

# **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**

**Área Académica de Matemáticas y Física**

**Licenciatura en Física y Tecnología Avanzada**

## **Modelado de propiedades ópticas de oligómeros orgánicos conjugados mediante teoría de perturbaciones**

**Adriana Vega Muñoz**

Asesorada por

**Dr. José Manuel Vásquez Pérez  
Dr. Luis Alberto López Suárez**

Pachuca de Soto - 2019

# Agradecimientos

*Ama y haz lo que quieras (San Agustín de Hipona)*

Quiero agradecer a mis asesores de tesis, al Dr. José Manuel Vásquez Pérez y el Dr. Luis Alberto López Suárez por el tiempo que me dedicaron a explicar todo lo que necesite para realizar este trabajo. Agradezco la paciencia otorgada en algunos temas que requerí más de un par de explicaciones.

Agradezco de igual manera a Héctor Zúñiga por su paciencia en un par de explicaciones, por su amor y apoyo en todo momento.

Agradezco a mi papá y muy especial a mi mamá por ser la persona que me enseñó que no hay limitaciones en la vida cuando se desea algo. A mis hermanos por todo su apoyo y cariño incondicional.

Quiero agradecer a mi Madrina Juanita Álvarez que radica actualmente en Florida por todo su apoyo que me brindó durante mi estancia universitaria, quien es un pilar en la construcción de mi futuro.

Agradezco al cuerpo académico del área de matemáticas por su dedicación para tener los conocimientos suficientes y que sea posible culminar trabajos multidisciplinarios como este.

# Índice general

|   |             |
|---|-------------|
| <b>Resumen</b>  | <b>XI</b>   |
| <b>Objetivos</b>  | <b>XIII</b> |
| <b>Introducción</b>   | <b>XV</b>   |
| <b>1. Descripción de los oligómeros de fenilo</b>                 | <b>1</b>    |
| 1.1. Polímeros y oligómeros . . . . .                             | 1           |
| 1.2. Series de las moléculas de estudio . . . . .                 | 2           |
| 1.2.1. Serie 1 . . . . .  | 2           |
| 1.2.2. Serie 2 . . . . .  | 4           |
| 1.2.3. Serie 3 . . . . .  | 5           |
| 1.2.4. Serie 4 . . . . .  | 7           |
| <b>2. Preliminares</b>  | <b>9</b>    |
| 2.1. Partícula en una caja . . . . .                              | 9           |
| 2.2. Modelo del electrón libre . . . . .                          | 11          |
| 2.3. Teoría de perturbaciones . . . . .                           | 12          |
| 2.4. Teoría del funcional de la densidad (DFT) . . . . .          | 14          |
| 2.4.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .                     | 14          |
| 2.4.2. Método de Kohn-Sham: . . . . .                             | 15          |
| <b>3. Representación de los potenciales periódicos</b>            | <b>17</b>   |
| 3.1. Propuesta de potenciales perturbativos periódicos: . . . . . | 18          |
| 3.1.1. Primer propuesta “Pozo cuadrado” . . . . .                 | 19          |
| 3.1.2. Segunda propuesta “Pozo sinusoidal” . . . . .              | 19          |
| 3.1.3. Tercer propuesta “Pozo triangular” . . . . .               | 20          |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>4. Cálculo de la perturbación a primer orden</b>  | <b>23</b> |
| 4.1. Cálculo de la perturbación a primer orden . . . . .                                   | 23        |
| 4.1.1. Serie 1 . . . . .   | 23        |
| 4.1.2. Serie 2 . . . . .   | 26        |
| 4.1.3. Serie 3 . . . . .   | 27        |
| 4.1.4. Serie 4 . . . . .   | 28        |
| 4.2. Cálculo de la perturbación a primer orden con cuatro parámetros . . . . .             | 30        |
| 4.2.1. Serie 1 . . . . .   | 30        |
| <b>5. Cálculo de la perturbación a segundo orden</b>                                       | <b>35</b> |
| 5.1. Serie 1 . . . . .   | 38        |
| 5.2. Serie 2 . . . . .   | 40        |
| 5.3. Serie 3 . . . . .   | 41        |
| 5.4. Serie 4 . . . . .   | 42        |
| 5.5. Cálculo de la perturbación a segundo orden con la serie completa de Fourier . . . . . | 44        |
| <b>Discusión de resultados</b>   | <b>47</b> |
| <b>Conclusiones</b>  | <b>49</b> |
| <b>Perpectivas</b>   | <b>51</b> |
| <b>A. Cálculo de las energías de excitación con Gaussian 09</b>                            | <b>53</b> |
| <b>B. Cálculos con Mathematica</b>   | <b>55</b> |
| <b>C. Cálculos con el potencial del pozo senoidal</b>                                      | <b>57</b> |

# Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| 1.1. Estructura de la celulosa, formada por la unión de monómeros. . . . .   | 2  |
| 1.2. Estructura del polietileno. . . . .   | 2  |
| 1.3. Molécula de la serie 1 con terminaciones de átomos de carbono. . . . .  | 3  |
| 1.4. Moléculas de la serie 1. . . . .  | 3  |
| 1.5. Monómero de la serie 1: a) Orbitales $\pi$ (azul) y orbitales $\sigma$ (rojo) del monómero de la serie 1, b) Densidad electrónica del monómero de la serie 1. . . . . | 4  |
| 1.6. Moléculas de la serie 2. . . . .  | 4  |
| 1.7. Molécula de la serie 2 con terminaciones de tienilo. . . . .  | 5  |
| 1.8. Tienilo: a) Orbitales $\pi$ (azul) y orbitales $\sigma$ (rojo), b) Densidad electrónica de tienilo. . . . .   | 5  |
| 1.9. Moléculas de la serie 3. . . . .  | 6  |
| 1.10. Molécula de la serie 3, el monómero se ilustra de color verde. . . . .   | 6  |
| 1.11. Monómero considerado para las moléculas de la serie 3 en el ajuste. . . . .  | 6  |
| 1.12. Moléculas de la serie 4. . . . .   | 7  |
| 1.13. Molécula de la serie 4, el monómero se ilustra de color verde. . . . .   | 7  |
| 1.14. Monómero considerado para las moléculas de la serie 4 en el ajuste. . . . .  | 8  |
| 2.1. Caja de potencial. . . . .  | 9  |
| 3.1. Diferencia de energía entre orbital HOMO-LUMO. . . . .  | 18 |
| 3.2. Pozo cuadrado. . . . .  | 19 |
| 3.3. Pozo sinusoidal. . . . .  | 20 |
| 3.4. Pozo triangular. . . . .  | 20 |
| 4.1. Pozo cuadrado y su expansión en series de Fourier a cuarto orden. . . . .   | 24 |
| 4.2. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 1. . . . .   | 26 |
| 4.3. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 2. . . . .   | 27 |

|   |    |
|---|----|
| 4.4. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 3. . . . .            | 28 |
| 4.5. Pozo cuadrado y su expansión en series de Fourier a séptimo orden. . . . .   | 29 |
| 4.6. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.12) con los datos de las moléculas de la serie 4. . . . .           | 30 |
| 4.7. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.13) y (4.14) con los datos de las moléculas de la serie 1. . . . .  | 32 |
| 4.8. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.16) y (4.17) con los datos de las moléculas de la serie 1. . . . .  | 34 |
| 5.1. Interacciones del nivel HOMO con los demás niveles energía. . . . .  | 36 |
| 5.2. Interacciones del nivel LUMO con los demás niveles de energía. . . . .   | 37 |
| 5.3. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con los datos de las moléculas de la serie 1. . . . .          | 40 |
| 5.4. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con datos de las moléculas de la serie 2. . . . .              | 41 |
| 5.5. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con datos de las moléculas de la serie 3. . . . .              | 42 |
| 5.6. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con los datos de las moléculas de la serie 4. . . . .          | 44 |
| 5.7. Modelo ajustado correspondiente a las moléculas de la serie 3. . . . .   | 46 |
| A.1. a) Molécula $C_{34}H_{28}$ no optimizada. b) Molécula $C_{34}H_{28}$ optimizada con el funcional LSDA y base numérica 6-31G. . . . . | 54 |
| A.2. Intensidad de la radiación con respecto a la longitud de onda de la molécula $C_{34}H_{28}$ . . . . .                                | 54 |
| C.1. Pozo sinusoidal y su expansión en series de Fourier a cuarto orden. . . . .  | 57 |
| C.2. Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (C.4) de las moléculas de la serie 1. . . . .                          | 58 |
| C.3. Ajuste del modelo de las correcciones a primer orden (C.5) y (C.6) de las moléculas de la serie 1. . . . .                           | 60 |

# Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| 1.1. Electrones $\pi$ de los monómeros y terminaciones de las 4 series de moléculas. . . . .   | 8  |
| 4.1. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . .           | 25 |
| 4.2. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 2 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . .           | 26 |
| 4.3. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 3 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . .           | 27 |
| 4.4. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.12) con los datos de las moléculas de la serie 4 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . .          | 29 |
| 4.5. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.13) y (4.14) con los datos de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . . | 32 |
| 4.6. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.16) y (4.17) con los datos de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . . | 33 |
| 5.1. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con los datos de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . .         | 40 |
| 5.2. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con datos de las moléculas de la serie 2 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . .             | 41 |
| 5.3. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con datos de las moléculas de la serie 3 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . .             | 42 |
| 5.4. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con los datos de las moléculas de la serie 4 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . .         | 43 |

|  |    |
|--|----|
| C.1. Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (C.4) de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . . | 58 |
| C.2. Datos del ajuste del modelo de las correcciones a primer orden (C.5) y (C.6) de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas). . . . .  | 60 |



# Resumen

Las moléculas orgánicas conjugadas son de gran interés para la ciencia y el desarrollo de nuevos materiales. Algunas de sus propiedades se pueden estudiar con el modelo cuántico de partícula en una caja, ya que el comportamiento de los electrones en una molécula es similar. Experimentos de laboratorio han confirmado que es posible analizar con el modelo de partícula en una caja moléculas lineales con poca alternancia de la longitud de sus enlaces como tintes de cianina, siendo este modelo una opción para caracterizar el fenómeno de absorción con este tipo de moléculas. Desafortunadamente aunque para cianinas el modelo de partícula en una caja funciona adecuadamente, para polienos conjugados el modelo falla debido a que los enlaces difieren ligeramente en longitud y por lo tanto el modelo de partícula en una caja tiene que ser refinado mediante teoría de perturbaciones a primer orden.

En el presente trabajo se estudian moléculas formadas por anillos aromáticos y puentes conjugados, implicando una diferencia significativa en la densidad electrónica a lo largo de la cadena. Para ello se emplea teoría de perturbaciones a primer y segundo orden con diferentes potenciales perturbativos con los cuales se modelan los diferentes grupos funcionales en la cadena. Además mediante teoría de perturbaciones se corrigen las energías de las transiciones HOMO-LUMO de diferentes oligómeros conjugados de fenilo y fluoreno. El modelo propuesto permite clasificar moléculas con propiedades ópticas deseables, por ejemplo para áreas como la biomédica donde se buscan moléculas fluorescentes que absorban en la región ultravioleta y en el área de materiales las moléculas de interés son aquéllas que absorben en un intervalo de longitud de onda entre 550 a 600 nm.

# Objetivos

## Objetivo general

Obtener un modelo empleando teoría de perturbaciones para predecir de manera teórica la longitud de onda de absorción de oligómeros orgánicos conjugados.

## Objetivos específicos

1. Obtener las integrales de las interacciones de los niveles HOMO y LUMO con los demás niveles de energía.
2. Obtener la energía de excitación corregida a primer orden y ajustar el modelo con los datos de la simulación de las diferentes series de moléculas.
3. Obtener la energía de excitación corregida a segundo orden y ajustar el modelo con los datos de la simulación de las diferentes series de moléculas.

# Introducción

La pigmentación rojiza del jitomate, el color naranja de la zanahoria o el verde del brócoli al igual que el rico olor a canela o la vainilla tienen en común la presencia de compuestos aromáticos o conjugados. Los compuestos conjugados, son moléculas orgánicas que tienen enlaces dobles y sencillos alternados, donde cada átomo de carbono contribuye con un electrón  $\pi$ , y con interacción mutua para producir una región de deslocalización electrónica (deslocalización general de los electrones de valencia que no están localizados sobre cierto átomo de carbono[1]).

La absorción de radiación por compuestos conjugados resultan de gran interés para la ciencia y tecnología donde se han aprovechado sus propiedades ópticas y electrónicas al máximo por ejemplo en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como diodos electroluminiscentes orgánicos (OLEDs) con aplicaciones en pantallas planas de teléfonos celulares y televisores, celdas fotovoltaicas, transistores, ventanas inteligentes, y también en dispositivos fotónicos como medios de memoria y dispositivos de conmutación óptica. Su influencia también ha destacado en medicina con la creación de biomateriales aprovechando el cambio de sus propiedades debido a la diferencia de temperatura que estos puedan experimentar[2].

Esta gama de aplicaciones y de futuras innovaciones radica en la radiación absorbida por moléculas conjugadas que provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Una explicación de este fenómeno se puede obtener mediante mecánica cuántica gracias a la similitud del comportamiento de los electrones  $\pi$  en la molécula con el modelo de partícula en una caja (PC) el cual es un modelo particularmente simple que permite obtener una descripción cualitativa de los niveles moleculares, para obtener el espectro de absorción de las moléculas[3, 4, 2].

Varios métodos semiempíricos más precisos que el modelo de partícula en una caja han sido desarrollados durante el último siglo para dar una explicación del comportamiento de las moléculas. Estos métodos son eficientes pero son difíciles de aplicar a sistemas para los cuales no fueron parametrizados. Entre los métodos semiempíricos más simples está el método de orbitales moleculares del electrón libre donde se ignora las repulsiones interelectrónicas de la molécula, y el método de Hückel, propuesto en 1930, que incorpora los efectos de las repulsiones interelectrónicas de forma promedio, pero no se especifica la forma explícita del hamiltoniano. En cambio se hace uso del método variacional y de los elementos de matriz del hamiltoniano de manera empírica para calcular los niveles de energía y los orbitales moleculares. La energía y los orbitales corresponden a los eigenvalores y eigenvectores de la matriz secular respectivamente. Con este método es posible calcular propiedades de hidrocarburos conjugados como la energía de deslocalización y la energía de los orbitales  $\pi$  siendo posible

---

obtener la energía de las transiciones electrónicas  $\pi - \pi^*$  de compuestos conjugados planos[5]. Estos métodos se han mejorado, resultando en métodos mucho más complejos como Hartree-Fock o teoría de funcionales de la densidad que son más precisos pero tienen un alto costo en recursos computacionales.

En este trabajo se busca estudiar la longitud de onda de absorción de una serie de oligómeros orgánicos, utilizando teoría de perturbaciones a primer y segundo orden para obtener sus niveles de energía, aprovechando la periodicidad de la molécula la cual no es explotada por los métodos variacionales antes mencionados. El potencial perturbativo empleado corresponde a la expansión en series de Fourier de funciones periódicas que caracterizan los diferentes grupos funcionales de la cadena. Este modelo permitirá predecir de manera teórica la longitud de onda de absorción de oligómeros orgánicos conjugados mediante una fórmula simple, con el objetivo de identificar moléculas con las propiedades ópticas deseadas.

Los datos de referencia de estas moléculas se obtuvieron mediante el programa de computadora Gaussian 09 que es un paquete de simulación molecular, el cual resuelve la ecuación de Schrödinger molecular conociendo solamente la geometría y carga de la molécula. Para ello calcula la función de onda molecular de forma aproximada y a partir de ahí se obtiene una serie de propiedades atómicas y moleculares. Los espectros de absorción UV-visible de las moléculas analizadas se obtuvieron mediante el cálculo de estados excitados con la teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).

El presente estudio se estructura de la siguiente forma. En el primer capítulo se describen las series de las moléculas implementadas para el estudio, en el segundo capítulo se exponen los preliminares que incluye la teoría para comprender el modelo propuesto para estudiar moléculas conjugadas. Las funciones periódicas empleadas para modelar los anillos y puentes de los monómeros se describen en el capítulo 3. En el capítulo 4 se describen los resultados obtenidos de la aplicación de teoría de perturbaciones a primer orden. En el capítulo 5 se detallan los cálculos de la perturbación a segundo orden y los resultados obtenidos.

# Capítulo 1

## Descripción de los oligómeros de fenilo

Los polímeros y oligómeros conjugados son de gran interés por sus propiedades ópticas y electrónicas, siendo un campo importante de estudio para la ciencia. Muchos de estos compuestos son muy comunes en la naturaleza y algunos son responsables de los colores de frutas y flores o simplemente incoloro como el colesterol. El licopeno es un compuesto conjugado y responsable de la pigmentación rojiza de los jitomates, y el  $\beta$ -caroteno es el compuesto que da color a las zanahorias [1]. La función original de los polímeros conjugados como aislantes eléctricos ha sido sustituida progresivamente por sus aplicaciones como conductores o semiconductores. Los polímeros conductores, han permitido el desarrollo de biosensores electroquímicos[6, 7, 8].

Un compuesto conjugado, es aquel que tienen enlaces dobles y sencillos alternados, donde cada átomo de carbono contribuye con un electrón  $\pi$  (orbital p) deslocalizado para producir una región de deslocalización electrónica (deslocalización general de los electrones de valencia). El enlace  $\pi$  tiene una energía un poco mayor que otros enlaces volviéndolo menos estable y están más expuestos (mayor reactividad) por ende son atacados con más facilidad por otro átomo o molécula. Estos electrones están libres para moverse a través de toda la longitud de la conjugación y no están localizados sobre ningún átomo de carbono en específico, por lo que los electrones no pertenecen a un solo enlace o átomo, sino a un grupo, lo que incrementa la estabilidad y disminuye la energía global de la molécula [9].

### 1.1. Polímeros y oligómeros

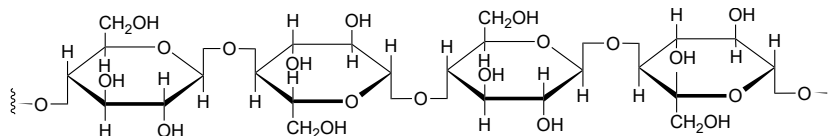
Un polímero es una molécula que se compone de  $n$  unidades repetidas más pequeñas llamadas monómeros, que unidas mediante enlaces covalentes forman una cadena de mayor tamaño [10].

Nuestro entorno está rodeado de polímeros los cuales están presentes en nuestro día a día, desde lo que consumimos hasta lo que vestimos. Existe una gran variedad de polímeros con diferentes propiedades químicas, con estructuras simples y complejas.

La celulosa es un ejemplo de polímero natural con estructura compleja, y se encuentra

presente con gran porcentaje en la madera, el algodón y en la pared vegetal, siendo la molécula orgánica natural más abundante en el planeta.

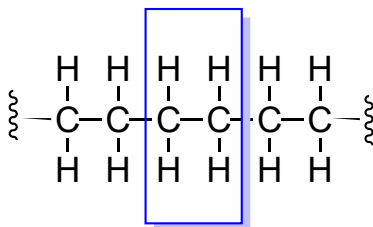
En la figura (1.1) se muestra la estructura de la celulosa que es un polímero de la glucosa.



**Figura 1.1:** Estructura de la celulosa, formada por la unión de monómeros.

Un ejemplo de polímero sintético con estructura simple es el polietileno que es extensamente utilizado en la industria, para elaborar electrodomésticos, utensilios de cocina, juguetes, componentes automotrices, así como también en aplicaciones científicas y tecnológicas.

La estructura del polietileno se muestra la figura (1.2).



**Figura 1.2:** Estructura del polietileno.

Los polímeros conjugados son polímeros que contienen en su estructura enlaces dobles conjugados los cuales pueden interaccionar con la luz visible debido a los electrones  $\pi$  deslocalizados. Su energía de excitación suele estar en el rango visible y cercano al infrarrojo de 410 a 830 nm, por lo que se consideran ópticamente activos. Debido a la conjugación de estos polímeros pueden ser semiconductores o incluso conductores.

