

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA



**CÁLCULO DE LA PRIMERA HIPERPOLARIZABILIDAD ELECTRÓNICA DE LAS  
MOLÉCULAS INAMIDAS Y MEROCIANINAS EMPLEANDO LA TEORÍA DEL  
FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.**

presentado

de

Elena

título de

Trabajo Especial de Grado

ante la ilustre Universidad Central

Venezuela, por la Br. Anelisse

Bastardo Quero, para optar al

Licenciado en Química.

Caracas, Octubre, 2011

Yo, Doctor Emilio Squitieri, investigador del Laboratorio de Química Teórica y Computacional de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

CÁLCULO DE LA PRIMERA HIPERPOLARIZABILIDAD ELECTRÓNICA DE LAS  
MOLÉCULAS INAMIDAS Y MEROCIANINAS EMPLEANDO LA TEORÍA DEL  
FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.

Que presenta el Br. Anelisse Elena Bastardo Quero, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el laboratorio de Química Computacional del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, bajo nuestra dirección, durante los años 2010 y 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 28 de octubre de 2011.

---

(Tutor: Dr. Emilio Squitieri)

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "CÁLCULO DE LA PRIMERA HIPERPOLARIZABILIDAD ELECTRÓNICA DE LAS MOLÉCULAS INAMIDAS Y MEROCIANINAS EMPLEANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD", presentado por la Br. Anelisse Elena Bastardo Quero, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Dr. Emilio Squitieri (Tutor)

---

Dr. Héctor Gutiérrez

---

Dr. Héctor Franco

## RESUMEN

En este trabajo especial de grado se calculó la primera hiperpolarizabilidad total en algunas moléculas tipo push-pull, las merocianinas e inamidas, empleando el programa Gaussian 03 y 09. El método utilizado fue el DFT junto con el conjunto base 6-31+G(d,p) en el vacío y el solvente.

En el caso de las moléculas merocianinas 1 y 2, inicialmente fueron modeladas en el programa GaussView, optimizadas por el método AM1 y reoptimizadas por el DFT/B3LYP en el vacío y  $\text{CHCl}_3$  usando el conjunto base 6-31+G(d,p). Encontramos que la inclusión del solvente descrito por el modelo PCM, ligeramente modificó las distancias de enlace y ángulos de las citadas moléculas.

Posteriormente se calculó la  $\beta$  en el vacío en los sustituyentes H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  y  $\text{C}_4\text{H}_9$  de las moléculas merocianinas 1 y 2, usando el método DFT en los funcionales B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X con el conjunto base 6-31+G(d,p). Observamos que los efectos de la cadena alifática de los sustituyentes no generaron cambios significativos en los valores de  $\beta$ .

Por último se calculó la  $\beta$  en los solventes  $\text{CHCl}_3$ , THF y DMF usando el método DFT en los funcionales B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X junto con el conjunto base 6-31+G(d,p). Encontramos que la inclusión del solvente en la molécula 1 disminuyó el valor de  $\beta$ , mientras que para la molécula 2 aumentó su valor.

Las moléculas inamidas fueron modeladas en el programa GaussView, optimizadas por el método AM1 y reoptimizadas en el vacío mediante el método DFT/B3LYP con el conjunto base 6-31+G(d,p).

Acto seguido, se calculó la  $\beta$  por el método DFT en los funcionales BMK y M05-2X usando el conjunto base 6-31+G(d,p) en el vacío y en los solventes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y MeOH. A

medida que el valor de la constante dieléctrica aumentó, el valor de  $\epsilon'$  tiende a alcanzar un valor constante semejante a un comportamiento asintótico.

Se estudió la relación estructura-propiedad en la molécula inamida en donde al realizar un cambio en la estructura (aumentar la cadena conjugada con unidades de triples enlaces desde uno hasta cuatro) afectó la propiedad de  $\epsilon'$  incrementando su magnitud. El funcional BMK dio el mayor valor de  $\epsilon'$  en comparación con el M05-2X en los cuatro triples enlaces.

## **DEDICATORIA**

Infinitas gracias a Dios, al Espíritu Santo, a la Santísima Virgen y las ánimas del purgatorio ya que siempre obtuve fortaleza, razonamiento y salud para culminar esta tesis.

A mis padres Antonio Bastardo Casañas y Margoth Quero de Bastardo, los cuales me apoyaron incondicionalmente, animaron y me inculcaron valores que forman parte de mi personalidad así como el amor por la Universidad Central de Venezuela. Sus consejos fueron de mucha ayuda a la hora de resolver cualquier inconveniente que se me presentó en la elaboración de este Trabajo Especial de Grado.

A mi abuelo Miguel Ángel Quero, por el que siento gran afecto, ya que siempre ha estado pendiente de mí en cada etapa de mi vida. A mi abuela Carmen Victoria Arévalo de Quero y al resto de los integrantes de mi familia.

A la familia Herrera Quero, quienes siempre me abrieron las puertas de su casa sin importar el día o la hora cuando lo necesité. De ellos obtuve gran apoyo. Gracias Gerardo, Meira, Yvonne, Virginia y mi querido Ivancito que con sus elocuencias me ayudaba a eliminar el estrés en los momentos más difíciles.

A mi amigo Pablo Neacato, profesor de esta escuela, quien siempre me ayudo, animo, me enseñó las técnicas del laboratorio, a diagramar, graficar y tener paciencia. Sus consejos me fueron de gran utilidad.

A mis amigas Riemmar, Ismenia, Neidy, Albani, Victoria, Rosangel, Nataly y Sheerly las cuales me alentaron, animaron y tuve la dicha de pasar los mejores momentos en la facultad. Particularmente a Dayana, quien me hizo reír con su humor sarcástico.

A mis amigos César, David, Juan, Erick, Dheivy y Edgardo quienes también me apoyaron. A todos mis compañeros de la opción básica y a mi grupo del Colegio La Salle La Colina en especial a Andreína, David, Karel y Manuel.

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios todo poderoso.

A la Universidad Central de Venezuela la cual contribuyó a mi formación personal y académica.

A los Doctores Emilio Squitieri (tutor) y Anibal Sierralta (Jefe del Laboratorio de Química Computacional del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC),

quienes me guiaron durante la delicada labor de modelar el capitel de la columna fundamental de este Trabajo Especial de Grado.

A los integrantes del Laboratorio de Química Computacional del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Dra. Beulah Griffe, Dr. Rafael Añez, Dr. Lenin Díaz y Lic. Paola Alejos quienes de manera desinteresada, pese a sus múltiples ocupaciones, buscaron el tiempo para enseñarme a realizar los cálculos, orientarme y asesorarme durante mi permanencia en el laboratorio.

A mis profesores de la opción básica, quienes me brindaron conocimientos y despertaron mi interés por la química teórica en especial el Prof. Héctor Franco, Héctor Gutiérrez, Edgardo Leal y el Prof. Ledezma.

A los profesores de la Escuela de Química José Daniel Martínez y Milagros Velásquez los cuales me brindaron su confianza. A la profesora Milagros, de la Escuela de Farmacia y al Prof. Carlos Landaeta, quien colaboró con el Dr. Emilio Squitieri en la tutoría del presente Trabajo Especial de Grado.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	11

2.1	Química cuántica.....	11
2.2	Métodos de química cuántica.....	11
2.3	Aproximación de Born- Oppenheimer.....	12
2.4	Principio variacional.....	13
2.5	Gaussian 09 y 03.....	13
2.6	Teoría del Funcional de la Densidad.....	14
2.7	Teorema de Hohenberg-Kohn (1964).....	15
2.8	Teorema variacional de Hohenberg-Kohn.....	16
2.9	Teorema de Khon-Sham (1965).....	16
2.10	Energía de intercambio y correlación.....	18
2.11	Aproximación de la Densidad Local (LDA).....	19
2.12	Aproximación de la Densidad de Espín Local (LSDA).....	19
2.13	Aproximación por Gradiente Corregido (GGA).....	20
2.14	Funcionales meta-GGAs.LSDAs, GGAs y meta-GGAs.....	20
2.15	Funcionales híbridos.....	21
2.16	Funcional B3LYP.....	21
2.17	Funcional M05.....	22
2.18	Funcional M05-2X.....	23
2.19	Funcional BMK.....	24



2.20	Funcional PBE0.....	25
2.21	Funciones base.....	26
2.22	Ventajas del DFT.....	29
2.23	Desventajas del DFT.....	29
2.24	Efectos del disolvente.....	29
2.25	Modelo del Continuo Polarizable (PCM).....	30
2.26	Propiedades ópticas no lineales.....	31
2.27	Primera hiperpolarizabilidad $\beta$ .....	33
3.	ANTECEDENTES.....	36
4.	OBJETIVOS.....	47
4.1	Objetivo general.....	47
4.2	Objetivos específicos.....	47
4.2.1	Moléculas merocianinas.....	47
4.2.2	Molécula inamida.....	47
5.	METODOLOGÍA.....	49
5.1	Parámetros geométricos. Moléculas Merocianinas.....	50
5.2	Cálculo de la primera hiperpolarizabilidad total estática.....	50
5.2.1	Vacío.....	50
5.2.2	Efectos del solvente.....	51

5.2.3	Molécula inamida.....	51
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	53
6.1	Parámetros geométricos. Moléculas merocianinas.....	53
6.1.1	Molécula merocianina 1.....	53
6.1.2	Molécula merocianina 2.....	56
6.2	Cálculo de la primera hiperpolarizabilidad total estática.....	61
6.2.1	Vacío.....	61
6.2.1.1	Molécula merocianina 1.....	62
6.2.1.2	Molécula merocianina 2.....	65
6.2.2	Efecto del solvente.....	68
6.2.2.1	Molécula merocianina 1.....	68
6.2.2.2	Molécula merocianina 2.....	71
6.2.2.3	Antecedentes sobre los efectos del solvente.....	76
6.2.3	Molécula inamida.....	79
7.	CONCLUSIONES.....	85
7.1	Parámetros geométricos. Moléculas merocianinas.....	85
7.2	Cálculo de la primera hiperpolarizabilidad total estática.....	85
7.2.1	Vacío.....	85
7.2.1.1	Molécula merocianina 1.....	86

7.2.1.2 Molécula merocianina 2 .....	86
7.2.1.3 Moléculas merocianinas 1 y 2.....	87
7.2.2 Efectos del solvente.....	87
7.2.2.1 Moléculas merocianinas 1 y 2.....	87
7.2.3 Molécula inamida.....	87
8. BIBLIOGRAFÍA.....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de la primera hiperpolarizabilidad total de las moléculas feniltiazina reportadas por H. Alyar y col [13].....	4
Tabla 2. Valores de la primera hiperpolarizabilidad experimental para las porfirinas reportados por S. Priyadarshy y col [38].....	38

Tabla 3. Valores de la primera hiperpolarizabilidad para las moléculas p-nitroanilina (NA) a la molécula 4-hidroxi-4'-nitroestibeno (HONS) usando los funcionales PBE0, B3LYP y BMK.....	39
Tabla 4. Valores de la primera hiperpolarizabilidad experimental reportados por F. Meyers y col [40].....	42
Tabla 5. Solventes empleados por Smith. J y col [19].....	44
Tabla 6. Resultados de la componente de la primera hiperpolarizabilidad estática en los solventes: cloroformo, THF y DMF obtenidos por Smith. J y col [15].....	44
Tabla 7. Valores de las distancias de enlace c-c en el vacío y en CHCl <sub>3</sub> por los métodos AM1, B3LYP/DFT junto con el conjunto base 6-31+G (d,p).....	53
Tabla 8. Valores de los ángulos de la molécula 1 en el vacío y en CHCl <sub>3</sub> por los métodos AM1, DFT junto con el conjunto base 6-31+G (d,p).....	55
Tabla 9. Valores de las distancias de enlace c-c de la molécula 2 en el vacío y CHCl <sub>3</sub> por los métodos AM1 y DFT/6-31+G(d,p).....	57
Tabla 10. Valores de los ángulos de la molécula 2 en el vacío y solvente por los métodos AM1 y DFT/6-31+G(d,p).....	58
Tabla 11. Duración de los cálculos de la molécula 1 descritos en días, horas, minutos y segundos empleando el método DFT/6-31+G(d,p) tanto en el vacío como en CHCl <sub>3</sub> ..	60
Tabla 12. Duración de los cálculos de la molécula 2 descritos en días, horas, minutos y segundos empleando el método DFT/6-31+G(d,p) tanto en el vacío como en CHCl <sub>3</sub> ..	61
Tabla 13. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 1 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente hidrógeno.....	62
Tabla 14. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 1 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente metil.....	62
Tabla 15. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 1 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente etil.....	62
Tabla 16. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 1 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente propil.....	62

Tabla 17. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 1 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente butil.....	63
Tabla 18. Valores de de la molécula 1 en los sustituyentes (H, CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> y C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) empleando el método DFT/6-31+G(d,p).....	63
Tabla 19. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 2 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente hidrógeno.....	65
Tabla 20. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 2 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente metil.....	65
Tabla 21. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 2 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente etil.....	65
Tabla 22. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 2 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente propil.....	65
Tabla 23. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 2 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente butil.....	66
Tabla 24. Valores de de la molécula 2 en los sustituyentes (H, CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> y C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) empleando el método DFT/6-31+G(d,p).....	66
Tabla 25. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 en CHCl <sub>3</sub> optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p)...	69
Tabla 26. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 en THF optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p)...	69
Tabla 27. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 en DMF optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p)...	6
Tabla 28. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 optimizados en CHCl <sub>3</sub> por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	69
Tabla 29. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 optimizados en THF por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	69
Tabla 30. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 optimizados en DMF por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	70

Tabla 31. Valores de $\alpha$ optimizados en el vacío y en el solvente de la molécula merocianina 1 en $\text{CHCl}_3$ , THF y DMF empleando el método DFT/6-31+G (d,p) .....	70
Tabla 32. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 en $\text{CHCl}_3$ optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p)...	71
Tabla 33. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 en THF optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p)...	72
Tabla 34. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 en DMF optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p)...	72
Tabla 35. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 optimizados en $\text{CHCl}_3$ por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	72
Tabla 36. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 optimizados en THF por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	72
Tabla 37. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 optimizados en DMF por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	72
Tabla 38. Valores de $\alpha$ optimizados en el vacío y en el solvente de la molécula merocianina 2 en $\text{CHCl}_3$ , THF y DMF empleando el método DFT/6-31+G (d,p) .....	73
Tabla 39. Valores de $\alpha$ y $\beta$ de las moléculas merocianina 1 y 2 en $\text{CHCl}_3$ , THF y DMF empleando el método DFT/6-31+G (d,p).....	74
Tabla 40. Valores de la primera hiperpolarizabilidad estática de las moléculas PYRI, CHINO y ACRI tanto en fase gaseosa como en los solventes reportados por [11].....	77
Tabla 41. Valores de la primera hiperpolarizabilidad promedio empleando el método DFT en el solvente DMSO reportados por Cardoso y col [5].....	78
Tabla 42. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de n=1 en el vacío y solvente por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	79
Tabla 43. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de n=2 en el vacío y solvente por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	79
Tabla 44. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de n=3 en el vacío y solvente por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	80

Tabla 45. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de $n=4$ en el vacío y solvente por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	80
Tabla 46. Valores de $\beta$ de la molécula inamida para cada triple enlace en el vacío y solvente empleando el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	80
Tabla 47. Valores de la diferencia de $\beta$ entre dos triples enlaces consecutivos de la molécula inamida en el vacío y solvente empleando el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	82
Tabla 48. Valores de la diferencia de $\beta$ entre los funcionales BMK y M05-2X para cada triple enlace empleando el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	84

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Propiedades Ópticas Lineales y no Lineales de un material.....	2
Figura 2. Molécula tipo push-pull.....	3
Figura 3. Molécula m-nitroanilina.....	3
Figura 4. Molécula p-nitroanilina.....	4
Figura 5. Molécula feniltriazina.....	4
Figura 6. Molécula reportada por Corozzi y col [11].....	5
Figura 7. Moléculas merocianinas. Sustituyente etil.....	6
Figura 8. Molécula inamida.....	6
Figura 9. Moléculas merocianinas reportadas por Smith y col [15,19].....	7
Figura 10. Molécula p-nitroanilina.....	8
Figura 11. Molécula reportada por Cardoso y col [5].....	9
Figura 12. Molécula reportada por Kryill. Y y col [21].....	9
Figura 13. Molécula D-ZnDPP-A.....	39
Figura 14. Molécula D-ZnDPP-ZnDPP-A.....	39
Figura 15. Molécula 4-nitroanilina y 4-hidroxi-4'-nitroestibeno reportada por Kryill y col [1].....	40
Figura 16. Molécula push-pull D-ZnDPP-A con grupo donador de electrones: amino y grupo atractor de electrones: nitro.....	41



Figura 17. Moléculas polienos sustituidos reportados por Meyers y col [40].....	42
Figura 18. Moléculas merocininas con el sustituyente R.....	51
Figura 19. Molécula merocianina 1 numerada.....	54
Figura 20. Molécula merocianina 2 numerada.....	57
Figura 21. Molécula merocianina 1. Distancia c=c.....	64
Figura 22. Molécula merocianina 2. Distancia c=c.....	67
Figura 23. Grupos donadores de electrones.....	68
Figura 24. Moléculas Merocianinas reportadas por Corozzi. A y col [11].....	76
Figura 25. Moléculas reportadas por Cardoso y col [5].....	78

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Primera hiperpolarizabilidad ( $\times 10^{-30}$ esu) en función de la separación entre la energía del estado fundamental y el primer estado excitado. [38]. Serie 1: fase gas, serie 2: cloroformo y serie 3: agua.....	37
Gráfica 2. Primera hiperpolarizabilidad longitudinal en función de la longitud de enlace reportada por Denis. J. y col [39].....	40
Gráfica 3. Primera hiperpolarizabilidad experimental en función de la constante dieléctrica empleando los resultados de la tabla 6 obtenidos por Smith. J y col [15]....	45
Gráfica 4. Valores de las distancias de enlace c-c ( $^{\circ}$ ) por el método DFT/B3LYP de la molécula 1 en el vacío y en $\text{CHCl}_3$ por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p) .....	54
Gráfica 5. Ángulos de la molécula 1 en el vacío y en $\text{CHCl}_3$ por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	55
Gráfica 6. Valores de la molécula 1 en $\text{CHCl}_3$ por el método DFT/6-31+G(d,p) versus la optimización en el vacío por el método AM1.....	56
Gráfica 7. Valores de los ángulos de la molécula 1 en $\text{CHCl}_3$ por el método DFT/6-31+G(d,p) versus la optimización en el vacío por el método AM1.....	56
Gráfica 8. Valores de las distancias de enlace c-c de la molécula 2 en el vacío y en $\text{CHCl}_3$ por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	58
Gráfica 9. Valores de los ángulos obtenidos para la molécula 2 en el vacío y en $\text{CHCl}_3$ por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	59

Gráfica 10. Valores de las distancias de enlace c-c molécula 2 en CHCl <sub>3</sub> por el método DFT/6-31+G(d,p) versus en el vacío por el método AM1.....	59
Gráfica 11. Valores de los ángulos de la molécula 2 en CHCl <sub>3</sub> por el método DFT/6-31+G(d,p) versus en el vacío por el método AM1.....	59
Gráfica 12. Valores de de la molécula 1 versus las distancias c=c en los cinco sustituyentes empleando el método DFT/6-31+G(d,p).....	64
Gráfica 13. Valores de de la molécula 2 versus las distancias de doble enlace c=c de los cinco sustituyentes usando el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	67
Gráfica 14. Valores de de la molécula 1 versus las constantes dieléctricas usando el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	71
Gráfica 15. Valores de de la molécula 2 versus las constantes dieléctricas usando el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	73
Gráfica 16. Valores de de la molécula 2 versus las constantes dieléctricas usando el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	75
Gráfica 17. Valores de de la molécula 2 versus las constantes dieléctricas usando el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).....	75
Gráfica18. Valores de de la molécula Inamida versus las constantes dieléctricas del vacío y solvente.....	81
Gráfica 19. Valores de de la molécula inamida versus el número de triples enlaces (n).....	83

## SIMBOLOGÍA

Sistema químico de enlaces pi conjugado.

