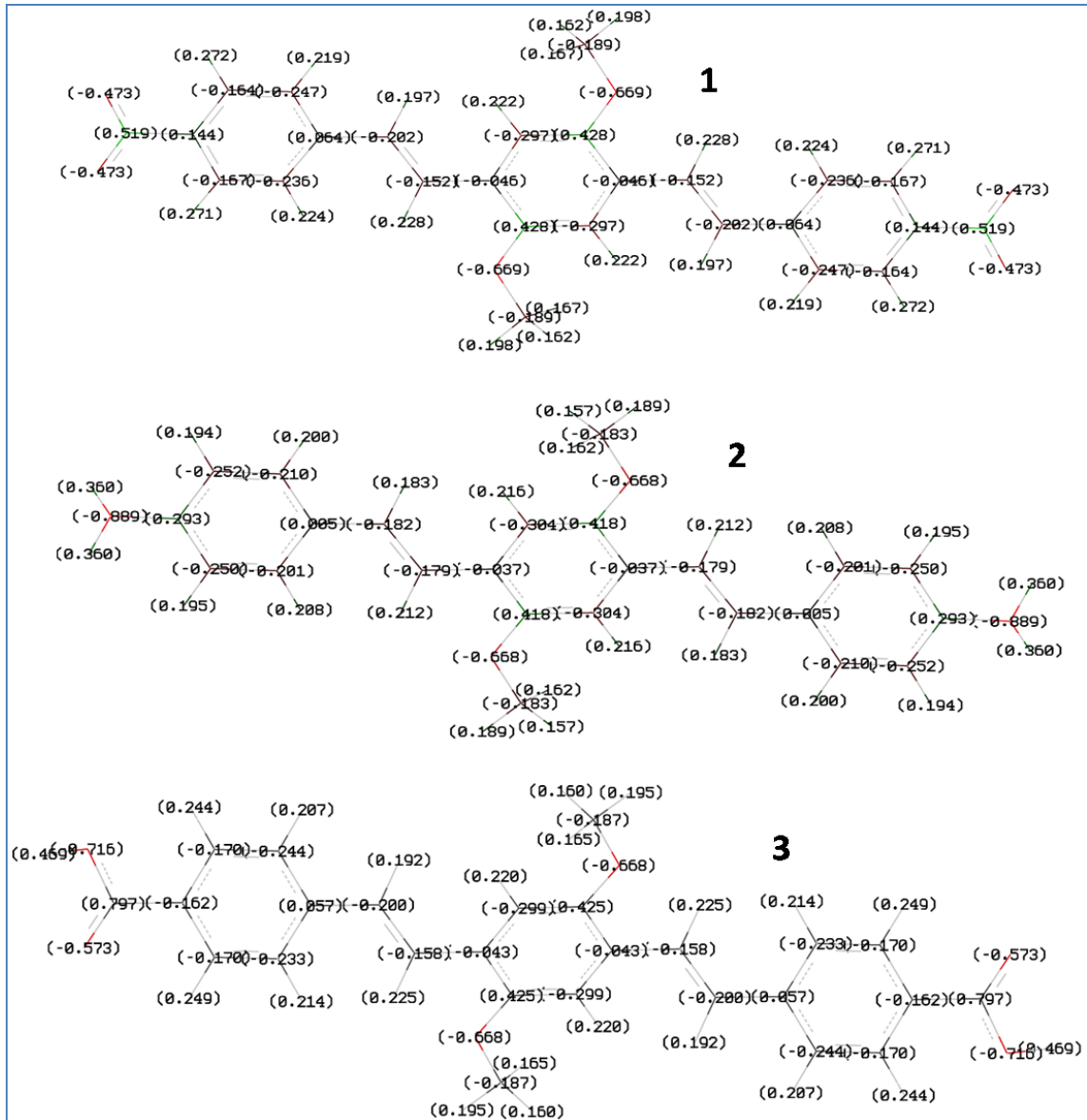


Figura B-1. Cargas de Mulliken para los oligómeros 1, 2 y 3 calculadas con HF/631G(d).