Un oligómero es un caso especial de un polímero, que consiste en un número pequeño de unidades repetidas, generalmente de 2 a 25, con propiedades físicas que dependen de la longitud de la cadena y son intermedias entre las propiedades del monómero y del polímero[6].

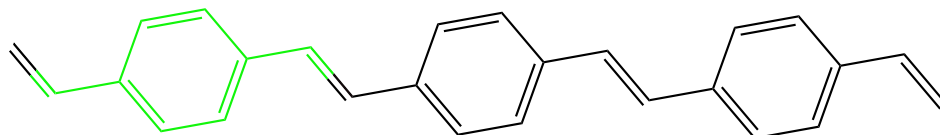
En la mayoría de trabajos experimentales con oligómeros, éstos incluyen distintas terminaciones que ayudan a mejorar sus propiedades, como es el caso de las moléculas estudiadas en el presente trabajo.

## 1.2. Series de las moléculas de estudio

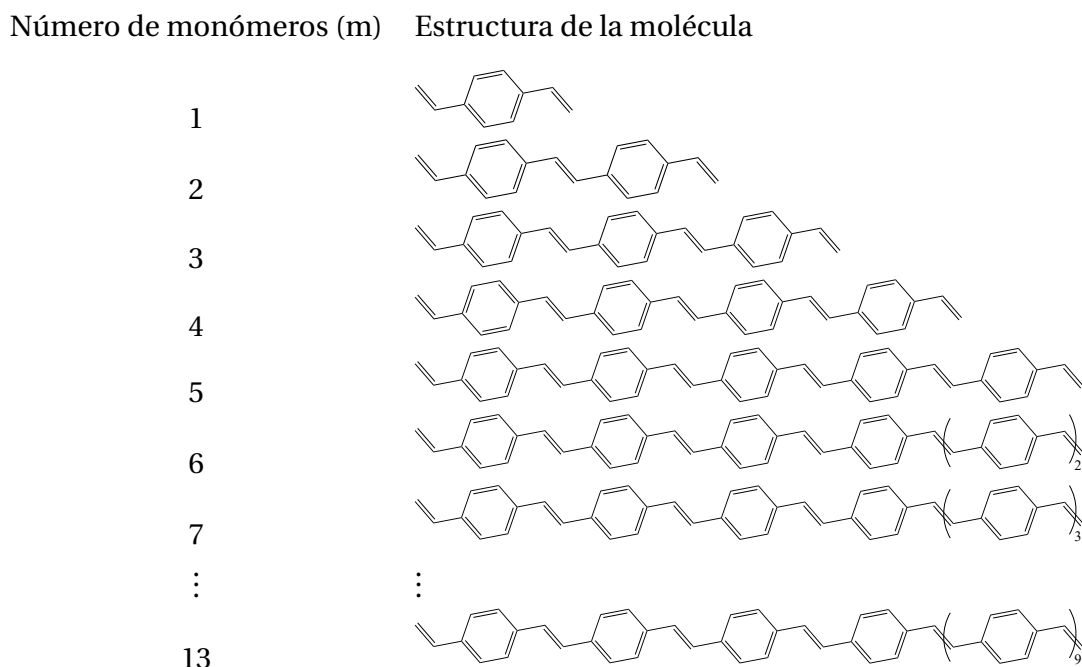
### 1.2.1. Serie 1

La primera serie de oligómeros son moléculas formadas por monómeros de fenilo con un átomo de carbono en ambos extremos y con terminaciones en la molécula de un solo átomo

de carbono, como se muestra en la figura (1.3). La cadena se aumentó de uno en uno creando trece moléculas que se muestran en la figura (1.4).



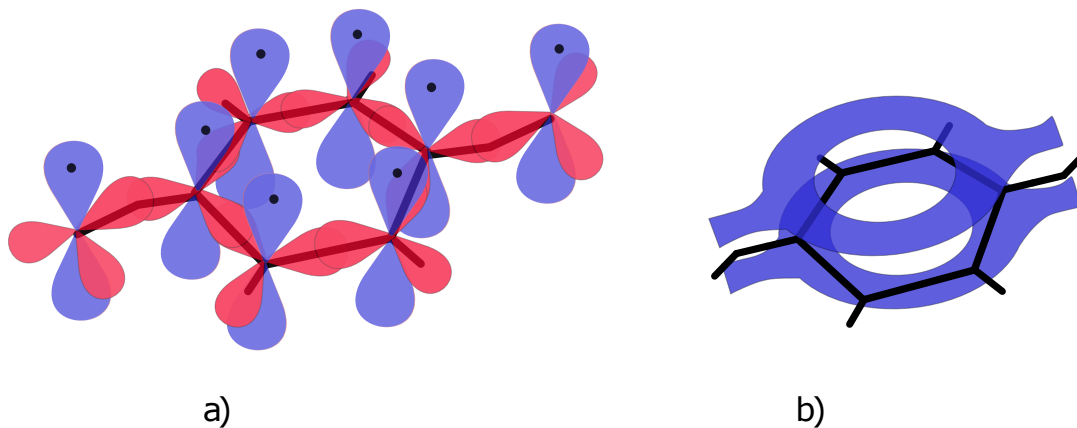
**Figura 1.3:** Molécula de la serie 1 con terminaciones de átomos de carbono.



**Figura 1.4:** Moléculas de la serie 1.

El anillo de fenilo es un compuesto cíclico (hexágono perfecto, con un átomo de carbono en cada vértice). Cada átomo de carbono está en el estado de hibridación  $sp^2$  y tiene un hidrógeno unido a él quedando, así un orbital  $p$  perpendicularmente al plano de los enlaces  $\sigma$ . Cada uno de estos orbitales  $p$  contribuyen con un electrón al sistema de enlaces  $\pi$  [11].

El fenilo contiene 6 electrones  $\pi$ , estos electrones están completamente deslocalizados, y crean una nube de carga electrónica continua, que toma la forma de un “toroide”. En ambos extremos se conecta al próximo monómero por medio de puentes conjugados  $C = C$  que contribuyen con orbitales  $p$ . La figura (1.5) muestra los electrones  $\pi$  y la nube electrónica del monómero de la serie 1.

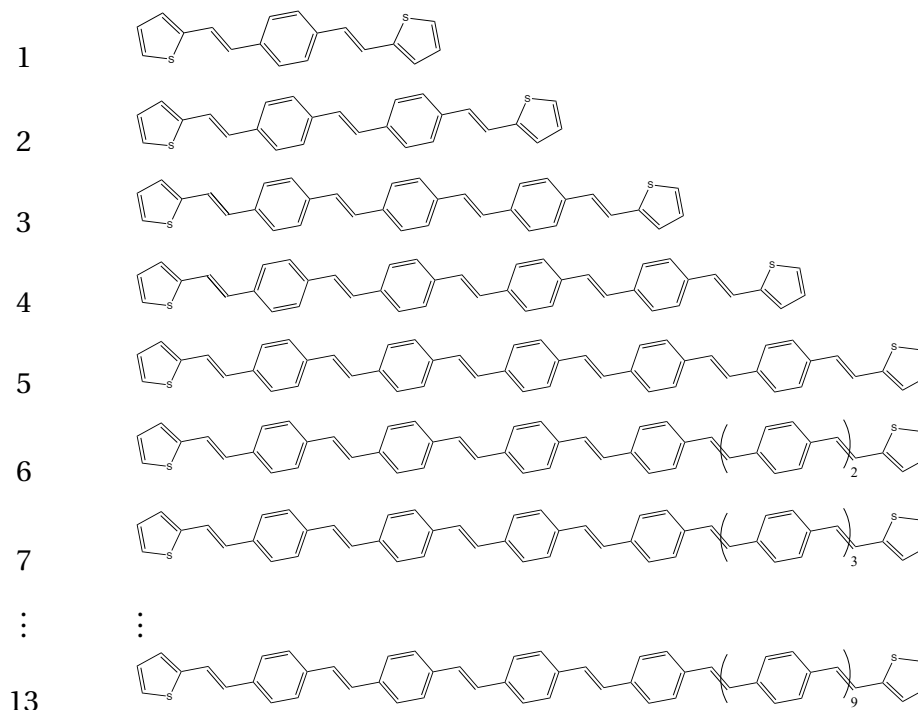


**Figura 1.5:** Monómero de la serie 1: a) Orbitales  $\pi$  (azul) y orbitales  $\sigma$  (rojo) del monómero de la serie 1, b) Densidad electrónica del monómero de la serie 1.

### 1.2.2. Serie 2

La segunda serie se constituye de doce moléculas, que se muestran en la figura (1.6).

Monómeros    Estructura de la molécula

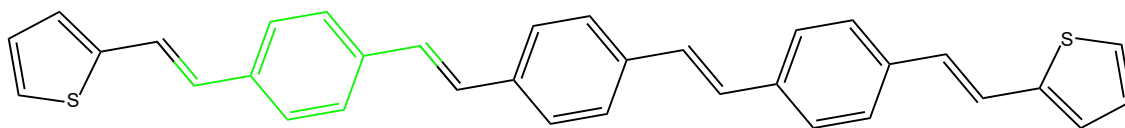


**Figura 1.6:** Moléculas de la serie 2.

Las moléculas están formadas por los mismos monómeros de las moléculas de la serie 1 que se muestran en la figura (1.3). La diferencia de las moléculas de la serie 2 con las moléculas



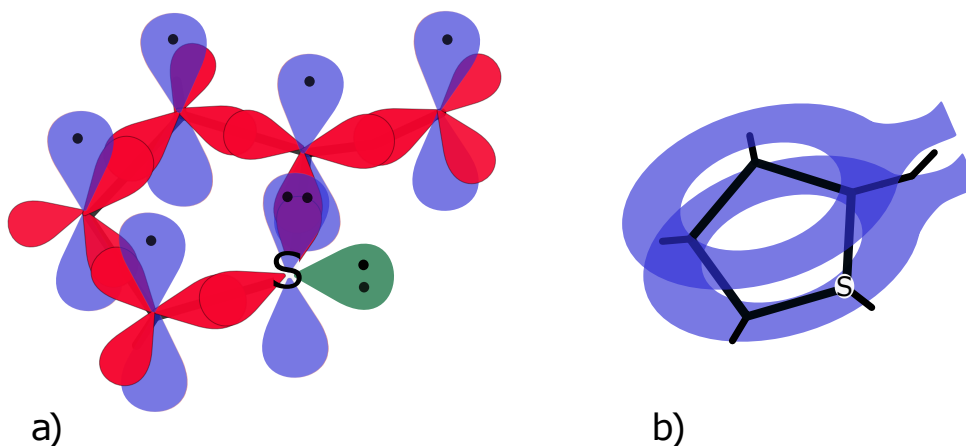
de la serie 1 son las terminaciones de tienilo en ambos extremos de las moléculas. La figura (1.7) ilustra la estructura de las moléculas de la serie 2.



**Figura 1.7:** Molécula de la serie 2 con terminaciones de tienilo.

El tienilo es un anillo formado por cuatro átomos de carbono en hibridación  $sp^2$  y un átomo de azufre en hibridación  $sp^2$  que tiene un par libre de electrones no enlazado en un orbital  $sp^2$  en el plano del anillo. Tiene además un segundo par de electrones no enlazado en un orbital  $p$  perpendicular al plano del anillo, que se traslapa con los orbitales  $p$  de los carbonos adyacentes y forman un enlace  $\pi$  [12].

La deslocalización electrónica en el tienilo crea una nube de carga electrónica continua en forma de dos “toroides” paralelos debido a los electrones  $\pi$  del anillo unidos entre sí por los orbitales  $p$  del puente conjugado  $C = C$ . La figura (1.8) muestra los electrones  $\pi$  y la nube de carga electrónica continua del tienilo.



**Figura 1.8:** Tienilo: a) Orbitales  $\pi$  (azul) y orbitales  $\sigma$  (rojo), b) Densidad electrónica de tienilo.

### 1.2.3. Serie 3

La tercera serie está conformada por siete moléculas, que se muestran en la figura (1.9).

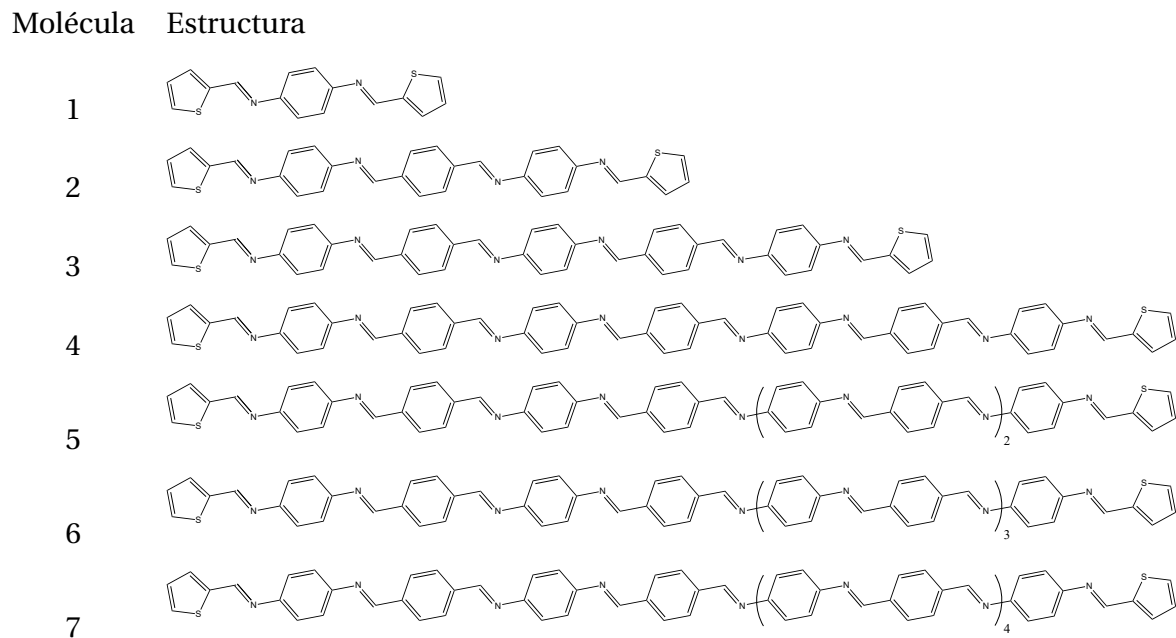


Figura 1.9: Moléculas de la serie 3.

Son moléculas que han sido sintetizadas, su estructura está formada por fenilo con puentes conjugados  $N = C$  alternados y terminaciones de tienilo como se muestra en la figura (1.10).

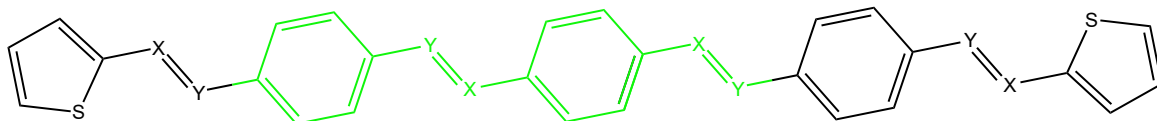


Figura 1.10: Molécula de la serie 3, el monómero se ilustra de color verde.

Donde X es un átomo de carbono y Y es un átomo de Nitrógeno. Las moléculas se forman repitiendo la unidad monomérica indicada de color verde en la figura (1.10). Sin embargo para simplificar la periodicidad de la molécula se ignoró la asimetría del puente  $Y=X$  cuando Y y X son átomos distintos. La figura (1.11) muestra el monómero y la molécula como se consideraron para la periodicidad de la cadena, como si el puente estuviera formado por átomos iguales.

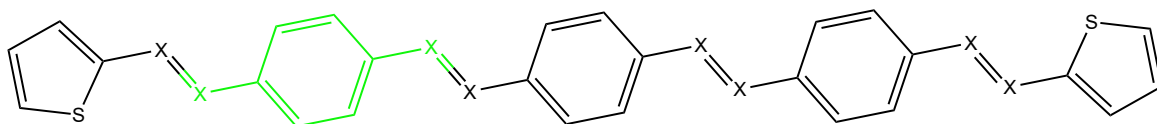


Figura 1.11: Monómero considerado para las moléculas de la serie 3 en el ajuste.

El puente conjugado  $N=C$  contribuye con un par de electrones  $\pi$  y la diferencia con un enlace homonuclear  $C=C$  o  $N=N$  es pequeña debido a que la diferencia de electronegatividad (capacidad de un átomo para atraer a los electrones de otro átomo) entre C y N no es

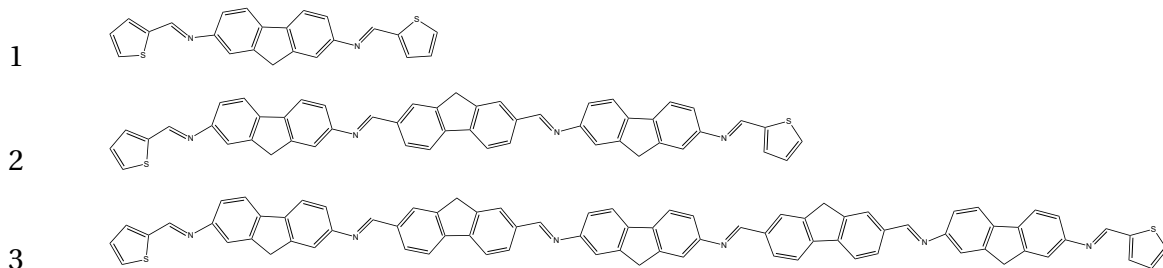
muy grande, siendo que la densidad electrónica es similar para estos enlaces. Por eso se puede hacer la consideración de utilizar la periodicidad (1.11) en vez de la (1.10) sin cambiar considerablemente sus propiedades.

Además los electrones  $\pi$  de las moléculas de la serie 3 son descritos por los mismos orbitales ilustrados en las figuras (1.5) y (1.8) para las unidades monoméricas y las terminaciones, respectivamente.

#### 1.2.4. Serie 4

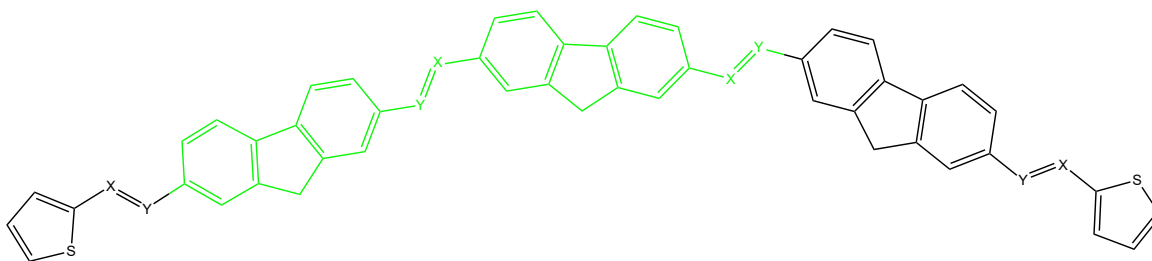
La serie 4 está conformada por tres moléculas, que se muestran en la figura (1.12).

Molécula Estructura



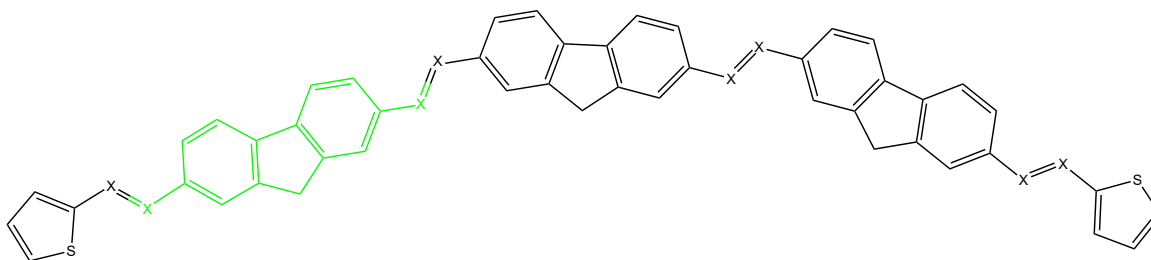
**Figura 1.12:** Moléculas de la serie 4.