Primera hiperpolarizabilidad electrónica.

**NLO:** Óptica no lineal.

$\beta_{zzz}$ : Componente diagonal de la primera hiperpolarizabilidad orientada en el eje .

Constante dieléctrica del solvente.

Separación de la energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado (GAP).

Densidad electrónica.

**SCRF:** Campo de Reacción Autoconsistente.

**PCM:** Modelo del Medio Continuo Polarizable.

**DFT:** Teoría del Funcional de la Densidad.

**EVTC:** Modelo de Enlace de Valencia y Transferencia de Carga.

**BLA:** Alteración de la Longitud de Enlace.

**BOA:** Orden de Alteración del Enlace.

$\hat{H}$ : Operador Hamiltoniano.

Función de onda.

: Coordenada del núcleo .

: Coordenada electrónica.

$\Phi$ : Cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límites del problema.

La delta de Kronecker.

Energía del estado fundamental.

$\varphi_0$ : Función de onda electrónica del estado fundamental.

Potencial externo.

Probabilidad electrónica del estado fundamental.

Función de densidad de prueba.

**KS**: khon-Sham.

: Hamiltoniano de un electrón de khon-Sham.

: Energía de intercambio y correlación

: Energía de correlación.

Densidad de energía cinética.

Densidad electrónica originada por los electrones de espín .

Densidad electrónica de los electrones con espín .

**LDA**: Aproximación de la Densidad Local.

**LSDA**: Aproximación de la Densidad de Espín Local.

**GGA**: Aproximación por Gradiente Corregido.

: Orbitales moleculares.

**STO**: Orbitales de tipo Slater.

**DZ**: Base doble zeta.

**TZ:** Base triple zeta.

## 1. INTRODUCCIÓN

A raíz de la construcción del primer láser en el año 1960 por Maiman [1,2] y la observación de la generación de segundo armónico (SHG) en cuarzo en 1961 [1,3], el campo de la óptica no lineal retomó interés y ha sido objeto de numerosas investigaciones gracias a sus aplicaciones en: swiches fotónicos de alta velocidad [4], moduladores electro ópticos [4], transmisión de data de alta densidad [5], procesamiento de materiales fotomecánicos [6], materiales foto inhibidores [7], entre otros.

Las propiedades ópticas no lineales (NLO) se presentan cuando interactúan un campo electromagnético de alta intensidad (láser) con la materia para generar un nuevo campo electromagnético en donde la: polarización, fase, frecuencia, amplitud u otra característica de propagación cambia respecto a la inicial (figura 1). La polarización no lineal de un material depende de la intensidad del campo aplicado la cual puede ser estática (frecuencia  $\omega=0$ ) o dinámica (frecuencia  $\omega \neq 0$ ) y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$(1)$$

Donde  $P$  es la polarización,  $\chi^{(1)}$  el momento dipolar,  $\chi^{(2)}$  la polarizabilidad,  $\chi^{(3)}$  la primera hiperpolarizabilidad y  $\chi^{(4)}$  es la segunda hiperpolarizabilidad. En la figura 1 se representa el fenómeno de generación de segundo armónico (SHG) o frecuencia doble, es un proceso en el cual la luz de láser del IR cercano de frecuencia ( $\omega$ ) se convierte al atravesar un material NLO, a luz azul de frecuencia ( $2\omega$ ), THG generación del tercer armónico, en donde la frecuencia ( $\omega$ ) cambia a ( $3\omega$ ) [8].

$$\omega \qquad 3\omega \text{ (THG),}$$

$2\omega$  (SHG),

$\omega$ ,

Figura 1. Propiedades Ópticas Lineales y no Lineales de un material.

Una gran variedad de sistemas inorgánicos, organometálicos y orgánicos han sido estudiados debido a su actividad NLO [1]. Pero son las moléculas orgánicas las más estudiadas debido a que presentan las siguientes ventajas:

- Sus constantes dieléctricas son mucho más pequeñas que la mayoría de las moléculas inorgánicas comunes.
- Se pueden sintetizar fácilmente dependiendo de su aplicación.
- Presentan respuestas ultra rápidas, mejor procesabilidad y mayores respuestas NLO [1, 5, 9,10].

Prasad y Willian [1] encontraron que para que un compuesto orgánico presente propiedades NLO significativas debe poseer en su estructura un grupo donador y uno atractor de electrones localizados en los extremos opuestos de la molécula de manera que se produzca una deslocalización de la nube  $\Pi$  de electrones desde el grupo donador hasta el grupo atractor.

Las moléculas tipo push-pull (figura 2), se caracterizan por poseer un grupo donador y atractor de electrones unidos a través de un puente de dobles o triples enlaces conjugados. En general este tipo de moléculas tiene altos valores en la magnitud de la primera hiperpolarizabilidad, que es una propiedad fundamental para el diseño de materiales NLO eficientes [11]. En estas moléculas la cadena de carbonos funciona como puente para la transferencia de la carga intramolecular.

Figura 2. Molécula tipo push-pull.

Actualmente las propiedades fotoretractivas (PR) de los materiales moleculares están controladas en su mayoría por la polarizabilidad y primera hiperpolarizabilidad de cromóferos electroópticos (EO). Estos pueden ser aplicados en holografía óptica y procesamiento de imagen a tiempo real, entre otros. Después del descubrimiento de

los efectos PR, se reconoció que los materiales orgánicos pueden optimizar diferentes funciones ópticas y eléctricas debido a su flexibilidad [7].

Numerosos estudios teóricos utilizando diversos métodos, conjuntos base, estructuras y solventes han sido realizados con el fin de calcular la primera hiperpolarizabilidad, como por ejemplo el trabajo de V. Krishnakuman y col [10]. Estos autores estudiaron las propiedades ópticas en un cristal de m-nitroanilina el cual se obtuvo mediante la técnica de evaporación lenta en solución, empleando el solvente metanol a temperatura ambiente (figura 3). Usaron el método DFT/ B3LYP y el conjunto base 3-21+ G (d,p). De acuerdo a los resultados de los cálculos el cristal exhibe valores de la primera hiperpolarizabilidad distintos de cero y presenta un comportamiento óptico no lineal que permite generar y detectar radiación Terahertz ( $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$ ) por medio del láser Femtosecond ultra corto.

Figura 3. Molécula m-nitroanilina

Ese mismo año, M. Yu y col [12] describieron los efectos del solvente en la primera hiperpolarizabilidad de la p-nitroanilina (figura 4) en acetona. Realizaron comparaciones de los modelos: continuo (PCM), semicontinuo y la aproximación de la supramolécula. Demostraron que los valores de la primera hiperpolarizabilidad muestran una dependencia sustancial con el solvente principalmente el modelo continuo (PCM). Además, encontraron que la posible formación de puentes de hidrógeno de la p-nitroanilina con el solvente provee una moderada contribución al valor de la primera hiperpolarizabilidad. Los cálculos de  $\beta$  fueron realizados utilizando el método HF y el conjunto base: aug-cc-pVDZ \*



Figura 4. Molécula p-nitroanilina

H. Alyar y col [13] estudiaron las propiedades electrónicas (energía electrónica, energía HOMO-LUMO, polarizabilidad y primera hiperpolarizabilidad) de las feniltriazina (figura 5) en la geometría de equilibrio y su dependencia torsional. Las barreras de torsión y curvas de energía potencial fueron calculadas por los métodos: HF y DFT (usando el funcional híbrido B3LYP) usando el conjunto base: 6-31++G (d,p) . La polarizabilidad ( $\alpha$ ) de las feniltriazina decrece cuando se cambia el átomo de nitrógeno a la posición para, mientras que la primera hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) aumenta al cambiar el átomo de H a la posición orto como se muestra en la tabla 1.

Figura 5. Molécula feniltriazina.

Tabla 1. Valores de la primera hiperpolarizabilidad total de las moléculas feniltriazina reportadas por Alyar y col [17].

Feniltriazina	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	$\alpha_{ave}$	$\beta_{tot}$
2-Pz-strz	N	C	N	C	N	C	123,70	990,0
5-Pz-1,2,3	C	N	N	N	C	C	126,70	552,00
4-Pz-1,2,3	N	N	N	C	C	C	127,70	648,30
6-Pz-1,2,4	N	N	C	N	C	C	128,50	877,00
3-Pz-1,2,4	N	N	C	C	N	C	128,70	895,40
5-Pz-,2,4	C	N	N	C	N	C	129,10	1025,00

En el año 2009, Corozzi y col [11] investigaron cómo los efectos del solvente y la estructura afectan la primera hiperpolarizabilidad en Merocianinas (ver figura 6). Emplearon los métodos: DFT/B3LYP y MP2 combinados con el conjunto base: 6-31+G (d). Usaron el modelo (PCM) para describir el solvente. Los cálculos fueron realizados tanto para el estado fundamental como para el excitado. Encontraron que las aproximaciones DFT, son una posible estrategia efectiva únicamente cuando se compara con los resultados MP2 como referencia, debido a los problemas que presenta el método DFT en describir correctamente la alternación de la longitud de

enlace (BLA) en sistemas altamente conjugados para todas las moléculas en diferentes solventes.

Figura 6. Molécula reportada por Corozzi y col [11].

[(5Z)-5-[2-(1-metilpiridin-4(1H)-ilidene) etilidene] tiofen-2(5H)-ilidene] propanedinitrilo.

En este trabajo se desea calcular la primera hiperpolarizabilidad total estática en algunas moléculas merocianinas tipo push-pull (figura 7) por ejemplo:

1. {3-ciano-5,5-dimetil-4-[(1Z)-3-(1-metilpiridin-4(1H)-ilidene)prop-1-en-1-yl]furan-2(5H)-ilidene}propanedinitrilo}.
2. {3-ciano-5,5-dimetil-4-[(1Z,3Z)-3-(1-metilquinolin-4(1H)-ilidene)prop-1-en-1-il]furan-2(5H)-ilidene}propanedinitrilo }.

Figura 7. Moléculas merocianinas. Sustituyente etil.

Molécula 1

Molécula 2

Las cuales han sido analizadas en numerosas investigaciones [4, 5, 6, 7, 11,14 y15] e inamidadas [16] (figura 8). Sin embargo, hasta el presente no se han realizado los estudios teóricos de  $\beta$  en las merocianinas, ni tampoco los cálculos teóricos y experimentales de  $\beta$  en las inamidadas. Consideramos que este trabajo será un aporte al cálculo teórico de la primera hiperpolarizabilidad total en ambas familias de moléculas, tanto en fase gaseosa como en solución.

Figura 8. Molécula Inamida.

Por lo que en este trabajo la inclusión del solvente es de gran interés en la química computacional [17] ya que al tomar en cuenta los efectos del solvente en el cálculo de la primera hiperpolarizabilidad se obtiene una estimación más exacta de los resultados experimentales de  $\beta$ , específicamente cuando se usan solventes polares. Estos efectos producen un rango variable de los valores de beta cuya magnitud puede ser positiva o negativa. La desventaja es que se incrementa el costo computacional. [11, 18].

Las siguientes moléculas merocianinas fueron reportadas por Smith y col [15,19] (figura 9):

1. {3-ciano-5,5-dimetil-4-[(1Z)-3-(1-decilpiridin-4(1H)-ilidene)prop-1-en-1-yl]furan-2(5H)-ilidene}propanedinitrilo}.
2. {3-ciano-5,5-dimetil-4-[(1Z,3Z)-3-(1-decilquinolin-4(1H)-ilidene)prop-1-en-1-il]furan-2(5H)-ilidene}propanedinitrilo }.

Figura 9. Moléculas Merocianinas reportadas por Smith y col [19,22].

Molécula 1

Molécula 2

Las moléculas que se van a emplear en este trabajo (figura 7) son muy similares a las reportadas por Smith y col [15,19] en donde la única diferencia se encuentra en el sustituyente decil, cuya función es incrementar la solubilidad [15]. Estas moléculas debido a su estructura molecular son excelentes candidatas para el diseño de materiales orgánicos electroópticos, siempre y cuando no estén presentes los efectos de agregación y dimerización que traen como consecuencia la disminución del valor de la primera hiperpolarizabilidad. Estos dos efectos se presentan por lo general en: altas concentraciones en solución, solventes polares y cuando la estructura molecular es altamente polar [15].

En la literatura, hasta el presente se encuentran reportados únicamente los valores experimentales de la primera hiperpolarizabilidad estática en solución, cloroformo  $\text{CHCl}_3$ , tetrahidrofurano THF y dimetilformamida DMF de estas dos

moléculas (figura 9) empleando la técnica experimental de Hyper Rayleigh Scattering (HRS) a una longitud de onda de 800 nm.

Por lo tanto, se calculará la  $\beta$  estática total empleando los mismos solventes usados por G.J.Smith y col [15]. Los cálculos se realizarán con el programa Gaussian 03 y 09 utilizando el método de Campo de Reacción Autoconsistente (SCRF) y el Modelo del Medio Continuo Polarizable (PCM). El modelo PCM es el más adecuado para la descripción del solvente que los modelos discretos ya que presenta menor costo computacional [17].

Se usará la metodología DFT con cinco funcionales híbridos: B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X. El funcional B3LYP junto con el conjunto base: 6-31+ G (d,p) ha sido empleado en la literatura [20] para el cálculo de la primera hiperpolarizabilidad de la p-nitroanilina (ver figura 10). La primera hiperpolarizabilidad fue calculada utilizando la aproximación de campo finito. Los autores encontraron una buena correspondencia entre los valores experimentales y teóricos de  $\beta$ .

Figura 10. Molécula p-nitroanilina

Pese a este resultado favorable para el caso del método DFT, otras investigaciones muestran resultados contrarios para moléculas de mayor tamaño. C. Cardoso y col [5] por ejemplo, calcularon la primera hiperpolarizabilidad para azobencenos (figura 11) usando los métodos: semiempírico, DFT y TDDFT. En el caso del método DFT utilizaron el funcional híbrido: B3LYP junto con el conjunto base: 6-311+ G(d,p). Para el solvente emplearon el modelo PCM. Los autores encontraron que los métodos DFT y TDDFT sobreestiman de manera considerable el valor de beta cuando se toman en cuenta los efectos del solvente. Estos autores recomiendan, para el caso de sistemas moleculares grandes los métodos semiempíricos ya que son más rápidos para el cálculo de la primera hiperpolarizabilidad a pesar de no ser los más exactos.

Figura 11. Molécula reportada por Cardoso y col [5]  
{3-ciano-5,5-dimetil-4-[(1Z)-3-(1-pentano-1,5-diol-piridin-4(1H)-ene)prop-1-en-1-yl]furan-2(5H)-  
ilidene}propanedinitrilo}

Por su parte, Kryill. Y y col [21] calcularon la primera hiperpolarizabilidad en las moléculas estilbenos sustituidos (figura 12) utilizando el método DFT con los funcionales PBE0, BMK, M05 y M05-2X y las metodologías HF y MP2. Encontraron que los cuatro funcionales híbridos presentan una sobreestimación del valor de la primera hiperpolarizabilidad, la cual disminuye a medida que aumenta el porcentaje de correlación HF.

- PBE1PBE (25% HF).
- M05 (28 % HF).
- BMK (42 % HF).
- M05-2X (56 % HF).

Estos investigadores llegaron a la conclusión de que ninguno de los tres métodos (HF, MP2 y DFT) deben ser usados para predicciones cuantitativas de la primera hiperpolarizabilidad. Pese a esto, la ventaja de emplear el método DFT es que puede ser usado para cálculos en moléculas de 100 o más átomos [22]. Además Incluye los efectos de correlación electrónica, consumen el mismo tiempo que los cálculos en HF y presentan menor demanda computacional que el método MP2 [23].

Figura 12. Molécula reportada por Kryill. Y y col [21].  
4-[(E)-2-(4-nitrofenil)etenil]fenol

Para Krill y col [21] el funcional M05-2X proporciona resultados de  $\beta$  más cercanos a los experimentales al compararlo con los valores del método MP2 para predicciones semicuantitativas. Es por ello que se va a emplear este funcional para calcular la primera hiperpolarizabilidad estática en la segunda familia de moléculas:

inamidas (figura 8), sintetizadas recientemente en el año 2010 [16]. El conjunto base a emplear es 6-31+ G (d,p) en los solventes metanol y diclorometano por ser las Inamidas solubles en estos.

Estas moléculas se encuentran frecuentemente en productos naturales con actividad biológica significativa [16]. En este trabajo especial de grado se pretende estudiar la relación estructura-propiedad. Se espera que al variar la estructura (aumentar una unidad de triple enlace desde  $n=1$  a  $n=4$  (figura 14) se produce un cambio en la propiedad (primera hiperpolarizabilidad  $\beta$  total).

Hasta el presente no se encuentran reportados en la literatura valores experimentales y teóricos de la primera hiperpolarizabilidad estática total de estas moléculas tanto en vacío como en solvente. De allí la conveniencia de este cálculo ya que podría redundar en nuevas aplicaciones en diversos campos de la ciencia, tecnología y abrir nuevas líneas de investigación. En tal sentido, la aplicación del método teórico podría resultar de gran valor.

## **2. FUNDAMENTO TEÓRICO**

### **2.1 Química cuántica.**

Sus postulados expresan que los sistemas microscópicos se pueden describir por funciones de onda que caracterizan completamente todas las propiedades físicas del sistema. En particular hay operadores mecanocuánticos que corresponden a cada observable físico. Al aplicar estos operadores sobre la función de onda se predice la

probabilidad de que el sistema tenga un valor o rango de valores (escalares, vectores, etc) para el observable físico [24].

La influencia de la química cuántica se manifiesta en todas las ramas de la química. Los fisicoquímicos utilizan la mecánica cuántica para calcular las propiedades termodinámicas de los gases, interpretar espectros moleculares, y propiedades moleculares teóricas, entre otras. Los químicos orgánicos emplean la mecánica cuántica para estimar las estabilidades relativas de las moléculas, calcular las propiedades de los intermedios de reacción, investigar mecanismos de las reacciones químicas y analizar espectros de RMN. Los químicos analíticos interpretan las frecuencias e intensidades de los espectros mediante el uso de la mecánica cuántica. Por su parte los químicos inorgánicos, emplean un método mecanocuántico aproximado para predecir y explicar las propiedades de los iones complejos de los metales de transición [23].

## 2.2 Métodos de química cuántica

Los cuatro métodos más importantes para calcular las propiedades moleculares en química cuántica son: el ab initio, el semiempírico, el método del funcional de la densidad y mecánica molecular.

El método ab initio (primeros principios) usa el hamiltoniano molecular correcto y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales. El método semiempírico utiliza un hamiltoniano más simple que el hamiltoniano molecular correcto y emplea parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales o con los resultados de los cálculos ab initio. El método del funcional de la densidad no intenta calcular la función de onda molecular, sino la densidad de probabilidad electrónica molecular,  $\rho$ , y calcula la energía electrónica molecular a partir de  $\rho$ . El método de mecánica molecular visualiza la molécula como un

conjunto de átomos que se mantienen unidos por enlaces, expresa la energía molecular en términos de constante de fuerzas para la flexión y tensión del enlace y otros parámetros [23].