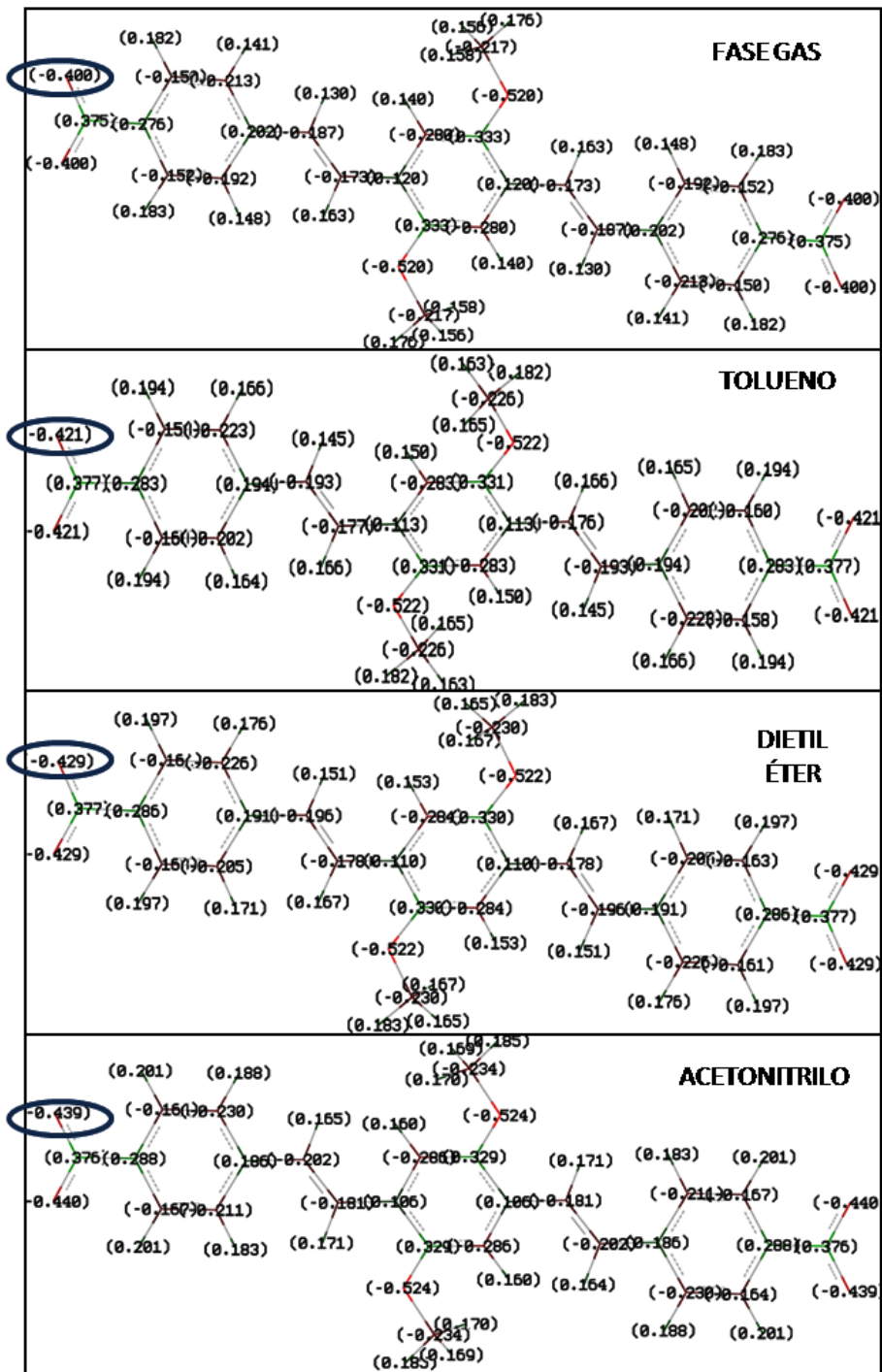


Figura B-2. Cargas de Mulliken para el Oligómero 1 en fase gaseosa y en solución, calculadas con DFT/B3LYP 631G(d).