Estas moléculas están formadas por fluoreno con puentes conjugados  $N=C$  alternados y terminaciones de tienilo. En la figura (1.13) se muestra una de las moléculas de la serie 4.



**Figura 1.13:** Molécula de la serie 4, el monómero se ilustra de color verde.

Donde X es un átomo de carbono y Y es un átomo de Nitrógeno. La periodicidad monomérica de las moléculas es indicada de color verde en la figura (1.13). Ignorando la asimetría del puente  $Y=X$  cuando Y y X son átomos distintos se simplifica la periodicidad de la molécula. El monómero con esta consideración se muestra en la figura (1.14).



**Figura 1.14:** Monómero considerado para las moléculas de la serie 4 en el ajuste.

En la tabla (1.1) se muestran conteo de electrones de los monómeros y terminaciones de las 4 series de moléculas.

| Series | Monómero         | $e^- \pi$ | Terminación | $e^- \pi$ |
|--------|------------------|-----------|-------------|-----------|
| 1      | fenilo/carbono   | 8         | carbono     | 2         |
| 2      | fenilo/carbono   | 8         | tienilo     | 14        |
| 3      | fenilo/carbono   | 8         | tienilo     | 14        |
| 4      | fluoreno/carbono | 14        | tienilo     | 14        |

**Tabla 1.1:** Electrones  $\pi$  de los monómeros y terminaciones de las 4 series de moléculas.

# Capítulo 2

## Preliminares

### 2.1. Partícula en una caja

Un problema simple pero de interés físico que permite describir un sistema estacionario cuántico, es el caso de una partícula de masa  $m$  confinada en una caja unidimensional. Una forma de simplificar el problema es considerar un pozo rectangular unidimensional, como se aprecia en la imagen (2.1).

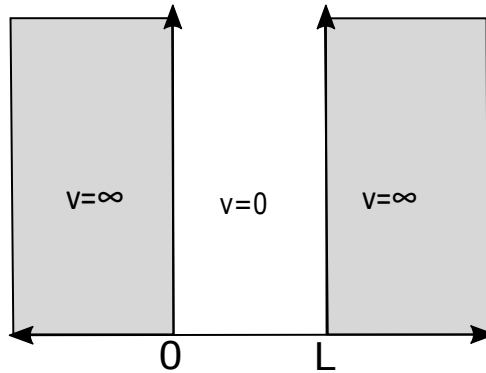


Figura 2.1: Caja de potencial.

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (2.1)$$

La ecuación de Schrödinger de este sistema que permite describir el estado de la partícula, en un potencial  $V(x)$  unidimensional independiente del tiempo, en el intervalo  $0 \leq x \leq L$  es:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) = 0 \quad (2.2)$$

Donde  $E$  es la energía total de la partícula. Las soluciones correspondientes de la ecuación anterior producen los valores propios de energía permitidos  $E_n$  y las funciones de onda correspondientes  $\psi_n(x)$ .

Para resolver la ecuación de Schrödinger, se consideran algunas restricciones sobre la función de onda  $\psi(x)$  de la partícula. Como la partícula está confinada a la región  $0 \leq x \leq L$ , se espera que la función de distribución de probabilidad  $|\psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$  y por lo tanto la función de onda  $\psi(x)$  sea cero fuera de la región.

Además,  $\psi(x)$  y sus derivadas ( $d\psi(x)/dx, d^2\psi(x)/dx^2$ ) deben ser funciones continuas para ser una solución matemática válida de la ecuación de Schrödinger, excepto en los puntos donde la energía potencial se vuelve infinita (en la frontera de la región), es decir  $\psi(x)$  es no diferenciable en  $x = 0$  y  $x = L$ .

La solución de la ecuación (2.2), considerando las condiciones establecidas anteriormente, es:

$$\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx) \quad (2.3)$$

Con  $k^2 = 2mE/\hbar^2$  de acuerdo a las condiciones de frontera del sistema en (2.3), se obtiene que

$$\psi(x) = B \sin(kx) \quad (2.4)$$

Donde:

$$k = n\pi/L \quad (2.5)$$

La energía correspondiente es:

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m = p^2 / 2m \quad (2.6)$$

Donde  $p = \hbar k = (h/2\pi)(2\pi/\lambda) = h/\lambda$  es la magnitud de la cantidad de movimiento de una partícula libre con número de onda  $k$  y longitud de onda  $\lambda$ . Para cada valor de  $n$  hay valores correspondientes  $p, \lambda$  y  $E$ , que llamaremos  $p_n, \lambda_n$  y  $E_n$  respectivamente.

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.7)$$

Con la función de onda;

$$\psi(x) = B \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.8)$$

Sabemos que la cantidad  $|\psi(x)|^2 dx$  es proporcional a la probabilidad de que la partícula se encuentre dentro de un intervalo pequeño  $dx$  en torno a  $x$ .

$$|\psi(x)|^2 dx = B^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad (2.9)$$

Así, las funciones de onda normalizadas de estado estacionario para una partícula en una caja son[13]:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.10)$$

## 2.2. Modelo del electrón libre

Cuando se asume que los electrones  $\pi$  de una molécula lineal conjugada no interactúan entre sí, es decir si ignoran las repulsiones interelectrónicas ( $\frac{1}{r_{ij}} = 0$  para  $i, j = 1, 2, 3, \dots, n_\pi$ ) y si el efecto de los electrones  $\sigma$  se representan por la función de energía potencial de la partícula en una caja ecuación (2.1) donde  $L$  corresponde a la longitud de la parte conjugada de la molécula, entonces al modelo resultante se le conoce como modelo del electrón libre.

Debido a las repulsiones interelectrónicas omitidas  $\hat{H}$  se convierte en la suma de hamiltonianos para cada electrón  $\pi$ , quedando de la siguiente manera.

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}_\pi^{core}(i) \quad (2.11)$$

Donde

$$\hat{H}_\pi^{core}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(i) \quad (2.12)$$

Donde  $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$  es la energía cinética del  $i$ -ésimo electrón  $\pi$  y  $V(i)$  es la energía potencial de  $i$ -ésimo electrón  $\pi$  en el campo producido por los núcleos y los electrones  $\sigma$ . La ecuación de Schrödinger para los electrones  $\pi$  dentro de esta aproximación es:

$$\hat{H}_\pi \psi_\pi = E_\pi \psi_\pi \quad (2.13)$$

Como para un sistema donde las partículas no interactúan entre sí la energía es la suma de las energías individuales de cada partícula y la función de onda es el producto de las funciones de onda de cada partícula, se tiene:

$$\hat{H}_\pi^{core}(i)\phi_i = e_i\phi_i \quad (2.14)$$

$$\psi_\pi = \prod_{i=1}^{n_\pi} \phi_i \quad (2.15)$$

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} e_i \quad (2.16)$$

donde  $\phi_i$  recibe el nombre de orbital molecular, que se define como una función de onda de una sola partícula. Una consideración importante es que dado que la función de onda (2.15) no toma en cuenta el espín, entonces para respetar el principio de Pauli, se define un espín-orbital  $u_i = \phi_i \sigma_i$ , donde  $\sigma_i$  es una función de espín y la función de onda  $\psi_\pi$  se reescribe como un determinante de Slater, que es un producto antisimetrizado de espín-orbitales. La consecuencia práctica de esta consideración es que cada orbital molecular puede estar ocupado por un par de electrones con espín opuesto [9].

Para moléculas conjugadas, la aproximación del electrón libre considera que los electrones  $\pi$  se mueven de manera unidimensional, por lo tanto se tiene que sus niveles de energía son aproximadamente iguales a los de la partícula en una caja:

$$e_i = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.17)$$

## 2.3. Teoría de perturbaciones

La teoría de perturbaciones es un método utilizado cuando se desea resolver problemas cuyo potencial de interacción  $V$  es ligeramente diferente a un potencial para el cual se conoce la solución exacta. En esta teoría el problema general se simplifica al caso del problema de solución conocida, calculando las contribuciones de la perturbación a diferentes órdenes. Esta contribución se agrega como una corrección a la energía y a la función de onda del hamiltoniano.

Se asume que el hamiltoniano del sistema físico tiene la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (2.18)$$

donde  $\hat{H}_0$  es el hamiltoniano del sistema no perturbado cuya ecuación de Schrödinger es

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle \quad (2.19)$$

para el cual se conocen soluciones exactas,  $\hat{V}$  es el potencial perturbativo y  $\lambda$  es un parámetro que representa la intensidad de la perturbación.  $\lambda \hat{V}$  debe ser suficientemente pequeño para que pueda ser considerado como una perturbación sobre  $\hat{H}_0$  y que sus efectos se puedan considerar como una corrección sobre el espectro de energía y las funciones propias. Tales perturbaciones se encuentran, por ejemplo, en sistemas sujetos a campos eléctricos o magnéticos débiles.

La ecuación de Schrödinger del sistema perturbado es:

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (2.20)$$

Limitándose al caso donde ninguno de los eigenvalores del operador  $\hat{H}_0$  es degenerado, es decir  $E_n^{(0)}$  por cada energía solo le corresponde un eigenestado  $|\phi_n\rangle$  en la ecuación (2.19) entonces se puede suponer que los eigenvalores y eigenestados pueden expandirse en series de potencias del parámetro  $\lambda$ .

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (2.21)$$

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.22)$$

Sustituyendo (2.21) y (2.22) en (2.20) donde los coeficientes de las potencias sucesivas de  $\lambda$  en ambos lados de esta ecuación deben ser iguales. Al igualar los coeficientes de las tres primeras potencias de  $\lambda$ , obtenemos estos resultados:

- Orden cero en  $\lambda$

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle, \quad (2.23)$$

- Primer orden en  $\lambda$

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V} |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n\rangle, \quad (2.24)$$

- Segundo orden en  $\lambda$

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{V} |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\phi_n\rangle, \quad (2.25)$$



Para determinar los eigenvalores  $E_n^{(1)}$ ,  $E_n^{(2)}$  (correcciones de la energía) de  $E_n$  se toma el producto escalar de  $\langle \phi_n |$  con cada una de las expresiones encontradas (2.23), (2.24) y (2.25), considerando el hecho de que los  $|\psi_n\rangle$  (funciones correspondientes a H) no son muy diferentes de  $|\phi_n\rangle$  (funciones de onda de  $H_0$ ), entonces tenemos que  $\langle \phi_n | \psi_n \rangle \simeq 1$ , por lo que podemos normalizar  $|\psi_n\rangle$  para que su superposición con  $|\phi_n\rangle$  sea exactamente igual a uno:

$$\langle \phi_n | \psi_n \rangle = 1 \quad (2.26)$$

Utilizando (2.26) en (2.22), tenemos:

$$\lambda \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots = 0 \quad (2.27)$$

Por lo tanto los coeficientes de la serie de potencias  $\lambda$  debe desaparecer por separado.

$$\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle = \dots = 0 \quad (2.28)$$

■ **Corrección a orden cero**

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle, \quad (2.29)$$

corresponde a la energía del sistema sin perturbar.

■ **Corrección a primer orden  $E_n^{(1)}$**

Para primer orden se multiplica la expresión (2.24) por  $\langle \phi_n |$

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle \quad (2.30)$$

Donde se ha usado el dato de  $\langle \phi_n | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle$  y  $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle$  son iguales a cero y  $\langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1$ . Por otro lado sustituyendo (2.30) en (2.21), cede la energía a la perturbación de primer orden:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle \quad (2.31)$$

Hay casos donde la corrección a primer orden  $E_n^{(1)}$ , no contribuye por lo que es necesario considerar los términos de orden superior, que son obtenidos con el mismo procedimiento que se calculó la corrección a primer orden[14].

Ahora determinemos la corrección a primer orden de la función de onda  $|\psi_n^{(1)}\rangle$ , tomando el hecho de que  $\phi_n$  forman una base completa y ortonormal, se puede expandir el hecho a  $|\psi_n^{(1)}\rangle$  (corrección a primer orden de la función de onda) en la base  $\{|\phi_n\rangle\}$ :

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \left( \sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m | \right) |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle |\phi_m\rangle \quad (2.32)$$

El término  $m = n$  no contribuye por la condición de ortogonalización entre estados. Multiplicando (2.24) por  $\langle \phi_m |$ :

$$\langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.33)$$

Sustituyendo en (2.32), tenemos:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle \quad (2.34)$$

Remplazando (2.34) en (2.22), se obtiene las eigen-funciones de  $\hat{H}$  para primer orden.

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle \quad (2.35)$$

▪ **Corrección a segundo orden  $E_n^{(2)}$**

Resolviendo de la misma forma, se obtiene que:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.36)$$

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

Para estudiar sistemas microscópicos complejos como lo son las moléculas y los átomos multielectrónicos, determinar la función de onda molecular es fundamental ya que ésta describe completamente al sistema. Se han desarrollado diferentes estrategias para solucionar de forma aproximada la ecuación de Schrödinger de estos sistemas, entre ellos el método de Hartree-Fock, los métodos post Hartree-Fock y la Teoría del funcional de la densidad. Este último es el método más empleado en química debido a su alta exactitud y bajo costo computacional. El desarrollo de esta teoría inició en el año de 1964, cuando Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para las moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía del estado fundamental y la función de onda (y por lo tanto todas las demás propiedades moleculares) están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(x, y, z)$  [5].

La teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory), es una formulación mecánico-cuántica en la que la variable principal es la densidad de probabilidad electrónica  $\rho(x, y, z)$  de la cual es posible obtener todas las propiedades de un sistema electrónico y está fundamentada en los llamados teoremas de Hohenberg y Kohn [15]. El uso de la densidad electrónica en los cálculos numéricos es ventajoso porque es una función de tres variables únicamente, independientemente del número de partículas en comparación con la función de onda que contiene tres variables por cada partícula los cálculos se vuelven complejos.

### 2.4.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

En problemas de mecánica cuántica la función de onda describe por completo el estado del sistema y permite calcular los observables como valores esperados de los operadores correspondientes a esos observables. En DFT el primer teorema de Hohenberg y Kohn muestra

que la densidad electrónica en el estado base es similar a la función de onda, determinando todas las propiedades de un sistema químico como el número de electrones, el potencial externo (potencial debido a los núcleos atómicos), etc.

- Primer teorema: es posible representar cualquier propiedad del sistema, como la energía a través del número de electrones y el potencial externo.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.37)$$

Donde  $F[\rho]$  es el funcional universal que es la suma de la energía cinética  $T[\rho]$  y de la energía de repulsión de electrón-electrón  $V_{ee}[\rho]$  y que no depende del potencial externo generado por los núcleos.

- Segundo teorema: Demuestra la existencia de un principio variacional para el funcional de la energía total. Para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  tal que  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} = N$  entonces:

$$E[\tilde{\rho}] \geq E_0 \quad (2.38)$$

Donde  $N$  es el número total de electrones en el átomo o molécula y  $E_0$  es la energía del estado base y  $E[\tilde{\rho}]$  corresponde al funcional de la energía.

### 2.4.2. Método de Kohn-Sham:

En la ecuación (2.37) el problema es que se desconoce la forma del funcional universal  $F[\rho]$ , por lo que Kohn y Sham consideraron una aproximación en la cual un sistema de referencia ficticio de  $n$  electrones no interactuantes experimentan una función de energía potencial  $v_s(r_i)$  que hace que su densidad electrónica sea igual a la densidad electrónica  $\rho_0(r)$  de la molécula de interés, es decir tal que  $\rho_s(r) = \rho_0(r)$ . El primer teorema de Hohenberg y Kohn muestra que la función densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, por lo tanto una vez que  $\rho_s(r)$  está definido, el potencial externo  $v_s(r_i)$  del sistema de referencia también determinado, pese a que no sabe cómo obtenerlo. Como los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, el hamiltoniano de este sistema tiene la forma:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.39)$$

$$\hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (2.40)$$

Donde  $\hat{h}_i^{KS}$  es el hamiltoniano de Kohn-Sham. Se puede relacionar el sistema de referencia ficticio de Kohn-Sham con un sistema real con el hamiltoniano.

$$\hat{H}_\lambda \equiv \hat{T} + \sum_i v_\lambda(\vec{r}_i) + \lambda \hat{V}_{ee} \quad (2.41)$$

Donde  $\lambda$  es un parámetro que varía de 0 (sistema ficticio) a 1 (sistema real), y  $v_\lambda$  es el potencial externo apropiado que hace que la densidad electrónica del estado base del sistema ficticio coincida con el estado base del sistema real.

Además la condición de antisimetría implica que la función de onda  $\psi_{s,0}$  en el estado fundamental del sistema de referencia es el producto antisimetrizado de los espín-orbitales de Kohn-Sham de menor energía  $u_i^{KS}$  donde la parte espacial  $\theta_i^{KS}(\vec{r}_i)$  de cada espín-orbital es una eigenfunción del operador  $\hat{h}_i^{KS}$ .

Kohn y Sham reescribieron la ecuación del primer teorema de Hohenberg y Kohn (2.37) de la siguiente manera:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.42)$$

Donde  $\Delta\bar{T}[\rho]$  es la diferencia en la energía cinética electrónica media del estado base entre el sistema real y el sistema ficticio:

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.43)$$

y  $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$  es la diferencia entre el valor esperado de la energía de repulsión electrónica y la energía clásica de interacción entre dos distribuciones continuas de carga:

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.44)$$

En general  $\Delta\bar{T}$  y  $\Delta\bar{V}_{ee}$  no se conocen, pero se puede definir un nuevo funcional que incluya la suma de ambas contribuciones de la siguiente manera:

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.45)$$

A  $E_{xc}$  se le conoce como funcional de intercambio y correlación y se puede calcular de forma exacta para sistemas simples pero útiles como el modelo del gas uniforme de electrones. Además  $\bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho]$  se puede calcular como el valor esperado del operador de energía cinética con los orbitales de Kohn-Sham  $\theta_i^{KS}(\vec{r}_i)$ :

$$\bar{T}_s[\rho] = \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(\vec{r}_1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(\vec{r}_1) \rangle \quad (2.46)$$

Sustituyendo (2.45) y (2.46) en (2.42) se obtiene a forma final de la energía de Kohn-Sham:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(\vec{r}_1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(\vec{r}_1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.47)$$

Los tres primeros términos de la expresión (2.47) incluyen las principales contribuciones de energía del estado base y son fáciles de evaluar a partir de  $\rho$  o  $\theta_i^{KS}$ . Por otro lado  $E_{xc}$  es un término relativamente pequeño y se puede aproximar usando los resultados del modelo de Thomas-Fermi para el gas uniforme de electrones. Esto muestra que la precisión de los cálculos de propiedades moleculares con el método de Kohn-Sham depende de qué tan buena es la aproximación para  $E_{xc}$  [5]. Finalmente, una vez que se aproxima el término  $E_{xc}$ , la densidad electrónica la energía de la molécula se puede encontrar minimizando la ecuación (2.47) respecto a la densidad electrónica mediante los métodos del cálculo de variaciones. La existencia de un mínimo está garantizada por el segundo teorema de Hohenberg y Kohn que asegura que la energía nunca puede ser menor que la energía del estado base.