### **2.3 Aproximación de Born- Oppenheimer.**

Esta aproximación básica de la química cuántica consiste en separar los movimientos electrónico y nuclear. El tratamiento matemático indica que la verdadera función de onda molecular se aproxima mediante:

$$\psi \approx \psi_e \psi_n \quad (1)$$

Donde en el sistema molecular el núcleo se mueve mucho más lento que los electrones, ya que los protones y neutrones son 1800 veces más masivos que los electrones. La aproximación de Born-Oppenheimer introduce poco error para el estado electrónico fundamental de las moléculas diatómicas. Para los estados electrónicos excitados, las correcciones son mayores que para el estado fundamental, pero usualmente son todavía pequeñas si se comparan con los errores introducidos por la aproximación empleada para resolver la ecuación electrónica de Schrödinger de moléculas polielectrónicas [23].

### **2.4 Principio variacional.**



El método de variaciones está basado en el teorema de variaciones que se fundamenta en un sistema cuyo operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  es independiente del tiempo, y su valor propio de energía más bajo es si  $\phi$  es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límites del problema, entonces:

$$\text{si } \phi \text{ está normalizada.} \quad (2)$$

## 2.5 **Gaussian 09 y 03.**

Es un potente programa que ofrece sofisticadas técnicas para el modelado de la estructura electrónica. Es usado por químicos, ingenieros químicos, bioquímicos y físicos entre otros. Este programa predice las energías, estructuras moleculares, las frecuencias vibracionales, propiedades moleculares y reacciones en una amplia variedad de sistemas químicos.

Entre las ventajas que ofrece se encuentran:

- Produce modelos precisos y fiables.
- La configuración de los cálculos es simple y directa, las técnicas complejas son totalmente automatizadas.
- Los resultados de todos los tipos de cálculo se presentan de forma gráfica sencilla por Gauss View 5.
  - Predice e interpreta espectros, modelado de RMN, estudio de la quiralidad, predicción de espectros ópticos, entre otras aplicaciones.
- Nueva aplicación del Modelo de Polarización Continuo (PCM).
- Se emplea para los modelos SCRF (HF y DFT), energías de Onsanger, gradientes, frecuencias, Modelo de Isodensidad PCM (I-PCM) y PCM (SCI-PCM).

Para el método DFT, ofrece los siguientes funcionales:

- Funcionales de Cambio: Slater, Xa, Becke 88, Perdew Wang-91, Barone modificados PW91, Gill 96, OPTX, TPSS, BRX, PKZB, wPBEh, PBEh
- Funcionales de Correlación: VWN, VWN5, LYP, Perdew 81, Perdew 86, Perdew Wang-91, PBE, B95, TPSS, KCIS, BRC, PKZB.
- Funcionales híbridos: B3LYP, B3P86, P3PW91, B1 y variaciones, B98, B97-1, B97-2, PBE1PBE, HSEh1PBE y variaciones, O3LYP, TPSSh, BMK, M05 y M06.

En el caso de la correlación electrónica todos los métodos y tipos de trabajos están disponibles tanto para sistemas de capa cerrada y abierta y, opcionalmente, puede utilizar orbitales congelados básicos; cálculos shell abiertos que están disponibles para MP2, MP3, MP4 y CCSD / energías CCSD (T).

Establece los siguientes conjuntos base: STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-311G, 6-31+G(d,p), D95, D95V, SHC, LANL2DZ, cc-PV {D, T, Q, 5,6} Z, DCC -p {D, T} Z, entre otros [25].

## 2.6 Teoría del funcional de la densidad (DFT).

La función de onda de una molécula polielectrónica contiene más información que la necesaria y no posee un significado físico directo. Esto ha incitado la búsqueda de funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía y otras propiedades [23]. La teoría del funcional de la densidad se aplica a los metales, catálisis, dinámica, nanotecnología, entre otras. La clave de su progreso se debe al diseño de nuevos funcionales que contienen propiedades matemáticas correctas y descripciones físicas de intercambio y correlación. Estos funcionales son probados con una data diversa, representativa y bien validada para garantizar su máxima eficiencia [26].

## 2.7 Teorema de Hohenberg-Kohn (1964).

Probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental. Una función de tres variables. Se dice que la energía del estado fundamental es un funcional de  $\rho$  y se escribe como  $E[\rho]$ , donde los corchetes denotan la relación funcional. La teoría del funcional de la densidad intenta calcular  $E[\rho]$  y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho$ .

La función de onda electrónica del estado fundamental  $\psi_0$  de una molécula de  $n$  electrones es una función propia del Hamiltoniano puramente electrónico.

$$\hat{H} \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (12)$$

Donde  $V$ , se denomina potencial externo y representa la energía potencial de la interacción entre el electrón y los núcleos. Depende de las coordenadas del electrón y de las coordenadas nucleares, ya que la ecuación electrónica de Schrödinger se resuelve para posiciones fijas de los núcleos.

Una vez que determinan las funciones de onda electrónicas y las energías como soluciones de la ecuación electrónica de Schrödinger, Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0$ , determina el potencial externo y el número de electrones. Por lo tanto, la función del estado fundamental y la energía están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental [23].

## 2.8 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn.

Demostraron que para toda función de densidad de prueba  $\rho$  que satisface  $\int \rho = N$  y  $\rho \geq 0$ , para todo  $\rho$ , es válida la siguiente desigualdad:

$$E_0 \leq E[\rho] \quad (13)$$

Donde  $\rho$  es la verdadera densidad del estado fundamental. La verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional  $E[\rho]$ . Esto prueba que no cualquier densidad electrónica de prueba puede dar una energía del estado fundamental menor que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental [23].

## 2.9 Teorema de Khon-Sham (1965).

Si se conoce la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho$  es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de  $\rho$  sin haber tenido que obtener la función de onda molecular. Idearon un método práctico para obtener  $\psi$  a partir de  $\rho$ . Su método es capaz en principio de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método KS (khon-Sham) contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación KS del DFT da lugar a resultados aproximados.

Consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado mediante el subíndice  $s$  y llamado sistema no interactuante) de  $n$  electrones no interactuantes  $\rho_s$  que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial  $V_s$  la cual hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental  $\rho_s$ , del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta,  $\rho$ , de la molécula en la que estamos interesados:  $\rho_s = \rho$ .

Hohenberg y Kohn probaron que la función de densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que  $V_s$  está definido por el sistema de referencia. El potencial externo  $V$  en el sistema de referencia está unívocamente determinado, pese a que podríamos no saber cómo obtenerlo realmente.

El Hamiltoniano del sistema de referencia es:

$$(14)$$

Donde  $H_0$  es el Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham. Podemos relacionar el sistema de referencia ficticio de KS con la molécula real escribiendo el Hamiltoniano donde el parámetro  $\lambda$  está en el intervalo de cero (sin repulsiones interelectrónicas, lo cual es el sistema de referencia) a 1 (molécula real) y  $V_{ext}$  está definido como un potencial externo que hace que la densidad electrónica del estado fundamental del sistema con Hamiltoniano  $H_0$  sea igual al estado fundamental de la molécula real.

Kohn y Sham describieron la ecuación de Hohenberg-Kohn como:

$$(15)$$

Donde  $E_{xc}$  es la diferencia en la energía cinética electrónica media del estado fundamental entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con la densidad electrónica igual a la de la molécula. Se define el funcional de la energía de correlación de intercambio como:

$$(16)$$

Entonces se expresa  $E_{xc}$  en términos de tres cantidades mas una cuarta cantidad  $\epsilon_{xc}$ , pese a que no es fácil de evaluar con precisión será un término relativamente pequeño. La clave para efectuar el cálculo con precisión KS DFT de propiedades moleculares es tener una buena aproximación para  $\epsilon_{xc}$ .

La densidad electrónica de un sistema de  $n$  partículas cuya función de onda es un determinante de Slater de los spín-orbitales  $\psi$ , está dado por:

(17)

Los orbitales KS se obtienen mediante el teorema variacional de Hohenberg-Kohn, donde se puede obtener la energía del estado fundamental variando  $\psi$  de forma que minimice el funcional  $E[\psi]$ , pero en lugar de variar  $\psi$  se varían los orbitales  $\phi_i$  de la ecuación (17) [23].

### 2.10 Energía de intercambio y correlación.

La energía de intercambio y correlación contiene los siguientes componentes: la energía cinética de correlación, la energía de correlación culombiana y una corrección de autointeracción. El potencial de intercambio y correlación se define como:

(18)

La forma analítica del funcional  $E_{xc}$  es desconocida. Los cálculos de DFT, han usado varios funcionales aproximados. Su precisión se compara con los resultados de los datos experimentales DFT de las propiedades moleculares. Los métodos que aproximan este funcional son: la aproximación densidad local (LDA), la aproximación de la densidad de espín (LSDA), la aproximación por gradiente corregido (GGA) y los funcionales híbridos. Como ayuda para desarrollar funcionales aproximados para usar en DFT KS, el funcional  $E_{xc}$  se escribe como la suma de un funcional de intercambio  $E_x$  y un funcional de energía de correlación  $E_c$  [23]

(19)

Para una molécula de capa cerrada el funcional de intercambio se define como:

(20)

Y el funcional de correlación es:

(21)

### 2.11 Aproximación de la Densidad Local (LDA).

Hohenberg y Kohn demostraron que si  $\epsilon_{xc}$  varía de forma extremadamente lenta con la posición, está dada como:

$$(22)$$

donde la integral se extiende a lo largo de todo el espacio y  $\epsilon_{xc}$  es la energía de intercambio más la correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo con la densidad electrónica  $n$ . Aplicando la derivada funcional a (19), se obtiene:

$$(23)$$

Se puede demostrar que  $\epsilon_{xc}$  se puede escribir como la suma de las partes de intercambio y de correlación:

$$(24)$$

$$\text{con } \epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (25)$$

Sustituyendo (22) en (19) se obtiene el funcional de intercambio [23]

$$(26)$$

### 2.12 Aproximación de la Densidad de Espín Local (LSDA).

Fue la primera generación de funcionales. Se trata separadamente la densidad electrónica originada por los electrones de espín  $\uparrow$ , de la densidad electrónica de los electrones con espín  $\downarrow$ . Los funcionales se convierten en funcionales de estas dos cantidades [23]:

$$(27)$$



Se usan las ecuaciones de autovalores de KS separadamente para los orbitales de  $\sigma$  y los orbitales de  $\pi$ , teniéndose que:

$$(28)$$

en donde el funcional de intercambio viene dado por:

$$(29)$$

### 2.13 Aproximación por Gradiente Corregido (GGA).

Corresponden a la segunda generación de funcionales. Dependen de la densidad y su gradiente [5]. A menudo los funcionales del gradiente corregido se denominan funcionales “no locales”. El funcional se aproxima de la siguiente manera:

$$(30)$$

Donde es una función de las densidades de  $\sigma$  y sus gradientes, se separa en partes de intercambio y correlación que se modelan independientemente:

$$(31)$$

Los funcionales GGA han mostrado mayor efectividad en las predicciones termoquímicas en comparación con los funcionales LSDA, pero presentan la desventaja de dar un valor por debajo del estimado en las barreras de altura [27].

### 2.14 Funcionales meta-GGAs.LSDAs, GGAs y meta-GGAs.

Corresponden a la tercera generación de funcionales en donde se incluyen dos variables adicionales: la densidad de  $\sigma$  de energía cinética y la densidad electrónica. Estos funcionales se denominan locales porque la densidad de energía electrónica en

un punto del espacio depende únicamente de la densidad electrónica y de la energía cinética cercana a dicho punto [27].

(32)

### 2.15 Funcionales híbridos.

Un funcional  $E[\phi]$ , es una regla que asocia un número a cada función. Por ejemplo,

la integral variacional  $E[\phi] = \int \phi^* \hat{H} \phi$  es un funcional de la función de variación  $\phi$ , y da un número

para cada función  $\phi$  que se comporta bien. El funcional híbrido es la mezcla del

funcional de intercambio (HF) con los funcionales de intercambio y correlación del método DFT a nivel LSDA o GGA. Un híbrido funcional mezcla la ecuación (20) para  $E_{xc}$  con las ecuaciones de  $E_x$  y  $E_c$  [23].

### 2.16 Funcional híbrido B3LYP.

El funcional B3LYP o Becke3LYP, es un híbrido GGA donde el 3 indica un funcional de tres parámetros Lee-Yang-Parr, el cual fue investigado hace 16 años. La ecuación es la siguiente:

(33)

donde viene dado por la ecuación (20), los valores de los parámetros son los siguientes: [23].

A pesar de ser el funcional más popular en la química computacional, Zhao.Y y col [27] encontraron las siguientes desventajas respecto a la altura de las barreras de energía, interacciones no covalentes y química de los metales de transición.

- Altura de las barreras de energía: B3LYP da un valor por debajo del estimado en un promedio de 4.4 Kcal/mol para una data de 76 barreras de altura. Esto se debe al error de interacciones electrón-electrón que se presentan en los métodos DFT.
- Interacciones no covalentes: no describe las interacciones de Van der Waals (dímeros de metano y de benceno) en un rango de . Esta desventaja limita su aplicación para sistemas biológicos y materiales suaves en donde se usa el rango de . Además presenta errores sistemáticos en la predicción de calores de formación en moléculas orgánicas y energías de enlace en sistemas catalíticos organometálicos.
- Química de los metales de transición: no proporciona buenos resultados.

## 2.17 Funcional M05.

Zhao.Y y col (2005) [26] diseñaron el funcional híbrido meta-GGA M05 (Minnesota 2005) usando las variables de densidad de espín local y el gradiente de la densidad de espín local La energía de intercambio del M05 es:

Donde  $\alpha$  es la función de  $r$  ya que se reduce a 0 en fase gaseosa uniforme. La  $E_{xc}$  no es correcta para acoplamiento débiles electrón-electrón por esta razón se corrige al agregar un porcentaje de (25-28) de intercambio HF.

$$[4] \quad (35)$$

La energía de correlación es la suma de las componentes del  $E_{xc}$  y  $E_{xc}$ .

$$[26] \quad (36)$$

Para eliminar el error de interacciones propias se reemplaza el término de  $E_{xc}$  paralelo por  $E_{xc}$ , donde:

$$[4] \quad (37)$$

Zhao y col [26] recomiendan el funcional M05 ya que se obtienen buenos resultados en las propiedades (termoquímica metálica y no metálica de moléculas, reacciones de barreras químicas e interacciones de energía no covalentes). Además ofrece buenos resultados en momentos dipolares y complejos dipolo-enlace.

## 2.18 Funcional M05-2X.

M05-2X es un funcional meta- GGA de intercambio no local. Contiene el doble de porcentaje HF de intercambio (56%) que el M05 (28% de intercambio HF). Zhao.Y y col [27] parametrizaron el funcional M05-2X únicamente para no metales. Al igual que para el funcional meta-GGA M05 la energía de intercambio viene dada por la ecuación (30).

$$[28] \quad (38)$$

Donde  $\epsilon$  es la densidad de energía de intercambio del funcional PBE, pero difiere en los valores de dos parámetros,  $\alpha$  es la función de  $\epsilon$  y este a su vez es función de la densidad de energía cinética de electrones con spin  $\sigma$ .

$$\epsilon = \frac{1}{2} \left( \epsilon_{\uparrow} + \epsilon_{\downarrow} \right) \quad (39)$$

$$\epsilon_{\uparrow} = \frac{1}{2} \left( \epsilon_{\uparrow\uparrow} + \epsilon_{\uparrow\downarrow} \right) \quad (40)$$

$$\epsilon_{\downarrow} = \frac{1}{2} \left( \epsilon_{\downarrow\uparrow} + \epsilon_{\downarrow\downarrow} \right) \quad (41)$$

La energía correlación es:

$$E_c = \frac{1}{2} \left( E_{c\uparrow} + E_{c\downarrow} \right) \quad (42)$$

Donde la energía de correlación de spines opuestos es:

$$E_{c\uparrow\downarrow} = \frac{1}{2} \left( E_{c\uparrow\downarrow} + E_{c\downarrow\uparrow} \right) \quad (43)$$

al igual que en el funcional M05, para eliminar el error de interacciones propias se reemplaza el término de spin paralelo por  $\epsilon_{\uparrow\downarrow}$ .

Zhao. Y y col [27] recomiendan el funcional M05-2X por presentar buenos resultados para los grupos principales termoquímicos e interacciones no covalentes. En el caso de la energía de isomerización del octano predice el signo correcto a diferencia del funcional B3LYP el cual da un error de 10 Kcal/mol. En la dimerización del antraceno el funcional M05-2X igualmente predice el signo correcto mientras que el funcional B3LYP da un error de 41 y 32 Kcal/mol en fase gaseosa [27]. Las predicciones efectivas para las barreras de altura son esenciales para el modelado cinético, el funcional M05-2X ofrece buenos resultados [27].

Los citados autores [28] en otra investigación recomendaron el funcional M05-2X para abordar problemas de cinética química ya que proporciona mejores resultados que cualquier otro funcional. Al igual que el funcional M05 no posee error de interacciones propias. Como conclusión, encontraron que el M05-2X da mejores resultados en: la cinética termoquímica no metálica y en los cálculos de la energía de

disociación de enlace absoluto de los metales de transición. Además puede ser empleado para diferentes aplicaciones en la química y sistemas de fase condensada [27].

Por su parte, A. Vydrov y col [29] encontraron que el funcional M05-2X reproduce de manera exacta los efectos estereo-electrónicos y la diferencia de energía en reacciones de isomerización. En el caso del potencial de ionización y afinidad electrónica sobreestima dichos valores.

## 2.19 Funcional BMK.

Boese. D y col [30] diseñaron el funcional híbrido meta-GGA BMK (Boese-Martin para cinética) el cual tiene un rango de efectividad de 2 Kcal/mol para las barreras del estado de transición. Su buen funcionamiento se debe a la combinación de un alto porcentaje (42%) HF de intercambio y la dependencia de sus términos con la densidad de energía cinética [30]. La energía de intercambio-correlación viene dada por:

$$[30] \quad (46)$$

$$[30] \quad (47)$$

$$\text{y } [30] \quad (48)$$

$$[30] \quad (49)$$

Estos investigadores [30] parametrizaron el funcional BMK mediante diversos sets. Concluyeron que este funcional compite con los mejores funcionales que se encuentran reportados para las energías de equilibrio. En cuanto al cálculo de geometrías y frecuencias de vibración, el funcional B3LYP ofrece mejores resultados. BMK es superior a todos los funcionales que se encuentran especializados en el estado de transición. BMK describe todos los aspectos de la superficie potencial (energía, cinética, estructura, entre otras) al igual que propiedades eléctricas [30].

Zhao.Y y col [27] recomiendan el funcional BMK para grupos principales termoquímicos y cinéticos. Por su parte A. Vydrov y col [29] encontraron valores por debajo del esperado en los potenciales de ionización y afinidad electrónica. Mientras que para el caso de la longitud de enlace de hidrogeno, BMK es más exacto que los funcionales híbridos M05-2X y PBE0.

## 2.20 Funcional PBE0.

Introducido por Perdew y Burke. Se considera un funcional híbrido no empírico porque sus parámetros fueron derivados de consideraciones teóricas. Combina el funcional PBE de gradiente generalizado con una cantidad predefinida de 25% de intercambio HF y 75 % de correlación [31]. En el programa Gaussian 03 el keyword del funcional PBE0 es PBE1PBE.