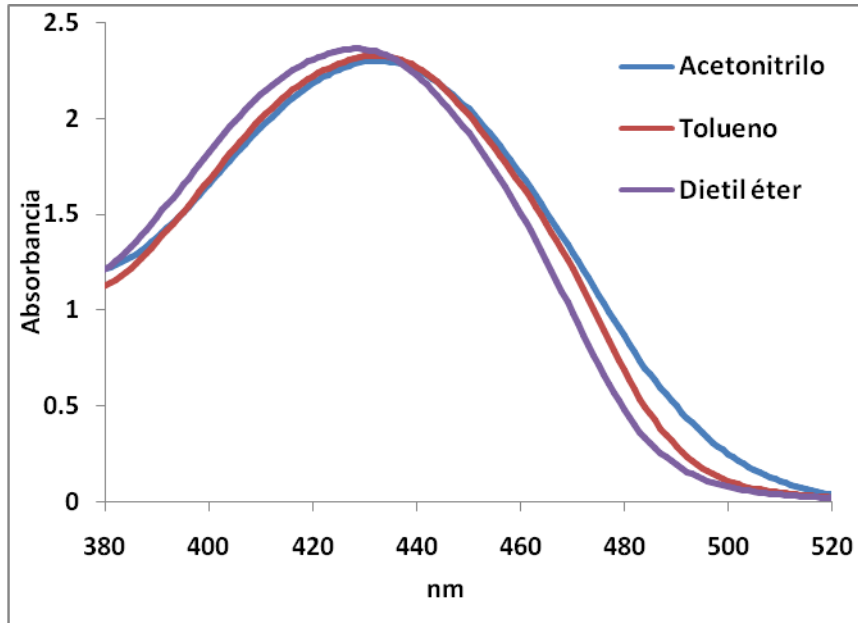
CONJUNTO BASE	6-311++ G(2d,p)	6-311+ G(2d,p)	6-311 G(2d,p)	6-311 G(d,p)	6-31 G(d,p)	6-31G(d)			
	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Tolueno $\epsilon_r = 2.38$	Dietil éter $\epsilon_r = 4.3$	Aceto- nitrilo $\epsilon_r = 37.5$
R(C6–N11)	1.466	1.466	1.468	1.472	1.465	1.465	1.459	1.457	1.453
R(N11–O12)	1.227	1.227	1.226	1.225	1.233	1.233	1.235	1.236	1.237
R(N11–O13)	1.227	1.227	1.226	1.225	1.233	1.233	1.235	1.235	1.237
R(C1–C2)	1.381	1.381	1.381	1.384	1.386	1.386	1.386	1.386	1.386
R(C2–C3)	1.408	1.408	1.407	1.41	1.413	1.413	1.413	1.414	1.414
R(C3–C4)	1.406	1.406	1.406	1.408	1.411	1.411	1.412	1.412	1.413
R(C4–C5)	1.384	1.384	1.384	1.386	1.388	1.388	1.388	1.388	1.388
R(C5–C6)	1.389	1.389	1.388	1.39	1.394	1.394	1.396	1.396	1.397
R(C6–C1)	1.392	1.392	1.394	1.394	1.397	1.397	1.398	1.399	1.4
R(C3–C14)	1.458	1.458	1.458	1.46	1.461	1.461	1.46	1.46	1.46
R(C14–C16)	1.347	1.347	1.346	1.349	1.352	1.353	1.354	1.354	1.354
R(C16–C18)	1.455	1.455	1.455	1.456	1.458	1.458	1.458	1.458	1.459
R(C18–C19)	1.415	1.415	1.415	1.418	1.42	1.42	1.42	1.42	1.421
R(C18–C20)	1.402	1.402	1.401	1.404	1.406	1.406	1.407	1.407	1.407
R(C19–C21)	1.386	1.386	1.386	1.388	1.391	1.391	1.392	1.392	1.392
R(C20–C22)	1.386	1.386	1.386	1.388	1.391	1.391	1.392	1.392	1.392
R(C21–C24)	1.402	1.402	1.401	1.404	1.406	1.406	1.407	1.407	1.407
R(C22–C24)	1.415	1.415	1.418	1.418	1.42	1.42	1.42	1.42	1.421
R(C19–O44)	1.366	1.366	1.365	1.365	1.367	1.367	1.366	1.365	1.365
R(O44–C45)	1.42	1.42	1.419	1.421	1.419	1.419	1.422	1.423	1.424
R(C22–O43)	1.366	1.366	1.365	1.365	1.367	1.367	1.366	1.365	1.365
R(O43–C49)	1.42	1.42	1.419	1.421	1.419	1.419	1.422	1.423	1.424
R(C24–C26)	1.455	1.455	1.455	1.456	1.458	1.458	1.458	1.458	1.459
R(C26–C28)	1.347	1.347	1.346	1.349	1.352	1.353	1.354	1.354	1.354
R(C28–C30)	1.458	1.458	1.458	1.46	1.461	1.461	1.46	1.46	1.46
R(C30–C31)	1.406	1.406	1.406	1.408	1.411	1.411	1.412	1.412	1.413
R(C30–C32)	1.408	1.408	1.407	1.41	1.413	1.413	1.413	1.414	1.414
R(C31–C33)	1.384	1.384	1.384	1.386	1.388	1.388	1.388	1.388	1.387
R(C32–C35)	1.381	1.381	1.381	1.384	1.386	1.386	1.386	1.386	1.386
R(C33–C37)	1.389	1.389	1.388	1.39	1.394	1.394	1.396	1.396	1.397
R(C35–C37)	1.392	1.392	1.394	1.394	1.397	1.397	1.398	1.399	1.4
R(C37–N40)	1.466	1.466	1.468	1.472	1.465	1.465	1.459	1.457	1.453
R(N40–O41)	1.227	1.227	1.226	1.225	1.233	1.233	1.235	1.236	1.237
R(N40–O42)	1.227	1.227	1.226	1.225	1.233	1.233	1.235	1.235	1.237