## Capítulo 3

# Representación de los potenciales periódicos

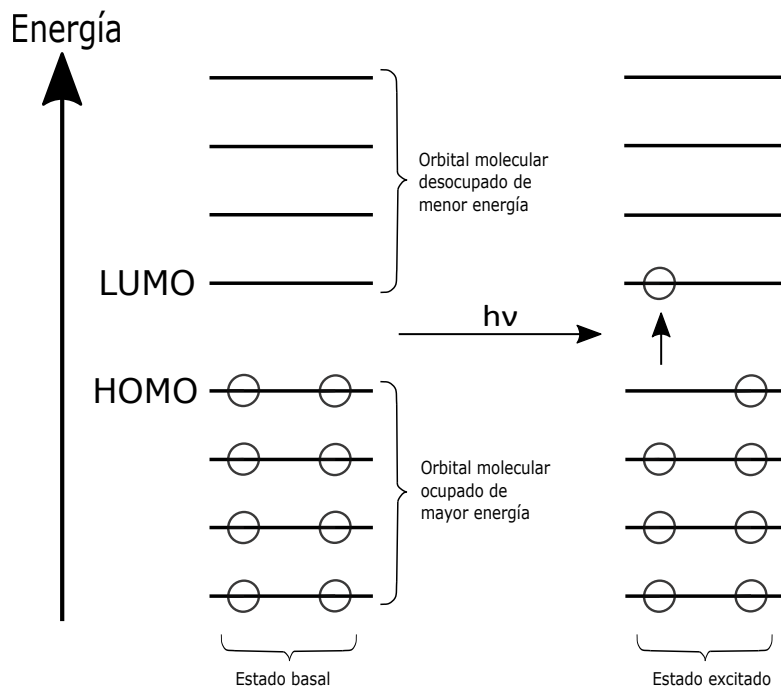
Las moléculas conjugadas se definieron en la sección (1) y debido a la deslocalización electrónica que presentan, el comportamiento de los electrones  $\pi$  a lo largo de la molécula puede aproximarse al comportamiento de partículas confinadas en una caja que no interactúan entre sí.

Esto hace posible analizar a una molécula conjugada con el modelo de partícula en una caja [3, 4] expuesto en la sección (2.1), siendo una opción para predecir la longitud de onda de absorción de sistemas conjugados lineales, o sistemas conjugados con poca alternancia en la longitud de enlaces.

Sin embargo cuando las moléculas están formadas por diferentes anillos y puentes, donde la densidad electrónica a lo largo de la molécula difiere considerablemente, el modelo de partícula en una caja se vuelve inadecuado como ha sido mostrado en diferentes publicaciones [3], por lo tanto el modelo debe ser refinado con teoría de perturbaciones a primer orden.

El estado base de una molécula es la configuración electrónica de menor energía de la molécula. El orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés) corresponde al nivel de energía más alto que contiene electrones y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO, por sus siglas en inglés) es el nivel de energía más bajo que no contiene electrones. Cuando una molécula absorbe luz de una longitud de onda adecuada, esa energía promoverá que la molécula pase de su configuración electrónica normal a un estado de excitación y un electrón pasará del nivel HOMO al nivel LUMO o superiores[12].

La figura (3.1) muestra el esquema de los orbitales HOMO y LUMO.



**Figura 3.1:** Diferencia de energía entre orbital HOMO-LUMO.

En el presente trabajo se aplicó el modelo de partícula en una caja refinada con teoría de perturbaciones a primer y segundo orden. Donde el sistema conocido es el modelo de partícula en una caja y el potencial perturbativo se propuso de acuerdo a la estructura de las moléculas consideradas.

En el estudio se emplearon las moléculas de la serie 1, 2, 3 y 4, las cuales presentan diferencia significativa en la densidad electrónica a lo largo de la molécula. La diferencia de densidad electrónica se caracteriza mediante funciones periódicas que representan al potencial perturbativo.

### 3.1. Propuesta de potenciales perturbativos periódicos:

Debido a la deslocalización electrónica en las moléculas conjugadas, los electrones pueden recorrer la estructura completa de la cadena, pero estos tienden a concentrarse donde sea mayor la cantidad de núcleos, tomando en cuenta esta consideración se propusieron diferentes funciones periódicas que caracterizan la densidad electrónica de los monómeros descritos en la sección (1.2).

### 3.1.1. Primer propuesta “Pozo cuadrado”

La primera propuesta para caracterizar la densidad electrónica de los monómeros de las moléculas es el pozo cuadrado que se define en la ecuación (3.1) y se muestra en la figura (3.2).

$$f(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x < \frac{a}{2} \\ -V_0, & \frac{a}{2} \leq x < \frac{a}{2} + b \\ 0, & \frac{a}{2} + b \leq x < a + b \end{cases} \quad (3.1)$$

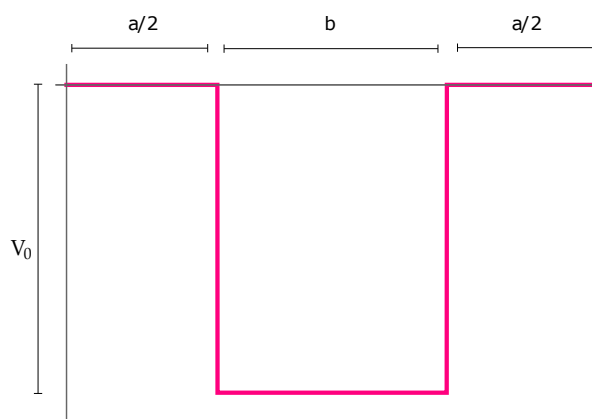


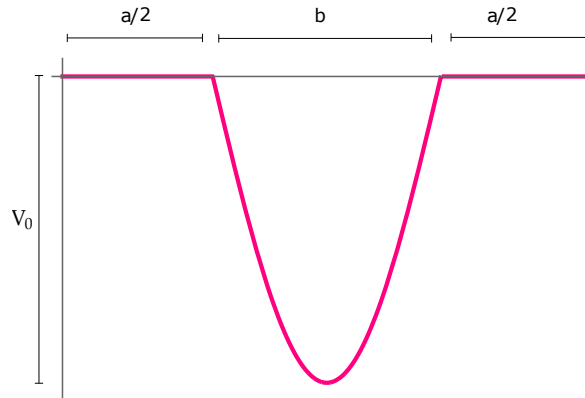
Figura 3.2: Pozo cuadrado.

La longitud del anillo de fenilo es denotado con la letra  $a$ , la longitud de los puentes  $C = C$  ó  $N = C$  con la letra  $b$ . La intensidad de la perturbación es denotada por  $V_0$  que representa la intensidad de la perturbación sobre los electrones  $\pi$  en la molécula.

### 3.1.2. Segunda propuesta “Pozo sinusoidal”

La segunda propuesta es el pozo sinusoidal se define en la ecuación (3.2) y se muestra en la figura (3.3).

$$f(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x < \frac{a}{2} \\ V_0 \sin \left[ \frac{\pi(\frac{a}{2} + x)}{b} \right], & \frac{a}{2} \leq x < \frac{a}{2} + b \\ 0, & \frac{a}{2} + b \leq x < a + b \end{cases} \quad (3.2)$$



**Figura 3.3:** Pozo sinusoidal.

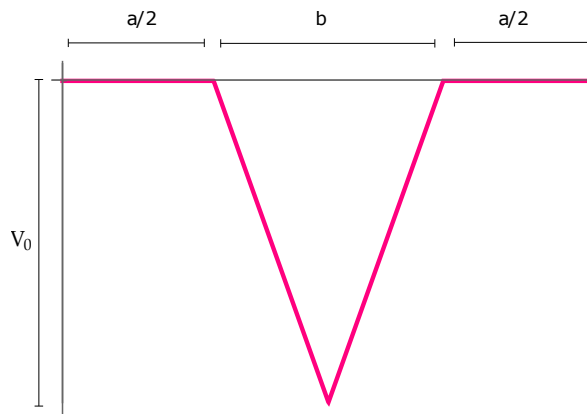
Los parámetros del pozo sinusoidal  $a$ ,  $b$  y  $V_0$  describen las mismas cantidades que en el caso del pozo cuadrado.

En la segunda propuesta se puede notar que se reduce ligeramente la probabilidad de encontrar un electrón dentro del pozo, dado que la densidad electrónica se concentra en el centro del potencial de forma suave, descrita por la función seno, a diferencia del pozo cuadrado donde se distribuye uniformemente.

### 3.1.3. Tercer propuesta “Pozo triangular”

La tercer propuesta es el pozo triangular que se define en la función (3.3) y se muestra en la figura (3.4).

$$f(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x < \frac{a}{2} \\ -\frac{2x}{b} + \frac{a}{b}, & \frac{a}{2} \leq x < \frac{a}{2} + \frac{b}{2} \\ \frac{2x}{b} - \frac{a}{b} - 2, & \frac{a}{2} + \frac{b}{2} \leq x < \frac{a}{2} + b \\ 0, & \frac{a}{2} + b \leq x < a + b \end{cases} \quad (3.3)$$



**Figura 3.4:** Pozo triangular.



Nuevamente los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $V_0$  del pozo triangular describen las mismas cantidades que los parámetros del pozo cuadrado y pozo sinusoidal.

Las moléculas de la serie 1, 2, 3 y 4 se construyeron por la repetición de los monómeros descritos en la sección (1.2). Si se usan las funciones (3.1), (3.2) y (3.3) directamente para representar cada monómero en la molécula. Entonces la periodicidad se debe considerar explícitamente en las integrales por lo que se obtendrían expresiones distintas para cada tamaño de molécula de una misma serie. Para obtener una expresión general para los potenciales de todos los oligómeros de una serie se utilizó el análisis de Fourier que permite representar funciones periódicas como combinación de senos y cosenos. Este método para obtener una representación matemática de los potenciales propuestos, es conveniente dado que las soluciones del modelo de partícula en una caja es la función seno.

Como se verá en los capítulos (4) y (5) mediante esta representación se pueden obtener modelos que tienen la misma forma para todos los oligómeros de una serie.

# Capítulo 4

## Cálculo de la perturbación a primer orden

### 4.1. Cálculo de la perturbación a primer orden

De acuerdo a la ecuación (2.30), la corrección de la energía a primer orden se obtiene de la integral:

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \psi_n^*(x) V(x) \psi_n(x) dx \quad (4.1)$$

Donde  $\psi_n(x)$  es la función de onda del modelo de partícula en una caja descrita en la ecuación (2.10) y  $L = ml$  representa la longitud de la caja, que es  $m$  veces la longitud del monómero.  $V(x)$  es el potencial perturbativo resultante de la expansión en series de Fourier la cual se detalla más adelante.

La absorción de energía en las moléculas está cuantizada, debido a que las transiciones electrónicas se producen en cantidades discretas y se calcula mediante la siguiente expresión.

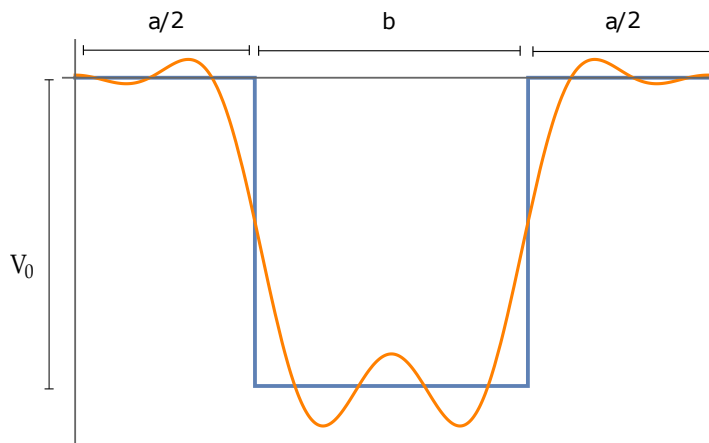
$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = \Delta E^{(0)} + \Delta E^{(1)} \quad (4.2)$$

#### 4.1.1. Serie 1

La integral (4.1) se calculó empleando el potencial del pozo cuadrado ( $V_c$ ) con las moléculas de la serie 1, descritas en la sección (1.2.1). El número total de pares de electrones  $\pi$  en las moléculas de esta serie es igual al número de pares de electrones  $\pi$  ( $k$ ) multiplicada por el número de monómeros ( $m$ ) que hay en la molécula, ignorando los dos electrones  $\pi$  que hay en las terminaciones de la molécula. Por lo tanto el número total de pares de electrones en la molécula es  $N = km = 4m$  y los niveles HOMO y LUMO son  $n_{HOMO} = N = 4m$  y  $n_{LUMO} = N + 1 = 4m + 1$ .

Se encontró que el efecto de la perturbación no aparece cuando  $V_c$  corresponde a expansiones en series de Fourier inferiores al cuarto orden, pero cuando  $V_c$  es la expansión en series de Fourier a orden cuarto la contribución de la energía perturbada es un término constante respecto al número de monómeros en la cadena.

En la figura (4.1) se muestra el pozo cuadrado y la expansión en series de Fourier a cuarto orden.



**Figura 4.1:** Pozo cuadrado y su expansión en series de Fourier a cuarto orden.

La expresión resultante de la expansión en series de Fourier a cuarto orden para el pozo cuadrado es:

$$V_c(x) \approx -\frac{b}{a+b} + \frac{2 \sin\left(\frac{\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{2\pi x}{a+b}\right)}{\pi} + \frac{\sin\left(\frac{2\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{4\pi x}{a+b}\right)}{\pi} + \frac{2 \sin\left(\frac{3\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{6\pi x}{a+b}\right)}{3\pi} + \frac{\sin\left(\frac{4\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{8\pi x}{a+b}\right)}{2\pi} \quad (4.3)$$

La expansión en series de Fourier a cuarto orden del pozo sinusoidal se muestra en el apéndice C.

La expresión resultante de la ecuación (4.1) correspondiente a la corrección a primer orden de la energía del nivel HOMO es:

$$E_N^{(1)} = \int_0^L \psi_N^*(x) V_c(x) \psi_N(x) dx = -\frac{b}{a+b} + \frac{\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi} \quad (4.4)$$

y la corrección de la energía del nivel LUMO es:

$$E_{N+1}^{(1)} = \int_0^L \psi_{N+1}^*(x) V_c(x) \psi_{N+1}(x) dx = -\frac{b}{a+b} \quad (4.5)$$

por lo tanto

$$\Delta E^{(1)} = E_{N+1}^{(1)} - E_N^{(1)} = -\frac{\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi} \quad (4.6)$$

La contribución de la energía del modelo de partícula en una caja considerando las moléculas de la serie 1 es:

$$\Delta E^{(0)} = \frac{\pi^2 (8m+1)}{2m^2 (a+b)^2} \quad (4.7)$$

Suma de las ecuaciones (4.6) y (4.7) se obtuvo la energía de la transición corregida a primer orden.

$$\Delta E = \frac{\pi^2(8m+1)}{2m^2(a+b)^2} - \frac{V_0 \sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi} \quad (4.8)$$

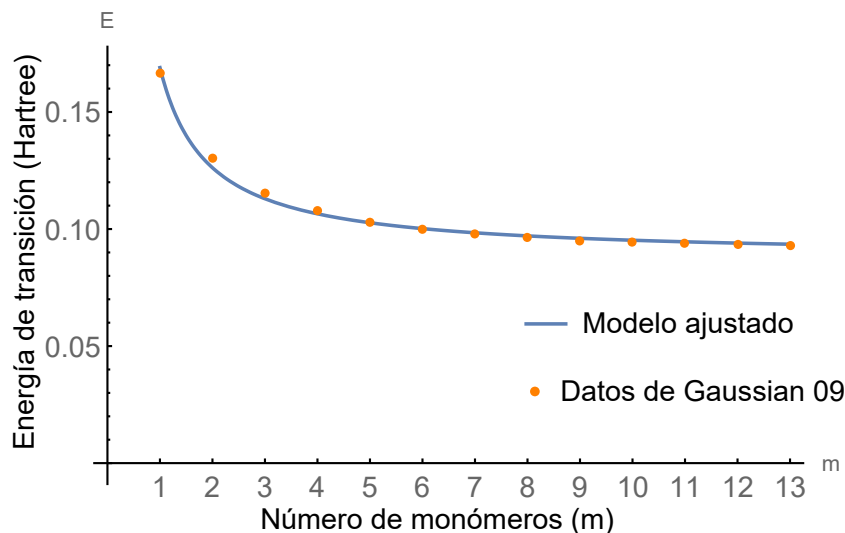
La expresión (4.8) se ajustó a los datos de las moléculas de la serie 1 obtenidos de la simulación con Gaussian 09, dado que el programa nos permite obtener la energía de las transiciones electrónicas de los distintos niveles (ver detalles en el apéndice A). En la primera columna de la tabla (4.1) se indican los parámetros del modelo que caracterizan las moléculas estudiadas, en la segunda columna se reporta el valor correspondiente a la longitud lineal del monómero en unidades atómicas. La longitud lineal se obtuvo de multiplicando la longitud del enlace conjugado (2.627 Bohr) [16] por los nueve enlaces que hay en el monómero de los cuales seis son del anillo de fenilo y tres del puente de carbonos. En la tercera columna se muestran los valores de los parámetros al ajustar la expresión (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 1.  $R^2$  es el coeficiente de correlación del ajuste no lineal y  $R_l^2$  el coeficiente de correlación lineal.

| Parámetros  | Longitud lineal | Ajuste   |
|---|-----------------|----------|
| $a + b = l$   | 23.64           | 23.41158 |
| $-\frac{V_0 \sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi}$ | —               | 0.087928 |
| $R^2$   | —               | 0.999754 |
| $R_l^2$   | —               | 0.992862 |

**Tabla 4.1:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).

En la expresión (4.6) se observa que la contribución de la energía a primer orden es constante respecto al número de monómeros de la cadena. Además como los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $V_0$  no son independientes entre sí, lo reportado del ajuste son los valores de dos combinaciones independientes de estos parámetros correspondientes a  $-\frac{V_0 \sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi}$  y  $a + b$ .

En la figura (4.2) se reporta la gráfica de la energía de excitación en función del número de monómeros en la cadena.



**Figura 4.2:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 1.

#### 4.1.2. Serie 2

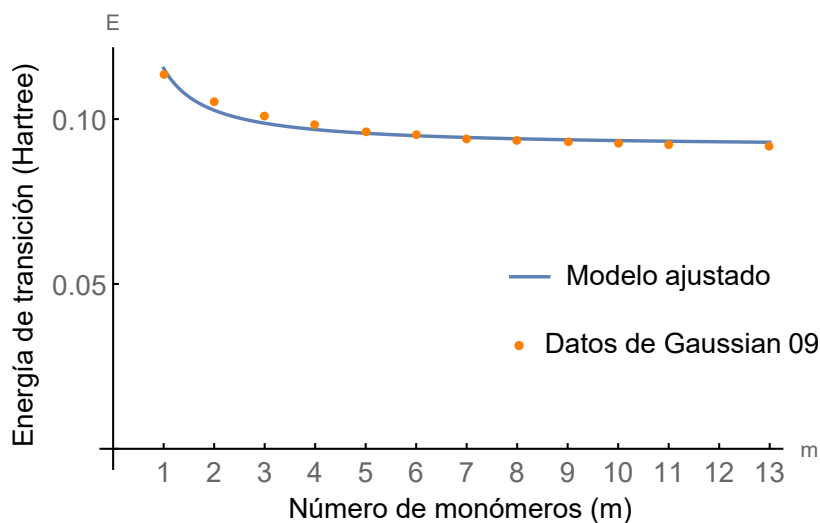
El cálculo del ajuste también se realizó usando los datos correspondientes a las energías de las primeras transiciones del conjunto de moléculas de la serie 2 obtenidas de la simulación con Gaussian 09.

Se ajustó la ecuación (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 2 descritas en la sección (1.2.2). El número total de pares de electrones  $\pi$  en las moléculas de la serie 2, ignorando los seis electrones  $\pi$  del tienilo, es  $N = km = 4m$  con los niveles de  $n_{HOMO} = n = 4m$  y  $n_{LUMO} = n = 4m + 1$ .