La energía de intercambio del funcional PBE es:

$$[26] \quad (53)$$

donde es la función de ya que se reduce a 0 en fase gaseosa uniforme. La no es correcta para acoplamiento débiles electrón-electrón por esta razón se corrige al agregar un porcentaje de intercambio HF.

$$[26] \quad (54)$$

La energía de intercambio y correlación viene dada por:

$$[31] \quad (55)$$

donde, y representan las funciones de onda y la densidad electrónica de los electrones seleccionados. La fracción corresponde a la energía de intercambio HF.  
[31]

Con respecto a los potenciales de ionización y afinidades electrónicas tiene la tendencia de dar valores por debajo del estimado. En el caso de las barreras de altura (transferencia de hidrógeno y de átomos pesados) el híbrido PBE0 da errores inaceptables, mostrando que el % HF es insuficiente. Mientras que para barreras de sustitución nucleofílica, asociación y reacciones unimoleculares ofrece mejores resultados. [29]

## 2.21 Funciones base.

Un conjunto de funciones base describe matemáticamente los orbitales moleculares de un sistema [25]. La mayor parte de los métodos mecano-cuánticos moleculares, incluyendo el campo de reacción autoconsistente, teoría de perturbaciones o cluster acoplados, comienzan el cálculo con la elección de las funciones de base como:

(56)

El uso de una base es un requerimiento esencial para el éxito del cálculo. Para moléculas poliatómicas, se usan los orbitales de tipo Slater (STO) centrados en cada uno de los átomos. La presencia de dos o más átomos causa dificultades en la evaluación de las integrales necesarias. Para acelerar la evaluación de las integrales moleculares Boys, en 1950, propuso usar para los orbitales atómicos funciones tipo gaussianas (GTF) en lugar de los STO.

Una gaussiana cartesiana centrada en un átomo b se define como:

(57)



donde  $l$  y  $m$  son enteros no negativos,  $n$  es un exponente orbital positivo y  $x, y, z$  son coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo  $b$ . La constante de normalización gaussiana cartesiana es:

$$(58)$$

Cuando  $l=0$ , la CTF se denomina gaussiana tipo  $s$ , cuando  $l=1$ , la gaussiana es tipo  $p$ . Para representar un orbital atómico se debe usar una combinación de varias gaussianas. La evaluación de las integrales gaussianas consume menos tiempo computacional que las integrales de Slater. Esto se debe a que el producto de dos funciones gaussianas centradas en dos puntos diferentes es igual a una gaussiana simple centrada en un tercer punto.

Una base mínima consta de un STO para cada orbital atómico de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. La base doble zeta (DZ), se obtiene reemplazando cada STO de una base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales (un STO simple no es una representación precisa de un OA, el uso de dos STO da mejoras sustanciales). En una base triple zeta (TZ) se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren en sus exponentes orbitales. Una base de valencia desdoblada (SV) usa dos o más STO para cada OA de valencia.

Para calcular las funciones de base, se toma cada función base como una combinación lineal normalizada de funciones gaussianas:

$$(59)$$

Donde  $G_{\mu}$  son las gaussianas cartesianas normalizadas centradas en el mismo átomo y con los mismos valores  $\alpha$  que las otras, pero diferentes  $\beta$ . Los coeficientes de contracción  $c_{\mu}$  son constantes que se mantienen fijas durante el cálculo.  $G_{\mu}$  se denomina función gaussiana tipo contraída (CGTF), y las  $G_{\nu}$  se llaman gaussianas primitivas. Cuando

se usan bases gaussianas contraídas en lugar de primitivas, se reduce el número de coeficientes variacionales a determinar.

Las clasificaciones dadas para las bases STO, también se aplican a las bases CGTF, reemplazando "STO" por "CGTF" en cada definición. La serie 6-31G (definida entre H y Zn) son series de base de valencia desdoblada de CGTF. Usa seis primitivas en cada CGTF de capa interna y representa cada OA de la capa de valencia por una CGTF con tres primitivas y una gaussiana con una primitiva. Los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción se determinan usando estas bases para minimizar las energías del campo de reacción autoconsistente (SCF) de átomos. Las bases polarizadas se obtienen cuando se añade un STO a las funciones de base cuyos números cuánticos son mayores que el máximo de la capa de valencia del estado fundamental de átomo.

La base 6-31G\* o 6-31G (d) (definida entre átomos de H y Zn) es una base doble zeta polarizada. Añade a la serie 6-31G seis funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo d a cada uno de los átomos desde Li hasta Ca, y diez funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo f para cada uno de los átomos desde Sc hasta Zn. Las funciones de polarización permiten que las formas del orbital atómico varíen, desplazando la densidad de carga de los núcleos al interior de las regiones de enlace de la molécula. [23]

La base 6-31+G\* o 6-31+G (d) añade a la base 6-31G\* cuatro funciones altamente difusas (s, px, py y pz) sobre cada átomo de hidrógeno y una función altamente difusa . Las funciones difusas permiten que la región externa del orbital atómico cambie tras la formación de la molécula. [23]

La base 6-31 G\*\* o 6-31G (d,p) añade a la serie 6-31G\* tres funciones de polarización gaussianas tipo p para cada átomo de hidrógeno y helio. [26].

Por su parte, la base 6-31+ G \*\* o 6-31+ G (d,p) añade una función difusa a la serie 6-31 G\*\*. Mientras que la base 6-31++ G\* o 6-31++G (d) añade a la serie 6-31+G\* una función s altamente difusa. [23]

## 2.22 Ventajas del DFT.

El DFT es una teoría exacta, pero sus ecuaciones relevantes deben ser resueltas con aproximación ya que no se conoce la forma analítica del funcional de la energía de correlación [23]. Puede ser usado para hacer cálculos en moléculas de 100 o más átomos en menor tiempo que los métodos HF (Hartree-Fock) [22]. Permite que se incluyan los efectos de correlación en los cálculos que consumen aproximadamente el mismo tiempo que los cálculos Hartree-Fock, que no incluyen correlación [23].

## 2.23 Desventajas del DFT.

La teoría de Hohenberg-Kohn- Sham, es básicamente una teoría del estado fundamental. Se han desarrollado versiones DFT KS aplicables a estados excitados pero la teoría no ha alcanzado el punto que permite que se efectúen cálculos precisos y prácticos de estados moleculares individuales excitados [24].

## 2.24 Efectos del disolvente.

La mayor parte de la química y bioquímica tienen lugar en disolución y el disolvente puede tener un efecto mayor sobre la posición de equilibrio químico y las velocidades de reacción comparándola con una molécula en fase gaseosa. Cuando una molécula polar de soluto se encuentra en un disolvente polar, el momento dipolar de una molécula de soluto inducirá un momento dipolar en las proximidades de cada molécula de disolvente que añade un momento dipolar permanente. El resultado neto de estos efectos de orientación e inducción es que el disolvente adquiere una

polarización global en la región de cada molécula de soluto. El disolvente polarizado genera un campo eléctrico llamado campo de reacción, para cada molécula de soluto.

El campo de reacción distorsiona la función de onda electrónica molecular de soluto con respecto a la correspondiente en fase gaseosa. El momento dipolar aumentado polariza al disolvente, y así sucesivamente. La función de onda electrónica molecular y todas las propiedades moleculares en disolución diferirán en alguna extensión de sus correspondientes en fase gaseosa.

La vía rigurosa para tratar los efectos del disolvente sobre las propiedades moleculares es llevar a cabo cálculos mecano-cuánticos en sistemas que constan de una molécula de soluto rodeada por muchas moléculas de disolvente. Existen dos aproximaciones para calcular estos efectos: discreta y continua. La aproximación discreta toma en cuenta la interacción del solvente con un número limitado de moléculas de soluto. En la aproximación continua, la estructura del disolvente se ignora y el disolvente se modela como un dieléctrico continuo de extensión infinita, que rodea la cavidad que contiene la molécula de soluto [12]. La forma y tamaño de la cavidad varía de acuerdo al modelo continuo.

### **2.25 Modelo del continuo polarizable (PCM).**

Se basa en que cada núcleo atómico de la molécula de soluto está rodeado por una esfera de radio 1,2 veces el radio de Van der Waals del átomo. La región de la cavidad se toma como el volumen ocupado por esas esferas atómicas solapantes. Se puede demostrar a partir de la electrostática clásica que el potencial eléctrico producido por el continuo dieléctrico polarizado es igual al potencial eléctrico de una carga superficial aparente (ASC) distribuida sobre la superficie de la cavidad molecular. La ASC es una distribución continua de carga caracterizada por la densidad de carga superficial que varía de un punto a otro de la superficie de la cavidad. En la práctica, ASC se aproxima reemplazándola por muchas cargas puntuales sobre la superficie de la cavidad [23].

La implementación mecano-cuántica usual del modelo de solvente continuo, permite que cambien la función de onda electrónica y la densidad de probabilidad electrónica de la molécula de soluto al pasar de fase gas a disolución. De esta forma se alcanza la autoconsistencia entre la distribución de carga y el campo de reacción del disolvente. Cualquier tratamiento en el que se alcance la autoconsistencia se denomina modelo del campo de reacción autoconsistente. Existen muchas versiones de los modelos SCRF, los cuales difieren en el tamaño y forma de la cavidad que contiene la molécula de soluto [23].

## 2.26 Propiedades ópticas no lineales.

El nacimiento de la óptica no lineal se dio a raíz del experimento de Peter Franken con la generación del segundo armónico, el cual consistió en estudiar la generación de armónicos de ondas ópticas basado en los mismos principios de la generación de armónicos de ondas electromagnéticas a bajas frecuencias ya observadas.

Debido a que la luz ordinaria es muy débil para inducir una respuesta no lineal en el medio, utilizó un rayo láser. En el experimento se propagó un rayo de láser de rubí a una longitud de onda de 694 nm, a través de un cristal de cuarzo. Observaron una radiación ultravioleta procedente del cristal a una longitud de onda de 347 nm (exactamente la mitad de la longitud de onda incidente).

Numerosos fenómenos ópticos no lineales han sido descubiertos desde 1961. No solo han dado conocimiento de la interacción de la luz con la materia, sino que también han creado un cambio revolucionario en la tecnología óptica. [32]

Para entender la naturaleza óptica no lineal, se debe comenzar por las ecuaciones de Maxwell, que son las leyes generales que describen la interacción de la luz (campos electromagnéticos) con la materia. [33]

[14]

(60)

Donde  $E$  es el campo eléctrico,  $\epsilon_0$  es la polarización y  $c$  es la velocidad de la luz. La óptica no lineal nos da la relación entre  $P$  y  $E$ . Las respuestas no lineales son órdenes de magnitud más pequeñas que las respuestas lineales. La polarización del medio

dependiente de la frecuencia ( puede ser expandida como una serie de potencias dependientes del campo eléctrico aplicado.

$$[33] \quad (61)$$

Donde , las coordenadas cartesianas se representan como  $(ijkl\dots)$ . Todas las susceptibilidades de orden mayor ( corresponden a las respuestas ópticas no lineales del medio. La mayoría de los materiales cuando no hay un campo eléctrico presente no poseen un momento dipolar permanente. Es por esto que el primer término de la ecuación (61) se elimina.

Las de orden ( solo existen en medios no centrosimétricos (la molécula no es simétrica respecto a un centro de inversión). La susceptibilidad representa la susceptibilidad no lineal macroscópica en un medio compuesto de numerosas moléculas que poseen una no linealidad microscópica.

Las investigaciones ópticas no lineales se enfocan principalmente en las propiedades de segundo y tercer orden. Ya que órdenes mayores son difíciles de medir debido a que sus órdenes de magnitud son menores. [33]

## 2.27 Primera Hiperpolarizabilidad $\beta$ .

En los materiales orgánicos, la susceptibilidad macroscópica se puede relacionar con la susceptibilidad microscópica molecular que es la primera hiperpolarizabilidad a través de la siguiente ecuación:

$$[33] \quad (62)$$

Donde  $n$  es el número de moléculas por unidad de volumen, describen la corrección del campo local y  $R_{ij}$  son las matrices de rotación. La susceptibilidad macroscópica se reduce a entender las correspondientes susceptibilidades microscópicas moleculares. Sofisticadas técnicas teóricas computacionales han sido empleadas para determinar la susceptibilidad microscópica molecular, entre las que encontramos:

Suma sobre todos los estados:

Identifica procesos de excitación virtuales, los cuales generan mayor contribución a la susceptibilidad microscópica molecular. Representa la primera hiperpolarizabilidad, como una expansión de la perturbación sobre todos los posibles estados excitados virtuales. Permite calcular la dispersión. [33]

Técnica de Campo Finito:

Toma derivadas del estado fundamental de energía perturbado o del momento dipolar de la molécula como función de la fuerza del campo aplicado. Esto da un valor final de la primera hiperpolarizabilidad sin tener información sobre su origen [34]. Se describe la energía como una expansión de la serie de Taylor en el vector  $x$  (perturbación) y se obtiene la siguiente ecuación [35]:

$$[35] \quad (63)$$

Cuando la fuerza del campo eléctrico es baja, la única expansión que se da es la primera derivada y esto se define como momento dipolar permanente. Cuando aumenta la fuerza del campo eléctrico la segunda derivada contribuye a la energía, esto corresponde a la polarizabilidad.

$$[35] \quad (64)$$

A medida que incrementa la fuerza del campo eléctrico aparece el tercer término cuya derivada cúbica corresponde a la primera hiperpolarizabilidad [31].

$$[35] \quad (65)$$

La primera hiperpolarizabilidad se define como la tercera derivada de la energía respecto a las componentes del campo eléctrico. Es una propiedad eléctrica que

depende de la intensidad del campo aplicado. Experimentalmente, la primera hiperpolarizabilidad es evaluada por las siguientes técnicas: EFISHG y HRS. [8]

#### Campo Eléctrico Inducido de Generación de Segundo Armónico (EFISHG):

Esta técnica experimental da la proyección del vector a lo largo de la dirección del momento dipolar para moléculas no iónicas con un momento dipolar permanente. Un campo eléctrico fuerte directo se aplica a la solución de interés con el propósito de eliminar la orientación promedio causada por el alineamiento estático de los dipolos moleculares en el medio.

La desventaja del EFISHG es que involucra la aplicación de un campo eléctrico fuerte para romper la centrosimetría de la solución con el objetivo de orientar las moléculas. Esto se limita únicamente a moléculas que posean un momento dipolar, no para las especies iónicas. [8]

#### Hyper-Rayleigh Scattering (HRS):

Introducida por el grupo Pearson en la década del noventa, posee las siguientes ventajas respecto a la técnica EFISHG: Puede ser usado para medir muestras isotrópicas con o sin centro de simetría, la primera hiperpolarizabilidad es determinada independientemente del momento dipolar y mide la respuesta promedio a lo largo de todas las direcciones. Por estas razones, se puede determinar la primera hiperpolarizabilidad en moléculas donde no es colineal con el momento dipolar y en especies iónicas. [8]



### **3. ANTECEDENTES**

En 2007 Zhao. Y y col [27], seleccionaron un método con óptima relación (calidad/costo) para predecir de una manera sistemática las propiedades ópticas no lineales. Compararon la primera hiperpolarizabilidad experimental con la teórica en moléculas push-pull empleando el método MP2 y el método DFT. Los funcionales híbridos del DFT que usaron son: B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X. El conjunto base que emplearon fue: 6-31+ G(d,p).

Investigaron la aplicabilidad del método DFT para estudiar la primera hiperpolarizabilidad de las moléculas orgánicas conjugadas. Demostraron además que el conjunto base 6-31+G es suficiente para la estimación de la primera hiperpolarizabilidad. Recomendaron que para elegir un método computacional adecuado se debe tomar en cuenta:

- El método en que los resultados teóricos son comparados con los resultados experimentales.
- Cómo interpretar las discrepancias observadas.
- Cuál es la efectividad de la data experimental y cuál es la efectividad requerida de la teoría.

Zhao. Y y col [27], recomiendan el método DFT para investigar las propiedades ópticas no lineales ya que presenta menos demanda computacional que el método MP2, ofrece menor costo computacional y mayor efectividad en los resultados. Los funcionales B3LYP, PBE0 y BMK, según los investigadores, describen correctamente moléculas conjugadas de tamaño pequeño. Mientras que los funcionales BMK y MO5-2X proveen los mejores resultados de la primera hiperpolarizabilidad al compararlos con los resultados experimentales.

Masunov y col [36] concluyeron que la base 6-31+G\* es suficiente para las predicciones cualitativas de la primera hiperpolarizabilidad. A su vez encontraron que el funcional BMK, en comparación a los funcionales PBE0 y B3LYP, es el que menos sobreestima el valor de la primera hiperpolarizabilidad en bencenos y estilbenos sustituidos, en un factor de 1.4. Por su parte, el funcional híbrido GGA PBE0 presenta un error de 35% en el cálculo de en comparación con otros funcionales.

Zhao. Y y col [27], recomiendan los funcionales híbridos BMK y MO5-2X para el cálculo de la primera hiperpolarizabilidad. Estos dos funcionales serán utilizados para el cálculo de la primera hiperpolarizabilidad total en la molécula inamida.

En 2008, Squitieri y col [37] estudiaron la influencia del solvente en la contribución por relajación nuclear a la primera y segunda hiperpolarizabilidad de las moléculas push-pull. Para ello usaron el modelo de Enlace de Valencia y Transferencia de Carga. Además evaluaron de manera analítica, las propiedades eléctricas. Reportaron que el efecto del solvente en los valores de la primera y segunda hiperpolarizabilidad es significativo. Como puede observarse en el gráfico 1, donde beta se representa en función del parámetro el cual depende de la naturaleza del grupo donante y aceptor de electrones para diferentes solventes.

Gráfico 1. Primera hiperpolarizabilidad ( $\times 10^{-30}$  (ESU)) en función de la separación entre la energía del estado fundamental y el primer estado excitado. [37]. Serie 1: fase gas, serie 2: cloroformo y serie 3: agua.

En 2010 Witulski y col [16] sintetizaron una familia de moléculas inamidadas con cuatro enlaces triples conjugados. Estas moléculas se caracterizan por poseer una efectiva transferencia de carga intramolecular y altos valores para el cambio del momento dipolar eléctrico cuando se produce la transición del estado fundamental al estado excitado según resultados experimentales. [16]

Un pequeño grupo de moléculas inamidadas (figura 8), serán empleadas en este Trabajo Especial de Grado para calcular la primera hiperpolarizabilidad total y estudiar la relación estructura-propiedad, donde la propiedad se refiere a la primera hiperpolarizabilidad total. Se pretende realizar cambios en la estructura al aumentar el número de triples enlaces de  $n=1$  hasta  $n=4$ .

A continuación se presentan los siguientes antecedentes respecto a:

Aumento del tamaño del sistema:

1. Kyrill y col [21] concluyeron que las moléculas que poseen hasta ocho enlaces conjugados pueden ser estudiadas a nivel cualitativo por el método DFT.
2. S. Priyadarshy y col [38] calcularon experimentalmente el valor de la primera hiperpolarizabilidad mediante la técnica de hyper-Rayleigh a una longitud de onda de 1.064  $\mu\text{m}$ . Observaron que el valor de la primera hiperpolarizabilidad se incrementó casi al doble al pasar de la molécula (D-ZnDPP-A) (figura 13) a la molécula (D-ZnDPP-ZnDPP-A) (figura 14) de mayor tamaño.

Tabla 2. Valores de la primera hiperpolarizabilidad experimental para las porfirinas reportados por S. Priyadarshy y col [38].

Molécula	$\times 10^{48} \text{ cm}^5/\text{esu}$ ( $\lambda= 1.907 \mu\text{m}$ )
D-ZnDPP-A	2548
D-ZnDPP-ZnDPP-A	3299

Figura 13. Molécula D-ZnDPP-A.

Molécula push-pull D-ZnDPP-A. [5-((4'-dimetilamino)fenil)etnil)-15-((4"-nitrofenil)etnil)-0.20-difenilporfinato]zinc(II).

Figura 14. Molécula D-ZnDPP-ZnDPP-A.