Tabla B-1. Longitudes de enlace correspondientes a la geometría optimizada para el Oligómero 1 en fase gaseosa y en solución usando DFT/B3LYP.

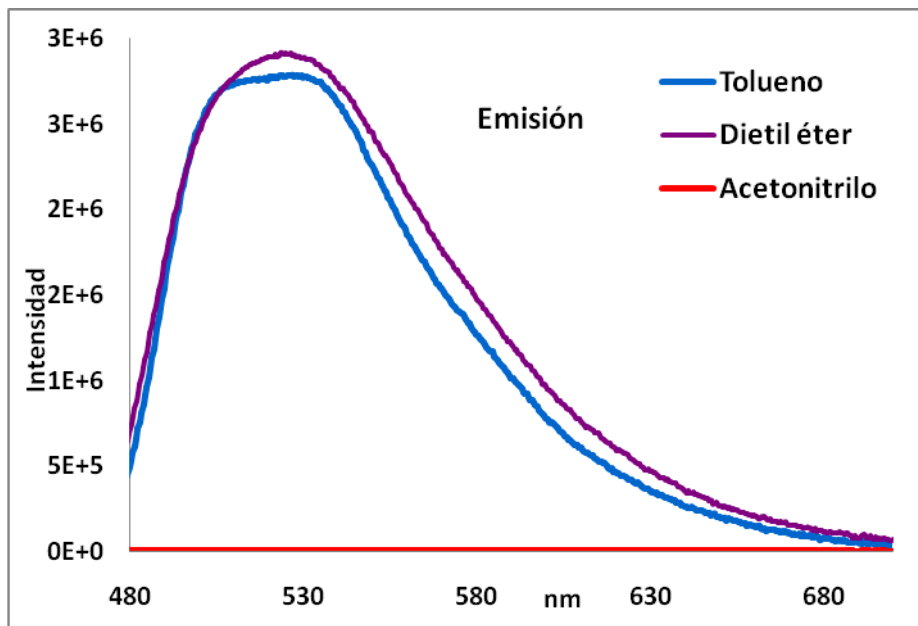
Conjunto base	6-31 G (d)	6-31 G (d,p)	6-311 G (d,p)	6-311 G (2d,p)	6-311+G (2d,p)	6-311++G (2d,p)	6-31 G (d) + %ET		
Fase	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Gas $\epsilon_r = 1$	Tolueno $\epsilon_r = 2.38$	Dietiléter $\epsilon_r = 4.3$	CH <sub>3</sub> CN $\epsilon_r = 37.5$
HOMO [eV]	-5.60	-5.61	-5.82	-5.77	-5.93	-5.93	-5.81	-5.77	-5.70
LUMO [eV]	-2.87	-2.87	-3.09	-3.03	-3.28	-3.28	-3.28	-3.29	-3.30
Banda prohibida [eV]	2.73	2.73	2.72	2.74	2.65	2.65	2.53	2.48	2.40

**Tabla B-2.** HOMO, LUMO y banda prohibida del Oligómero 1 calculados mediante DFT/B3LYP. En solución se incluyó el porcentaje de error teórico %ET.

## Anexo C. ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN



**Figura C-1.** Espectro de absorción del Oligómero 1 en tolueno, dietil éter y acetonitrilo. Grupo de Investigación en Macromoléculas, Universidad Nacional.



**Figura C-2.** Espectro de emisión del Oligómero 1 en tolueno, dietil éter y acetonitrilo. Grupo de Investigación en Macromoléculas, Universidad Nacional.