Los valores reportados del ajuste para los distintos parámetros de la cadena se muestran en la tabla (4.2) y el ajuste se en la figura (4.3).

| Parámetros  | Longitud lineal | Ajuste    |
|---|-----------------|-----------|
| $a + b = l$   | 23.64           | 42.9566   |
| $-\frac{V_0 \sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi}$ | —               | 0.0913196 |
| $R^2$   | —               | 0.999797  |
| $R_l^2$   | —               | 0.950884  |

**Tabla 4.2:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 2 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).



**Figura 4.3:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 2.

En la tabla (4.2) se reportan nuevamente las dos cantidades  $-\frac{V_0 \sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi}$  y  $a + b$  igual que en la tabla (4.1).

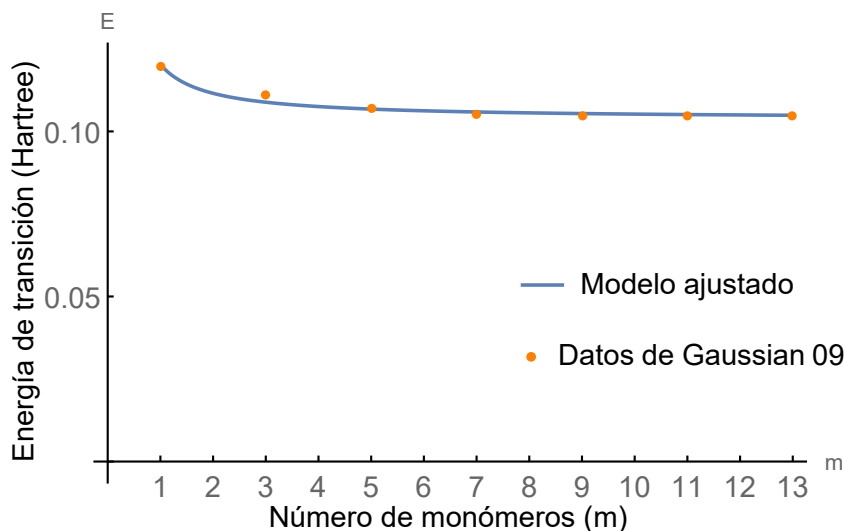
### 4.1.3. Serie 3

Se realizó el tercer ajuste de la ecuación (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 3 obtenidos de la simulación con Gaussian 09. El número total de pares de electrones  $\pi$  de las moléculas ignorando los electrones  $\pi$  del tienilo es  $N = 4m$ . Los niveles HOMO y LUMO son  $n_{HOMO} = N = 4m$  y  $n_{LUMO} = 4m + 1$ .

Los valores para los distintos parámetros del ajuste se reportan en la tabla (4.3) donde por simplicidad la longitud del puente conjugado N=C se considera igual a la longitud de puente conjugado C=C. El modelo se muestra en la figura (4.4).

| Parámetros  | Longitud lineal | Ajuste   |
|---|-----------------|----------|
| $a + b = l$   | 23.64           | 51.9101  |
| $-\frac{V_0 \sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi}$ | —               | 0.103752 |
| $R^2$   | —               | 0.999915 |
| $R_l^2$   | —               | 0.962893 |

**Tabla 4.3:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 3 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).



**Figura 4.4:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.8) con los datos de las moléculas de la serie 3.

Las moléculas de la serie 3 difieren de las moléculas de la serie 2 por los puentes conjugados  $N = C$  que sustituyen a los de  $C = C$ . Como esta diferencia es mínima los ajustes de las figuras (4.3) y (4.4) son muy semejantes. En la tabla (4.3) se reporta el valor de las cantidades

$$-\frac{V_0 \sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi} \text{ y } a + b.$$

#### 4.1.4. Serie 4

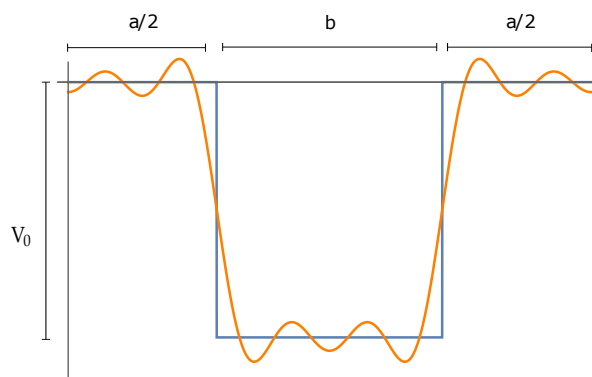
El ajuste se volvió a realizar para los datos de las moléculas de la serie 4 descritas en la sección (1.2.4). El número total de pares de electrones  $\pi$  en las moléculas, son doce electrones  $\pi$  del grupo de fluoreno y dos electrones  $\pi$  de los átomos en los extremos del fluoreno  $N = 7m$ , ignorando los electrones  $\pi$  de las terminaciones del tienilo.

Se calculó la integral (4.1) empleando como potencial perturbativo a la función resultante de la expansión en series de Fourier de la función (3.1) a séptimo orden, debido a que el fragmento que se repite en las moléculas de la serie 4 contienen siete pares de electrones  $\pi$ .

La expansión en series de Fourier a séptimo orden del pozo cuadrado es:

$$\begin{aligned}
 V_c(x) \approx & -\frac{b}{a+b} + \frac{2 \sin\left(\frac{\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{2\pi x}{a+b}\right)}{\pi} + \frac{\sin\left(\frac{2\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{4\pi x}{a+b}\right)}{\pi} + \frac{2 \sin\left(\frac{3\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{6\pi x}{a+b}\right)}{3\pi} \\
 & + \frac{\sin\left(\frac{4\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{8\pi x}{a+b}\right)}{2\pi} + \frac{2 \sin\left(\frac{5\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{10\pi x}{a+b}\right)}{5\pi} + \frac{\sin\left(\frac{6\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{12\pi x}{a+b}\right)}{3\pi} \\
 & + \frac{2 \sin\left(\frac{7\pi a}{a+b}\right) \cos\left(\frac{14\pi x}{a+b}\right)}{7\pi}
 \end{aligned} \quad (4.9)$$

El pozo cuadrado y la expansión en series de Fourier a séptimo orden se muestra en la figura (4.5).



**Figura 4.5:** Pozo cuadrado y su expansión en series de Fourier a séptimo orden.

Se calculó la integral (4.1) empleando el potencial (4.9), de acuerdo a la descripción de las moléculas de la serie 4 en la sección (1.2.4),  $N = 7m$  y  $N + 1 = 7m + 1$ . La contribución de la energía de segundo orden.

$$\Delta E^{(1)} = \frac{V_0 \sin\left(\frac{7\pi b}{a+b}\right)}{7\pi} \quad (4.10)$$

y la energía del modelo de partícula en una caja es:

$$\Delta E^{(0)} = \frac{\pi^2(14m+1)}{2m^2(a+b)^2} \quad (4.11)$$

sumando las ecuaciones (4.10) y (4.11) se obtuvo la energía a primer orden.

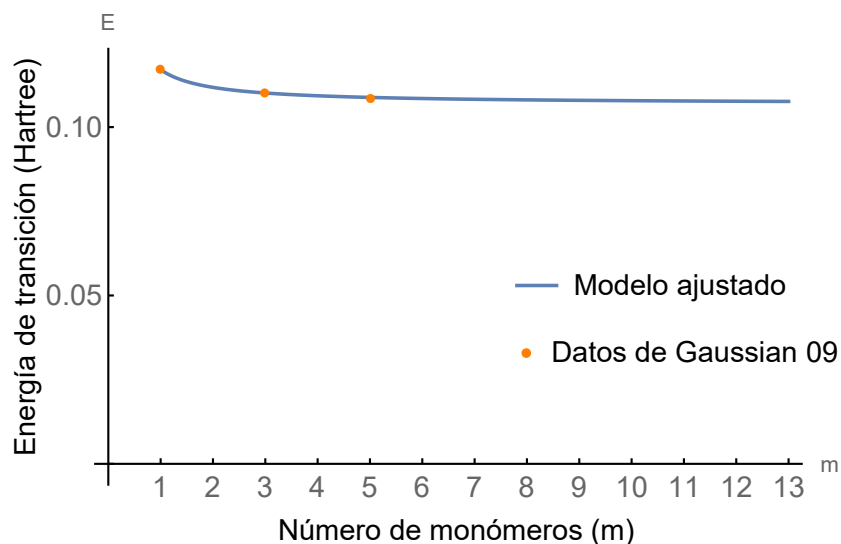
$$\Delta E = \frac{\pi^2(14m+1)}{2m^2(a+b)^2} + \frac{V_0 \sin\left(\frac{7\pi b}{a+b}\right)}{7\pi} \quad (4.12)$$

Se ajustó la ecuación (4.12) con los datos de las moléculas de la serie 4 obtenidos de la simulación con Gaussian 09. En la primera columna de la tabla (4.4) se indican los parámetros que caracterizan las moléculas estudiadas, en la segunda columna se reporta el valor correspondiente a la longitud lineal del monómero en unidades atómicas, la longitud lineal se obtuvo multiplicando la longitud del puente conjugado C=C (2.627 a.u.) por los diecisiete enlaces que hay en el monómero de los cuales catorce son del fluoreno y tres del puente conjugado N=C. La tercera columna muestra los valores de los parámetros obtenidos del ajuste y la figura (4.6) muestra el comportamiento del modelo.

| Parámetros   | Longitud lineal | Ajuste   |
|--|-----------------|----------|
| $a + b = l$  | 44.65           | 85.35646 |
| $\frac{V_0 \sin\left(\frac{7\pi b}{a+b}\right)}{7\pi}$ | —               | 0.106893 |
| $R^2$  | —               | 0.999999 |
| $R_l^2$  | —               | 0.998933 |

**Tabla 4.4:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.12) con los datos de las moléculas de la serie 4 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).





**Figura 4.6:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.12) con los datos de las moléculas de la serie 4.

El ajuste es bueno pero como los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $V_0$  no son independientes entre sí, la tabla (4.4) reporta valores para las cantidades  $a + b$  y  $\frac{V_0 \sin\left(\frac{7\pi b}{a+b}\right)}{7\pi}$ .

## 4.2. Cálculo de la perturbación a primer orden con cuatro parámetros

### 4.2.1. Serie 1

Dado que las moléculas estudiadas no son perfectamente periódicas, sino que tienen terminaciones, se propuso añadir un parámetro adicional que mide la longitud de las terminaciones de la cadena con el objetivo de mejorar el ajuste.

Para este caso se considera que la longitud de la caja es  $L = ml + 2c$  donde  $c$  es el parámetro que representa la longitud de las terminaciones en cada extremo de la cadena. Pero se ignoran los electrones  $\pi$  de las terminaciones, por lo que  $N = 4m$  y  $N + 1 = 4m + 1$  como en el modelo de la sección (4.1.1).

La corrección a primer orden de la energía del nivel HOMO está dada por la expresión

(4.13) y la corrección correspondiente a la energía del nivel LUMO es (4.14).

$$\begin{aligned}
 E_N^{(1)} = & -\frac{bm}{am+bm+2c} + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{8\pi cm}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(3am+3bm-2c)} \\
 & + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{8\pi cm}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(5am+5bm+2c)} - \frac{2(a+b)\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{8\pi cm}{am+bm+2c}\right)}{24\pi^2 m(a+b)+16\pi^2 c} \\
 & - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{8\pi cm}{am+bm+2c}\right)}{4\pi^2(am+bm-2c)} + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{8\pi cm}{am+bm+2c}\right)}{21\pi^2 m(a+b)+18\pi^2 c} \\
 & + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{8\pi cm}{am+bm+2c}\right)}{3\pi^2(am+bm-6c)} + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{8\pi cm}{am+bm+2c}\right)}{32\pi^2 c} \\
 & - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{8\pi cm}{am+bm+2c}\right)}{32\pi^2(am+bm+c)} - \frac{b\sin\left(\frac{8\pi cm}{am+bm+2c}\right)}{4(\pi am+\pi bm)}
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

$$\begin{aligned}
 E_{N+1}^{(1)} = & -\frac{bm}{am+bm+2c} + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(3am+a+3bm+b-2c)} \\
 & + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(5am+a+5bm+b+2c)} - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{2\pi^2(2am+a+2bm+b-4c)} \\
 & - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{2\pi^2(6am+a+6bm+b+4c)} + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{3\pi^2(am+a+bm+b-6c)} \\
 & + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{3\pi^2(7am+a+7bm+b+6c)} - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{4\pi^2(a+b-8c)} \\
 & - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{4\pi^2(8am+a+8bm+b+8c)} - \frac{b\sin\left(\frac{2\pi c(4m+1)}{am+bm+2c}\right)+b\sin\left(\frac{8\pi cm+2\pi c}{am+bm+2c}\right)}{2\pi(4m+1)(a+b)}
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Es importante notar que cuando  $c = 0$ , las ecuaciones (4.13) y (4.14) se reduce a la ecuación (4.8), resolviendo la indeterminación en el sexto término de la ecuación (4.13), en el límite cuando  $c \rightarrow 0$ :

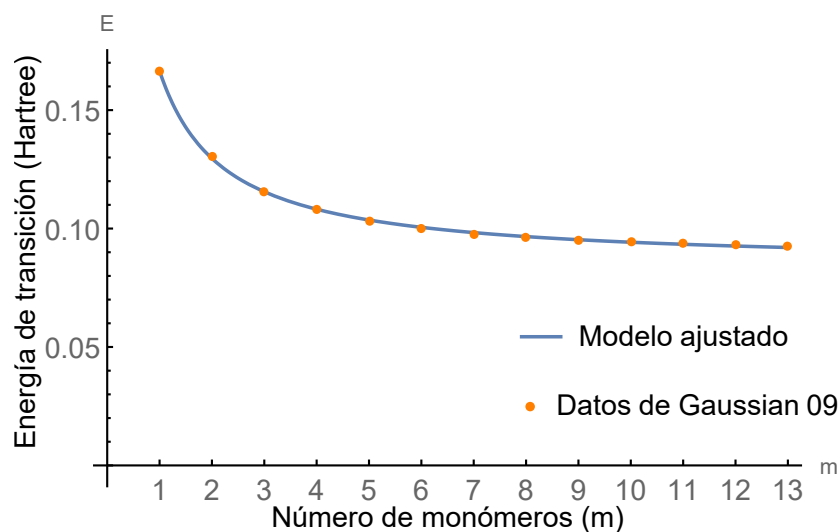
$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{(a+b)\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{8\pi cm}{am+bm+2c}\right)}{32\pi^2 c} = \frac{\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi} \tag{4.15}$$

Se sustituyeron las expresiones (4.13) y (4.14) en la ecuación (4.2) sumando la contribución del modelo de partícula en una caja (4.7). La expresión resultante se ajustó a los datos de las moléculas de la serie 1 obtenidos de la simulación con Gaussian 09.

La longitud lineal del monómero es 23.64 a. u. y contiene 9 enlaces conjugados, 6 de los cuales están en el anillo y 3 en el puente. Los valores se reportan en la segunda columna de la tabla (4.5) y en la tercera columna se muestran los diferentes valores obtenidos del ajuste para los distintos parámetros del modelo y la figura(4.7) muestra la gráfica del ajuste.

| Parámetros | Longitud lineal | Ajuste   |
|------------|-----------------|----------|
| $a$        | 7.88            | 8.79669  |
| $b$        | 15.76           | 11.0609  |
| $c$        | 18.22           | 0.764714 |
| $V_0$      | —               | -1.31367 |
| $R^2$      | —               | 0.999981 |
| $R_l^2$    | —               | 0.999437 |

**Tabla 4.5:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.13) y (4.14) con los datos de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).



**Figura 4.7:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.13) y (4.14) con los datos de las moléculas de la serie 1.

El ajuste se realizó considerando el efecto de las terminaciones de las cadenas en la longitud de la caja que a su vez afecta en el cálculo de la integral (4.1) pero no se consideraron los electrones  $\pi$  de las terminaciones que afecta los niveles HOMO y LUMO de la molécula, para poder comparar el modelo (4.5) con el modelo (4.1).

Este modelo no es consistente porque se considera la terminación de la molécula pero no sus electrones  $\pi$ . Además en los datos obtenidos en la tabla (4.5), la longitud de  $V_0$  tiene un valor negativo que puede interpretarse como un pozo invertido, lo cual resulta contradictorio.

Se propuso otro modelo donde se consideró el efecto de las terminaciones tanto en la longitud de la cadena como en el número total de electrones  $\pi$  de la molécula, quedando  $N = 4m + 1$  y  $N + 1 = 4m + 2$ .

La energía para el nivel HOMO está dada por la expresión (4.16) y la energía del nivel

LUMO por la expresión (4.17).

$$\begin{aligned}
 E_N^{(1)} = & -\frac{bm}{am+bm+2c} + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(3am+a+3bm+b-2c)} \\
 & + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(5am+a+5bm+b+2c)} - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{2\pi^2(2am+a+2bm+b-4c)} \\
 & - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{2\pi^2(6am+a+6bm+b+4c)} + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{3\pi^2(am+a+bm+b-6c)} \\
 & + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{3\pi^2(7am+a+7bm+b+6c)} - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{4\pi^2(a+b-8c)} \\
 & - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{4\pi^2(8am+a+8bm+b+8c)} - \frac{b\sin\left(\frac{2\pi c(4m+1)}{am+bm+2c}\right) + b\sin\left(\frac{8\pi cm+2\pi c}{am+bm+2c}\right)}{2\pi(4m+1)(a+b)}
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

$$\begin{aligned}
 E_{N+1}^{(1)} = & -\frac{bm}{am+bm+2c} + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(3am+2a+3bm+2b-2c)} \\
 & + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(5am+2a+5bm+2b+2c)} - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{4\pi^2(am+a+bm+b-2c)} \\
 & - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{4\pi^2(3am+a+3bm+b+2c)} + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{3\pi^2(am+2a+bm+2b-6c)} \\
 & + \frac{(a+b)\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{3\pi^2(7am+2a+7bm+2b+6c)} - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{8\pi^2(a+b-4c)} \\
 & - \frac{(a+b)\sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)\sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{8\pi^2(4am+a+4bm+b+4c)} - \frac{b\sin\left(\frac{4\pi c(2m+1)}{am+bm+2c}\right) + b\sin\left(\frac{8\pi cm+4\pi c}{am+bm+2c}\right)}{4\pi(2m+1)(a+b)}
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

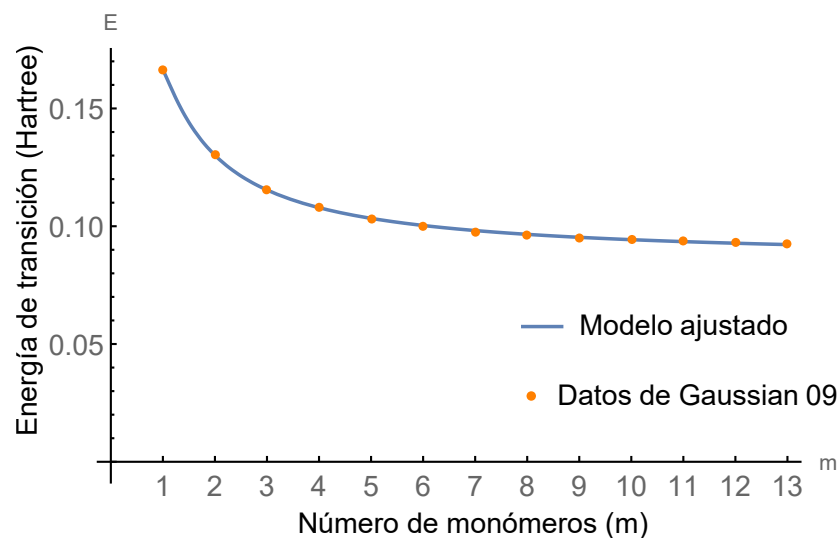
Se sustituyen las ecuaciones (4.16) y (4.17) en (4.2) y sumando posteriormente (4.7) se obtuvo la corrección de la energía la cual se ajusta con los datos de las moléculas de la serie 1.