Molécula push-pull D-ZnDPP-ZnDPP-A. {[5,-((4"- (dimetilamino)fenil)etnil)-10,20-difenilporfinato]zinc(II)}-[5'-((4"- nitrofenil)etnil)-10',20'-difenilporfinato]-zinc(II)}etino.

3. Kyrill y col [35] encontraron un aumento en la primera hiperpolarizabilidad al pasar de la molécula p-nitroanilina (NA) (ver figura 15) a la molécula 4-hidroxi-4'-nitroestibeno (HONS) de mayor tamaño empleando el método DFT con los funcionales híbridos B3LYP, B97-2, PBE0 y BMK junto con el conjunto base 6-31+G(d).

Tabla 3. Valores de la primera hiperpolarizabilidad para las moléculas p-nitroanilina (NA) a la molécula 4-hidroxi-4'-nitroestibeno (HONS) usando los funcionales PBE0, B3LYP y BMK.

Funcionales	X 10 <sup>-30</sup> cm <sup>5</sup> /esu NA	X10 <sup>-30</sup> cm <sup>5</sup> /esu HONS
PBE0	58,9	572
B3LYP	64,4	719
BMK	60,9	452
exp	23	93

4-nitroanilina

4-hidroxi-4'-nitroestibeno

Figura 15. Molécula 4-nitroanilina y 4-hidroxi-4'-nitroestibeno reportada por Kyrill. Y y col [1]

4. Denis y col [39] representaron la primera hiperpolarizabilidad longitudinal en función de la longitud de enlace de la molécula polimetineimina (PMI) como se puede apreciar en la gráfica 2. Compararon el método MP2 con el funcional híbrido GGA B3LYP.

Gráfica 2. Primera hiperpolarizabilidad longitudinal en función de la longitud de enlace reportada por Denis. J. y col [39].

Cuando la longitud de la cadena es  $n=4$  el valor de la primera hiperpolarizabilidad para MP2 es  $653 \times 10^3$  au con el signo correcto, mientras que para

el funcional B3LYP el valor de  $\alpha$  es  $-608 \times 10^3$  au con el signo contrario. A medida que aumenta la longitud de la cadena, a partir de  $n=4$  el funcional B3LYP predice la primera hiperpolarizabilidad con un rango de error de 33% y signo opuesto. Para  $n=12$  empleando el método MP2,  $\alpha = 19192 \times 10^3$  au con el signo correcto, en el caso del funcional B3LYP el valor de la primera hiperpolarizabilidad es  $-25201 \times 10^3$  au con el signo contrario con un margen de error de 232%.

#### Cambio de la naturaleza del par dador-atractor de electrones:

4.1. Priyadarshy y col [38] cambiaron la naturaleza del par donador y atractor de electrones en la molécula porfirina. Cuando el donador es el grupo amino y el atractor es el grupo nitro (ver figura 16), los valores experimentales HRS de la primera hiperpolarizabilidad no son significativos debido a que ocurre una rotación en la molécula lo que impide una transferencia de carga intramolecular significativa.

Figura 16. Molécula push-pull D-ZnDPP-A con grupo donador de electrones: amino y grupo atractor de electrones: nitro.

4.2. Meyers y col [40] reportaron que al variar tanto el grupo donador como atractor de electrones de las moléculas polienos sustituidos tipo push-pull (ver figura 17) utilizando una fuerza de campo de  $3 \times 10^7$  V/cm ocurren cambios en el valor de la primera hiperpolarizabilidad, donde la molécula MNO, posee el par donador/atractor más débil y la molécula ADO, el par más fuerte.

Tabla 4. Valores de la primera hiperpolarizabilidad experimental reportados por F. Meyers y col [40].

Valor	MNO	DAO	ADO
	323	497	858

(MNO) 8-(metoxi)nitro-2,4,6,8-tetraenal.

(DAO) 9-(dimetilamino)nona-2,4,6,8-tetraenal.

(ADO) 9-(amino)dicianovinil-2,4,6,8-tetraenal.



Figura 17. Moléculas polienos sustituidos reportados por F. Meyers y col [40].

#### Cambio de la polaridad del solvente.

4.2.1. Smith y col [19] reportaron que la polaridad del solvente puede afectar los valores de la primera hiperpolarizabilidad de las merocianinas modificándoles su distribución electrónica en el puente conjugado.

4.2.2. Shawn y col [18] observaron la dependencia sustancial de los cálculos de la primera hiperpolarizabilidad con el solvente en la molécula 4-nitroanilina empleando el método semiempírico PM3.

La finalidad de realizar estos cambios en la molécula inamida es estudiar la tendencia que se presenta al calcular la primera hiperpolarizabilidad total cuando se varía la relación estructura/propiedad. Cualquier cambio que se realice en la estructura sea: cambio de la naturaleza del par donador/aceptor de electrones, cambio en la longitud del puente conjugado, cambio en la polaridad del solvente aparece como

efecto en los valores de la primera hiperpolarizabilidad. En el caso de las inamidas no se encuentran reportados cálculos teóricos de sus propiedades ópticas no lineales, por esta razón se va a realizar en este trabajo especial de grado el cálculo de beta total por el método DFT.

En el año 2010 Smith y col [19] reportaron moléculas merocianinas del tipo push-pull (figura 9), las cuales poseen como grupo donador de electrones piridiliden y quinoliniliden y como grupo aceptor de electrones cianodicianometililidendihidrofurano unidos a través de una cadena de hexatrieno conjugada. Estas características las hace buenas candidatas para ser usadas en materiales ópticos activos, como moduladores electro-ópticos y swittches.

Estas moléculas presentan altos valores de la primera hiperpolarizabilidad debido a su estructura, la cual permite una transferencia de carga significativa. La desventaja que tienen, por ser altamente polares, es la dimerización y agregación molecular [19]. Würthner. F y col [41] encontraron que estos dos efectos imposibilitan el desarrollo de materiales ópticos no lineales y fotorefractivos. Observaron la dimerización por medio de los espectros UV-VIS realizados a estas moléculas. Los investigadores J. Smith y col [19] reportaron que tanto la polaridad del solvente como la naturaleza del grupo dador influyen en los valores de la primera hiperpolarizabilidad.

Tabla 5. Solventes empleados por Smith. J y col [19].

<b>DMF</b>	38,3	43,8
<b>THF</b>	7,5	37,4
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	4,8	39,1

Por su parte, F. Meyers y col [40] demostraron la dependencia experimental de la primera hiperpolarizabilidad en las moléculas polienos sustituidos tipo push-pull (figura 17) con la polaridad del solvente.

Tabla 6. Resultados de la componente de la primera hiperpolarizabilidad estática en los solventes: cloroformo, THF y DMF obtenidos por Smith. J y col [15].

1	DMF	38,3	330 ± 10
1	THF	7,5	370 ±15
1	CHCl <sub>3</sub>	4,8	470 ±40
2	DMF	38,3	690±40
2	THF	7,5	540± 20
2	CHCl <sub>3</sub>	4,8	400±20

Los resultados de la tabla 6 arrojaron la siguiente tendencia:

- Los compuestos con quinoliniliden, como grupo donador de electrones en la molécula 2 exhiben altos valores de beta en el solvente de mayor polaridad DMF.
- En el solvente de menor polaridad (CHCl<sub>3</sub>) se observa que la  $\beta$  es mayor en las moléculas con dador piridiliden que en las moléculas con quinoliniliden.

Gráfica 3. Primera hiperpolarizabilidad experimental en función de la constante dieléctrica empleando los resultados de la tabla 6 obtenidos por Smith. J y col [15].

Al analizar las tendencias presentes en la gráfica 3, Smith y col [19] concluyeron que la polaridad del solvente modifica la distribución electrónica que tiene lugar en el puente  $\pi$  conjugado donde se encuentran acoplados el grupo dador de electrones y el grupo atractor de electrones.

Se van a emplear en este trabajo las moléculas 1 y 2 (figura 7) y se modificará el sustituyente  $C_{10}H_{21}$  por  $C_2H_5$  en los grupos dadores de la piridiliden y quinoliniliden. Las razones de esta modificación se deben, en primer lugar, a que se va a realizar un cálculo teórico de una molécula aislada, y por ende no se van a presentar los dos efectos indeseables de la dimerización y agregación molecular. Estos dos efectos cancelan el vector de la primera hiperpolarizabilidad debido a rotaciones o configuraciones que adquiere la molécula. Para evitar o anular estos dos efectos se colocan grupos voluminosos de moléculas estratégicamente en la molécula push-pull con el objeto de modificar su estructura y reducir la posibilidad de que se produzca la agregación molecular y la dimerización. En segundo lugar, las moléculas más pequeñas generan un menor costo computacional.

Smith y col [15] reportaron datos experimentales de la componente diagonal de dichas moléculas en diferentes solventes (DMF, THF y  $CHCl_3$ ). No se encuentra en la literatura reportes de cálculos teóricos de dichas propiedades para estos sistemas. En consecuencia la meta de este TEG es hacer dicho cálculo empleando el método DFT con los mismos solventes.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo general**

Calcular la primera hiperpolarizabilidad total estática en moléculas tipo push-pull (merocianinas e inamidas) mediante el método DFT, utilizando los funcionales híbridos B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X, combinados con el conjunto base 6-31+ G(d,p). Para ello se va a emplear el modelo del Medio Continuo Polarizable (PCM) para el solvente.

## 4.2 Objetivos específicos:

**4.2.1 Moléculas merocianinas:** Cálculo computacional de la primera hiperpolarizabilidad total estática de merocianinas push-pull en fase gaseosa y solución.

- 1) Construir y optimizar las geometrías del estado electrónico fundamental de las moléculas merocianinas tipo push-pull en el vacío mediante el método DFT/B3LYP.
- 2) Una vez optimizadas las geometrías calcular la  $\alpha$  en los solventes  $\text{CHCl}_3$ , DMF y THF, utilizando el método del Campo de Reacción Autoconsistente (SCRF) y el modelo del Medio Continuo Polarizable (PCM) para el solvente. Se emplea el método DFT en los funcionales híbridos B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X, combinados con el conjunto base 6-31+ G (d,p).
- 3) Validar el método teórico escogido para el cálculo de  $\alpha$ .

**4.2.2 Molécula inamida:** Cálculo de la primera hiperpolarizabilidad total estática de moléculas inamidas, tipo push-pull, en fase gaseosa y en solución.

- 1) Construir y optimizar las geometrías del estado electrónico fundamental de las moléculas inamidas tipo push-pull en el vacío mediante el método DFT/B3LYP.

- 2) Calcular la propiedad en fase gaseosa,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y MeOH, por medio de los funcionales BMK y M05-2X combinados con el conjunto base 6-31+ G(d,p).
- 3) Estudiar la relación estructura-propiedad entre la longitud de la cadena conjugada de triples enlaces y la , con el método DFT en fase gaseosa y en solución.

## 5. METODOLOGÍA

Se calcula la  $\alpha$  para las moléculas merocianinas e inamidas mediante el método DFT/6-31+G(d,p) empleando los cinco funcionales híbridos: B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X. En el caso de los funcionales: B3LYP, PBE0 y BMK se emplea el programa Gaussian 03. El keyword para el funcional PBE0 es PBE1PBE. Mientras que para los funcionales: M05 y M05-2X se usa la versión de Gaussian 09.

$$[35] \quad (66)$$

$$[35] \quad (67)$$

$$y [35] \quad (68)$$

$$. [35] \quad (69)$$

La interacción de un sistema molecular aislado con un campo eléctrico uniforme externo induce un momento dipolar. Se representa como una serie de potencias en términos de las componentes del campo eléctrico:

$$[20] \quad (70)$$

Donde  $\mu$ ,  $\alpha$ , y  $\beta$  son: componente del momento dipolar del sistema no perturbado, polarizabilidad, primera hiperpolarizabilidad y segunda hiperpolarizabilidad. Una expresión equivalente a la ecuación (1) es [20]:

$$[20] \quad (71)$$

La primera hiperpolarizabilidad es un tensor de tercer orden que se describe por una matriz  $3 \times 3 \times 3$ . Las 27 componentes de la matriz se pueden reducir a 10 debido a la simetría de Kleiman [42].

La salida del Gaussian provee 10 componentes de la matriz:  $(\alpha_{ijk})$  [28]. Los valores del tensor de la primera hiperpolarizabilidad están reportados en unidades atómicas (a.u). Los valores de calculados fueron convertidos a unidades electroestáticas (1 a.u =  $8.6393 \times 10^{-33}$  esu).

### 5.1 Parámetros geométricos. Moléculas Merocianinas.

Se modelan las moléculas 1 y 2 con el sustituyente etil (ver figura 7) en el programa GaussView. En el caso de la molécula 1 se optimiza en el vacío mediante los métodos AM1 y DFT y en el solvente cloroformo mediante los métodos AM1 y DFT. Para la molécula 2 se optimiza en el vacío mediante los métodos AM1 y DFT. En el caso de la optimización en el solvente se usa únicamente el método DFT. A fin de



comparar los parámetros geométricos (distancias de enlace y ángulos) de ambas moléculas se optimizan en el vacío y en el solvente.

## **5.2 Cálculo de la primera hiperpolarizabilidad total estática.**

### **5.2.1 Vacío.**

Se calcula la estática en el vacío de la molécula 1 y 2 (ver figura 18) en cinco sustituyentes R=hidrogeno, metil, etil, propil y butil. Primero se optimiza la geometría del estado fundamental de la molécula 1 y 2 con sus sustituyentes mediante el método semiempírico AM1. Luego se reoptimizan las moléculas 1 y 2 empleando el método DFT/B3LYP. Una vez optimizadas las estructuras se procede a calcular la estática mediante el método DFT usando los cinco funcionales híbridos B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X.

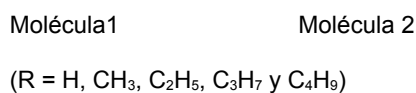


Figura 18. Moléculas merocianinas con el sustituyente R.

### **5.2.2 Efectos del solvente.**

Se modelan las moléculas Merocianinas 1 y 2 con el sustituyente etil (figura 7) en el programa GaussView. Se optimizan ambas estructuras mediante el método semiempírico AM1. Luego se reoptimizan en el vacío con el método DFT/B3LYP. Una vez optimizadas las estructuras se calcula la estática en los cinco funcionales B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X y en los solventes: Cloroformo , THF y DMF utilizando el método de Campo de Reacción Autoconistente (SCRF) y el modelo del medio Continuo Polarizable (PCM).

### **5.2.3 Molécula inamida.**

Se calcula la estática de la molécula inamida aumentando la cadena conjugada de triples enlaces desde  $n=1$  a  $n=4$  (ver figura 8) tanto en el vacío como en el solvente. Primero se modela la molécula en el programa GaussView. Luego se optimizan las estructuras en el estado fundamental mediante el método semiempírico AM1. Posteriormente se reoptimizan con el método DFT/B3LYP. Acto seguido se procede a calcular la en el vacío y solvente usando el método DFT con los funcionales híbridos: BMK y M05-2X. En el caso del solvente se emplea el modelo PCM en diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y metanol (MeOH).

## **6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **6.1 Parámetros geométricos. Moléculas merocianinas.**

La importancia de realizar una optimización de la geometría radica en localizar el mínimo en la superficie de energía potencial, lo cual predice la estructura de equilibrio del sistema molecular. En el mínimo, la primera derivada de la energía conocida como gradiente es cero [42].

La optimización de la geometría tanto para la molécula merocianina 1 como 2, comenzó con una estructura molecular especificada con coordenadas cartesianas en el input. Usando los métodos DFT/ B3LYP y AM1 junto con el conjunto base 6-31+G(d,p). La estructura final optimizada se generó después de una serie de pasos hasta encontrar la convergencia [42].

### 6.1.1 Molécula merocianina 1:

Se orientó según el eje XY. En la tabla 7 se reportaron los valores de las distancias de enlace c-c de la molécula 1 optimizada tanto en el vacío y en cloroformo, aplicando los métodos DFT, AM1 junto con el conjunto base 6-31+G(d,p). En la figura 19 se encuentran numerados todos los átomos de la molécula merocianina 1.

Tabla 7. Valores de las distancias de enlace c-c en el vacío y en CHCl<sub>3</sub> por los métodos AM1, B3LYP/DFT junto con el conjunto base 6-31+G(d,p).

Distancias (Å)	DFT/B3LYP (Vacío)	DFT/B3LYP (CHCl <sub>3</sub> )	AM1 (Vacío)	AM1 (CHCl <sub>3</sub> )
C4-C3	1,44	1,44	1,44	1,44
C2-C8	1,36	1,36	1,36	1,36
C3-C9	1,40	1,37	1,37	1,37
C9-C10	1,40	1,43	1,43	1,43
C10-C13	1,39	1,36	1,36	1,36
C16-C15	1,40	1,38	1,38	1,38
C37-C38	1,53	1,52	1,52	1,52
C28-C29	1,53	1,52	1,52	1,52
C28-C33	1,53	1,52	1,52	1,52
C23-C26	1,43	1,42	1,42	1,42
C23-C24	1,42	1,42	1,42	1,42

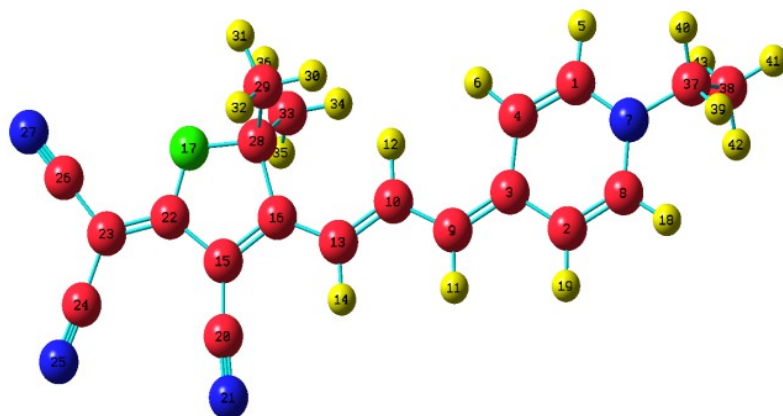


Figura 19. Molécula merocianina 1 numerada.

Se observó que los valores de las distancias de enlace c-c pertenecientes a la optimización en el vacío y solvente por el método AM1 son iguales a los valores de la optimización en el solvente empleando DFT. Al comparar los valores de la optimización en el vacío y solvente empleando el mismo método DFT se presentaron diferencias.

En la gráfica 4 se realizó una correlación lineal de los valores de las distancias de enlace c-c reportados en la tabla 7 para la molécula merocianina 1 optimizadas en cloroformo por el método DFT/B3LYP en función de los valores de las distancias optimizadas en el vacío por el mismo método. El factor de correlación obtenido fue  $R^2 = 0.9525$  y la pendiente 0.974.

Gráfica 4. Valores de las distancias de enlace c-c ( $\text{Å}$ ) por el método DFT/B3LYP de la molécula 1 en el vacío y en  $\text{CHCl}_3$  por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Los ángulos de la molécula 1 se encuentran reportados en la tabla 8. Al comparar los ángulos de la optimización en el vacío y en  $\text{CHCl}_3$  por el método DFT se observó la mayor diferencia en el ángulo entre los átomos  $\Delta |\text{N7-C37-C38}| = 1.846^\circ$  y la menor diferencia entre los ángulos que abarcan los átomos de  $\Delta |\text{C8-N7-C1}| = 0.159^\circ$ .

Tabla 8. Valores de los ángulos de la molécula 1 en el vacío y en  $\text{CHCl}_3$  por los métodos AM1, DFT junto con el conjunto base 6-31+G(d,p).