En la tabla (4.6) se muestran los diferentes valores que se obtuvieron en el ajuste para los distintos parámetros que caracterizan a la molécula.

| Parámetros | Longitud lineal | Ajuste   |
|------------|-----------------|----------|
| $a$        | 7.88            | 7.16     |
| $b$        | 15.76           | 13.8     |
| $c$        | 18.22           | 6        |
| $V_0$      | —               | 1.7      |
| $R^2$      | —               | 0.999992 |
| $R_l^2$    | —               | 0.999761 |

**Tabla 4.6:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.16) y (4.17) con los datos de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).

La gráfica de este ajuste se muestra en la figura (4.8).



**Figura 4.8:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (4.16) y (4.17) con los datos de las moléculas de la serie 1.

Los cálculos realizados son coherentes al considerar la terminación de la molécula en todo el desarrollo. El ajuste es bueno como se muestra en la figura (4.8) con valores de parámetros aceptables (tabla 4.6). Y la contribución de la energía a primer orden es dependiente del número de monómeros en la molécula.

El mismo procedimiento se realizó usando el potencial sinusoidal como se describe en el apéndice C, y sus parámetros son reportados en la tabla (C.2) que en comparación con los datos reportados en la tabla (4.6), resultan muy diferentes en la longitud de la terminación de la cadena y la intensidad de la perturbación, indicando que hay muchas soluciones posibles para el ajuste, volviéndolo un modelo difícil de aplicar. Se puede concluir que las terminaciones afectan el ajuste, y varían considerablemente los valores de los parámetros de los modelos cuando se emplean potenciales diferentes.

## Capítulo 5

# Cálculo de la perturbación a segundo orden

Se extendieron los cálculos a segundo orden donde la absorción de las moléculas, considerando la corrección de la energía a segundo orden es:

$$\Delta E = \Delta E^{(0)} + \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} \quad (5.1)$$

La suma de la diferencia de energía de la contribución a orden cero y primer orden corresponde a la expresión (4.8).

La función considerada para el cálculo de la perturbación a segundo orden es el pozo cuadrado  $V_c(x)$ . En el desarrollo de las integrales se observó que para el nivel HOMO la mayoría de ellas resultaron numéricamente cero, y que las integrales que son diferentes de cero siguen una secuencia. Al calcular las integrales del nivel LUMO también resultan cero la mayoría de las integrales solo que en este caso se aprecian dos secuencias diferentes.

En la figura (5.1) se muestra la secuencia de las integrales del nivel HOMO con todos los demás niveles de energía, la primera columna corresponde al diagrama de ocupación electrónica, la segunda columna indica los niveles de energía donde  $k$  es el número de pares de electrones en la molécula. Entre cada uno de ellos existen más niveles que no se muestran dado que las integrales correspondientes a estos niveles son numéricamente cero. En la tercera columna se muestra la diferencia de energía entre ese nivel de energía y el nivel HOMO. La última columna son las integrales del nivel correspondiente con el nivel HOMO.

| Ocupación            | Nivel ( $n$ ) | $E_{HOMO} - E_n$               | $\langle \phi_{HOMO}   \hat{V}_c   \phi_n \rangle$  |
|----------------------|---------------|--------------------------------|---|
| $\vdots$             | $\vdots$      | $\vdots$                       | 0   |
| —                    | $km + 6m$     | $-\frac{6\pi^2(k+3)}{(a+b)^2}$ | $\frac{\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{3\pi} + \frac{(-1)^{k+3} \sin\left(\frac{\pi b(k+3)}{a+b}\right)}{\pi(k+3)}$  |
| $\vdots$             | $\vdots$      | $\vdots$                       | 0   |
| —                    | $km + 4m$     | $-\frac{4\pi^2(k+2)}{(a+b)^2}$ | $-\frac{\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{2\pi} + \frac{(-1)^{k+2} \sin\left(\frac{\pi b(k+2)}{a+b}\right)}{\pi(k+2)}$ |
| $\vdots$             | $\vdots$      | $\vdots$                       | 0   |
| —                    | $km + 2m$     | $-\frac{2\pi^2(k+1)}{(a+b)^2}$ | $\frac{\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{\pi} + \frac{(-1)^{k+1} \sin\left(\frac{\pi b(k+1)}{a+b}\right)}{\pi(k+1)}$    |
| $\vdots$             | $\vdots$      | $\vdots$                       | 0   |
| $\uparrow\downarrow$ | $km$          | 0                              | $-\frac{b}{a+b} + \frac{(-1)^k \sin\left(\frac{\pi bk}{a+b}\right)}{\pi k}$   |
| $\vdots$             | $\vdots$      | $\vdots$                       | 0   |
| $\uparrow\downarrow$ | $km - 2m$     | $\frac{2\pi^2(k-1)}{(a+b)^2}$  | $\frac{\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{\pi} + \frac{(-1)^{k-1} \sin\left(\frac{\pi b(k-1)}{a+b}\right)}{\pi(k-1)}$    |
| $\vdots$             | $\vdots$      | $\vdots$                       | 0   |
| $\uparrow\downarrow$ | $km - 4m$     | $\frac{4\pi^2(k-2)}{(a+b)^2}$  | $-\frac{\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{2\pi} + \frac{(-1)^{k-2} \sin\left(\frac{\pi b(k-2)}{a+b}\right)}{\pi(k-2)}$ |
| $\vdots$             | $\vdots$      | $\vdots$                       | 0   |
| $\uparrow\downarrow$ | $km - 6m$     | $\frac{6\pi^2(k-3)}{(a+b)^2}$  | $+\frac{\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{3\pi} + \frac{(-1)^{k-3} \sin\left(\frac{\pi b(k-3)}{a+b}\right)}{\pi(k-3)}$ |
| $\vdots$             | $\vdots$      | $\vdots$                       | 0   |

**Figura 5.1:** Interacciones del nivel HOMO con los demás niveles energía.

Las secuencias de los niveles de energía de la figura (5.1), así como la diferencia de energía y las integrales del nivel HOMO con todos los demás niveles se dan en forma general en las expresiones (5.2), (5.3) y (5.4) respectivamente.

$$n = 2im + km \quad (5.2)$$

$$E_{HOMO} - E_n = -\frac{2\pi^2 i(i+k)}{(a+b)^2} \quad (5.3)$$

$$\langle \phi_{HOMO} | \hat{V}_c | \phi_n \rangle = \frac{(-1)^{i+k} \sin\left(\frac{\pi b(i+k)}{a+b}\right)}{\pi(i+k)} + \frac{(-1)^{i+1} \sin\left(\frac{\pi bi}{a+b}\right)}{\pi i} \quad (5.4)$$

Donde los valores de  $i$  deben cumplir  $n > 0$  y  $n \neq km$

La figura (5.2) corresponde a las interacciones del nivel LUMO con todos los demás niveles energía, en esta figura muestra que existen dos diferentes secuencias, diferenciadas por el color azul y rojo.

| Ocupación | Nivel ( $n$ ) | $E_{LUMO} - E_n$                       | $\langle \phi_{LUMO}   \hat{V}_c   \phi_n \rangle$                    |
|-----------|---------------|--|---|
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| —         | $km + 6m + 1$ | $-\frac{6\pi^2(km+3m+1)}{m(a+b)^2}$    | $\frac{\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{3\pi}$                    |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| —         | $km + 6m - 1$ | $-\frac{2\pi^2(k+3)(3m-1)}{m(a+b)^2}$  | $\frac{(-1)^{k+3} \sin\left(\frac{\pi b(k+3)}{a+b}\right)}{\pi(k+3)}$ |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| —         | $km + 4m + 1$ | $-\frac{4\pi^2(km+2m+1)}{m(a+b)^2}$    | $-\frac{\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{2\pi}$                   |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| —         | $km + 4m - 1$ | $-\frac{2\pi^2(k+2)(2m-1)}{m(a+b)^2}$  | $\frac{(-1)^{k+2} \sin\left(\frac{\pi b(k+2)}{a+b}\right)}{\pi(k+2)}$ |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| —         | $km + 2m + 1$ | $-\frac{2\pi^2(km+m+1)}{m(a+b)^2}$     | $\frac{\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{\pi}$                      |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| —         | $km + 2m - 1$ | $-\frac{2\pi^2(k+1)(m-1)}{m(a+b)^2}$   | $\frac{(-1)^{k+1} \sin\left(\frac{\pi b(k+1)}{a+b}\right)}{\pi(k+1)}$ |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| —         | $km + 1$      | 0                                      | $-\frac{b}{a+b}$  |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| ↑↓        | $km - 1$      | $\frac{2\pi^2 k}{m(a+b)^2}$            | $\frac{(-1)^k \sin\left(\frac{\pi b k}{a+b}\right)}{\pi k}$           |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| ↑↓        | $km - 2m + 1$ | $\frac{2\pi^2(km-m+1)}{m(a+b)^2}$      | $\frac{\sin\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{\pi}$                      |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| ↑↓        | $km - 2m - 1$ | $-\frac{2\pi^2(k-1)(-m-1)}{m(a+b)^2}$  | $\frac{(-1)^{k-1} \sin\left(\frac{\pi b(k-1)}{a+b}\right)}{\pi(k-1)}$ |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| ↑↓        | $km - 4m + 1$ | $\frac{4\pi^2(km-2m+1)}{m(a+b)^2}$     | $-\frac{\sin\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{2\pi}$                   |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| ↑↓        | $km - 4m - 1$ | $-\frac{2\pi^2(k-2)(-2m-1)}{m(a+b)^2}$ | $\frac{(-1)^{k-2} \sin\left(\frac{\pi b(k-2)}{a+b}\right)}{\pi(k-2)}$ |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |
| ↑↓        | $km - 6m + 1$ | $\frac{6\pi^2(km-3m+1)}{m(a+b)^2}$     | $\frac{\sin\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{3\pi}$                    |
| ⋮         | ⋮             | ⋮                                      | 0   |

Figura 5.2: Interacciones del nivel LUMO con los demás niveles de energía.



Así como con el nivel HOMO la secuencia completa de las interacciones del nivel LUMO con todos los demás niveles se pueden describir por medio de las expresiones (5.5), (5.6) y (5.7) (secuencia roja):

$$n = 2im + km + 1 \quad (5.5)$$

$$E_{LUMO} - E_n = -\frac{2\pi^2 i(im + km + 1)}{m(a+b)^2} \quad (5.6)$$

$$\langle \phi_{LUMO} | \hat{V}_c | \phi_n \rangle = \frac{(-1)^{i+1} \sin\left(\frac{\pi bi}{a+b}\right)}{\pi i} \quad (5.7)$$

donde se debe cumplir  $n > 0$  y  $n \neq km + 1$ .

Y de las expresiones (5.8), (5.9) y (5.10) (secuencia azul):

$$n = 2im + km - 1 \quad (5.8)$$

$$E_{LUMO} - E_n = -\frac{2\pi^2(i+k)(im-1)}{m(a+b)^2} \quad (5.9)$$

$$\langle \phi_{LUMO} | \hat{V}_c | \phi_n \rangle = \frac{(-1)^{i+k} \sin\left(\frac{\pi b(i+k)}{a+b}\right)}{\pi(i+k)} \quad (5.10)$$

donde  $n > 0$

## 5.1. Serie 1

Para las moléculas con cuatro pares de electrones  $\pi$  por monómero como es el caso de las moléculas de la serie 1, la corrección de la energía a segundo orden correspondiente al nivel HOMO es la expresión (5.11) y la energía del nivel LUMO corresponde a la expresión (5.12).

$$\begin{aligned} E_N^{(2)} = & \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{2\pi^4(3m+1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{2\pi^4(5m+1)} + \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{16\pi^4(2m+1)} \\ & - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{16\pi^4(6m+1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{54\pi^4(-m-1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{54\pi^4(7m+1)} \\ & + \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{128\pi^4} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{128\pi^4(8m+1)} \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} E_{N+1}^{(2)} = & \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{15\pi^4} - \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{96\pi^4} - \frac{4(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{189\pi^4} \\ & - \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{1024\pi^4} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Haciendo la diferencia de la ecuación (5.11) y (5.12), y sustituyendo en la expresión (5.1) se obtuvo la corrección de la energía a segundo orden (5.13).

$$\begin{aligned}
 E = & \frac{\pi^2(8m+1)}{2m^2(a+b)^2} - \frac{V_0 \sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi} + \\
 & V_0^2 \left[ \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{2\pi^4(3m+1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{2\pi^4(5m+1)} + \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{16\pi^4(2m+1)} \right. \\
 & - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{16\pi^4(6m+1)} + \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{54\pi^4(m+1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{54\pi^4(7m+1)} \\
 & + \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{128\pi^4} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{128\pi^4(8m+1)} - \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{15\pi^4} \\
 & \left. + \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{96\pi^4} - \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{63\pi^4} + \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{1024\pi^4} \right] \quad (5.13)
 \end{aligned}$$

Este modelo (5.13) se ajustó con los datos de las moléculas de la serie 1 obtenidos de la simulación con Gaussian 09.

El comportamiento de la curva del modelo ajustado, se muestra en la figura (5.3), se observó que tiene una mejor tendencia para los datos experimentales con valores grandes de  $m$ . El décimo término de la ecuación (5.13) es el responsable de este comportamiento, y puede expresarse de manera general como:

$$\frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b k}{a+b}\right)}{2\pi^4 k^3} \quad (5.14)$$

Analizando (5.14) se observó que el argumento de la función seno debe cumplir la relación (5.15).

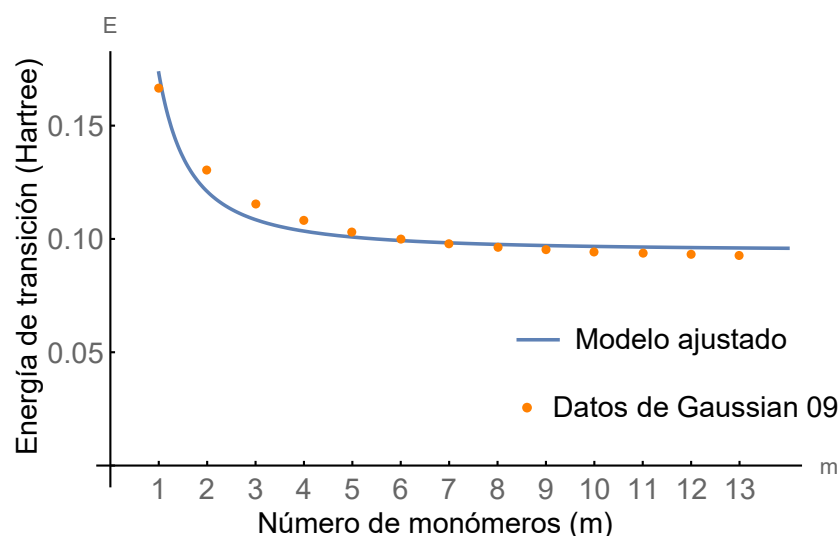
$$k \frac{b}{a+b} \in \mathbb{N} \quad (5.15)$$

para que el término (5.14) de la expresión (5.13) se anule. De no cumplirse esta relación la contribución de la energía a segundo orden crecería linealmente y lo que se espera es que el modelo ajustado tenga un comportamiento asintótico constante para valores grandes de  $m$ , que corresponde a la tendencia de los datos experimentales. La proporción de los valores de los parámetros ajustados  $a$  y  $b$  reportados en la tabla (5.1) es consecuencia de que cumplen con la relación (5.15).

La longitud lineal del monómero se dividió en una proporción 3:1 para que coincida con la proporción de electrones entre el anillo y el puente (ecuación 5.15). Los valores se reportan en la segunda columna de la tabla (5.1) y en la tercera columna se muestran los diferentes valores obtenidos del ajuste para los distintos parámetros de la cadena y la figura (5.3) muestra la gráfica del ajuste.

| Parámetros | Longitud lineal | Ajuste   |
|------------|-----------------|----------|
| $a$        | 5.91            | 4.28642  |
| $b$        | 17.73           | 12.658   |
| $V_0$      | —               | 0.992196 |
| $R^2$      | —               | 0.998374 |
| $R_l^2$    | —               | 0.95286  |

**Tabla 5.1:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con los datos de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).



**Figura 5.3:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con los datos de las moléculas de la serie 1.

Parte de las secuencias de las interacciones de los niveles HOMO y LUMO con todos los demás niveles de energía se muestran en las figuras (5.1) y (5.2). Estas secuencias son infinitas pero para las expresiones (5.11) y (5.12) se truncaron las integrales (5.4), (5.7) y (5.10) hasta el término con  $i \leq 0$ , consecuencia de considerar la expansión de la función (3.1) en series de Fourier a un orden igual al número de par de electrones en la molécula.

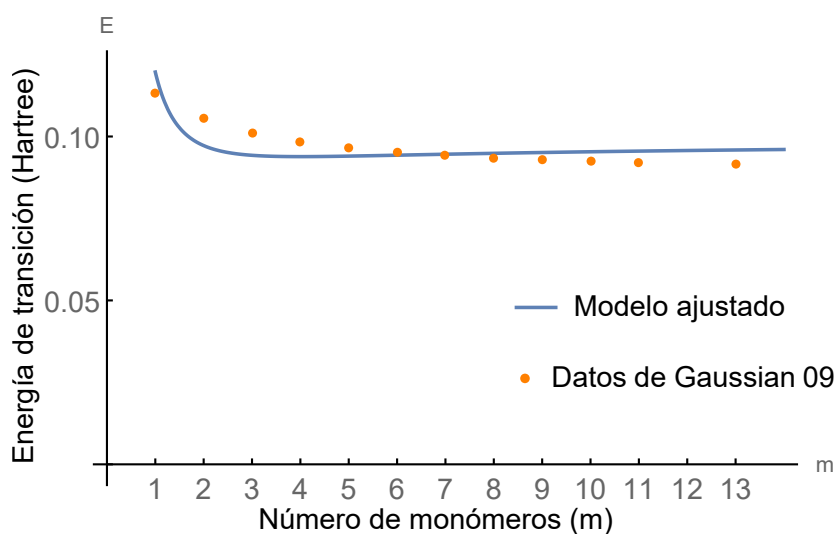
## 5.2. Serie 2

El cálculo del ajuste aplicando teoría de perturbaciones a segundo orden se amplió a las moléculas de la serie 2.

Se ajustó la ecuación (5.13) con los datos de las moléculas serie 2. En la tabla (5.2) se muestran los valores obtenidos del ajuste para los parámetros que describen a la cadena y el ajuste se muestra en la figura (5.4).

| Parámetros | Longitud lineal | Ajuste   |
|------------|-----------------|----------|
| $a$        | 5.91            | 5.28844  |
| $b$        | 17.73           | 15.6623  |
| $V_0$      | —               | 0.824808 |
| $R^2$      | —               | 0.99808  |
| $R_l^2$    | —               | 0.535391 |

**Tabla 5.2:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con datos de las moléculas de la serie 2 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).



**Figura 5.4:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con datos de las moléculas de la serie 2.

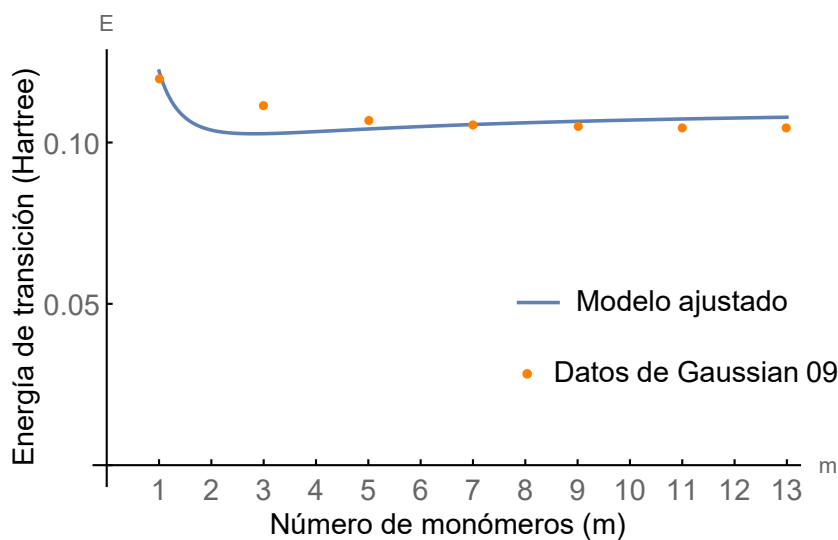
Las moléculas de la serie 2 en comparación con las moléculas de la serie 1, las terminaciones de las cadenas difiere considerablemente, en el ajuste de la figura (5.4) se muestra como no todos los puntos experimentales concuerdan con el ajuste.

### 5.3. Serie 3

Se ajustó la ecuación (5.13) con los datos de las moléculas de la serie 3 obtenidos con Gaussian 09. La tabla (5.3) muestra los valores ajustados y el ajuste se muestra en la figura (5.5).

| Parámetros | Longitud lineal | Ajuste   |
|------------|-----------------|----------|
| $a$        | 5.91            | 5.2656   |
| $b$        | 17.73           | 15.6373  |
| $V_0$      | —               | 0.883516 |
| $R^2$      | —               | 0.998705 |
| $R_l^2$    | —               | 0.43475  |

**Tabla 5.3:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con datos de las moléculas de la serie 3 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).



**Figura 5.5:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con datos de las moléculas de la serie 3.

Las moléculas de la serie 3 difieren de las moléculas de la serie 2 por los puentes conjugados  $C = N$  y  $C = C$ , pero esta diferencia no cambia considerablemente las propiedades de las moléculas. En ambos ajustes los valores obtenidos son similares.

## 5.4. Serie 4

El ajuste se realizó empleando los datos de las moléculas de la serie 4 obtenidos de la simulación con Gaussian 09. La contribución de la corrección a segundo orden de la energía

correspondiente al nivel HOMO es la expresión (5.16) y del nivel LUMO es la (5.17).

$$E_N^{(2)} = \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{48\pi^4} + \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{180\pi^4} + \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{360\pi^4} \\ + \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{528\pi^4} + \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{5\pi b}{a+b}\right)}{600\pi^4} + \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{6\pi b}{a+b}\right)}{468\pi^4} \\ - \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{7\pi b}{a+b}\right)}{9604\pi^4} \quad (5.16)$$

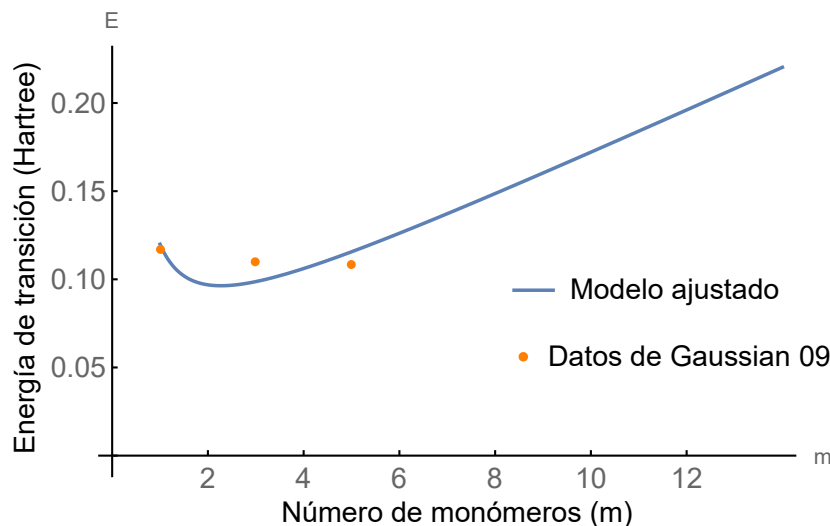
$$E_{N+1}^{(2)} = \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{2\pi^4(6m+1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b}{a+b}\right)}{2\pi^4(8m+1)} + \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{16\pi^4(5m+1)} \\ - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{16\pi^4(9m+1)} + \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{54\pi^4(4m+1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right)}{54\pi^4(10m+1)} \\ - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{128\pi^4(-3m-1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{128\pi^4(11m+1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{5\pi b}{a+b}\right)}{250\pi^4(-2m-1)} \\ - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{5\pi b}{a+b}\right)}{250\pi^4(12m+1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{6\pi b}{a+b}\right)}{432\pi^4(-m-1)} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{6\pi b}{a+b}\right)}{432\pi^4(13m+1)} \\ + \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{7\pi b}{a+b}\right)}{686\pi^4} - \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{7\pi b}{a+b}\right)}{686\pi^4(14m+1)} \quad (5.17)$$

Se sustituye la expresión (4.12) en (5.1) que corresponde a la energía no perturbada y la corrección a primer orden, sumando posteriormente la diferencia de (5.16) y (5.17) para obtener la corrección de la energía a segundo orden, la cual se ajustó a los datos de las moléculas de la serie 4 obtenidos de la simulación con Gaussian 09.

La longitud lineal del monómero es 42.03 a. u. y contiene catorce electrones  $\pi$ , dos electrones  $\pi$  son del puente conjugado C=C y doce electrones  $\pi$  del fluoreno. La longitud lineal del monómero se dividió en la proporción 6:1 para que coincida con la proporción de electrones entre el fluoreno y el puente. Los valores se reportan en la segunda columna de la tabla (5.4) y en la tercera columna se muestran los diferentes valores obtenidos del ajuste para los distintos parámetros del modelo y la figura (5.6) muestra la gráfica del ajuste.

| Parámetros | Longitud lineal | Ajuste   |
|------------|-----------------|----------|
| $a$        | 6.00            | 30.4366  |
| $b$        | 36.03           | 0.133002 |
| $V_0$      | —               | 9.86149  |
| $R^2$      | —               | 0.994945 |
| $R_l^2$    | —               | -3.85655 |

**Tabla 5.4:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con los datos de las moléculas de la serie 4 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).



**Figura 5.6:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a segundo orden (5.13) con los datos de las moléculas de la serie 4.

Este ajuste se realizó con los datos de las tres moléculas de la serie 4, los cuales no fueron suficientes para realizar un ajuste adecuado, como se ve en la figura (5.6) donde se observa que los valores reportados en la tabla (5.4) no corresponden a la tendencia de los datos reportados por Gaussian 09 y el índice de correlación  $R_7^2$  indica que el ajuste es malo.

## 5.5. Cálculo de la perturbación a segundo orden con la serie completa de Fourier

Cuando se emplea la serie completa de Fourier en la expresión (2.36) se obtiene la contribución de la energía a segundo orden infinita.

La contribución correspondiente a nivel HOMO esta dada por la expresión (5.18).

$$\sum_{km+2im>0} \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi bi}{a+b}\right)}{2\pi^4 i^3 (i+k)} - \sum_{km+2im>0} \frac{(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b(i+k)}{a+b}\right)}{2\pi^4 i (i+k)^3} \quad (5.18)$$

y la correspondiente al nivel LUMO por la expresión (5.19).

$$\sum_{km+2im+1>0} \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi bi}{a+b}\right)}{2\pi^4 i^3 (m(i+k)+1)} + \sum_{km+2im-1>0} \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b(i+k)}{a+b}\right)}{2\pi^4 (im-1)(i+k)^3} \quad (5.19)$$

La expresión (5.19) se reescribió como:

$$\sum_{\substack{km+2im+1>0 \\ i<0}} \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi bi}{a+b}\right)}{2\pi^4 i^3 (m(i+k)+1)} + \sum_{\substack{km+2im+i \\ i>0}} \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi bi}{a+b}\right)}{2\pi^4 i^3 (m(i+k)+1)} + \sum_{km+2im-1>0} \frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b(i+k)}{a+b}\right)}{2\pi^4 (im-1)(i+k)^3} \quad (5.20)$$

Si se hace el cambio de variable  $i = -j$  en la primer suma y  $i = j - k$  en la tercer suma se tiene:

$$\sum_{\substack{km-2jm+1>0 \\ j>0}} -\frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi bj}{a+b}\right)}{2\pi^4 j^3(m(j-k)-1)} + \sum_{i>0} -\frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi bi}{a+b}\right)}{2\pi^4 i^3(m(i+k)+1)} + \sum_{km-2jm+1<0} -\frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi bj}{a+b}\right)}{2\pi^4 j^3(m(j-k)-1)} \quad (5.21)$$

La primer y tercer suma son iguales y las restricciones se complementan y pueden considerarse una sola suma.

$$\sum_{i>0} -\frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi bi}{a+b}\right)}{2\pi^4 i^3(m(i+k)+1)} + \sum_{j>0} -\frac{m(a+b)^2 \sin^2\left(\frac{\pi bj}{a+b}\right)}{2\pi^4 j^3(m(j-k)-1)} \quad (5.22)$$

La suma (5.22) se evaluó de forma exacta mediante Mathematica obteniendose la expresión (5.23) donde la contribución del nivel HOMO no es considerada dado que no depende de  $m$ , y sería una constante únicamente.

$$\begin{aligned} E_{LUMO}^{(2)} = & \frac{m^2(a+b)^2}{24\pi^4(mk+1)^3} [2\pi^2 + 2mk\pi^2 + 3me^{-\frac{2i\pi b}{a+b}} \Phi\left(e^{-\frac{2i\pi b}{a+b}}, 1, 1 - \frac{1}{m} - k\right) \\ & + 3me^{\frac{2i\pi b}{a+b}} \Phi\left(e^{\frac{2i\pi b}{a+b}}, 1, 1 - \frac{1}{m} - k\right) - 3me^{-\frac{2i\pi b}{a+b}} \Phi\left(e^{-\frac{2i\pi b}{a+b}}, 1, 1 + \frac{1}{m} + k\right) \\ & - 3me^{\frac{2i\pi b}{a+b}} \Phi\left(e^{\frac{2i\pi b}{a+b}}, 1, 1 + \frac{1}{m} + k\right) + 6m\psi\left(1 - \frac{1}{m} - k\right) - 6m\psi\left(1 + \frac{1}{m} + k\right) \\ & - 12\left(\frac{\pi^2}{6} - \frac{\pi^2 b}{a+b} + \frac{\pi^2 b^2}{(a+b)^2}\right) - 12mk\left(\frac{\pi^2}{6} - \frac{\pi^2 b}{a+b} + \frac{\pi^2 b^2}{(a+b)^2}\right)] \end{aligned} \quad (5.23)$$

Donde  $\Phi(z, s, \alpha)$  es la función zeta de Lerch y  $\psi^{(n)}(z)$  la función poligama [17]. Aunque en la expresión aparecen exponenciales complejas, el resultado es real.

En particular al considerar el caso  $a = b$  en la expresión (5.23) se obtiene una expresión muy simplificada de la siguiente forma.

$$E_{LUMO}^{(2)} = \frac{a^2 m^2 (\pi mk - 2m \csc(\pi(\frac{1}{m} + k)) + 2m \cot(\frac{\pi}{m}) + \pi)}{2(\pi mk + \pi)^3} \quad (5.24)$$

esta ecuación toma dos formas distintas dependiendo de si  $k$  es par o impar. Ecuaciones (5.25) y (5.26) respectivamente.

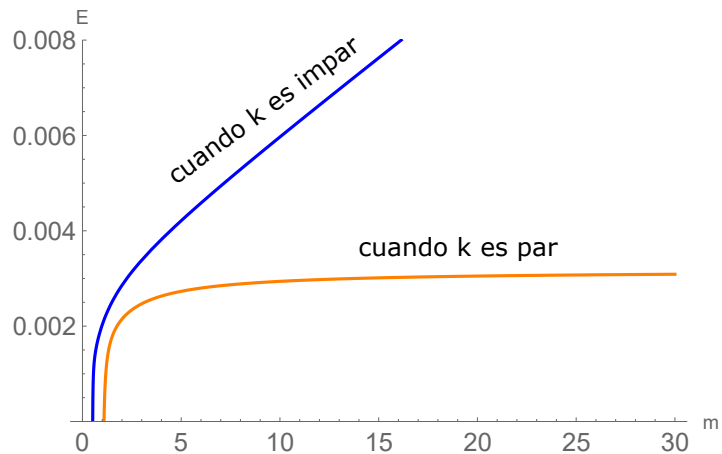
$$\frac{a^2 (\pi(k+x) - 2 \tan(\frac{\pi x}{2}))}{2\pi^3 (k+x)^3} \quad \text{si } k \text{ es par} \quad (5.25)$$

$$\frac{a^2 (\pi(k+x) + 2 \cot(\frac{\pi x}{2}))}{2\pi^3 (k+x)^3} \quad \text{si } k \text{ es impar} \quad (5.26)$$

La simplificación es notable en las expresiones anteriores, lo que sugiere que podría ser posible obtener expresiones más simples de las correcciones obtenidas (5.13) y (4.16) con (4.17) para  $k$  par e impar.

La gráfica correspondiente a la ecuación (5.23) se muestra en la figura (5.7).





**Figura 5.7:** Modelo ajustado correspondiente a las moléculas de la serie 3.

En la figura se muestran las dos curvas, correspondientes (5.25) y (5.26), es evidente la diferencia entre las curvas donde la curva naranja tiene la tendencia de los datos experimentales de la energía, dado que para  $k$  par y  $a = b$  se cumple la relación (5.14).

En la figura (5.7) también se observa que (5.25) y en general (5.23) divergen cuando  $m = 1$  lo que indica que al ajuste con la serie completa de Fourier no es posible para el monómero.

## Discusión de resultados

En el desarrollo de los cálculos se observó que a primer orden la contribución de la perturbación no depende del número de monómeros en la molécula independientemente del potencial empleado, pero depende del orden de la expansión en serie de Fourier que a su vez depende del número de pares de electrones  $\pi$  por monómero.

En el caso de los cálculos de la perturbación a primer orden tomando en cuenta las terminaciones de la cadena se realizó empleando el pozo cuadrado y el sinusoidal con una longitud extendida de la caja. Los ajustes obtenidos fueron sensibles al potencial empleado y a los valores iniciales del ajuste, generando un amplio rango de posibles soluciones haciendo poco útil este modelo.

Por los resultados obtenidos de los cálculos a primer orden, el análisis se extendió para obtener la corrección de la energía a segundo orden. La contribución de la energía a segundo orden (5.13) y (5.16) con (5.17), contienen un término responsable del comportamiento asintótico del ajuste, por lo cual se debe cumplir la relación (5.14) para que el modelo tenga la tendencia correcta de los datos simulados con Gaussian 09 para valores grandes de  $m$ . Los valores de los parámetros  $a$  y  $b$  reportados en las tablas (5.1), (5.2) y (5.3) tienen esta relación y en las graficas de sus ajustes se observa el mismo comportamiento asintótico.

Cuando la contribución de la perturbación a segundo orden se realiza considerando la serie completa de Fourier del pozo cuadrado, la expresión (5.23) se simplifica considerablemente cuando se asume que  $a = b$  y  $k \in \text{par}$ . El modelo (5.25) tiene el comportamiento asintótico correcto, pero se indetermina cuando  $m = 1$ , lo que implica que el monómero no se puede incluir en el ajuste cuando se considera la serie completa de Fourier.

# Conclusiones

1. El pozo cuadrado fue el único potencial que se pudo usar en todos los modelos debido a la simplicidad de sus integrales.
2. El modelo debe ser modificado cuando hay grupos terminales conjugados grandes en las terminaciones.
3. Todas las integrales de interacción de los niveles HOMO y LUMO con los demás niveles de energía convergen así como la serie perturbativa de segundo orden.
4. Los parámetros del ajuste de los modelos a primer orden tienen una relación con la longitud lineal de los monómeros.
5. Los parámetros del ajuste de los modelos a segundo orden son proporcionales al número de electrones en el anillo y el puente de los monómeros.
6. El ajuste del modelo corregido a primer orden es ligeramente mejor que el ajuste del modelo corregido a segundo orden.

# Perpectivas

1. Probar los modelos de la corrección de la energía a primer y segundo orden con moléculas que no tengan terminaciones.
2. Simplificar los modelos a segundo orden obtenidos con la serie truncada de Fourier del potencial perturbativo.

# Apéndice A

## Cálculo de las energías de excitación con Gaussian 09

Gaussian es un software de computadora utilizado por químicos, ingenieros químicos, bioquímicos, físicos y otros científicos, que utiliza las leyes de la mecánica cuántica para predecir energías, estructuras moleculares, datos espectroscópicos (RMN, IR, UV, etc.) y cálculos avanzados basados en mecánica molecular y teoría de la estructura electrónica.

Los métodos de estructura electrónica, que emplean las leyes de la mecánica cuántica, para calcular la energía y otras propiedades de la molécula que pueden ser obtenidas mediante la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger. Los métodos se caracterizan por tener varias aproximaciones matemáticas para solucionar dicha ecuación. Existen dos clases de métodos de estructura electrónica: Los métodos semiempíricos y los métodos Ab-initio. Los métodos semiempíricos se basan en parámetros derivados de datos experimentales y de esta manera simplifican los cálculos. Los métodos Ab-initio a diferencia de los métodos semiempíricos no emplea resultados experimentales por lo que conlleva mayor tiempo de cálculo. Los métodos más importantes de química computacional basada en la función de onda para calcular las energías de estado fundamental y las funciones de onda electrónica de las moléculas incluyen la aproximación de Hartree-Fock, el método de campo autoconsistente multiconfiguracional, el método de interacción de configuración, la teoría de la perturbación de Møller-Plesset y la teoría de cúmulos acoplados. Estos métodos introducen conceptos importantes para todos los métodos de química computacional, tales como orbitales espaciales, de espín, atómicos y moleculares; funciones de base de un electrón y de muchos electrones, determinantes de Slater; operadores de excitación, desexcitación, rotación orbital y transferencias estatales; las reglas de Slater-Condon; y el teorema de Brillouin.

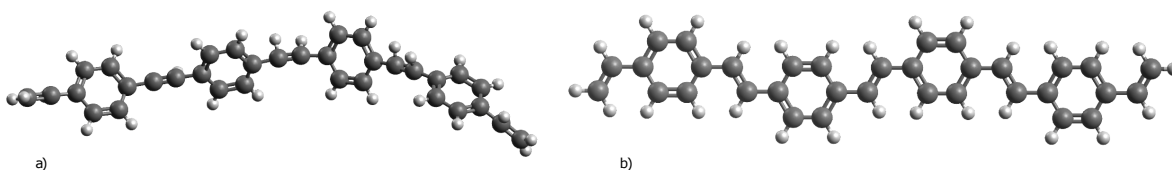
El tercer método de estructura electrónica corresponde a DFT, similar a Ab-initio, en varias ocasiones requiere de los mismos recursos computacionales que la teoría de Hartree-Fock y menos que Ab-initio.

En DFT incluye el efecto de correlación electrónica, que se calcula a través de funcionales. Hartree-Fock considera estos efectos solamente en un promedio y en algunos sistemas no es bueno. DFT provee más beneficios por que necesita menos recursos.

DFT, los funcionales dividen la energía electrónica en componentes que pueden ser calculados individualmente, como la energía cinética, la interacción núcleo-electrón, la repulsión de Coulomb, cambio de correlación en términos de la interacción electrón-electrón [18].