Grados ( $^\circ$ )	DFT/B3LYP ( $\text{CHCl}_3$ )	DFT/B3LYP (Vacío)	AM1 (Vacío)	AM1 ( $\text{CHCl}_3$ )
<b>N7-C37-C38</b>	114,931	113,085	114,933	114,933
<b>C8-N7-C1</b>	118,086	118,245	118,084	118,084
<b>C2-C3-C4</b>	114,815	113,980	114,814	114,814
<b>C15-C16-C28</b>	108,005	107,231	108,006	108,006
<b>C15-C22-O17</b>	109,148	109,393	109,144	109,144
<b>C33-C28-C29</b>	112,520	112,811	112,516	112,516
<b>C3-C9-C10-C13</b>	179,696	179,938	179,993	179,693
<b>C16-C13-C10-C9</b>	179,953	179,747	179,953	179,953

En la gráfica 5 como puede observarse en el caso de los ángulos la diferencia entre los valores de la optimización en el vacío y en  $\text{CHCl}_3$  es menor que en el caso de las distancias c-c. Se obtuvo un factor de correlación de  $R^2 = 0.9967$  y la pendiente fue 0.9763 para la molécula 1.

Gráfica 5. Ángulos de la molécula 1 en el vacío y en  $\text{CHCl}_3$  por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

En la gráfica 6 se realizó una correlación lineal de los valores de las distancias c-c reportados en la tabla 7 para la molécula 1. En el eje Y se encuentran los valores de las distancias de enlace c-c de la molécula 1 optimizadas en el solvente cloroformo por el método DFT. En el eje X están los valores de las distancias de enlace c-c optimizadas en el vacío por el método AM1. Se observó una dependencia lineal con un factor de correlación  $R^2 = 1$  y pendiente de 1. Resultado análogo se obtuvo en el caso de los ángulos como se observa en la gráfica 7.

Gráfica 6. Valores de la molécula 1 en  $\text{CHCl}_3$  por el método DFT/6-31+G(d,p) versus la optimización en el vacío por el método AM1.

Gráfica 7. Valores de los ángulos de la molécula 1 en  $\text{CHCl}_3$  por el método DFT/6-31+G(d,p) versus la optimización en el vacío por el método AM1.

### 6.1.2 Molécula merocianina 2: \_\_\_\_\_

En el caso de la tabla 9, encontramos reportados las distancias de enlace c-c de la molécula 2 optimizados en el vacío por los métodos AM1 y DFT/B3LYP y en  $\text{CHCl}_3$  por el método DFT/B3LYP junto con el conjunto base 6-31+G(d,p). En la figura 20 se encuentran numerados todos los átomos de la molécula merocianina 2.

Tabla 9. Valores de las distancias de enlace c-c de la molécula 2 en el vacío y CHCl<sub>3</sub> por los métodos AM1 y DFT/6-31+G(d,p).

Distancias (Å)	DFT/B3LYP (Vacío)	DFT/B3LYP (CHCl <sub>3</sub> )	AM1 (Vacío)
C1-C4	1,36	1,36	1,36
C2-C16	1,43	1,43	1,43
C7-C11	1,38	1,38	1,38
C11-C10	1,40	1,37	1,37
C2-C8	1,41	1,41	1,41
C3-C17	1,40	1,37	1,37
C17-C18	1,41	1,43	1,43
C18-C21	1,38	1,36	1,36
C33-C23	1,39	1,38	1,38
C34-C35	1,53	1,52	1,52
C28-C31	1,43	1,42	1,42
C29-C28	1,42	1,42	1,42
C43-C44	1,53	1,52	1,52

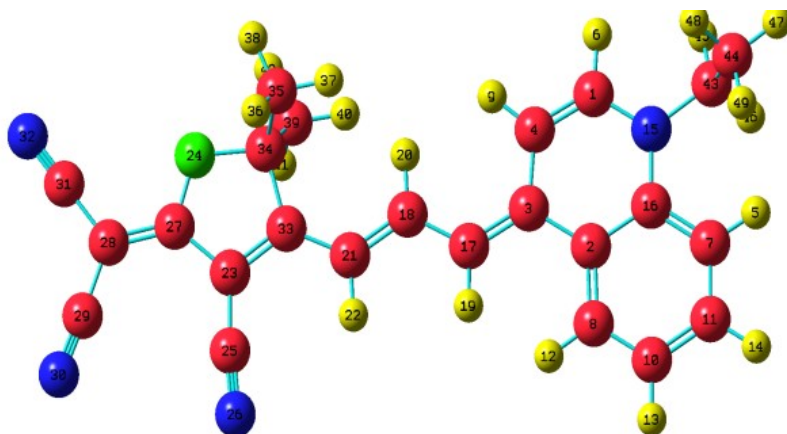


Figura 20. Molécula merocianina 2 numerada.

Se observó que los valores de las distancias de enlace c-c pertenecientes a la optimización en el vacío por el método AM1 son iguales a los valores de la optimización en el solvente empleando DFT.

En la gráfica 8 tenemos en el eje Y los valores de las distancias de enlace c-c de la molécula 2 optimizadas en CHCl<sub>3</sub> por el método DFT y en el eje X los valores de las distancias de enlace c-c optimizadas en el vacío por el mismo método. Como se

puede apreciar el factor de correlación fue  $R^2 = 0.9352$  y la pendiente 0.958. Lo cual indica que en este caso la molécula 2 es más susceptible que la molécula 1 al entorno.

Gráfica 8. Valores de las distancias de enlace c-c de la molécula 2 en el vacío y en  $\text{CHCl}_3$  por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Los ángulos de la molécula 2 obtenidos de las optimizaciones en el vacío por los métodos AM1 y DFT y en  $\text{CHCl}_3$  por el método DFT fueron reportados en la tabla 10.

Tabla 10. Valores de los ángulos de la molécula 2 en el vacío y solvente por los métodos AM1 y DFT/6-31+G(d,p).

Grados (°)	DFT/B3LYP ( $\text{CHCl}_3$ )	DFT/B3LYP (Vacío)	AM1 (Vacío)
<b>N15-C43-C44</b>	115,274	113,638	115,274
<b>C16-N15-C1</b>	118,814	119,237	118,814
<b>C2-C3-C4</b>	115,256	114,866	115,256
<b>C2-C16-C7</b>	119,040	119,818	119,040
<b>C8-C10-C11</b>	119,715	119,502	119,715
<b>C23-C33-C34</b>	108,093	107,316	108,093
<b>C23-C27-O24</b>	109,119	109,362	109,119
<b>C39-C34-C35</b>	112,520	112,798	112,520
<b>C3-C17-C18-C21</b>	179,759	179,643	179,759
<b>C33-C21-C18-C17</b>	179,869	179,895	179,869

En el caso de los ángulos, en la gráfica 9 se presentó un factor de correlación  $R^2 = 0.994$  y la pendiente fue 0.9968.

Gráfica 9. Valores de los ángulos obtenidos para la molécula 2 en el vacío y en  $\text{CHCl}_3$  por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

En la gráfica 10 se realizó una correlación lineal de los valores de las distancias c-c reportados en la tabla 2 para la citada molécula. En el eje Y se encuentran los valores de las distancias de enlace c-c de la molécula 2 optimizadas en el solvente cloroformo por el método DFT. En el eje X están los valores de las distancias de enlace c-c optimizadas en el vacío por el método AM1. En este último caso, se observó una dependencia lineal con un factor de correlación  $R^2 = 1$  y la pendiente fue 1. Se obtuvo el mismo resultado en el caso de los ángulos representados en la gráfica 11.





			(Vacío)	(Vacío)	(Vacío)	(Vacío)	P (CHCl <sub>3</sub> )	(CHCl <sub>3</sub> )	P (CHCl <sub>3</sub> )	(CHCl <sub>3</sub> )
CHCl <sub>3</sub>	4.8	B3LYP	0	0	0	32,4	12	14	57	14,8
CHCl <sub>3</sub>	4.8	PBE0	0	0	0	27,5	12	20	14	16,3
CHCl <sub>3</sub>	4.8	BMK	0	0	0	33,7	17	3	7	24,0
CHCl <sub>3</sub>	4.8	M05	3	22	31	18,9	17	10	8	15,0
CHCl <sub>3</sub>	4.8	M05-2X	3	15	21	49,4	17	20	33	50,5
THF	7.5	B3LYP	3	10	40	35,9	12	23	56	14,6
THF	7.5	PBE0	3	9	13	56,0	13	4	37	23,3
THF	7.5	BMK	3	19	50	31,6	17	3	7	24
THF	7.5	M05	3	22	28	52,9	17	10	15	18,0
THF	7.5	M05-2X	3	15	6	34	17	20	30	20,2
DMF	38.	B3LYP	3	10	51	20,2	13	0	45	22,6
DMF	38.	PBE0	3	8	59	30,5	13	10	5	12,3
DMF	38.	BMK	3	20	16	30,3	17	13	55	5,3
DMF	38.	M05	3	21	29	58,8	17	11	5	7,3
DMF	38.	M05-2X	3	14	7	24,2	18	12	57	13,9

## 6.2 Cálculo de la primera hiperpolarizabilidad total estática.

### 6.2.1 Vacío

Se calculó la primera hiperpolarizabilidad total de las moléculas 1 y 2 con cinco sustituyentes: (R= hidrógeno, metil, etil, propil y butil) en el vacío. Estas moléculas se diferencian de las moléculas reportadas por Smith y col [19] en que no poseen la cadena alquílica decil.

Las moléculas Merocianinas debido a su naturaleza polar presentan interacciones moleculares electroestáticas entre ellas. Esto produce la formación de agregados moleculares los cuales disminuyen la respuesta electro-óptica del material [43]. Otro problema experimental que poseen estas moléculas es que para fabricar moduladores electro-ópticos o swiches se requiere una alta concentración de estas ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). A mayor concentración la solubilidad de estas moléculas disminuye. Es por esto que experimentalmente se realizaron modificaciones en su estructura (cadena alquílica decil) con la finalidad de reducir la formación de agregados y aumentar la solubilidad [19].

Al hacer un estudio teórico se debe calcular la propiedad deseada en una molécula aislada que no presente interacciones con otras. Por esta razón, se cambió la cadena alquílica decil por los siguientes sustituyentes: hidrógeno, metil, etil, propil y butil.

#### 6.2.1.1 Molécula merocianina 1:

En las tablas 13-17 se reportaron las 10 componentes de la primera hiperpolarizabilidad de la molécula 1 localizadas en la salida del programa Gaussian.

Se orientó en el eje XY con el dominio de la componente , esto conlleva una deslocalización de carga sustancial en esta dirección.

Tabla 13. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 1 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente hidrógeno.

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
H	B3LYP	1567,27	-2584,15	529,73	136,99	0,07	-0,03	-0,00	-150,53	-13,84	-0,00
H	PBE0	-740,01	-2649,80	521,01	143,37	0,07	-0,03	-0,00	-131,83	-9,30	-0,00
H	BMK	2024,05	2961,70	513,88	145,89	0,09	-0,03	-0,00	-107,90	-4,75	-0,00
H	M05	3682,32	-3288,69	-825,01	25,17	-522,89	104,99	50,05	193,47	-5,91	-57,17
H	MO5-2X	4136,26	-3069,91	511,65	169,71	0,09	-0,03	0,00	-110,71	2,60	-0,00

Tabla 14. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 1 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente metil.

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
CH <sub>3</sub>	B3LYP	-3742,39	-2939,15	577,70	89,24	180,3	32,37	-3,98	-285,91	-30,03	31,86
CH <sub>3</sub>	PBE0	-2639,05	-2999,88	578,77	96,94	148,8	27,66	-4,62	-245,87	-22,97	28,29
CH <sub>3</sub>	BMK	478,21	-3382,52	595,68	103,38	93,40	20,25	-7,54	-187,91	-14,31	23,35
CH <sub>3</sub>	M05	3424,14	-3363,24	563,34	98,35	152,1	27,63	-2,55	-256,28	-23,04	28,46
CH <sub>3</sub>	MO5-2X	2746,13	-3556,91	595,58	123,67	110,88	23,11	-6,91	-197,12	-7,74	27,94

Tabla 15. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 1 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente etil.

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	4259,35	-3011,21	-661,27	613,10	-269,76	51,09	3,89	223,11	-17,65	-30,11
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	3081,53	-3074,65	-668,21	71,18	-227,24	52,60	5,90	189,66	-11,87	-26,21
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	-37,61	-3494,59	-697,26	77,20	-141,83	61,89	10,75	150,10	-6,65	-18,79
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	-1387,53	-2984,99	503,84	147,71	0,08	-0,03	-0,00	-136,25	-8,44	-0,00
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	-2381,66	-3716,11	-705,54	98,97	-85,78	65,84	10,85	145,13	1,85	-19,21

Tabla 16. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 1 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente propil.

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	B3LYP	3899,14	-2835,89	-806,83	16,06	-530,24	86,03	3,22	212,62	-10,83	-59,12
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	PBE0	28524,06	-2942,93	-813,13	23,76	-460,15	89,35	5,69	184,74	-6,97	-50,21
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	BMK	-80,56	-3449,04	-851,28	21,35	-330,14	105,65	13,02	155,25	-5,76	-32,72
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	M05	3682,32	-3288,69	-825,01	25,17	-522,89	104,99	5,05	193,47	-5,91	-57,17
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	MO5-2X	-2468,99	-3738,44	-871,84	44,75	-206,84	114,33	11,16	149,06	2,36	-30,45

Tabla 17. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 1 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente butil.

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	B3LYP	3887,63	-2668,30	-953,59	-36,48	-861,75	94,20	45,68	257,89	-1,06	-85,24
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	PBE0	2831,22	-2804,47	-925,26	-29,85	-770,55	104,56	48,74	224,56	2,00	-74,96
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	BMK	31,29	-3369,39	-1018,81	-29,41	-567,79	137,69	57,55	188,24	2,51	-57,24
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	M05	3733,85	-3121,42	-991,67	-28,40	-883,01	124,91	48,14	244,27	2,69	-80,41
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	MO5-2X	-2364,94	-3737,46	-1064,78	-15,79	-417,52	160,28	61,53	171,73	9,25	-55,03

En la tabla 18 se reportó los valores de de la molécula 1. Los cálculos se realizaron en los sustituyentes H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> empleando el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Tabla 18. Valores de de la molécula 1 en los sustituyentes (H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) empleando el método DFT/6-31+G(d,p).

Sustituyente	B3LYP	PBE0	BMK	M05	M05-2X
H	23,6	21,9	32,2	49,7	46,5
CH <sub>3</sub>	38,9	32,2	29,5	39,2	39,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	41,9	34,5	30,0	26,1	40,3
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	37,9	31,9	30,5	36,7	42,2
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	37,0	31,2	30,5	38,3	43,0

Como se puede apreciar en la tabla 18, a excepción del sustituyente hidrógeno, los valores de son parecidos para las distintas cadenas alifáticas sin importar el método DFT empleado.

Para los sustituyentes CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> el funcional BMK subestima (ligeramente) los valores de .

En la gráfica 12 se representó en el eje X los valores de las distancias de doble enlace c=c de los cinco sustituyentes de la molécula 1 (figura 21) y en el eje Y los valores de

Molécula 1

R= (H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

Figura 21. Molécula Merocianina 1. Distancia  $c=c$ .

Gráfica 12. Valores de de la molécula 1 versus las distancias  $c=c$  en los cinco sustituyentes empleando el método DFT/6-31+G(d,p).

Los distintos funcionales predicen diferentes comportamientos de con el enlace  $c=c$  mostrado en la figura 21. La tendencia de en el sustituyente hidrógeno presenta una dispersión de valores en un rango de A medida que va aumentando el tamaño de la cadena alifática es cercano a a excepción de funcional M05 el cual subestima este valor.

### 6.2.1.2 Molécula merocianina 2:

En las tablas 19-23 se reportaron las 10 componentes de la primera hiperpolarizabilidad de la molécula 2 localizadas en la salida del programa Gaussian. Se orientó en el eje XY con el dominio de la componente , esto conlleva una deslocalización de carga sustancial en esta dirección.

Tabla 19. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 2 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente hidrógeno.

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$ ,	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$ ,	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
H	B3LYP	-250,03	-2814,39	135,90	249,25	0,21	0,01	-0,01	143,85	-16,64	0,01
H	PBE0	104,71	-2785,66	140,59	259,86	0,22	0,01	-0,01	-126,75	-11,25	0,01
H	BMK	5212,85	-2774,66	136,79	279,74	0,22	0,00	-0,00	-108,12	-6,13	0,01
H	M05	557,72	-3263,18	84,44	253,75	0,23	0,01	-0,01	-131,60	-8,70	0,01
H	MO5-2X	854,03	-2642,79	149,0	316,71	0,22	0,01	-0,01	-105,54	0,41	0,00

Tabla 20. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 2 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente metil.

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$ ,	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$ ,	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
CH <sub>3</sub>	B3LYP	1639,43	-2885,40	-256,74	230,64	0,94	0,15	0,01	238,03	-30,07	0,07
CH <sub>3</sub>	PBE0	138,29	-2883,08	-274,29	242,32	0,90	-0,14	0,01	209,76	-21,86	0,06
CH <sub>3</sub>	BMK	-431,49	-3004,61	-298,46	264,29	0,81	-0,13	0,00	177,57	-11,99	0,04
CH <sub>3</sub>	M05	776,97	-3401,72	-236,46	232,40	0,97	-0,17	0,01	213,61	-20,82	0,06
CH <sub>3</sub>	MO5-2X	8035,94	-2982,60	-310,67	302,19	0,77	-0,15	0,01	175,82	-4,97	0,05

Tabla 21. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 2 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente etil.

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$ ,	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$ ,	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	-1942,96	-2981,15	378,39	208,91	-279,95	-29,88	-1,26	-200,84	20,84	-27,26
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	-395,44	-2997,58	409,30	22,27	-247,44	-27,05	1,47	-173,60	-13,94	-23,38
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	4130,14	-3221,46	449,06	247,35	-175,98	-175,98	6,32	-145,87	-6,79	-16,23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	-1117,66	-3489,76	404,16	215,30	-277,31	-35,7	-0,48	-180,47	-12,22	-24,85
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	7914,87	-3310,24	472,64	284,37	-127,37	-25,70	8,69	-135,27	1,48	-18,12

Tabla 22. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 2 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente propil.

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$ ,	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$ ,	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	B3LYP	3089,02	-2429,60	-884,01	145,80	1,38	-0,08	-0,04	199,66	14,99	0,15

<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></b>	PBE0	1580,36	-2429,60	-913,54	146,71	1,23	-0,07	-0,05	177,06	17,84	0,13
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></b>	BMK	-2962,95	-3207,86	-974,35	112,82	0,88	-0,04	-0,09	154,75	19,30	0,09
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></b>	M05	2398,00	-3020,80	-971,99	141,49	-1,39	-0,09	-0,04	181,14	20,28	0,15
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></b>	MO5-2X	-6487,64	-395,85	-1042,43	173,65	0,75	-0,08	-0,06	151,34	26,59	0,10

Tabla 23. Valores de las 10 componentes de beta (a.u) de la molécula 2 en el vacío usando el método DFT y el conjunto base: 6-31+G(d,p). Sustituyente butil.

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></b>	B3LYP	1948,84	-2534,68	-901,90	1003,5	-733,69	26,93	29,68	222,9	7,50	-68,60
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></b>	PBE0	455,20	-2692,91	-937,75	101,57	-654,36	31,02	33,57	195,7	10,98	-60,37
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></b>	BMK	4129,11	-3347,41	-1036,12	95,40	-444,40	49,98	47,22	166,3	12,93	-46,06
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></b>	M05	1356,38	-3117,19	-1001,16	88,49	-771,90	49,43	32,37	211,38	13,18	-63,25
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></b>	MO5-2X	-7710,44	-3694,47	-1082,22	127,48	-292,05	61,79	50,36	149,0	20,84	-44,67

A continuación en la tabla 24 se reportaron los valores de de la molécula 2 con los cinco sustituyentes hidrógeno, metil, etil, propil y butil empleando el método DFT/6-31+G(d,p) en los funcionales B3LYP, BMK, PBE0, M05 y M05-2X.