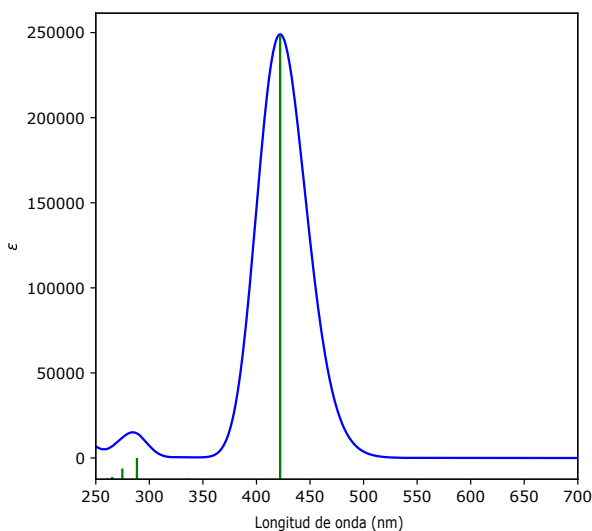
Las moléculas estudiadas se diseñaron y optimizaron mediante CORINA Classic que es un programa de simulación molecular que genera las coordenadas 3D a partir del smile de la molécula (Simplified Molecular Input Line Entry Specification), mostrando el modelo molecular 3D.

Posteriormente se pre-optimizaron implementado el programa Avogadro mediante el campo de fuerzas Conjugate gradients, para así obtener las coordenadas cartesianas que se utilizan para realizar la optimización de geometría en Gaussian09 con el funcional LSDA y base numérica 6-31G. En la figura (A.1) se observa la molécula de la serie 1 formada por cuatro monómeros ( $C_{34}H_{28}$ ) antes y después de la optimización con Avogadro.



**Figura A.1:** a) Molécula  $C_{34}H_{28}$  no optimizada. b) Molécula  $C_{34}H_{28}$  optimizada con el funcional LSDA y base numérica 6-31G.

Con las estructuras optimizadas se realizó un cálculo de estados excitados TD-DFT, empleando el funcional M062X y la base numérica cc-pVTZ, obteniendo así el espectro de absorción UV-visible. Los datos que se utilizan para ajustar los modelos de cada molécula corresponden a la energía de la primera transición (gap óptico) de cada molécula. El espectro de absorción de la molécula  $C_{34}H_{28}$  obtenido con Gaussian 09 se muestra en la figura (A.2).



**Figura A.2:** Intensidad de la radiación con respecto a la longitud de onda de la molécula  $C_{34}H_{28}$ .

# Apéndice B

## Cálculos con Mathematica

Mathematica es un programa destinado principalmente a la computación técnica para investigación, desarrollo y educación. Apareció por primera vez en 1988, basado en el lenguaje Wolfram, que se constituye de nombres intuitivos de funciones en inglés con diseño coherente que lo hace fácil de leer, escribir y aprender. Se basa en el poder algorítmico contando con alrededor de 5 000 funciones integradas que cubren todas las áreas de la computación técnica, incluyendo redes neuronales, aprendizaje automático, procesamiento de imágenes, geometría, ciencia de datos, visualización, y mucho más. Mathematica utiliza la interfaz de cuaderno de Wolfram, el cual le permite organizar todo lo que haga en cuadernos que incluyen texto, código ejecutable, gráficos dinámicos, interfaces de usuario y más[17].

Mathematica fue el software empleado para realizar las manipulaciones algebraicas de los modelos de los oligómeros del presente trabajo, los detalles de estas manipulaciones se describen a continuación.

Una vez definida la función periódica propuesta como potencial perturbativo, la expansión en series de cosenos de Fourier, se realizó con la función **FourierCosSeries** especificando los parámetros de la transformada de Fourier con la opción **FourierParameters**  $\rightarrow \{1, 2\pi/l\}$ .

Para calcular las integrales de las correcciones de la energía a primer y segundo orden (2.30) y (2.36). El producto de las funciones de onda con el potencial perturbativo se redujeron los términos de diferentes funciones trigonométricas mediante la función **TrigReduce** y se expandieron los términos del producto con la función **Expand**.

Cada término es analizado por separado realizando las integrales correspondientes, usando la función **Integrate**, posteriormente para evaluar la integral definida se aplicó la función **Limit** para evitar posibles divergencias que podrían surgir.

Las herramientas implementadas en el desarrollo del cálculo permitieron obtener expresiones simplificadas donde se utilizaron las funciones **Refine** y **Simplify** las cuales simplifican la expresión, evaluando y asumiendo condiciones sobre los distintos parámetros de las expresiones.

Para realizar el ajuste de los modelos se ajustaron los valores iniciales de los parámetros manualmente donde se buscó un ajuste razonable, posteriormente se ajustó el modelo

con respecto a la serie de datos de las diferentes moléculas mediante la función **Nonlinear-ModelFit** utilizando los valores iniciales de los parámetros obtenidos del ajuste manual. El método empleado se basa en encontrar el mínimo global para ello se emplea la función **Method** → "*NMinimize*".

Para verificar numéricamente los resultados se representó la periodicidad del potencial perturbativo mediante la función **Mod**. Esta representación se graficó para comprobar la consistencia de las funciones y del potencial perturbativo. Y las integrales se calcularon de forma numérica mediante la función **NIntegrate** que utiliza por default el método de solución de la integral definida.



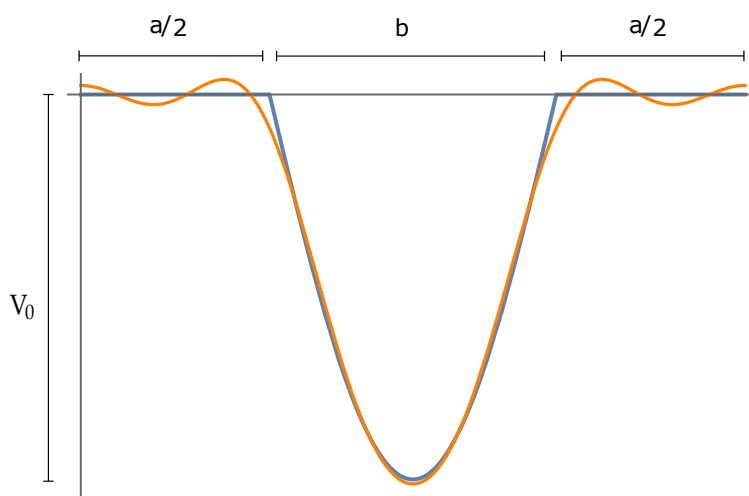
## Apéndice C

### Cálculos con el potencial del pozo senoidal

La integral (4.1) se calculó también empleando como potencial perturbativo la función resultante de la expansión en series de Fourier del pozo sinusoidal a cuarto orden como se expresa en la ecuación (C.1).

$$V_s(x) \approx -\frac{2b}{\pi(a+b)} + \frac{4b(a+b)\cos\left(\frac{\pi a}{a+b}\right)\cos\left(\frac{2\pi x}{a+b}\right)}{\pi(b-a)(a+3b)} - \frac{4b(a+b)\cos\left(\frac{2\pi a}{a+b}\right)\cos\left(\frac{4\pi x}{a+b}\right)}{\pi(a-3b)(a+5b)} - \frac{4b(a+b)\cos\left(\frac{3\pi a}{a+b}\right)\cos\left(\frac{6\pi x}{a+b}\right)}{\pi(a-5b)(a+7b)} - \frac{4b(a+b)\cos\left(\frac{4\pi a}{a+b}\right)\cos\left(\frac{8\pi x}{a+b}\right)}{\pi(a-7b)(a+9b)} \quad (\text{C.1})$$

En la figura (C.1) se muestra el pozo sinusoidal y la expansión en series de Fourier a cuarto orden.



**Figura C.1:** Pozo sinusoidal y su expansión en series de Fourier a cuarto orden.

La expresión resultante de la integral (4.1) correspondiente a la corrección a primer orden de la energía del nivel HOMO es la expresión (C.2) y la corrección de la energía del nivel LUMO

es (C.3).

$$E_N^{(1)} = \frac{30b^3}{\pi(a^3 + 3a^2b - 13ab^2 - 15b^3)} - \frac{4ab^2}{\pi(a^3 + 3a^2b - 13ab^2 - 15b^3)} - \frac{2a^2b}{\pi(a^3 + 3a^2b - 13ab^2 - 15b^3)} + \frac{2b^3 \cos\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{\pi(a^3 + 3a^2b - 13ab^2 - 15b^3)} + \frac{4ab^2 \cos\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{\pi(a^3 + 3a^2b - 13ab^2 - 15b^3)} + \frac{2a^2b \cos\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{\pi(a^3 + 3a^2b - 13ab^2 - 15b^3)} \quad (C.2)$$

$$E_{N+1}^{(1)} = -\frac{2b}{\pi(a+b)} \quad (C.3)$$

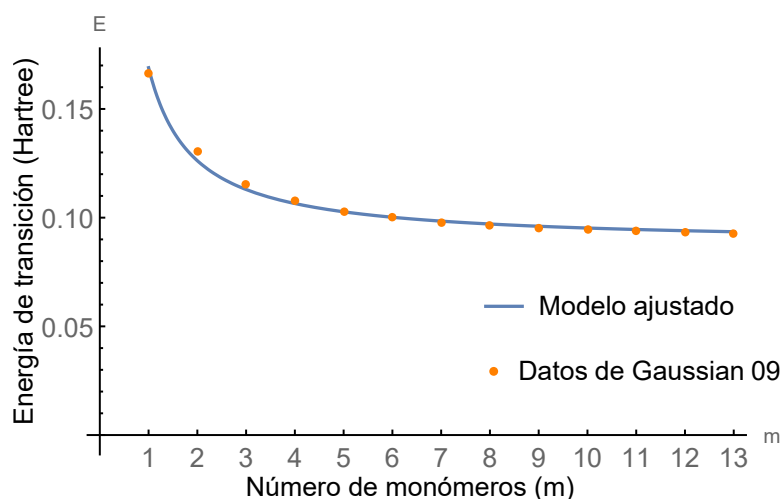
Sustituyendo (C.2) y (C.3) en la expresión (4.2) y sumando posteriormente (4.7) se obtiene la energía de transición.

$$\Delta E = \frac{\pi^2(8m+1)}{2m^2(a+b)^2} - V_0 \frac{2b(a+b) \cos\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{\pi(a-3b)(a+5b)} \quad (C.4)$$

La expresión (C.4) se ajustó a los datos de las moléculas de la serie 1, los valores de los parámetros obtenidos del ajuste se reportan en la tabla (C.1) y el ajuste se muestra en la figura (C.2).

| Parámetros   | Longitud lineal | Ajuste   |
|--|-----------------|----------|
| $a + b = l$  | 23.64           | 23.41162 |
| $-V_0 \frac{2b(a+b) \cos\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{\pi(a-3b)(a+5b)}$ | —               | 0.087928 |
| $R^2$  | —               | 0.999754 |
| $R_l^2$  | —               | 0.992862 |

**Tabla C.1:** Datos del ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (C.4) de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).



**Figura C.2:** Ajuste del modelo obtenido de las correcciones a primer orden (C.4) de las moléculas de la serie 1.

En la expresión (C.4) se observa que la contribución de la energía a primer orden es constante respecto al número de monómeros en la molécula similar a lo obtenido en el ajuste (4.8) con el mismo valor de las cantidades  $a + b$  y  $V_0 \frac{2b(a+b) \cos\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right)}{\pi(a-3b)(a+5b)}$  igual a  $-\frac{V_0 \sin\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right)}{4\pi}$ .

Se ajustó (C.4) nuevamente con los datos de las moléculas de la serie 1, empleando el potencial (C.1) y considerando los electrones  $\pi$  las terminaciones de las moléculas donde  $N = 4m + 1$  y  $N + 1 = 4m + 2$ . La expresión correspondiente a la corrección de la energía del nivel HOMO es (C.5) y del nivel LUMO (C.6).

$$\begin{aligned}
E_N^{(1)} = & -\frac{2bm}{\pi am + \pi bm + 2\pi c} - \frac{b \sin\left(\frac{2\pi c(4m+1)}{am+bm+2c}\right) + b \sin\left(\frac{8\pi cm+2\pi c}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(4m+1)(a+b)} \\
& + \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-b)(a+3b)(3am+a+3bm+b-2c)} + \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-b)(a+3b)(5am+a+5bm+b+2c)} \\
& - \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-3b)(a+5b)(2am+a+2bm+b-4c)} - \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-3b)(a+5b)(6am+a+6bm+b+4c)} \\
& + \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-5b)(a+7b)(am+a+bm+b-6c)} + \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-5b)(a+7b)(7am+a+7bm+b+6c)} \\
& - \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-7b)(a+9b)(a+b-8c)} - \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{2c(4\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-7b)(a+9b)(8am+a+8bm+b+8c)}
\end{aligned} \tag{C.5}$$

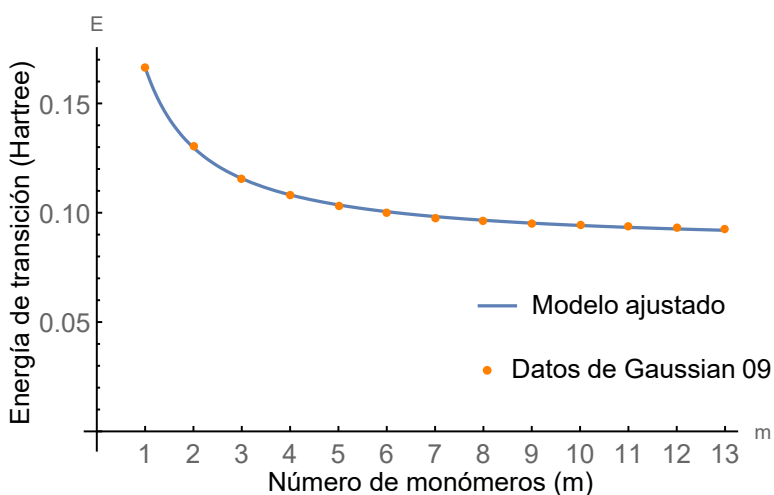
$$\begin{aligned}
E_{N+1}^{(1)} = & -\frac{2bm}{\pi am + \pi bm + 2\pi c} - \frac{b \sin\left(\frac{4\pi c(2m+1)}{am+bm+2c}\right) + b \sin\left(\frac{8\pi cm+4\pi c}{am+bm+2c}\right)}{2\pi^2(2m+1)(a+b)} \\
& + \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-b)(a+3b)(3am+2a+3bm+2b-2c)} + \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-b)(a+3b)(5am+2a+5bm+2b+2c)} \\
& - \frac{b(a+b)^2 \cos\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-3b)(a+5b)(am+a+bm+b-2c)} - \frac{b(a+b)^2 \cos\left(\frac{2\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-3b)(a+5b)(3am+a+3bm+b+2c)} \\
& + \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-5b)(a+7b)(am+2a+bm+2b-6c)} + \frac{2b(a+b)^2 \cos\left(\frac{3\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-5b)(a+7b)(7am+2a+7bm+2b+6c)} \\
& - \frac{b(a+b)^2 \cos\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-7b)(a+9b)(a+b-4c)} - \frac{b(a+b)^2 \cos\left(\frac{4\pi b}{a+b}\right) \sin\left(\frac{4c(2\pi m+\pi)}{am+bm+2c}\right)}{\pi^2(a-7b)(a+9b)(4am+a+4bm+b+4c)}
\end{aligned} \tag{C.6}$$

Se sustituyen las expresiones (C.5) y (C.6) en (4.2) y sumando posteriormente (4.7) se obtuvo la corrección de la energía la cual se ajusta con los datos de las moléculas de la serie 1.

La tabla C.2 muestran los valores obtenidos del ajuste al considerar las terminaciones de la cadena y el ajuste se muestra en la figura (C.3).

| Parámetros | Longitud lineal | Ajuste   |
|------------|-----------------|----------|
| $a$        | 7.88            | 6.43     |
| $b$        | 15.76           | 13.70    |
| $c$        | 18.22           | 2.76     |
| $V_0$      | —               | 7.97     |
| $R^2$      | —               | 0.999982 |
| $R_l^2$    | —               | 0.999478 |

**Tabla C.2:** Datos del ajuste del modelo de las correcciones a primer orden (C.5) y (C.6) de las moléculas de la serie 1 (todas las longitudes y energías están expresadas en unidades atómicas).



**Figura C.3:** Ajuste del modelo de las correcciones a primer orden (C.5) y (C.6) de las moléculas de la serie 1.

Comparando los datos obtenidos en la tabla (4.6) y (C.2) son muy distintos los valores reportados para  $c$  y  $V_0$ . Lo que indica que el modelo considerando las terminaciones es muy sensible al potencial empleado y a los valores iniciales de los parámetros, lo que hace difícil generalizar el modelo.

El análisis también se realizó para el caso del pozo triangular sin embargo la complejidad de poder obtener una expresión adecuada para su análisis nos condujo a que este modelo fuera descartado para su análisis completo.

# Bibliografía

- [1] John McMurry. *Química orgánica*. Cengage Learning Editores, S. A., 2008.
- [2] Julián Cruz Borbolla José M. Vásquez-Pérez Juan Coreño Alonso Karina Alemán Ayala Gabriel Luna-Bárceñas Thangarasu Pandiyan Armando I. Martínez Pérez, Oscar Coreño Alonso and Rosa A. Vásquez García. Synthesis of photochromic oligophenyleneimines: Optical and computational studies. *Molecules*, 2015.
- [3] Jochen Autschbach. Why the particle-in-a-box model works well for cyanine dyes but not for conjugated polyenes. *Journal of Chemical Education*, (11), 2007.
- [4] Todd Wimpfheimer. A particle in a box laboratory experiment using everyday compounds. *Journal of Laboratory Chemical Education*, 2015.
- [5] Iran N. Levine. *Química Cuántica*. Pearson Education, 2001.
- [6] CA USA) R. Padmanabha (VIT University Chennai-India) G. Klaerner (SYMIX Technologies, Santa Clara. Multi-Step/Step-Wise Polymerization of Well-Defined Oligomers. *Elsevier*, 2016.
- [7] L. P. Fonseca F. R. R. Teles. Applications of polymers for biomolecule immobilization in electrochemical biosensors. *Elsevier*, 2008.
- [8] Robert Langer Andreas Lendlen. Elastic shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications. *Science*, 296, 2002.
- [9] Kenneth A. Goldsby Raymond Chang. *Química*. Mc Graw Hill, 2013.
- [10] Jr. L.G.Wade. *Química Orgánica*. Pearson Education, 2011.
- [11] Joan S. Fessenden Ralph J. Fessenden. *Química orgánica*. Grupo editorial Iberoamericano.
- [12] Paula Y. Bruice. *Química Orgánica*. Pearson Education, 2008.
- [13] Roger A. Young, Hugh D. y Freedman. *Física universitaria con física moderna*. Pearson Education, 2013.
- [14] Nouredine Zettili. *Quantum Mechanics Concepts and Applications*. Pearson Education, 2009.

- [15] Manuel S. Páez y Jong-Won Song Said F. Figueredo. Desarrollo de los índices de poder electrofílico y nucleofílico dentro del marco conceptual de la teoría del funcional de la densidad. *International Journal of Production Research*, pages 817–824, 2016.
- [16] Richard S. Moog. Determination of Carbon-Carbon Bond Length from the Absorption Spectra of Cyanine Dyes. *Journal of Chemical Education*.
- [17] Wolfram computation meets knowledge. <https://www.wolfram.com/mathematica/>. Accedido marzo 2019.
- [18] AEleen Frisch James B. Foresman. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., 1993.
- [19] W. Parr, R.G; Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [20] McQuarrie and Simon. The energy of a particle in a box is quantized. *International Journal of Production Research*, pages 81–83.
- [21] Myung J. Mariachiara P.-Chiara A. Filippo De Angelis-Mohammad K. Michael G. Hwaan K. Kang D., Hae M. Coumarin dyes containing low-band-gap chromophores for dye-sensitised solar cells. *Elsevier*, 2011.