Tabla 24. Valores de de la molécula 2 en los sustituyentes (H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) empleando el método DFT/6-31+G(d,p).

Sustituyente	B3LYP	PBE0	BMK	M05	M05-2X
<b>H</b>	22,4	23,8	50,2	26,4	77,2
<b>CH<sub>3</sub></b>	27,1	23,0	45,1	28,3	72,1
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></b>	28,4	24,2	46,2	29,5	75,9
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></b>	28,6	20,9	42,1	28,3	69,8
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></b>	24,6	23,2	51,6	27,4	80,8

Se puede apreciar la siguiente tendencia en donde los funcionales B3LYP, PBE0 y M05 dan valores similares de en un rango de pero están por debajo de los valores de los funcionales BMK y M05-2X. El funcional M05-2X presenta los mayores valores de . Nuevamente los efectos del tipo de cadena alifática no generó cambios significativos en los valores de por los métodos DFT empleados en este trabajo.

A esta misma conclusión se llega al analizar la gráfica 13, donde los valores de se correlacionan con el valor de la distancia c=c especificada en la figura 22.

Molécula 2

R= (H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

Figura 22. Molécula Merocianina 2. Distancia  $C=C$ .

Gráfica 13. Valores de  $\epsilon$  de la molécula 2 versus las distancias de doble enlace  $C=C$  de los cinco sustituyentes usando el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Finalmente al comparar la tabla 18 y 24, observamos que los funcionales B3LYP, BMK, PBE0, M05 y M05-2X predicen bajo valor de  $\epsilon$  al modificar el grupo donante de electrones de piridiliden a quinoliniliden los cuales se aprecian en la figura 23. Mientras que el funcional M05-2X predice un incremento de cerca de 30 veces.

piridiliden      quinolinilide  
n

Figura 23. Grupos donadores de electrones.

Al analizar los resultados en los valores de  $\epsilon$  de las moléculas merocianinas 1 y 2 en sus cinco sustituyentes usando los cinco funcionales se escogió el sustituyente etil como referencia para calcular la  $\epsilon$  en el solvente (ver sección 6.2.2). Ya que al estudiar una molécula aislada no se presentan los problemas de agregación y solubilidad. Por esta razón no hace falta modificar la estructura de las moléculas con un sustituyente de cadena alquílica mayor que el etil. La ventaja de esto es que se ahorra tiempo y costo computacional.

## 6.2.2 Efecto del solvente.

### 6.2.2.1 Molécula merocianina 1:

Se calculó la de las moléculas merocianinas 1 y 2 con el sustituyente etil (figura 7) en CHCl<sub>3</sub>, THF y DMF usando el método DFT en los funcionales B3LYP, BMK, PBE0, M05 y M05-2X junto con el conjunto base 6-31+G(d,p). Estas moléculas fueron previamente optimizadas por el método AM1 y reoptimizadas en el vacío mediante el método DFT/B3LYP.

Para la descripción del solvente se empleó el modelo de Campo de Reacción Autoconsistente (SCRf) y el modelo del medio Continuo Polarizable (PCM). En este último modelo la molécula de soluto se encuentra dentro de una cavidad localizada en el dieléctrico continuo polarizable (solvente). La estructura del solvente se ignora y su polarización se describe en términos de una superficie de carga inducida en la cavidad [11].

En las tablas 25-27 se reportaron las 10 componentes de la primera hiperpolarizabilidad de la molécula 1 optimizada en el vacío mediante el método DFT/B3LYP. Mientras que en las tablas 28-30 optimizadas en el solvente. Se empleó el conjunto base 6-31+G(d,p). La molécula se orientó en el eje XY con el dominio de la componente .

Tabla 25. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 en CHCl<sub>3</sub> optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	20214,65	-11537,49	-2986,58	185,66	-1035,16	249,86	72,63	231,25	16,75	-23,40
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	19735,07	-11597,10	-2899,79	198,63	-1006,13	253,87	71,27	200,82	22,79	-21,89
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	22014,93	-12577,23	-2847,06	172,76	-1059,49	280,57	72,97	179,85	21,12	-16,79
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	17782,32	-12280,00	-2770,01	261,96	-937,30	265,70	65,64	190,10	43,90	-26,08
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	19402,79	-13500,49	-2759,12	281,57	-947,19	292,40	70,63	150,74	55,44	-18,17

S	Funcional	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	16221,03	-10062,33	-2542,85	180,42	-858,43	213,25	59,23	232,95	7,69	-25,40	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	15499,15	-10132,83	-2473,49	192,48	-824,21	217,09	58,45	202,20	13,73	-23,54	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	16380,27	-11067,21	-2430,79	174,42	-839,65	242,12	60,57	178,39	13,55	-18,14	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	14116,79	-10669,78	-2342,44	236,04	-779,87	227,49	53,10	191,77	29,39	-26,47	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	12869,07	-11729,42	-2334,73	260,04	-717,69	250,16	58,09	151,27	41,23	-18,79	

Tabla 26. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 en THF optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Tabla 27. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 en DMF optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	25723,83	-14309,19	-3702,82	304,22	-1274,89	307,96	92,67	196,84	67,83	-24,78
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	25695,75	-14350,31	-3575,71	310,12	-1250,42	311,25	90,36	169,60	71,42	-23,30
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	30578,52	-15424,10	-3513,54	255,42	-1357,70	338,08	91,85	159,33	64,33	-16,93
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	24866,12	-15099,79	-3588,06	296,73	-1237,05	332,23	89,57	184,81	77,31	-24,93
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	32279,78	-16497,65	-3571,15	304,85	-1395,05	363,43	94,60	145,46	88,20	-16,04

Tabla 28. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 optimizados en CHCl<sub>3</sub> por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	6927,30	-9922,06	2456,85	177,71	-295,25	-201,10	52,58	-230,49	20,35	-23,19
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	8066,76	-9834,66	2338,79	206,06	-237,10	-209,55	53,20	-195,64	25,91	-20,19
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	-11363,70	-10482,23	-2232,79	210,77	-148,23	217,81	52,22	168,33	26,43	-15,12
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	6705,01	-10395,29	2301,70	125,40	-272,18	-221,20	50,57	-213,71	28,61	-20,11
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	16025,27	-10778,56	2159,97	260,51	111,61	-231,98	53,70	-152,70	39,33	-14,46

Tabla 29. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 optimizados en THF por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	17960,96	-11503,68	-2865,46	261,36	-951,08	242,21	68,03	206,56	35,03	-26,49
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	17428,81	-11522,47	2776,52	257,80	-932,82	254,73	67,86	178,27	38,33	-24,53
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	19558,39	-12544,17	-2706,96	238,09	-941,23	269,44	67,78	157,69	36,27	-18,75
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	17826,10	-12167,21	-2746,34	262,97	-923,90	265,09	64,98	191,78	43,88	-24,67
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	19379,39	-13342,83	-2720,87	283,69	-933,79	289,60	69,64	154,82	54,45	-17,87

Tabla 30. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 1 optimizados en DMF por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	-4864,51	-14712,28	-3817,49	239,91	-548,87	315,80	90,70	234,61	66,89	-20,23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	5803,55	-14607,15	3642,62	262,47	-481,72	-310,98	86,88	-195,72	69,71	-19,93
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	6699,38	-15636,77	3466,25	268,80	-455,64	-335,30	85,94	-174,00	66,09	-13,69
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	5190,76	-15282,89	3588,27	282,67	-513,79	-330,47	84,34	-223,69	76,24	-18,74
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	11919,46	-16306,11	3370,94	335,05	-309,73	-350,43	84,66	-157,93	85,51	-11,27

En la tabla 31 se reportaron los valores de  $\epsilon$  de la molécula merocianina 1 optimizados en el vacío y en el solvente por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Tabla 31. Valores de  $\epsilon$  optimizados en el vacío y en el solvente de la molécula merocianina 1 en CHCl<sub>3</sub>, THF y DMF empleando el método DFT/6-31+G (d,p).

Molécul a	Solvente	$\epsilon$	Funcional	$\epsilon$	
				Vacío	Solvente
1	Cloroformo	4.8	B3LYP	147,6	115,4
1	THF	7.5	B3LYP	180,0	164,1
1	DMF	38.3	B3LYP	226,8	159,0
1	Cloroformo	4.8	PBE0	143,0	121,1
1	THF	7.5	PBE0	177,2	160,9
1	DMF	38.3	PBE0	227,5	147,0
1	Cloroformo	4.8	BMK	154,2	145,9
1	THF	7.5	BMK	198,6	181,4
1	DMF	38.3	BMK	269,2	157,9
1	Cloroformo	4.8	M05	137,1	116,0
1	THF	7.5	M05	167,4	167,2
1	DMF	38.3	M05	225,1	180,2
1	Cloroformo	4.8	M05-2X	130,7	120,5
1	THF	7.5	M05-2X	184,5	183,7
1	DMF	38.3	M05-2X	285,7	189,6



Gráfica 14. Valores de  $\epsilon$  de la molécula 1 versus las constantes dieléctricas usando el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Al analizar los valores de la tabla 31 y su correspondiente gráfica 14 se observó la siguiente tendencia en donde la inclusión del solvente en la molécula 1, disminuyó el valor de  $\epsilon$  entre 2 y 3 veces.

### 6.2.2.2 Molécula merocianina 2:

En las tablas 32-34 se reportaron las 10 componentes de la primera hiperpolarizabilidad de la molécula 2 optimizada en el vacío mediante el método DFT/B3LYP. Mientras que en las tablas 35-37 optimizadas en el solvente. Se empleó el conjunto base 6-31+G(d,p). La molécula se orientó en el eje XY con el dominio de la componente  $\beta_{zzz}$ .

Tabla 32. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 en CHCl<sub>3</sub> optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	-7400,33	-11466,52	-1972,38	702,07	-838,16	-135,97	35,94	-267,78	18,64	-23,52
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	-5534,67	-11374,68	1904,31	717,13	-789,83	-135,11	36,84	-237,66	23,55	-20,93
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	-2605,27	-12084,62	1778,28	729,26	-748,30	-149,74	38,87	-211,15	20,85	-14,37
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	-4470,16	-11900,90	1729,28	743,71	-787,11	-141,34	31,01	-232,87	43,92	-23,45
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	6495,97	-12031,40	1597,40	840,70	-605,41	-142,41	40,30	-182,72	50,17	-17,85

Tabla 33. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 en THF optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	-7088,75	-13128,36	2168,44	879,58	-934,41	-155,2	40,8	-260,31	50,97	-25,50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	-5200,45	-13009,39	2075,12	885,71	-882,54	-153,94	41,5	-231,31	53,46	-22,69
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	-2785,67	-13864,01	1916,96	881,74	-853,33	-170,92	43,2	-206,72	47,09	-15,27
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	-6832,52	-13977,32	2050,02	873,14	-937,35	-170,49	39,0	-247,14	62,05	-23,06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	2545,30	-14390,77	1851,01	972,41	-788,92	-178,26	48,0	-195,03	-66,52	-17,29

Tabla 34. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 en DMF optimizados en el vacío por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	-12917,60	-16996,67	2801,73	1128,14	-1246,86	-211,05	56,63	-287,33	90,94	-23,86
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	-11304,01	-16856,08	2652,49	1130,13	-1194,53	-210,60	56,59	-256,63	91,22	-21,19
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	-11603,16	-18045,19	2416,21	1107,12	-1216,96	-253,35	57,03	-230,41	78,71	-13,24
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	-12095,42	-17840,61	2644,19	1116,10	-1234,14	-226,06	54,22	-276,89	102,55	-21,58
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	-7128,70	-18907,13	2303,46	1215,45	-1178,69	-249,29	62,33	-219,89	-103,52	-14,99

Tabla 35. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 optimizados en CHCl<sub>3</sub> por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	23898,22	-9273,77	1874,77	775,00	122,42	-54,40	-2,56	-273,56	19,08	5,61
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	25931,41	-8899,46	1793,32	786,46	150,14	-47,29	0,29	-240,68	22,99	5,28
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	33124,48	-8672,21	1644,69	809,78	145,80	-48,81	3,90	-211,70	21,85	4,86
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	37852,99	-8755,50	1565,45	860,28	150,98	-49,51	5,12	-210,60	24,12	5,20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	40892,87	-8200,71	1583,88	890,26	175,02	-35,16	7,70	-200,52	34,90	10,88

Tabla 36. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 optimizados en THF por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	26653,59	-10897,45	2222,51	936,74	91,47	-55,09	-4,99	-297,58	34,34	7,83
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	28972,56	-10479,26	2120,02	946,18	119,24	-49,46	-1,63	-262,93	37,31	7,65
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	29597,60	-10125,30	2145,56	960,78	145,56	-51,02	-2,21	-270,90	36,12	7,50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	35892,15	-11589,12	2180,45	970,20	150,90	-53,15	-2,50	-280,90	38,50	7,68
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	47952,90	-12012,15	2208,10	980,50	180,51	-55,08	-5,35	-310,12	42,26	8,35

Tabla 37. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de la molécula 2 optimizados en DMF por el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

S	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B3LYP	30660,04	-14126,95	2910,93	1219,75	132,18	-62,84	-3,37	-338,77	68,02	14,37
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PBE0	39212,54	-14289,85	2715,22	1220,98	150,25	-63,00	-3,20	-280,15	65,99	13,35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BMK	41018,32	-13473,09	2485,21	1230,86	210,18	-63,02	10,16	-263,45	59,13	11,80
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M05	30219,42	-14673,34	2669,76	1211,99	157,75	-53,75	-2,63	-323,03	80,33	15,08
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	MO5-2X	51973,26	-12781,78	2352,15	1337,00	270,76	-45,16	14,03	-248,48	78,48	20,62

Tabla 38. Valores de optimizados en el vacío y en el solvente de la molécula merocianina 2 en CHCl<sub>3</sub>, THF y DMF empleando el método DFT/6-31+G (d,p).

Molécula	Solvente	$\epsilon$	Funcional	Funcional	
				Vacío	Solvente
2	Cloroformo	4.8	B3LYP	124,9	232,2
2	THF	7.5	B3LYP	114,8	261,4
2	DMF	38.3	B3LYP	163,6	307,8
2	Cloroformo	4.8	PBE0	98,0	247,5
2	THF	7.5	PBE0	108,5	278,7
2	DMF	38.3	PBE0	155,8	376,9
2	Cloroformo	4.8	BMK	98,5	206,85
2	THF	7.5	BMK	112,4	283,1
2	DMF	38.3	BMK	167,1	388,1
2	Cloroformo	4.8	M05	99,6	263,94
2	THF	7.5	M05	121,0	343,7
2	DMF	38.3	M05	166,7	304,2
2	Cloroformo	4.8	M05-2X	118,2	370,6
2	THF	7.5	M05-2X	121,1	441,0
2	DMF	38.3	M05-2X	160,1	477,4

Gráfica 15. Valores de de la molécula 2 versus las constantes dieléctricas usando el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Al analizar los valores de la tabla 38 y su correspondiente gráfica 15 se observó la siguiente tendencia en donde la inclusión del solvente en la molécula 2, aumentó el valor de entre veces, al contrario de la molécula 1.

En la tabla 39 se reportan los valores de  $\epsilon$  y  $\Delta$  empleando el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Tabla 39. Valores de  $\epsilon$  y  $\Delta$  de las moléculas merocianina 1 y 2 en  $\text{CHCl}_3$ , THF y DMF empleando el método DFT/6-31+G (d,p).

Solvente	$\epsilon$	Funcional	$\Delta$	$\epsilon$
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	4.8	B3LYP	1,18	0,45
<b>THF</b>	7.5	B3LYP	1,57	0,63
<b>DMF</b>	38.3	B3LYP	1,39	0,52
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	4.8	PBE0	1,46	0,49
<b>THF</b>	7.5	PBE0	1,63	0,58
<b>DMF</b>	38.3	PBE0	1,46	0,39
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	4.8	BMK	1,57	0,70
<b>THF</b>	7.5	BMK	1,77	0,64
<b>DMF</b>	38.3	BMK	1,61	0,41
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	4.8	M05	1,38	0,43
<b>THF</b>	7.5	M05	1,38	0,49
<b>DMF</b>	38.3	M05	1,35	0,59
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	4.8	M05-2X	1,11	0,33
<b>THF</b>	7.5	M05-2X	1,52	0,42
<b>DMF</b>	38.3	M05-2X	1,78	0,42

Gráfica 16. Valores de  $\Delta$  de la molécula 2 versus las constantes dieléctricas usando el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

En la gráfica 16 se observó que los valores de  $\Delta$  en el vacío fueron mayores para la molécula 1 en un rango de  $\Delta$  con el grupo donador de electrones piridiliden en comparación con la molécula 2 con el grupo donador de electrones quinoliniliden (ver figura 30).

Gráfica 17. Valores de  $\epsilon$  de la molécula 2 versus las constantes dieléctricas usando el método DFT/B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p).

En la gráfica 17 se representaron los valores de la relación entre  $\epsilon$  en función de las constantes dieléctricas. Se observó que los valores de  $\epsilon$  fueron menores en la molécula 1 con el grupo donador de electrones piridiliden en un rango de  $\epsilon$  en comparación a la molécula 2 con el grupo quinoliniliden al tomar en cuenta los efectos del solvente.

### 6.2.2.3 Antecedentes sobre los efectos del solvente:

Corozzi y col [11] calcularon la componente estática de tres moléculas Merocianinas (figura 24) tanto en fase gaseosa como en los solventes: Dioxano, Cloroformo y DMSO empleando el modelo PCM. Usaron los métodos TDDFT (con las aproximaciones TML y FF) y MP2, combinados con el conjunto base 6-31+G(d,p). En el método TDDFT se usó el funcional CAM-B3LYP.

PYRI

CHINO

ACRI

Figura 24. Moléculas Merocianinas reportadas por Corozzi. A y col [11].

En la tabla 40 se reportaron los valores de la primera hiperpolarizabilidad estática mediante los métodos MP2 y TDDFT, tanto en el vacío como en los solventes Dioxano, Cloroformo y DMSO.

Tabla 40. Valores de la primera hiperpolarizabilidad estática de las moléculas PYRI, CHINO y ACRI tanto en fase gaseosa como en los solventes reportados por [11].

Método	Gas	Dioxano	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
PYRI	64	-87	-760	-1256
TLM TD-CAMB3LYP				
CHINO	90	35	-438	-1782
TLM TD-CAMB3LYP				
ACRI	234	454	721	1029
TLM TD-CAMB3LYP				
PYRI	4	179	708	1013
FF TD-CAMB3LYP				
CHINO	26	74	-	1375
FF TD-CAMB3LYP				
ACRI	-86	-196	-	-439
FF TD-CAMB3LYP				

<b>PYRI</b>	-250	-69	1368	1555
FF MP2				
<b>CHINO</b>	-257	-469	-	2117
FF MP2				
<b>ACRI</b>	-241	-511	-	-1144
FF MP2				

---

Se observó que los valores de beta en el mismo método TDDFT, empleando dos aproximaciones, fueron diferentes. Al comparar los valores de los métodos TDDFT y MP2 también se observaron diferencias notables. Las tres moléculas, de distinta estructura, presentaron comportamientos cualitativos y cuantitativos diferentes. El signo y magnitud de la componente cambió al pasar de una molécula a otra en los tres solventes.

Los investigadores realizaron cálculos en la molécula PYRI variando el conjunto base al aumentar las funciones difusas y polarizadas con la finalidad de obtener resultados más cercanos al experimental. Encontraron los mismos resultados con los conjuntos base 6-311+G(d) y 6-311++G(d,p).

Corozzi y col [11] concluyeron que se observaban diferencias entre los valores cuando se toman en cuenta los efectos del solvente usando distintos métodos (TDDFT y MP2) y aún en el mismo método empleando distintas aproximaciones (TML y FF). Recomendaron usar el método DFT únicamente cuando se tengan resultados del método MP2 como referencia ya que este se acerca más a los valores experimentales.

Por su parte, los investigadores Cardoso y col [5] calcularon el valor promedio de la primera hiperpolarizabilidad usando el método DFT/6-311+G(d,p) en las moléculas representadas en la figura 25. Evaluaron los efectos del solvente empleando el método PCM en el solvente DMSO .

Molécula 1

Molécula 2

Molécula 4



Vacío	1	M05-2X	4111,23	-1489,24	139,89	-51,66	137,54	-171,96	-19,52	-106,24	90,32	91,99
Vacío	1	BMK	4641,35	-1713,29	135,66	-90,30	145,66	-174,02	-15,38	-109,30	87,90	89,43
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,93	BMK	11897,97	-3853,90	630,68	-124,49	544,58	-494,64	-82,23	-230,61	183,94	57,96
MeOH	32,61	BMK	13359,35	-4281,29	734,70	-125,61	641,56	-576,06	-99,44	-270,71	205,96	34,50
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,93	M05-2X	9961,34	-3228,08	558,17	-53,48	473,90	-465,54	-89,54	-218,20	185,12	60,22
MeOH	32,61	M05-2X	11072,65	-3556,60	641,70	-47,55	549,91	-538,82	-107,57	-254,27	206,49	36,60
Solvente	( )	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
Vacío	1	M05-2X	-9219,23	-1250,83	241,64	-74,33	-101,52	-144,54	65,54	132,25	70,59	-113,2
Vacío	1	BMK	-10905,25	-1500,88	306,59	-138,04	-105,39	-148,25	64,80	137,85	69,21	-108,7
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,93	BMK	-25229,09	-3138,98	267,32	-17,27	-480,29	-369,33	222,36	286,46	139,94	-110,9
MeOH	32,61	BMK	-27753,09	-3437,92	255,06	18,80	-567,62	-423,76	262,59	330,62	155,38	-98,13
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,93	M05-2X	-19866,30	-2499,53	206,24	64,34	-401,38	-345,90	216,61	266,28	140,50	-116,1
MeOH	32,61	M05-2X	-21598,61	-2713,19	196,37	101,75	-465,55	-395,21	255,01	305,30	155,41	-103,5

Tabla 43. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de n=2 en el vacío y solvente por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Tabla 44. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de n=3 en el vacío y solvente por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Solvente	( )	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
Vacío	1	M05-2X	-15381,49	753,45	294,80	-1,28	1345,22	-121,24	-44,89	-67,28	-106,20	-0,56
Vacío	1	BMK	-18952,43	945,43	344,35	-51,45	1659,57	-134,74	-15,94	-84,69	-110,76	0,44
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,93	BMK	-40770,88	2511,86	492,49	-112,92	4606,30	385,09	-129,23	-438,76	-235,35	-134,8
MeOH	32,61	BMK	-44196,20	2826,9	529,62	-126,93	5170,88	-441,29	-159,46	-510,99	-264,18	-183,0
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,93	M05-2X	-30639,27	1888,8	434,44	-25,69	3459,12	-319,06	-171,62	-318,47	-229,12	-135,9
MeOH	32,61	M05-2X	-32830,47	2107,3	470,23	-32,17	3835,24	-361,90	-203,77	-365,45	-257,60	-183,0

Tabla 45. Valores de la primera hiperpolarizabilidad (au) de n=4 en el vacío y solvente por el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Solvente	( )	Funcional	$\beta_{xxx}$	$\beta_{xxy}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$
Vacío	1	M05-2X	-20286,85	-1289,78	376,17	-108,12	-101,92	-155,25	80,10	140,76	58,33	-116,4
Vacío	1	BMK	-25773,79	-1640,87	466,37	-181,81	-122,00	-164,27	79,68	147,82	57,09	-113,1
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,93	BMK	-53170,63	-3094,64	492,19	-18,91	-509,60	-357,14	256,43	290,62	112,11	-127,1
MeOH	32,61	BMK	-57172,98	-3324,77	493,80	26,79	-580,80	-401,24	301,09	336,21	124,13	-120,4
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,93	M05-2X	-38501,09	-2301,49	405,25	68,18	-372,46	-326,46	251,61	270,68	113,13	-128,9
MeOH	32,61	M05-2X	40899,40	-2450,71	408,75	114,02	-416,86	-365,92	294,81	311,86	124,94	-120,2

En la tabla 46 se reportaron los valores de la primera hiperpolarizabilidad total (esu) como función de n, número de triples enlaces, calculados mediante el método DFT/6-31+G (d,p) empleado los funcionales híbridos BMK y M05-2X en el vacío y en diclorometano y metanol.

Tabla 46. Valores de  $\epsilon$  de la molécula inamida para cada triple enlace en el vacío y solvente empleando el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Solvente	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )	Funcional				
Vacío	1	M05-2X	38,0	77,2	131,5	171,2
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.93	M05-2X	93,0	168,7	265,5	327,3
MeOH	32.61	M05-2X	103,3	183,5	284,7	360,1
Vacío	1	BMK	43,0	91,4	162,2	217,9
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.93	BMK	111,3	210,2	354,3	453,3
MeOH	32.61	BMK	124,9	236,4	384,5	487,5

En la gráfica 18 se representaron los valores de  $\epsilon$  para la molécula inamida como función de las constantes dieléctricas del vacío y los solventes diclorometano y metanol para los funcionales BMK y M05-2X.

Gráfica 18. Valores de  $\epsilon$  de la molécula inamida versus las constantes dieléctricas del vacío y solvente.

Se observa la siguiente tendencia. A medida que el valor de la constante dieléctrica aumenta el valor de  $\epsilon$  tiende a un valor constante semejante a un comportamiento asintótico.

En la tabla 47 se observan las diferencias en los valores de  $\epsilon$  a medida que se aumentó la cadena conjugada de triples enlaces. La mayor desviación se presentó cuando se aumentó de dos a tres triples enlaces la cadena conjugada para los funcionales: BMK y M05-2X, tanto en el vacío como en el solvente. Mientras que la menor desviación se obtuvo cuando la molécula pasó de uno a dos triples enlaces y de tres a cuatro triples enlaces.

Tabla 47. Valores de la diferencia de  $\epsilon$  entre dos triples enlaces consecutivos de la molécula inamida en el vacío y solvente empleando el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Solvente	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )	Funcional			
Vacío	1	M05-2X	39,2	54,3	39,7



<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	8,93	M05-2X	75,7	96,8	61,8
<b>MeOH</b>	32,61	M05-2X	80,2	101,2	75,4
<b>Vacío</b>	1	BMK	48,4	70,8	55,7
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	8,93	BMK	98,9	144,1	99,0
<b>MeOH</b>	32,61	BMK	115,5	148,1	103,0

En la gráfica 19 se representaron los valores de  $\beta$  para la molécula inamida como función de  $n$ , número de triples enlaces  $n$ , empleando el método DFT en los funcionales BMK y M05-2X.

La tendencia que se observó fue un incremento de  $\beta$  a medida que se aumentó la cadena conjugada de triples enlaces desde uno a tres. De tres a cuatro triples enlaces el aumento se hace menor.

Se estudió la relación estructura-propiedad en donde al realizar un cambio en la estructura, que en este caso fue aumentar la cadena conjugada con unidades de triples enlaces desde uno hasta cuatro, se afectó la propiedad (primera hiperpolarizabilidad) incrementando su magnitud. Este mismo comportamiento es igual al reportado en [43-46] donde al incrementar la cadena conjugada de dobles o triples enlaces aumentó el valor de la primera hiperpolarizabilidad.

Gráfica 19. Valores de  $\beta$  de la molécula inamida versus el número de triples enlaces ( $n$ ).

A medida que se aumentó una unidad de triple enlace desde  $n=1$  hasta  $n=4$  se observó la misma tendencia en donde el funcional BMK presentó mayores valores de  $\beta$  en comparación con el funcional M05-2X. Los investigadores Kyrill. Y y col [21] recomiendan los funcionales BMK y M05-2X para realizar predicciones sistemáticas de la primera hiperpolarizabilidad.

En la tabla 48 se encuentran reportados los valores de la diferencia de  $\beta$  entre los funcionales BMK y M05-2X para cada triple enlace. La desviación se incrementó a medida que aumentaron los triples enlaces y la polaridad del solvente. Donde el mayor

valor se presentó en el solvente metanol de mayor polaridad en comparación con el vacío y diclorometano

Tabla 48. Valores de la diferencia de  $\epsilon$  entre los funcionales BMK y M05-2X para cada triple enlace empleando el método DFT y el conjunto base 6-31+G(d,p).

Solvente	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )				
Vacío	1	5,0	14,2	30,7	46,7
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,93	18,3	41,5	88,8	126,0
MeOH	32,61	21,6	52,9	99,8	127,4

## 7. CONCLUSIONES

### 7.1 Parámetros geométricos. Moléculas merocianinas.

- Los valores de los parámetros geométricos (distancias de enlace y ángulos) de la molécula Merocianina 1 optimizada en el vacío por el método AM1 resultaron iguales a los de la optimización en CHCl<sub>3</sub> por los métodos DFT y AM1. En el caso de la molécula 2, se presentó un resultado similar entre la optimización en el vacío por el método AM1 y en CHCl<sub>3</sub> por el método DFT.

- Al realizar la correlación lineal de los parámetros geométricos de la molécula merocianina 1 el factor de correlación obtenido fue de 0,9525 para las distancias de enlace y 0,9967 para los ángulos optimizados por el método DFT/B3LYP. Mientras que para la molécula merocianina 2, se obtuvo un factor de correlación de 0,9352 en las distancias de enlace y 0,9994 para los ángulos de enlace.
- La inclusión de  $\text{CHCl}_3$  descrito por el modelo PCM, en el cual el solvente se modela como un dieléctrico continuo de extensión infinita sin estructura, ligeramente modificó las distancias y ángulos de enlace en las moléculas merocianinas 1 y 2.
- Las moléculas merocianinas optimizadas en el vacío mediante el método B3LYP/6-31+G(d,p) tienen la ventaja de generar menor tiempo de cálculo en comparación a las optimizadas en  $\text{CHCl}_3$  por el mismo método.

## 7.2 Cálculo de la primera hiperpolarizabilidad total estática

### 7.2.1 Vacío

#### 7.2.1.1 Molécula merocianina 1:

- A excepción del sustituyente hidrógeno ubicado en el grupo donador de electrones piridiliden los valores de beta son similares en los funcionales híbridos B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X a medida que se aumentó la cadena alifática desde el sustituyente  $\text{CH}_3$  hasta  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ .
- El funcional M05-2X presentó la mayor magnitud de beta en un rango de en comparación a los funcionales B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X debido a que posee el mayor porcentaje de energía de intercambio HF (56%).

#### 7.2.1.2 Molécula merocianina 2:

- A medida que se aumentó la cadena alifática ubicada como sustituyente en el grupo donador de electrones quinoliniliden, los valores de beta no presentaron diferencias significativas en los funcionales B3LYP, PBE0, BMK, M05 y M05-2X.
- La molécula merocianina 2 exhibió los mayores valores de beta en comparación a la molécula merocianina 1. Esto se debe a que se cambió la naturaleza del grupo donador de electrones a quinoliniliden, el cual posee un anillo conjugado adicional presentándose una mayor deslocalización de carga en el sistema .
- A medida que se incrementó el porcentaje de la energía de intercambio HF en los cinco funcionales híbridos, el valor de beta aumentó su magnitud como es el caso del funcional M05-2X (56%HF) en un rango de . Mientras que para los funcionales B3LYP, PBE0 y M05 el rango fue de .

### **7.2.1.3 Moléculas merocianinas 1 y 2:**

- Al estudiar los efectos en el aumento de la cadena alifática ubicada en el grupo donador de electrones en una molécula aislada la cual no presenta interacciones con otras moléculas, no se observaron cambios significativos en los valores de beta por los métodos DFT empleados en este TEG.

## **7.2.2 Efectos del solvente.**

### **7.2.2.1 Moléculas merocianinas 1 y 2:**

- Al aumentar la polaridad del solvente descrito por el modelo PCM, de  $\text{CHCl}_3$  a DMF disminuyó el valor de beta en la molécula merocianina 1, mientras que se observó el comportamiento opuesto para la molécula merocianina 2. Esto se debe al cambio en la naturaleza del grupo donador de electrones de piridiliden a quinoliniliden. El grupo quinoliniliden debido a su estructura aromática, se

encuentra más estabilizado en el solvente polar. Este efecto trae como consecuencia un incremento en el valor de beta.

### 7.2.3 Molécula inamida.

- Se estudió la relación estructura-propiedad en la molécula Inamida en donde al realizar un cambio en la estructura (aumentar la cadena conjugada con unidades de triples enlaces desde uno hasta cuatro) afectó la propiedad incrementando su magnitud.
- El funcional BMK dio el mayor valor de  $\beta$  (de 0 a 1) en el vacío,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y MeOH al compararlo con el funcional M05-2X en un rango de 0.5 a 1.
- A medida que el valor de la constante dieléctrica aumentó el valor de  $\beta$  tiende a un valor constante semejante a un comportamiento asintótico
- El mayor valor de  $\beta$  se presentó al aumentarse el número de triples enlaces, de dos a tres, en la molécula inamida tanto en el vacío como en el solvente en los funcionales BMK y M05-2X el cual se ubicó en un rango de 0.5 a 1.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Kanchana, K. Nalin de Silva. *J. Mol. Struc. (Theochem)*, **617**, 169-175 (2002).
- [2] T. H. Maiman, *Nature*, **493**, 187 (1960).
- [3] P. Franken, C. Peters y G. Weinreich. *Phys. Rev. Lett*, **7**, 118-119 (1961).
- [4] A. Abbotto, L. Beverina, S. Bradamante, A. Facchetti, C. Klein, G. Pagani y R. Wortmann. *Chem. Eur. J*, **9**, 1991-2007 (2003).
- [5] C. Cardoso, P. Abreu, B. Milne y F. Nogueira. *J. Phys. Chem. A*, **114**, 10676-10683 (2010).
- [6] M. Delower, M. Ashraf, A. Teshome, I. Asselherhs y K. Clays. **89**, 177-178 (2011).
- [7] F. Würthner, R. Wortmann y K. Meerholz. *Chem. Phys.* **3**, 17-31 (2002).
- [8] I. Ratera Bastardas. *A New Approach Towards Multiproperty Molecular Materials: Combining Interesting Magnetic, Electric and Second-Order Nonlinear Optical Properties. Ferrocene-Based Polychlorotriphenylmethyl Radicals*. Tesis doctoral. Instituto de Ciencias de Materiales, 93-98 (2002).
- [9] Z. Sainudeen, P. Ray. *Inter. J. Quant. Chem*, **105**, 348-358 (2005).
- [10] V. Krishnakumar y R. Nagalakshmi. *Physica B*, **403**, 1863-1869 (2008).
- [11] A. Corozzi, B. Mennucci, R. Cammi y J. Tomasi. *J. Phys. Chem*, **113**, 14774-14784 (2009).
- [12] M. Yu y O. Fominykh. *Inter. J. Quant. Chem*, **107**, 2426-2433 (2007).
- [13] H. Alyar, Z. Kantarci, M. Bahat y E. Kasap. *J. Mol. Struc*, **834-836**, 516-520 (2007).
- [14] A. Kay, A. Woolhouse, G. Gainsford, T. Haskell, T. Barnes, I. Mckinnie y C. Wyss. *J. Mater. Chem*, **11**, 996-1002 (2001).
- [15] G. Smith, A. Teshome. *Opt. Mater*, **31**, 575-582 (2009).
- [16] B. Witulski, T. Schweikert. *Chem. Commun.* **46**, 2953-2955 (2010).
- [17] J. Tomasi. *John Wiley & Sons, Ltd*, **00**, 1-13 (2011).
- [18] A. Shawn, L. Thomas, R. Lumpkin. *Chem. Mater.* **8**, 428-432 (1996).
- [19] G. Smith, P. Ayla. *Opt. Mat.* **32**, 1237-1243. (2010).
- [20] H. Soscún, O. Castellano, Y. Bermúdez, C. Toro, A. Hinchliffe y X. Phu. *Inter. J. Quant. Chem*, **106**, 1130-1137 (2006).
- [21] Y. Kyryll, Y. Liao. *J. Phys. Chem.* **113**, 10994-11001 (2009).
- [22] Atkins, Friedman. *Molecular quantum mechanics*. Fourth Edition. Oxford, p. 316 (2005).
- [23] I. Levine. *Química Cuántica*. Editorial Prentice Hall. New York (2001).

- [24] C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry. Second edition. Wiley, USA (2004).
- [25] <http://www.gaussian.com/index.htm>. (17/10/2011 ; 6:00 pm).
- [26] Y. Zhao, N. Schultz, D. Truhlar. J. Chem. Phys. **123**, 161103-1, 161103-4 (2005).
- [27] Y. Zhao, D. Truhlar. Density functionals with broad applicability in chemistry. Accounts of chemical research. **41**, 157-167 (2008).
- [28] Y. Zhao, N. Schultz, D. Truhlar. J. Chem. Theory Comput. **2**, 364-382 (2006).
- [29] O. A. Vydrov, G.E. Scuseria. J. Chem. Phys. **125**, 224106 (2006).
- [30] D. Boese, J. Martin. J. Chem. Phys. **121**, 3405-3415 (2002).
- [31] J. P. Perdew, M. Ernzerhof y K. Burke. J. Chem. Phys. **110**, 5029 (1999).
- [32] Y. R. Shen. The principle of nonlinear Optics. John Wiley & Sons. 1-11 (1984).
- [33] H.S. Nalwa, S. Miyata. Nonlinear optics of organic molecules and polymers. CRC Press. 1-54 (1997).
- [34] D. Jacquemin, B. Champagne y J. André. Electron correlation effects upon the static hyperpolarizabilities of push-pull conjugated polyenes and polyynes. Inter. J. Quant. Chem. **65**, 679-688 (1997).
- [35] Y. Kyrill, S. Tafur, A. Masunov. Applicability of hybrid density functional theory methods to calculation of molecular hyperpolarizability. J. Chem. Phys. **129**, 044109-1, 044109-10 (2008).
- [36] A. Badaeva, A. Masunov, S. Tretiak. J. Phys. Chem. A, **109**, 7277 (2005).
- [37] E. Squitieri, C. Landaeta. Mol. Phys. 1-12 (2008).
- [38] S. Priyadarshy, M. Therien, D. Beratan. J. Am. Chem. Soc. **118**, 1504-1510 (1996).
- [39] J. Denis, A. Perpète, M. Medved, G. Scalmani, J. Frisch, R. Kobayashi, C. Adamo. **126**, 191108 (2007).
- [40] F. Meyers, S. Marder, M. Pierce, J. Bredas. J. Am. Chem. Soc. **116**, 10703-10714 (1994).
- [41] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann. J. Am. Chem. Soc. **124**, 9431-9447 (2002).
- [42] Foresman. J, Frisch. A. Exploring chemistry with electronic structure methods. Second edition. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA. (1996).
- [43] Ohnishi. S, Gu. F. J. Phys. Chem. **108**, 8478-8484 (2004).
- [44] Gorman. C, Marder. R. Chem. Mater. **7**, 215-220 (1995).
- [45] Paresh. C. Chem. Phys. Lett. **394**, 354-360 (2004).
- [46] Paresh. C, Leszczynski. J. Chem. Phys. Lett **399**, 162-166 (2004).





